

Р. Э. ВЕСКИ, Е. Б. БОНДАРЬ, С. М. СИДОРОВА,
Х. А. ТААЛ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ НАФТОИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ДИКТИОНЕМОВОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА, МЕТОДАМИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Техногенные нафтоиды* — смола самовозгорания диктионемового горючего сланца, образующаяся в отвалах фосфоритных карьеров Маарду вблизи Таллина, — начали изучать недавно [1—4], хотя факты самовозгорания диктионемового сланца в естественных условиях [5] и в составе техногенных образований (см. литературу в [1, 4]) известны давно. Выяснением масштабов самовозгорания и путей его предотвращения в фосфоритных карьерах также занялись в последние годы [6, 7].

Уже первые анализы проб из карьера, грунт которого пропитан смолой самовозгорания сланца, показали, что состав ее варьирует в широких пределах, поэтому при изучении требуется статистический подход. Из первых опытов стало известно, что в смоле самовозгорания, по сравнению со смолой полукоксования диктионемового сланца, много органической серы (8,5—10,3%) и иногда кислорода (в части проб до 30,0%). Эта смола растворяется в воде (2,3—7,2%) и содержит трудноотделяемую элементарную серу в количестве, достигающем половины и более массы смолы [1]. Хроматографируемая часть смолы самовозгорания содержит меньше одноядерных ароматических углеводородов и алифатических олефинов и имеет вдвое большую концентрацию конденсированных ароматических углеводородов, в том числе канцерогенных [2]. При более медленном самовозгорании образуется смола, которая, по данным газохроматографического анализа, по составу ближе к битумоиду, чем к обычной смоле полукоксования сланца [3].

Смола самовозгорания является, с одной стороны, агентом, загрязняющим техногенный ландшафт, а с другой — редким образованием, относящимся к техногенным нафтоидам. В обоих аспектах она еще мало изучена, но несомненно заслуживает более подробного исследования.

В данной работе исследованы фракции смолы, а именно: последовательно выделенные хлороформенные и бензол-метанольные экстракты и остатки экстрагирования (подробнее о них см. в [1]) — в целях выявления конденсированных ароматических структур.

Экспериментальная часть

Фракции смолы самовозгорания диктионемового горючего сланца окисляли 60%-ной азотной кислотой при ступенчатом подъеме температуры до 123°C, то есть в сравнительно жестких условиях, чтобы достигнуть большего выхода бензолкарбоновых кислот. Эквивалентные двум граммам органического вещества (ОВ) навески проб перемешивали при охлаждении в колбах с 60 мл 60%-ной азотной кислоты в течение 5 мин.

* Нафтоид — разновидность природных битумов.

Затем колбы снабжали обратными холодильниками и погружали в баню с водным раствором CaCl_2 , нагретым до 105°C . При этой температуре, а затем при 110 , 115 и 120°C реакционную смесь выдерживали 1 ч и при 122 — 123°C — 2 ч. Всего окисление продолжалось 6 ч, после чего колбы вынимали из бани и охлаждали до комнатной температуры в течение 5 мин.

Реакционную смесь разбавляли дистиллированной водой и фильтровали. Из растворимых продуктов окисления 10%-ным раствором BaCl_2 отделяли H_2SO_4 , образовавшуюся при окислении смолы, затем эти продукты упаривали досуха в вакууме. Сухие растворимые и нерастворимые продукты экстрагировали последовательно эфиром и ацетоном. Эфирные экстракты метилировали диазометаном и анализировали на хроматографе ЛХМ 8МД, модель 5, по методике, приведенной в [8, 9].

Термоокислительную деструкцию проб проводили в Q-дериватографе ОД-102 (Венгрия). Навески брали с учетом одинаковой убыли массы. Пробу распределяли равномерно на пяти платиновых тарелках, постоянным током воздуха создавались окислительные условия. Скорость нагрева в неизотермическом режиме $10^\circ/\text{мин}$, эталон Al_2O_3 , чувствительность гальванометров: ДТА — $1/5$, ДТГ — $1/10$.

