

ДЕКАНЦЕРОГЕНИЗАЦИЯ СЛАНЦЕВОЙ КАМЕРНОЙ СМОЛЫ ПУТЕМ ЕЕ КОКСОВАНИЯ

А. КОЖЕВНИКОВ,

кандидат технических наук

П. БОГОВСКИЙ,

кандидат медицинских наук

Г. ГОРТАЛУМ

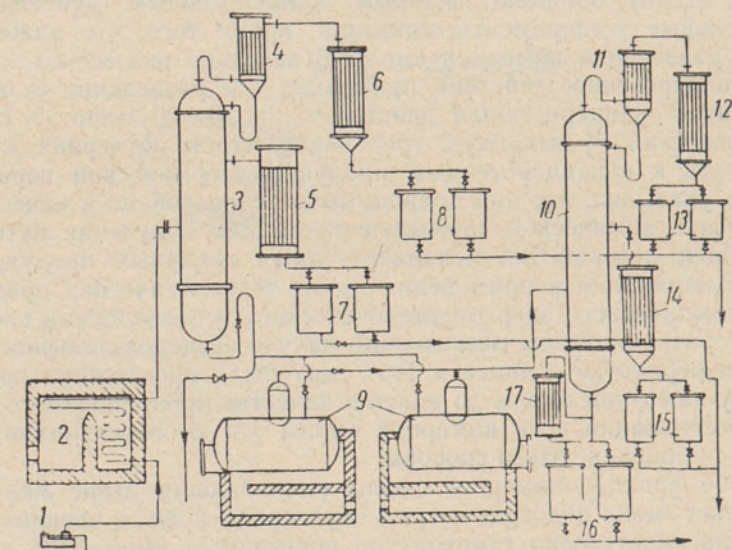
Канцерогенное действие высокотемпературной камерной смолы, получаемой из эстонского сланца, было впервые установлено Л. Ф. Ларионовым [18], проводившим опыты на мышах со смолой, полученной из опытной установки. Резко выраженные канцерогенные свойства камерной смолы, полученной промышленным путем, были в дальнейшем выявлены О. Л. Данецкой [9, 10], А. Я. Синай [20] и П. А. Боговским [5]. Было установлено, что ряд товарных продуктов сланцевой промышленности, содержащих от 10 до 40% камерной смолы (котельное топливо, шпалоприточное масло), обладают сильным канцерогенным действием [1-3]. Сравнительные эксперименты показали, кроме того, что даже весьма большие разведения камерной смолы в вазелине оказывают на белых мышей канцерогенное действие, причем 5%-ное разведение ее обладало выраженным канцерогенным действием, а 10—20%-ное — сильным. П. А. Боговский [4] выдвинул требование, чтобы камерная смола не добавлялась к неканцерогенным продуктам термической переработки сланца, и указывал, что она должна быть использована в качестве ценного сырья в химической промышленности для получения путем соответствующей переработки неканцерогенных товарных продуктов, что требует изобретения и применения новых технологических процессов в рамках комплексного энерготехнологического использования сланца.

В лаборатории смолы Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке сланцев в 1957 году было предложено применить перегонку камерной смолы до кокса в качестве промышленного способа деканцерогенизации всей камерной смолы (А. Б. Кожевников). Ниже приводится описание этого способа.

Высшие фракции камерной смолы (выкипающие выше 300—325°C) или цельная смола подогреваются в перегонном кубе от внешнего источника тепла. Постепенно температура повышается выше 300° в жидкости. Вначале происходит обычная дистилляция летучих фракций и конденсация их в холодильнике с получением легкокипящего дистиллята, легко поддающегося последующей переработке. После подъема температуры выше 325—330° происходит также эвакуация летучих продуктов из куба в систему конденсации, но это уже не продукты простой дистилляции, а парогазовые новообразованные вещества, образовавшиеся в результате термического разложения высших фракций сланце-

вой смолы. Этот процесс подробно описан ранее [14]. Несмотря на постоянное повышение температуры в кубе до 400—420°, конденсирующиеся в холодильнике фракции дистиллята коксования состоят из веществ, выкипающих главным образом в пределах кипения бензиновых, керосиновых и дизельных фракций. По мере повышения температуры увеличивается выход неконденсирующихся газов. Особенно заметен этот процесс при температуре в кубе выше 370°. В это время развиваются процессы не только распада, но и конденсации. Образуется твердый кокс. Крупные молекулы исходного сырья не способны удержать радикалы-заместители, в результате чего происходит отрыв последних с образованием более легких молекул и дальнейшая конденсация циклов с образованием кокса. При этом выделяются H_2 , H_2O , CO и CO_2 как естественные продукты конденсации. Обычно при температуре 420—430° выделение дистиллята коксования полностью заканчивается, но еще некоторое время энергично выделяется газ, относительно обогащенный водородом и метаном.

