

В. М. ЕФИМОВ, Х. А. КУНДЕЛЬ, Т. А. ХАЛЕВИНА

БЕНЗ(А)ПИРЕН В СМОЛАХ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Смолы полукоксования горючих сланцев 25 месторождений Советского Союза и зарубежных стран получали в лабораторных ретортах с навесками сланца в 20, 50 и 200 г. Отметим, что выходы смолы из стандартной (навеска 50 г) алюминиевой (перегонка по ГОСТу 3168-66) и 20-граммовой реторт хорошо совпадают.

Бенз(а)пирен (БаП) определяли следующим образом. Навеску смолы (около 10 мг) наносили на пластинку, покрытую тонким слоем оксида алюминия 3-й степени активности, разделяли на фракции с применением сольвентной системы петролейный эфир—хлороформ (9 : 1). Фракцию, содержащую БаП, удаляли с пластинки и экстрагировали бензолом. Объем экстракта доводили до 1 см³, 50 мкл подавали в жидкостный хроматограф. Условия хроматографирования: детектор по флуоресценции (возбуждение при 368, испускание при 418 нм); колонка 25 см × 4,6 мм; сорбент ОДС (парафин С₁₈), 8 мкм; сольвенты: А — метанол, Б — 40-процентный водный раствор метанола, градиентная программа: линейное изменение концентрации А от 80 до 90% в течение 20 мин; скорость потока сольвента 1 см³/мин; температура колонки 35°C. Для расчета в качестве внешнего стандарта применяли растворы БаП.

Содержание БаП в смоле сланца-кукерсита, полученной в 20-граммовой алюминиевой реторте, составляет 35—58 мг/кг (табл. 1). При перегонке кукерсита в 200-граммовой реторте, где разложение сланца протекает в несколько более жестких термических условиях [1], концентрация БаП в смоле возрастает до 60—76 мг/кг (табл. 2). Добавление к сланцу до 15% свободной окиси кальция не сказывается на этом показателе [2].

Изменений содержания БаП в смоле полукоксования кукерсита не выявлено и при добавлении к сланцу других веществ, а именно: зольного остатка установки с твердым теплоносителем УТТ-500 (СО₂^d 15,6, А^d 87,4, С^d 3,0%), полукокса из алюминиевой реторты (СО₂^d 19,1, А^d 70,8, С^d 9,7%, Q₆^d 3,8 МДж/кг) и кварцевого песка, предварительно прокипяченного в слабой соляной кислоте. В смолах, полученных при перегонке в 20-граммовой реторте кукерсита с этими добавками в соотношении 1 : 1, БаП содержалось 34—47 мг/кг.

Отдельная серия опытов проведена в 200-граммовой лабораторной реторте с кусками кукерсита различной крупности. Заметного влияния этого фактора на концентрацию БаП в смолах обнаружить также не удалось — она находилась в пределах 62—76 мг/кг (табл. 3).

Иная картина выявилась при полукоксовании в алюминиевых ретортах горючих сланцев других месторождений (характеристику изученных образцов см. в табл. 4). При совершенно одинаковых условиях перегонки во всех смолах, за исключением смол экибастузского и румынского сланцев, БаП содержится меньше, чем в кукерситной смоле (табл. 5). Отсюда следует, что его количество в смолах полукок-