Хроматографические исследования

При окислении экстрактов смолы самовозгорания получены продукты, полностью растворимые в эфире и ацетоне, при окислении остатков экстрагирования смолы часть вещества (3,0—35,3%) оказалась нерастворимой (табл. 1). Судя по выходу эфирных и ацетоновых экстрактов, состав ОВ фракций смолы самовозгорания варьирует в самых широких пределах. То же самое можно сказать и о составе образовавшихся низкомолекулярных органических кислот, экстрагируемых эфиром (табл. 2). Так, выход хроматографируемых кислот на ОВ взятых на окисление проб колеблется в широких пределах: для хлороформенных экстрактов — от 4,8 до 12,5%, бензол-метанольных — от 3,0 до 17,6 и остатков экстрагирования — от 0,3 до 3,6%. В кислотах, полученных при окислении экстрактов смолы, преобладали бензолкарбоновые (БКК): максимальные их выходы характерны для бензол-метанольных (в пробах 1 и 4, соответственно, 11,4 и 14,3% от ОВ) и хлороформенных экстрактов (в пробах 3 и 4, соответственно, 8,3 и 7,2%). При окислении остальных экстрактов выход БКК был значительно ниже и не превышал 2,3%. Несколько неожиданным оказался низкий выход экстрактов, а следовательно, и кислот, особенно БКК, при окислении остатков экстрагирования, причиной чего не может быть неполное окисление этих остатков (табл. 1). По всей вероятности, это объясняется большой лабильностью образовавшихся при окислении продуктов и их дальнейшей деструкцией.

Из-за выбранных жестких условий окисления состав алифатических моно- (МКК) и дикарбоновых кислот (ДКК) оказался менее информативным с точки зрения изучения структуры ОВ смолы самовозгорания. Отметим, что максимальный выход МКК — 3,1%, для многих проб с большими вариациями состава в пределах C_{10} — C_{24} , часто с некоторым преобладанием кислот C_{12} или C_{16} . Максимальный выход ДКК — 1,9% (C_2 — C_{14} , чаще всего с максимумом для C_4 или C_6).

Среди бензолкарбоновых кислот (рис. 1) чаще всего преобладали 1,2-, 1,2,3-, 1,2,4- и 1,2,4,5-БКК, по всей вероятности, образовавшиеся из конденсированных ароматических структур, так как они имеют карбоксильные группы в орто-положении. В некоторых пробах относительно много 1,3- и 1,3,5-БКК, которые, судя по расположению карбоксильных групп, не могут образоваться из конденсированных ароматических структур. В целом две последние кислоты составляют 9,2—39,0% от суммы БКК,

Характеристика продуктов окислительной деструкции экстрактов и остатков экстрагирования проб смолы самовозгорания диктионового горючего сланца

Проба	Температура в месте отбора пробы, °С	Сера, %		элементарная	Выход золы, %	Выход ОВ проб, полученных при окислении продуктов, от ОВ исходной пробы, %*			В остатке экстрагирования
		общая				Эр	Энер	Анер	
Хлороформенный экстракт									
1	90	11,6	0,8	0,03	40,7	12,6	1,0	54,3	0,0
3	>250	51,7	46,3	нет	56,2	63,5	7,2	126,9	0,0
4	~250	24,6	17,6	0,09	48,5	26,7	3,6	78,8	0,0
Бензол-метанольный экстракт									
1	90	14,4	6,7	0,38	20,4	15,3	5,1	40,8	0,0
2	>250	51,3	39,7	нет	22,9	11,4	5,7	40,0	0,0
3	>250	16,7	4,0	нет	16,4	31,1	3,6	51,1	0,0
4	~250	16,2	6,9	0,54	53,7	38,6	10,7	103,0	0,0
Остаток экстрагирования									
1	90	3,0	следы	90,9**	1,8	1,8	1,8	5,4	7,0
2	>250	8,2	следы	75,2	7,9	2,0	1,0	10,9	9,9
3	>250	15,8	0,3	29,1	7,9	3,0	3,0	13,9	3,0
5	~250	4,5	следы	84,9***	19,6	19,6	2,9	42,1	35,3

* Эр — эфирный экстракт, А — ацетоновый экстракт, р — растворимые, нер — нерастворимые продукты окисления (здесь и в табл. 2).

