

УДК 665.7.032.57-404.9.046 :: 662.742
547.681

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

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

Продукты пирогенетического происхождения, получаемые из любого вида органического сырья при достаточно высокой температуре, содержат полиядерные ароматические углеводороды с конденсированными кольцами (ПАУ), многие из которых обладают канцерогенным действием. Обычно считается, что канцерогенность продуктов термической переработки твердых топлив находится приблизительно в прямой зависимости от содержания в них бенз(а)пирена (БаП) — индикатора канцерогенных ПАУ. Установлено [1], что больше всего БаП образуется при 700—800°C, а с понижением температуры переработки его содержание в продуктах деструкции резко уменьшается. До недавнего времени предполагалось, что минимальная температура, при которой в продуктах разложения образуются канцерогенные ПАУ, — 450—500°C и что единственным источником образования последних являются вторичные процессы пиролиза паров первичной смолы. В частности на роль высокотемпературных процессов при формировании ПАУ указывает факт, что степень канцерогенности различных смол определяется в первую очередь температурным режимом переработки сырья. Например, получаемая при 500—600°C сланцевая генераторная смола содержит обычно лишь тысячные доли процента БаП, в то время как в вырабатываемой при 800—900°C камерной смоле его содержание уже 0,01—0,2%.

Однако исследование продуктов фракционного термоллиза древесины позволило доказать, что БаП и другие ПАУ образуются уже при температурах ниже 300°C [2]. При повышении температуры до 350—400°C их выход возрастает, затем, при 450—500°C, в выделении ПАУ наблюдается минимум, а при более высоких температурах — снова резкий рост их концентрации в продуктах термоллиза.

Представляло большой интерес выяснить, возможно ли такое двухстадийное выделение БаП и при термическом разложении горючих сланцев. Так как наличие высокотемпературного максимума в процессе формирования БаП не вызывает сомнения, изучению подвергалась термическая деструкция сланца в интервале температур 395—520°C. Опыты проводились в 200-граммовой алюминиевой реторте при скорости нагрева 10°C/мин до разных конечных температур полукоксования с изотермической выдержкой (15 мин) в конце опыта.

Выход термобитума определяли экстракцией твердого остатка полукоксования спирто-бензольной смесью, групповой состав смолы — методом колоночной адсорбционной хроматографии [3], а технический анализ твердого остатка проводили методами термического анализа [4].

Для количественного определения БаП навеску изучаемой смолы (≈ 10 мг) или бензольного экстракта полукокса наносили на пластинку с тонким слоем оксида алюминия (3-й степени активности) и проводили разделение с применением сольвентной системы петролейный эфир

Характеристика исследованных сланцев

Показатель	Сланец		
	Кукурсит	Болтышский	Гринриверский
Влажность, %	0,77	1,00	0,36
Содержание на сухое вещество, %:			
Углекислота карбонатов	5,0	4,5	17,3
Зола прокаливания	18,1	65,4	68,3
Условная органическая масса	76,9	30,1	14,4
Общая сера	2,15	1,57	0,65
в т. ч. сульфатная	0,08	0,13	0,02
пиритная	0,99	1,25	0,05
органическая	1,08	0,19	0,08
Выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте, %:			
Смола	54,1	13,1	9,7
Пирогенетическая вода	3,7	0,6	1,2
Полукок	33,2	80,9	86,7
Газ и потери	9,0	5,4	2,4
Выход смолы в расчете на условную органическую массу, %	70,4	43,5	67,4
Теплота сгорания по бомбе, кДж/кг	27 340	10 300	5360

(фракция 40—70°C)—хлороформ (9 : 1). Пластинку проявляли в ультрафиолетовом свете. Фракцию, содержащую BaП, удаляли с пластинки и экстрагировали бензолом. Объем экстракта доводили до 1 см³, и из этого количества 50 мкл подавали в жидкостный хроматограф. Условия хроматографирования: прибор фирмы «Дюпон», модель 8800; 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, В — 40%-ный водный раствор метанола; градиентная программа: линейное изменение концентрации А от 80 до 90% в течение 20 мин; скорость потока сольвента 1 мл/мин; температура колонки 35°C. Метод расчета: применение в качестве внешнего стандарта эталонных растворов BaП.