Таблица 1

**Характеристика проб сланца-кукерсита и их смол полукоксования
(20-граммовая алюминиевая реторта)**

Показатель	Проба (по [1])			
	3	5	7	10
Сланец				
Содержание на сухой сланец, %:				
условной органической массы	26,5	29,1	33,0	34,8
общей серы	1,7	1,3	1,9	1,8
Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	9,80	10,76	12,43	13,40
Лабораторный выход смолы, %	17,1	19,0	21,8	23,6
Выход смолы в расчете на органическую массу, %	64,5	65,3	66,1	67,8
Смола				
Плотность при 20°C, Мг/м ³	0,9775	0,9779	0,9775	—
Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	40,44	40,11	40,23	39,73
Элементный состав, %:				
С	82,7	81,4	82,8	81,3
Н	10,2	10,1	10,3	10,0
S	1,1	0,7	0,8	0,8
O+N	6,0	7,8	6,1	7,9
Содержание бенз(а)пирена, мг/кг	50	35	55	48
Показатель	Проба (по [1])			
	11	15	16	17
Сланец				
Содержание на сухой сланец, %:				
условной органической массы	36,5	57,5	67,5	81,7
общей серы	1,9	2,0	1,8	1,5
Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	14,03	21,90	25,87	30,90
Лабораторный выход смолы, %	24,8	38,5	45,84	54,7
Выход смолы в расчете на органическую массу, %	67,9	66,9	67,8	66,9
Смола				
Плотность при 20°C, Мг/м ³	0,9770	0,9688	0,9702	0,9830
Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	39,90	40,49	40,32	40,07
Элементный состав, %:				
С	82,2	82,4	82,7	82,7
Н	10,0	10,3	10,4	10,3
S	1,1	0,7	0,8	0,8
O+N	6,7	6,6	6,1	6,2
Содержание бенз(а)пирена, мг/кг	49	58	55	50

Таблица 2

**Характеристика смол полукоксования сланца-кукерсита
(200-граммовая алюминиевая реторта)**

Показатель	Проба (по [1])		
	3	7	17
Выход смолы, %, в расчете:			
на сухой сланец	16,4	21,3	51,6
на органическую массу	61,9	64,5	63,2
Плотность при 20°C, Мг/м ³	0,9625	0,9680	0,9932
Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	40,32	40,19	39,94
Элементный состав, %:			
С	83,3	83,1	81,7
Н	10,0	10,1	10,3
S	0,9	0,8	1,0
O+N	5,8	6,0	7,0
Содержание бенз(а)пирена, мг/кг	65	76	60

**Характеристика проб сланца-кукерсита
различного гранулометрического состава
и смол их полукоксования**

Показатель	Пределы крупности, мм			
	0,2	0,5—1,0	2,0—2,8	5,0
Сланец				
Содержание на сухой сланец, %:				
условной органической массы	33,0	34,5	37,5	38,1
серы общей	1,9	2,2	2,3	2,1
Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	12,43	13,40	14,11	14,36
Выход смолы в 20-граммовой реторте, %:				
на сухой сланец	21,8	22,8	24,7	24,9
на органическую массу	66,0	66,0	66,0	65,0
Выход смолы в 200-граммовой реторте, %:				
на сухой сланец	21,3	21,4	24,0	24,0
на органическую массу	65,0	62,0	64,0	63,0
Смола (200-граммовая реторта)				
Плотность при 20°C, Мг/м ³	0,9680	0,9605	0,9562	0,9668
Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	40,19	40,32	40,53	40,53
Элементный состав, %:				
С	83,1	83,5	81,9	81,9
Н	10,1	10,4	10,2	10,3
S	0,8	0,8	0,8	0,8
O+N	6,0	5,3	7,1	7,0
Содержание бенз(а)пирена, мг/кг	76	55	65	62

сования во многом зависит не только от условий термической деструкции [3, 4], но и от особенностей органической массы горючих сланцев.

Наряду с лабораторными исследованиями, пробы сланцев некоторых месторождений были переработаны в пилотном газогенераторе на режиме с газификацией полукокса. Чрезвычайно высоким содержанием БаП оказалось в смоле экибастузских сланцев (табл. 6). Для большинства сланцев концентрация БаП в генераторных смолах была заметно выше, чем в смолах лабораторных реторт. Скорее всего, это вызвано условиями переработки сланцев в газогенераторах — применением для процесса обратного газа [4], а на режимах без него — более жесткими, чем в алюминиевых ретортах, условиями термического разложения.

Результаты корреляционного и мультирегрессионного анализа приводимых здесь материалов указывают на некоторые общие тенденции, характерные для сланцевых смол 20-граммовой лабораторной реторты. Как правило, концентрация БаП тем выше, чем больше выход смолы из сланца и чем она богаче углеродом и водородом. И наоборот, снижению его концентрации содействуют возрастание плотности смолы и увеличение содержания серы в сланцах и смолах (в высокосернистых сланцевых смолах концентрация БаП не превышает 20 мг/кг).