** (CO₂)_м 0,7%, *** (CO₂)_м 0,1%.

Выход кислот при окислении хлороформенных и бензол-метанольных экстрактов и остатков экстрагирования проб смолы самовозгорания диктионемового горячего сланца, % от ОВ пробы

Проба	Кислоты			Суммарные	Неидентифицированные компоненты
	МКК	ДКК	БКК		
Хлороформенный экстракт					
1 Эр	0,8	1,6	2,3	4,7	1,8
Энер	0,1	следы	0,0	0,1	0,0
Итого	0,9	1,6	2,3	4,8	1,8
3 Эр	1,4	1,4	8,1	10,9	6,1
Энер	1,0	0,4	0,2	1,6	2,6
Итого	2,4	1,8	8,3	12,5	8,7
4 Эр	1,0	1,1	7,1	9,2	2,8
Энер	0,3	0,2	0,1	0,6	0,9
Итого	1,3	1,3	7,2	9,8	3,7
Бензол-метанольный экстракт					
1 Эр	1,7	0,9	11,4	14,0	5,2
Энер	1,4	0,0	0,0	1,4	0,7
Итого	3,1	0,9	11,4	15,4	5,9
2 Эр	0,2	0,1	1,9	2,2	0,8
Энер	1,1	следы	0,0	1,1	0,8
Итого	1,3	0,1	1,9	3,3	1,6
3 Эр	0,2	0,1	2,1	2,4	0,8
Энер	0,6	0,0	0,0	0,6	5,3
Итого	0,8	0,1	2,1	3,0	6,1
4 Эр	2,0	0,8	14,3	17,1	3,7
Энер	0,5	следы	0,0	0,5	2,8
Итого	2,5	0,8	14,3	17,6	6,5
Остаток экстрагирования					
1 Эр	0,0	0,1	следы	0,1	0,1
Энер	0,2	следы	0,0	0,2	0,5
Итого	0,2	0,1	следы	0,3	0,6
2 Эр	0,2	1,4	0,3	1,9	0,3
Энер	0,1	следы	0,0	0,1	0,1
Итого	0,3	1,4	0,3	2,0	0,4
3 Эр	0,5	0,7	2,3	3,5	1,1
Энер	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Итого	0,6	0,7	2,3	3,6	1,2
5 Эр	0,2	0,3	0,1	0,6	1,3
Энер	0,2	следы	0,0	0,2	2,9
Итого	0,4	0,3	0,1	0,8	4,2

самое низкое их содержание наблюдается в продуктах окисления хлороформенного экстракта пробы 3, а самое высокое — для такого же экстракта пробы 4.

Дериватографические исследования

Хотя выходы продуктов окислительной деструкции в некоторых опытах даже превышали содержание ОВ в исходных пробах (табл. 1), выходы хроматографируемых кислот были не высоки, а при окислении остатков экстрагирования оказались особенно низкими (табл. 2). Поэтому наряду

с окислительной деструкцией использовали дериватографический анализ, которому подвергали все остатки экстрагирования, некоторые экстракты из смолы, а также одну пробу диктионемового горючего сланца естественного залегания и одну пробу сланца из отвала, имевшую в момент отбора температуру внутри куска около 70°C (рис. 2).

Термоокислительная деструкция диктионемового горючего сланца, судя по кривым ДТА, проходит в два этапа: 285° — максимум первого этапа и 370°C — второго. Но для подавляющего числа экстрактов смолы из карьера Маарду и остатков экстрагирования первый экзотермический пик или отсутствует совсем, или слабо выражен. Из практики дериватографических исследований известно, что с одним пиком, а именно в интервале более высоких температур, в окислительных условиях деструктируются высокоуглеродистые вещества. Более лабильные структурные элементы, к которым относят и алифатические (или часть из них), деструктируются, давая экзотермический пик в интервале более низких температур.

Из прекращенных дериватографических опытов, например [10], известно, что материалы преимущественно алифатической природы в ходе термоокислительной деструкции сначала теряют вещество с высоким отношением Н/С, а остатки ОВ в прекращенном опыте содержат высококонденсированные ароматические структуры, которые образуются в ходе термической перестройки исходного ОВ. Наличие в исходном материале