Наиболее детально был изучен процесс термодеструкции сланца-кукурсита. При этом с целью повышения точности экспериментальных данных использовали концентрат его органического вещества (ОВ) — «кероген-70». Для сравнения были проведены опыты с болтышским сланцем (Украинская ССР) и со сланцем месторождения Грин Ривер (США) (характеристика исследованных сланцев приведена в табл. 1).

Из баланса полукоксования кукурсита (табл. 2), а также из данных о выходе и распределении BaП (табл. 3) видно, что уже при 395°C образуется значительное количество BaП. Правда, его содержание в смоле сравнительно низкое (4 мг/кг), зато концентрация в твердом остатке превышает обычную примерно на 2—3 порядка (2 мг/кг). Примечательно и то, что от общего количества образовавшегося BaП около 90% остается в ретортном остатке. По мере повышения температуры полукоксования возрастает как абсолютный выход BaП, так и его содержание в продуктах разложения. Далее начиная с 440°C общее количество BaП изменяется мало, в основном происходит его перераспределение между продуктами полукоксования, а именно — переход из жидко—твердой фазы (термобитума) в паровую. Очевидно, благодаря высокой температуре кипения большая часть BaП при низких температурах задерживается в остатке полукоксования и остается в составе термобитума в реторте,

Выход и характеристика продуктов полукоксования кукурсита

Показатель	Конечная температура опыта, °С				
	395	410	430	450	520
Выход продуктов полукоксования на сухой сланец, %:					
Газ	2,3	3,2	5,4	7,0	9,0
Вода	1,1	2,8	3,2	3,6	3,7
Смола	5,4	9,0	20,8	43,4	54,1
Термобитум	12,8	19,1	17,3	12,0	0,4
Нерастворимый остаток	78,4	65,9	53,3	34,0	32,8
Групповой состав смолы, %:					
Углеводороды:					
насыщенные	8,2	7,3	6,9	4,1	3,3
непредельные	13,3	10,0	10,1	5,4	4,3
ароматические	30,3	31,9	32,4	38,4	38,5
Нейтральные кислородные соединения					
Фенолы	31,0	32,5	33,2	35,7	38,3
Элементный состав термобитума, %:					
С	71,8	76,3	76,6	78,3	78,5
Н	8,0	8,4	8,0	7,5	7,5
N	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4
S	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5
O (по разности)	19,1	14,3	14,4	13,2	13,1
Содержание в остатке полукоксования, %:					
Зола прокаливания	20,2	25,7	29,3	49,1	53,0
Углекислота карбонатов	5,0	6,5	7,4	11,7	10,9
Условная органическая масса	74,8	67,8	63,3	39,2	36,1

Таблица 3

Выход и распределение бенз(а)пирена при полукоксовании кукурсита

Конечная температура опыта, °С	Содержание БаП, мг/кг			Образовалось БаП, мг/кг			Распределение БаП, %	
	в смоле	в термобитуме	в неэкстрагированном полукоксе	на сумму смолы и термобитума	на исходный сланец	на органическую массу исходного сланца	в смоле	в остатке полукоксования
395	4,0	13,4	1,9	10,6	1,9	2,5	11	89
410	7,1	15,7	3,5	12,9	3,6	4,7	18	82
430	19,8	29,6	7,2	24,2	9,2	12,0	45	55
440	34,1	33,1	8,9	33,8	16,4	21,3	69	31
450	32,0	36,7	9,6	33,0	18,3	23,8	76	24
500	33,8	0,6	0,008	33,8	18,3	23,8	≈ 100	следы
520	34,4	0,2	0,002	34,4	18,6	24,2	≈ 100	следы

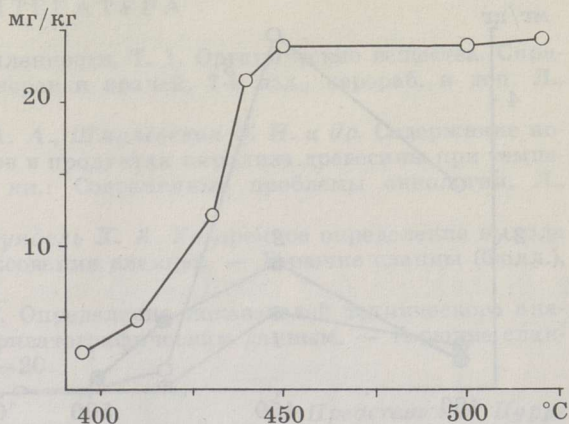


Рис. 1
Зависимость образования бенз(а)-пирена, в пересчете на органическую массу исходного кукурсита, от конечной температуры полуккования

и только при температурах около 500°C происходит его полный переход в паровую фазу.