Специального изучения требует чрезвычайно высокое содержание БаП в генераторной смоле экибастузского сланца. Одной из причин этого может быть совершенно неожиданное большое содержание БаП в образце этого сланца — в пределах 300—350 мкг/кг. В сланце-кукерсите аналогичным анализом установлено содержание БаП на уровне всего 5—7 мкг/кг.

Характеристика горючих сланцев

Союзная республика или страна	Месторождение	Содержание на сухое вещество, %		Удельная теплота сгорания по бомбе, МДж/кг	Лабораторный выход смолы, %	
		органической массы	серы общей		на сланец	на органическую массу
Отечественные месторождения						
Российская	Волжский бассейн:					
	Кашпирское	27,0	3,7	8,5	8,7	32,2
	Перелюбское	46,0	5,8	16,4	20,9	45,4
	Коцебинское	36,1	7,3	13,4	17,4	48,0
	Рубежинское	49,4	4,7	16,7	21,1	42,7
	Чаганское (восточная часть)	32,2	4,1	10,8	13,0	40,4
	Сысольское	26,1	3,4	8,4	9,6	36,8
Эстонская	Эстонское (кукерсит)	34,2	1,8	13,2	22,9	67,0
Украинская	Болтышское	42,0	1,4	12,7	17,5	41,7
	»	37,4	1,6	12,1	15,8	42,2
	Верхнесиневидное (менилитовые сланцы)	22,6	2,7	6,5	3,4	15,0
Белорусская	Любанское	16,0	1,6	5,6	8,8	55,0
Казахская	Кендерлыкское	37,1	2,1	12,9	19,8	53,4
	Экибастузское	25,1	1,3	7,4	5,2	20,7
Узбекская	Байсунское	30,0	4,2	10,9	11,7	39,0
	Уртабулак	31,1	4,6	10,5	9,4	30,2
	Сангрунтау	23,9	4,6	6,3	6,1	25,5
Зарубежные месторождения						
США	Грин-Ривер	14,4	0,6	5,4	9,7	67,4
Бразилия	Долина р. Параибы	28,1	1,0	7,9	12,0	42,7
Болгария	Брезникское	18,6	2,5	7,1	9,7	52,1
	Гурково-Николаевское	13,5	0,4	3,3	5,3	39,3
Югославия	Алексинацкое	18,2	2,8	6,3	8,4	46,2
Румыния	Баната	21,8	0,7	5,3	4,8	25,4
Марокко	Тимахди	12,6	1,8	4,2	5,5	43,6
Сирия	Синоманские отл.	14,8	2,0	4,3	6,5	44,0
Китай	Гиринское	32,2	1,2	11,6	15,9	49,4
Таиланд	Мэсот	29,0	0,9	11,3	18,5	63,8

Выводы

1. В смоле, полученной перегонкой сланца-кукерсита в 20-граммовой алюминиевой реторте, концентрация BaII находится в пределах 35—58, в 200-граммовой реторте — 60—80 мг/кг. Различные минеральные добавки (окись кальция, зольный остаток УТТ-500, полукокс алюминиевой реторты, кварцевый песок) на этом показателе практически не сказываются.

2. Смолы лабораторных реторт из горючих сланцев других месторождений содержат BaII меньше, чем смола кукерсита. В первую очередь это касается высокосернистых смол, в которых концентрация указанного канцерогена не превышает 20 мг/кг.

3. При полукоксовании различных сланцев в условиях, когда вторичные реакции пиролиза не имеют существенного значения, концентрация BaII в смолах возрастает при более высоком выходе смолы из сланца и снижается при увеличении ее плотности. Концентрация BaII тем выше, чем больше в смоле содержится углерода и водорода и чем меньше — серы.