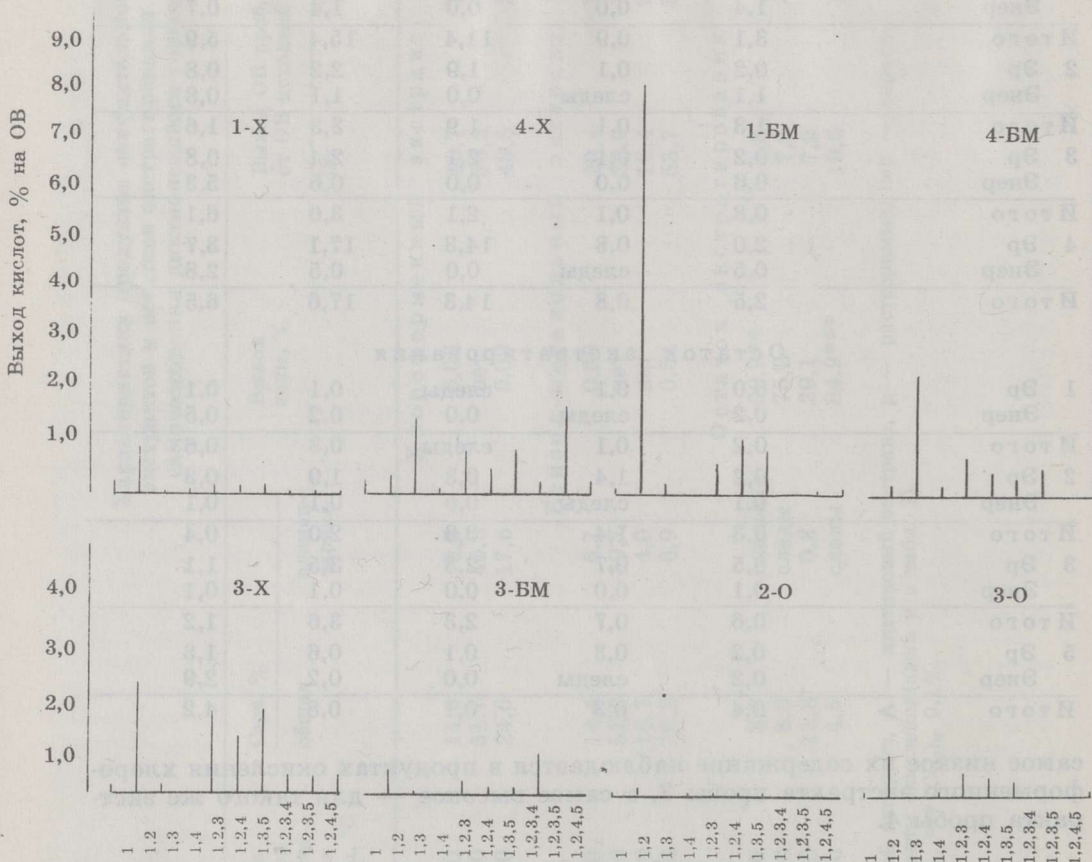


Рис. 1

Выход бензолкарбоновых кислот от ОВ хлороформенных (X) и бензол-метанольных (БМ) экстрактов смолы самовозгорания и остатков экстрагирования (О). Цифры перед индексами означают номер пробы. На оси абсцисс указано положение карбоксильных групп в молекуле кислоты

высококонденсированных структур или способность материала образовывать их в ходе термоокислительной деструкции отражаются в дериватограммах и служат, таким образом, характеристикой, позволяющей сравнивать различные образцы проб. В нашем случае сравнение проб осложняется высоким содержанием серы (табл. 2), присутствующей в двух формах — органической и элементарной. Данные прекращенного при 310°C дериватографического опыта (табл. 3) показали, что при нагревании до 310°C количество серы в пробе уменьшается адекватно содержанию элементарной серы.

Контрольный опыт с чистой серой показал, что в этом же интервале температуры она улетучивается почти полностью. Поскольку в этом опыте на кривой ДТА отсутствуют явные экзо- и эндоэффекты, можно предположить, что сера удаляется в результате двух почти одновременно протекающих процессов, а именно эндотермического сублимирования и экзотермического окисления. Однако присутствие органического материала должно оказывать влияние на поведение серы в условиях термоокислительной деструкции. Известно, что сера уже при температуре ни-