Высокое содержание БаП в термобитуме (13 мг/кг) при такой низкой температуре, как 395°C, а также минимум в скорости его выделения в интервале 440—520°C (рис. 1) прямо доказывают, что присутствие БаП в данной системе в изучаемом температурном интервале вызвано не процессами пиролиза смоляных паров (роль последних увеличивается с повышением температуры), а его образованием (как и других ПАУ) в результате первичного распада ОВ сланца.

Следовательно, необходимо различать первичный и вторичный БаП. Первичный БаП является продуктом распада ОВ сланца, и определенное его количество неизбежно образуется при низкотемпературной деструкции сланцев. При этом канцерогенность продуктов разложения должна зависеть в первую очередь от структурных особенностей ОВ перерабатываемого сырья. Для подтверждения этого предположения в сравнительных опытах использовали сланцы, которые в отличие от кукурсита дают при термической переработке парафинистые, неароматизированные смолы. Следовало ожидать, что при низкотемпературной деструкции этих сланцев образуется относительно мало и канцерогенных ПАУ. (Результаты исследований см. в табл. 4 и на рис. 2). Как и в процессе термодеструкции кукурсита, БаП образуется уже при первичном распаде ОВ сланцев. Наблюдается также уже знакомая картина его перераспределения между продуктами полуккования при повышении температуры опыта. Но, как и ожидалось, общий выход БаП и его содержание в продуктах разложения ниже, чем в случае кукурситного сланца.

Таблица 4

Содержание бенз(а)пирена в продуктах полуккования сланцев различных месторождений, мкг/кг

Конечная температура опыта, °C	Твердые остатки полуккования			Смола	
	Сланец-кукурсит	Болтышский сланец	Гринриверский сланец	Сланец-кукурсит	Гринриверский сланец
400	2400	149	87	5000	4200
450	9590	618	24	32 000	5700
480	510	350	5	33 000	6000
500	8	50	3	33 840	6000
520	2	5	1	34 370	6200

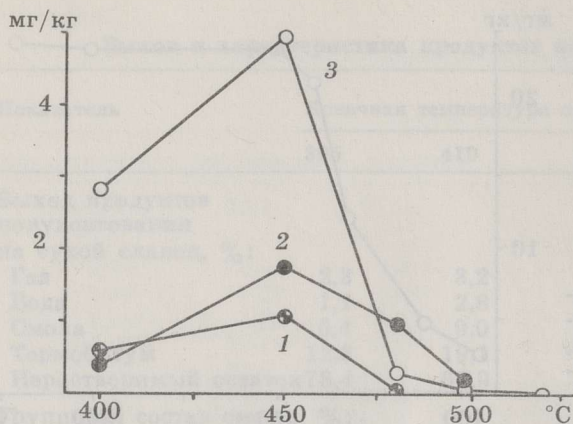


Рис. 2
Зависимость содержания бенз(а)пирена в твердых остатках полукоксования, в пересчете на органическую массу исходного сланца, от конечной температуры опыта: 1 — сланец месторождения Грин Ривер, 2 — болтышский, 3 — кукерсит

Вторичный БаП является продуктом высокотемпературных процессов пиролиза смоляных паров. Как уже указывалось выше, эти процессы начинают превалировать при температурах выше 550°C и максимум в скорости образования БаП наблюдается в интервале 700—800°C [1]. Выше этой температуры структура БаП и других канцерогенных ПАУ становится, по всей вероятности, термолабильной, и они подвергаются дальнейшим термическим превращениям. Известно, что при высокотемпературных процессах нивелируются особенности химического строения исходного вещества и состав продуктов разложения зависит главным образом от температурного режима процесса: чем выше температура переработки, тем более сходны составы продуктов разложения — независимо от исходного вещества.