**Характеристика смол горючих сланцев различных месторождений
(перегонка в алюминиевой реторте)**

Месторождение	На- вес- ка слан- ца, г	Плот- ность при 20°C, Мг/м ³	Удель- ная теплота сгора- ния по бомбе, МДж/кг	Элементный состав, %				Содер- жание BaP, мг/кг
				C	H	S	O+N	
Отечественные месторождения								
Волжский бассейн:								
Кашпирское	20	1,027	39,1	80,0	9,6	7,4	3,0	12
Перелюбское	200	0,944	38,6	79,1	9,0	7,5	4,4	7
Коцебинское	200	1,011	38,8	78,0	9,9	8,9	3,2	14
Рубежинское	200	1,010	38,8	78,2	8,9	6,7	6,2	11
Чаганское (восточная часть)	200	1,009	38,6	78,9	9,0	7,1	5,0	8
Болтышское	20	0,898	42,7	84,7	11,9	0,8	2,6	31
→»	20	0,900	42,7	84,3	12,0	0,8	2,9	25
Верхнесинеvidное	200	0,983	39,9	78,9	9,3	5,6	6,2	30
Любанское	20	0,925	41,5	84,4	11,2	2,0	2,4	18
Кендерлыкское	20	0,923	41,7	85,0	11,3	1,0	2,7	30
Экибастузское	200	0,915	42,1	85,3	11,3	0,4	3,0	49
Байсунское	20	0,962	40,9	80,8	10,2	4,2	4,8	26
Уртабулак	20	0,972	40,5	82,0	10,1	6,0	1,9	16
Сангунтау	20	0,973	40,8	80,7	10,0	7,8	1,5	15
Зарубежные месторождения								
Грин-Ривер	20	0,927	42,6	83,9	11,9	0,8	3,4	21
Долина р. Парайбы	20	0,896	43,3	84,7	11,4	0,6	3,3	26
Брезникское	20	0,934	42,8	84,6	11,1	1,3	3,0	25
Гурково-Николаевское	200	0,878	43,5	86,8	12,2	0,5	0,5	41
алексинацкое	200	0,908	42,9	83,1	11,3	1,7	3,9	10
Баната	20	0,891	44,0	87,0	12,3	0,5	0,2	52
Тимахди	200	0,961	4,5	79,6	10,0	7,1	3,3	16
Синоманские отл.	20	1,010	38,4	76,5	9,1	10,5	3,9	17
Гиринское	50	0,899	42,8	80,2	11,4	0,4	8,0	8
Мэсот	50	0,890	44,0	84,1	12,0	0,6	3,3	11

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Кундель Х. А., Пурре Н. А. Исследование физико-химических свойств продуктов полукоксования кукурсита в лабораторной реторте. — Химия тв. топлива, 1979, № 2, с. 150—160.
2. Ефимов В. М., Дойлов С. К., Лилле Ю. Э. и др. Влияние свободной окиси кальция на выход и свойства продуктов полукоксования кукурсита. — Химия тв. топлива, 1975, № 2, с. 72—79.
3. Губергриц М. Я. Защита среды от канцерогенных загрязнений при термической переработке твердых топлив. — Химия тв. топлива, 1978, № 5, с. 24—29.
4. Ефимов В. М., Аранович Ю. В. О возможностях снижения концентрации бенз(а)пирена в смолах сланцевых газогенераторов. — Химия тв. топлива, 1981, № 3, с. 104—110.

Представил Н. А. Пурре

Поступила в редакцию
17. 09. 1985

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Характеристика смол, полученных при переработке горючих сланцев различных месторождений в пилотном газогенераторе