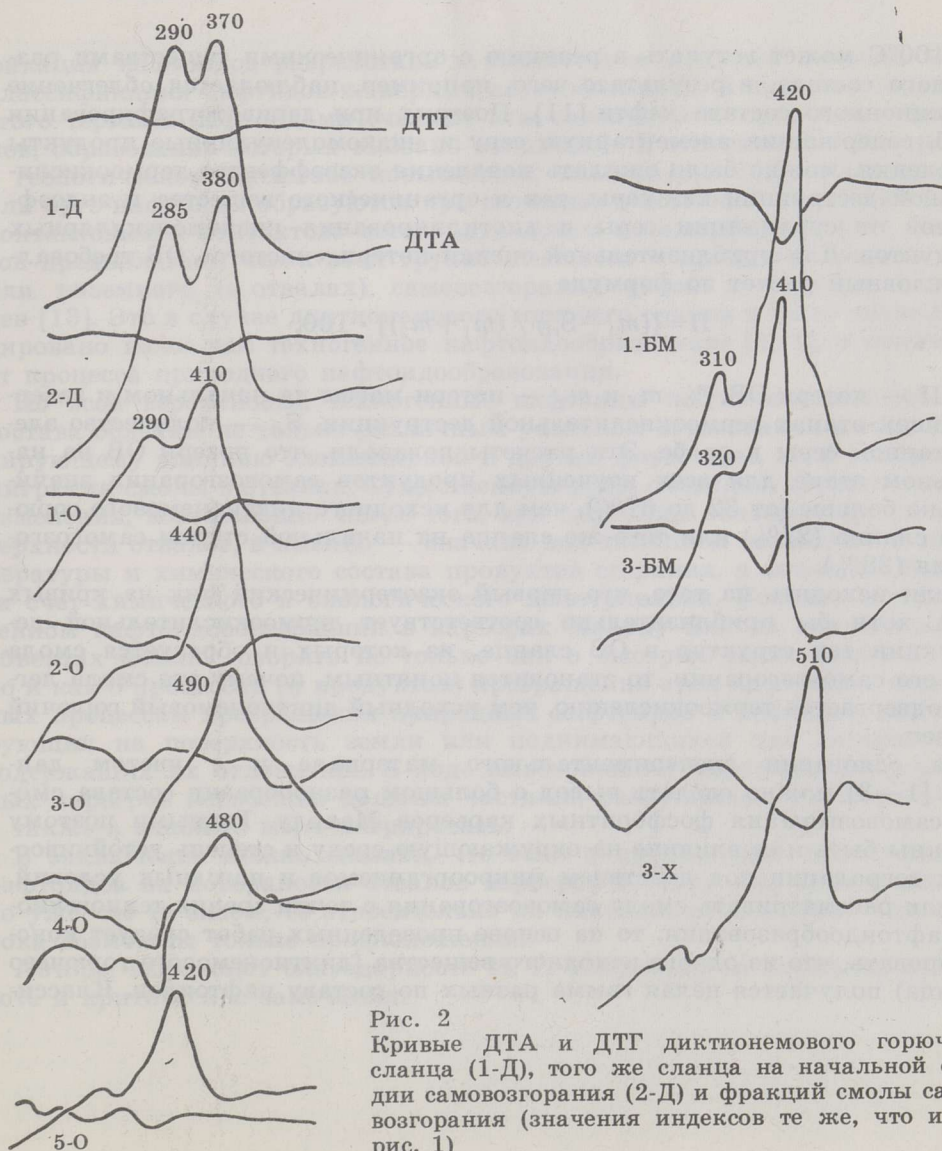


Рис. 2
Кривые ДТА и ДТГ диктионемового горючего сланца (1-Д), того же сланца на начальной стадии самовозгорания (2-Д) и фракций смолы самовозгорания (значения индексов те же, что и на рис. 1)

Данные по прекращенному дериватографическому опыту

Продукт	Всего, %	Химический элемент, %		
		С	Н	Н
				Баланс
Исходный	100,0	51,2	5,3	5,8
Летучий до 310°C*	46,3	19,2	3,7	2,2
Остаток	53,7	31,9	1,5	3,6
				Элементный
Исходный	100,0	51,2	5,3	5,8
Летучий до 310°C*	100,0	41,5	8,1	4,7
Остаток	100,0	59,5	2,9	6,7

* Расчетные данные.