Отсюда следует, что при термической переработке горючих сланцев различных месторождений в условиях, при которых в значительной мере протекают вторичные процессы пиролиза, степень канцерогенности различных сланцевых смол должна быть примерно одинаковой. Действительно, наш опыт переработки горючих сланцев различных месторождений на пилотном газогенераторе показывает, что концентрация БаП во всех смолах почти одна и та же — несколько десятков миллиграммов на килограмм.

Что же касается полукоксового остатка, то при температурах выше 520°C содержание жидкой фазы в нем незначительно. Если в результате пиролиза и образуется дополнительное количество ПАУ, то они почти полностью переходят в паровую фазу. Ясно, что основным источником формирования БаП в твердых остатках полукоксования является первичный распад ОВ. Поэтому для обеспечения минимального содержания канцерогенных ПАУ в коксозольных остатках промышленных агрегатов необходимо предусматривать меры, направленные на предотвращение попадания в состав остатка битуминизированных, не полностью разложившихся частиц сланца.

Выявленная закономерность формирования канцерогенных ПАУ из двух различных источников, а также особенности их распределения между смолой и остатком полукоксования позволяют объяснить и по-новому интерпретировать многие противоречивые литературные данные о степени канцерогенности продуктов разложения горючих сланцев различных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные вещества в промышленности. Т. 1. Органические вещества. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд., перераб. и доп. Л., 1976, с. 140, 177—178.
2. Дикун П. П., Ливеровский А. А., Шмелевская Э. И. и др. Содержание полициклических углеводородов в продуктах пиролиза древесины при температурах 300—600°C. — В кн.: Современные проблемы онкологии. Л., 1965, с. 48—54.
3. Биттер Л. А., Мурд А. Г., Кундель Х. А. Ускоренное определение выхода и состава продуктов полукоксования сланцев. — Горючие сланцы (бюлл.), 1978, № 12, 12—16.
4. Кундель Х. А., Айтсен Э. Э. Определение показателей технического анализа горючих сланцев по дериватографическим данным. — Горючие сланцы (бюлл.), 1978, № 12, 17—20.

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

Представил Т. Пурре
Поступила в редакцию
18. 07. 1984

H. KUNDEL, V. YEFIMOV, T. KHALEVINA

REGULARITIES OF BENZO(a)PYRENE FORMATION WITH THERMAL DECOMPOSITION OF OIL SHALE

It is known that in retorting oil shales benzo(a)pyrene (BaP) and other carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are formed due to secondary pyrolysis of oil vapours (above 550°C with a peak in the range 700—800°C), i.e. PAH concentrations in the retorting products are dependent mostly upon the retorting temperature. Thus the BaP concentrations in the oils obtained from different oil shales under similar retorting conditions are approximately of the same order of magnitude.

The results of this study show that there is also another source of BaP in the process of oil shale thermal decomposition. With thermal decomposition of kukersite (Estonian SSR) in the Fischer assay apparatus the rate of BaP formation is high enough at a temperature as low as 400°C. The maximum evolution of BaP occurs at 430—450°C and is followed by a substantial decrease at higher temperatures up to 520°C (Fig. 1). This indicates that at a low temperature carbonization (<520°C) BaP is formed directly from kerogen, its total amount depending upon the origin of the latter (Table 4). A comparison of oils produced by heating different oil shales to 520°C shows that the oil obtained, for example, from kukersite had a BaP concentration of 34 mg/kg, while that of the oil from a Green River shale sample was as low as 6 mg/kg.

The distribution of BaP between the retorted shale and the volatile products depends upon the retorting temperature (Table 3). At about 400°C 85 to 90% of the total amount of BaP formed remains in the retorted shale, at 500—520°C practically the whole of the BaP is found in the volatiles. This indicates that the principal source of BaP in the retorted shale can be attributed to the primary decomposition of kerogen. The maximum concentrations are observed at retorting temperatures about 450°C (Fig. 2) which corresponds to the highest content of pyrobitumen in the retorted shale.

Oil Shale Research Institute
Kohhtla-Järve