Месторождение	Пропускная способность по сланцу, кг/сут	Выход смолы, % в расчете на сухой сланец торного		Плотность при 20°С, Мг/м ³	Элементный состав, %					Содержание фенолов, %	BaII, мг/кг
		от лабораторного	торного		C	H	S	O+N			
Отечественные месторождения											
Волжский бассейн:											
Каширское*	—	7,20	70,0	1,032	79,6	9,8	7,2	3,4	2,5	18	
Перелюбское	635**	15,80	79,0	1,026	77,6	9,3	7,6	5,5	3,5	23	
Коцебинское	648**	14,26	81,9	1,033	78,5	9,3	7,4	4,8	3,1	20	
Рубежинское	796**	15,96	75,6	1,030	79,0	8,7	7,2	5,1	4,7	15	
Чаганское (восточная часть)	665**	13,80	71,1	1,036	79,8	8,6	5,8	5,8	2,2	107	
Сысольское	720	7,57	78,8	1,017	79,9	9,5	4,3	6,3	4,2	27	
Эстонское	425**	20,20	88,2	0,986	82,3	10,0	0,9	6,8	21,0	72	
Болышское	1060**	10,50	60,0	0,908	84,5	11,6	0,8	3,1	3,7	65	
"	540**	11,10	70,3	0,915	84,2	11,4	0,9	3,5	3,0	100	
Верхнесивидное	435	1,46	43,0	0,994	79,7	9,9	4,0	6,4	14,8	60	
Любанское	972	6,30	71,0	0,931	82,3	11,7	1,4	4,6	4,3	28	
Кендерлыкское	392	17,10	86,4	0,916	84,0	10,8	0,4	4,8	1,9	40	
Экибастузское	960**	2,60	50,0	0,936	84,3	10,9	1,5	3,3	3,6	345	
Вайуновское	555	10,20	87,7	0,968	84,9	10,3	4,2	0,6	2,5	28	
Уртабулак	700	6,40	67,7	0,973	81,5	10,0	4,7	3,8	3,4	40	
Сангунтау	587	3,70	60,7	0,990	79,8	9,8	6,4	4,0	3,1	25	
Зарубежные месторождения											
Долина р. Парайбы	415	9,40	78,3	0,910	84,2	11,9	0,6	3,3	0,8	42	
Брезникское	940	7,37	71,2	0,952	84,7	11,1	1,1	3,1	1,2	46	
Гурково-Николаевское	518	3,14	60,0	0,913	84,6	12,0	0,7	2,7	1,9	21	
Алексианское	1034	7,55	90,3	0,897	84,3	11,8	1,2	2,7	1,4	18	
Баната	800**	1,75	36,5	0,891	87,0	12,3	0,5	0,2	1,6	68	
Тимахди	1008	4,14	75,3	0,932	80,1	10,0	6,8	3,1	1,6	16	

* Промышленные газогенераторы (60 т/сут).

** Испытания на режиме с газификацией полукокса, но без обратного газа, используемого для приготовления теплоносителя.

BENZO(A)PYRENE IN LOW-TEMPERATURE CARBONIZATION OILS FROM OIL SHALES OF VARIOUS DEPOSITS

The oils obtained by low-temperature carbonization (semicoking) in the Fischer retort of 20, 50 and 200 g oil shale samples from 25 deposits of the world were investigated. The concentration of benzo(a)pyrene (B(a)P) in these oils was in the range of 7 to 80 mg/kg depending on both the organic composition and retorting conditions. From bigger oil shale charges, due to more severe decomposition conditions in the larger retorts, the oils showed slightly higher B(a)P concentrations.

The addition of various minerals to kukersite upon retorting does not practically influence the level of B(a)P concentration in the shale oil produced. The oils produced by semicoking in a 1 t/d pilot retort (gas generator) have significantly higher B(a)P concentrations when compared with the Fischer assay oils. This is due to the specific features of the retorting process, i. e., to the use of recycle gas or to more severe thermal decomposition conditions when recycle gas is not used.

A tendency has been observed of an increased B(a)P concentration in the Fischer assay oils with higher oil yields upon retorting, and with a higher content of carbon and hydrogen, whereas in the oils with a higher density and sulfur content B(a)P is present in low concentrations (in high-sulfur oils not exceeding 20 mg/kg). It is interesting to note that in the oil shale from the Ekibastuz deposit B(a)P concentrations are as high as 300—350 mg/kg that may also lead to an increased B(a)P concentration in the oil recovered (up to 350 mg/kg).

*Oil Shale Research Institute
Kohtla-Järve*