же 100°C может вступать в реакцию с органическими веществами различного состава, в результате чего, например, наблюдается облегчение фракционного состава нефти [11]. Поэтому при дериватографировании проб, содержащих элементарную серу и низкомолекулярные продукты окисления, можно было ожидать появления экзотермических термоокислительной деструкции как серы, так и органического вещества и эндотермических эффектов от сублимации серы и дистиллирования низкомолекулярных продуктов. Для приблизительной оценки потери «чистого» ОВ требовался условный расчет по формуле

$$\Pi = [(m_1 - S_{el}) / (m_1 + m_2)] \cdot 100,$$

где Π — потери ОВ, %, m_1 и m_2 — потери массы на начальном и завершающем этапах термоокислительной деструкции, S_{el} — количество элементарной серы в пробе. Эти расчеты показали, что потери ОВ на начальном этапе для всех изученных продуктов самовозгорания значительно больше (от 32 до 67%), чем для исходного диктионемового горючего сланца (27%) или того же сланца на начальной стадии самовозгорания (28%).

Если исходить из того, что первый экзотермический пик на кривых ДТА хотя бы приблизительно соответствует термоокислительной деструкции тех структур в ОВ сланца, из которых и образуется смола при его самовозгорании, то становится понятным, почему эта смола легче подвергается термоокислению, чем исходный диктионемовый горючий сланец.

На основании экспериментального материала и с учетом данных [1—3] можно сделать вывод о большом разнообразии состава смолы самовозгорания фосфоритных карьеров Маарду. Разными поэтому должны быть и ее влияние на окружающую среду и степень устойчивости к деградации под действием микроорганизмов и погодных условий.

Если рассматривать смолу самовозгорания с точки зрения техногенного нафтоидообразования, то на основе проведенных работ следует констатировать, что из одного исходного вещества (диктионемового горючего сланца) получается целая гамма разных по составу нафтоидов. Класси-

с бензол-метанольным экстрактом пробы 1

О	S _c	в т.ч. S _{el} ^{daf}	Отношение			
			H/C	O/C	N/C	S/C
элементов						
23,3	14,4	6,7	1,24	0,36	0,10	0,28
12,1	9,1	He опр.	2,37	0,47	0,10	0,47
11,4	5,3	He опр.	0,57	0,29	0,10	0,17
состав						
23,3	14,4	6,7	1,24	0,36	0,10	0,28
25,9	19,8	He опр.	2,37	0,47	0,10	0,47
21,1	9,8	He опр.	0,57	0,29	0,10	0,17

фикация нафтоидов разработана в значительно меньшей степени, чем классификация нафтидов и твердых каустобиолитов. В широком смысле этого термина нафтоидами считают всю совокупность природных битумов, образование которых вызвано локальным и относительно быстрым в геологическом масштабе повышением температуры [12]. Настоящие, или *орто*-нафтоиды образуются при пиролизе и возгонке ОВ, вызванных контактовым и контактово-метасоматическим метаморфизмом [13]. Клубов предполагает, что к этой группе относятся и продукты подземного или наземного (в отвалах) самовозгорания углей и горючих сланцев [13]. Это в случае диктионемового горючего сланца и было квалифицировано нами как техногенное нафтоидообразование [1, 4], в отличие от процесса природного нафтоидообразования.

По всей вероятности, техногенные нафтоиды непостоянством своего состава обязаны не только различным условиям образования и модифицирующему влиянию элементарной и других форм серы, но и условиям миграции смолы в отвалах. Существенную роль, очевидно, играют также изменения, возникающие после того, как нафтоиды оказываются на поверхности отвалов, а именно — сначала под влиянием повышенной температуры и химического состава продуктов сгорания, а затем все более за счет химического и биологического выветривания. Поэтому о техногенном нафтоидообразовании в карьерах Маарду или на аналогичных объектах можно говорить не только как о быстром термическом акте, но и как о процессах (и продуктах) превращения этих нафтоидов, подобных процессам превращения природных нафтоидов и нафтидов, мигрирующих на поверхность земли или поднимающихся при гипергенезе содержащих их отложений. В ходе выветривания нафтоиды фосфоритных карьеров неизбежно должны частично разрушаться, растворяться, а также в какой-то мере мигрировать.

В заключение можно сказать, что если о проявлениях техногенных нафтоидов на поверхности отвалов карьеров Маарду мы, хотя и мало, но уже что-то знаем, то относительно их накопления в глубине отвалов пока возможны только предположения.

Авторы выражают благодарность И. Р. Клесменту за внимание к работе и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вески Р., Сидорова С.* О смоле самовозгорания диктионемового горючего сланца. 1. Сера в смоле. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 95—100.
2. *Уров К., Высоцкая В.* О смоле самовозгорания диктионемового горючего сланца. 2. Особенности химического состава смолы. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 101—105.
3. *Клесмент И., Куузик М.* О смоле, возникающей в процессе самовозгорания диктионемового горючего сланца. 3. Состав смолы медленного горения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 150—152.
4. *Veski R. Väävli ja naftoidi tekkest Maardu karjäärides.* — Eesti Loodus, 1981, Nr. 11, 716—720, 748, 750.
5. *Gustavson H. Diktioneemakilda põlemine Suurupis 175 aastat tagasi.* — Eesti Loodus, 1983, Nr. 9, 606.
6. *Наумов Б.* Электрхимические особенности процесса самовозгорания керогенсодержащих аргиллитов в отвалах фосфоритного месторождения Маарду. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1981, 30, № 4, 161—166.
7. *Певзнер М., Наумов Б., Пуура В., Беленький П.* Распределение диктионемового сланца и температурный режим его самонагрева в отвалах Маардуского фосфоритного карьера. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1982, 31, № 4, 131—139.
8. *Бондарь Е., Вески Р.* Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 172—179.
9. *Вески Р. Э., Бондарь Е. Б.* Сравнительное изучение продуктов окисления твердых горючих ископаемых разной природы. — Химия тв. топлива, 1981, № 4, 47—56.
10. *Вески Р., Таал Х., Лахе Л., Бондарь Е., Фомина А.* Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, 235—240.
11. *Гончаров И. В.* О природе серы в нефтях. — Нефтехимия, 1983, 23, № 2, 276—282.
12. *Иванов В. В., Клубов Б. А.* Нафтиды и нафтоиды Северо-Востока СССР. М., 1979.
13. *Клубов Б. А.* Природные битумы Севера. М., 1983.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин*

*Представил О. Эйзен
Поступила в редакцию
21.11.1983*

R. VESKI, E. BONDAR, S. SIDOROVA, H. TAAAL

OXIDATIVE AND THERMAL-OXIDATIVE DESTRUCTION OF TECHNOGENIC NAPHTOIDS FORMED FROM DICTYONEMA OIL SHALE

It has been quite recently that a study of the nature of the autoignition oil of Maardu dictyonema oil shale (Estonian SSR) [1—4] and the possibility of preventing autoignition has been initiated [5—6]. In this work, chloroform and benzene-methanol extracts and extraction residues of samples of the pit ground were subjected to nitric acid oxidation and thermal-oxidative destruction in a derivatograph. The organic acid yield varies largely (Tables 1, 2): monocarboxylic acids amount to 3.1% (C₁₀—C₂₄, maxima for C₁₆ or C₁₂) and α,ω -dicarboxylic acids to 1.9 (C₄—C₁₄, often with a maximum for C₄ or C₆). In most cases, the benzenecarboxylic acids are the major components of the acids formed, their yield reaching 14.3%, but for some samples, especially for the residue, it is very low. The predominating benzenecarboxylic acids are 1,2-, 1,2,3-, 1,2,4- and 1,2,4,5-acids, which are probably formed from the condensed aromatic structures. A relatively high yield of 1,3- and 1,3,5-benzenecarboxylic acids is also observed. These acids cannot be formed from the condensed aromatic structures because of the carboxylic group position. Their yield range from 9.2 to 39.0%.

The presence of sulfur (elementary and organic) in the samples under study makes the thermal investigation difficult. As they are abundant in elementary sulfur, in most cases the DTA curves show no exothermal peaks in the low-temperature region of thermal-oxidative decomposition. However, the DTG curves indicate considerable weight loss (Fig. 2). The thermal-oxidative destruction of organic matter and oxidation of sulfur must have proceeded with simultaneous sublimation of elementary sulfur and partial distillation of the low boiling part of oil. The residue of the chloroform extract of oil obtained by the derivatographic analysis interrupted at 310°C shows the sulfur loss in the low-temperature region to be almost equal to the elementary sulfur content in the sample (Table 3).

The results of this work and the literature data [1-3] give evidence of the differences between the autoignition oils (naphtoids) investigated.

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