При коксовании цельной камерной смолы получается 67% дистиллята, 26% кокса, 3% газа, 3% пирогенной воды и 1% потерь; перегонка до кокса высоких фракций камерной смолы (выше 300°) дает 55% дистиллята, 38% кокса, 4% газа, 2% пирогенной воды и 1% потерь. Коксование камерной смолы представляет, следовательно, промышленный интерес, так как оно позволяет вовлечь до двух третей объема смолы в производство химических товаров, описанных в литературе [4—17]: безванадиевого газотурбинного топлива, кокса сланцевой смолы, электроугольных и графитированных электродов, ацетилена, сульфокатионита и электроноинообменников, а также таких ценных для народного хозяйства продуктов, как бензин, легкие фенолы, водорастворимые фенолы и нейтральные кислородные соединения.



Фиг. 1. Принципиальная схема коксования сланцевой смолы.

На фиг. 1 представлена принципиальная схема промышленного коксования высших фракций сланцевой смолы, разработанная А. В. Кожевниковым и С. М. Битуком для варианта получения кокса как сырья для сульфирования с получением в качестве конечных продуктов катио-

нита и электроноионообменников. После перегрева в трубчатке 2 смола разделяется в колонне 3 на легкие и средние фракции, которые эвакуируются в паровой фазе соответственно в сборники 7 и 8.

Высшие фракции из низа колонны 3 перепускаются в горячем виде в кубовую батарею 9, коксуются, и дистиллят коксования разделяется на фракции в колонне 10, собираясь соответственно в приемниках 13 и 15. Тяжелый остаток из сборников 16 может возвращаться в кубы для повторного коксования. А. В. Кожевников и С. М. Битук разработали также принципиальную схему непрерывного коксования сланцевой смолы. Осуществление принципа непрерывности может внести в продукты коксования ряд новых свойств, которые потребуют дополнительного изучения, и позволит организовать интенсивное высокомеханизированное производство. После проведения лабораторных опытов коксования камерной смолы, пробы исходной смолы, тяжелого остатка смолы и суммарного дистиллята коксования были изучены (Г. М. Горгалум) флуоресцентно-спектрографическим методом, описанным П. П. Дикуном [12], с целью количественного определения 3,4-бензпирена. Этот углеводород представляет собой одно из наиболее сильнодействующих канцерогенных соединений и обнаруживается во многих продуктах термической переработки топлив, вызывающих у человека рак [7, 8, 21, 24 и др.]. В продуктах переработки эстонского сланца определяли различные количества 3,4-бензпирена [8, 19, 22, 23].

В изученных нами пробах было установлено следующее содержание 3,4-бензпирена (табл. 1).

Таблица 1

Содержание 3,4-бензпирена в изученных пробах

Продукт	Начало кипения, °C	Содержание 3,4-бензпирена	
		мкг/мл	%
Остаток камерной смолы	300	6400	0,64
Камерная смола (сырая)	—	2300	0,23
Дистиллят коксования остатка камерной смолы	300	535	0,05

Из таблицы видно, что исходная смола содержит 0,23% 3,4-бензпирена. После отгона легких фракций в остатке с началом кипения 300° 3,4-бензпирен концентрируется еще более — до 0,64%. В результате же коксования в дистилляте коксования флуоресцентно-спектрографически обнаруживается лишь 0,05—0,06% 3,4-бензпирена, т. е. содержание его на целый порядок ниже, чем в исходных тяжелых фракциях камерной смолы. Эти результаты были доложены А. В. Кожевниковым Ученому совету ВНИИПС, который рекомендовал проверить полученные данные в опытах на животных.

В 1960 году лабораторией коксования Института сланцев были вновь приготовлены пробы исходной сланцевой камерной смолы и суммарного дистиллята коксования той же смолы. Эти пробы были изучены (П. А. Богровский) для установления их сравнительного канцерогенного действия.

Опыты проводились по обычной методике. На кожу беспородных бе-

лых мышей, характеристика спонтанной заболеваемости опухолями которых была известна, наносились изучаемые продукты в виде 15%-ного бензолного раствора два раза в неделю (по 30—40 мг). Прежние исследования [6] показали, что 10—15%-ное разведение камерной смолы оказывает такое же канцерогенное действие, как и неразведенная смола, в то время как раздражающее и общетоксическое действие смолы значительно снижаются, что дает возможность замедлить падеж подопытных животных и использовать меньшие группы их. 50 мышей обоего пола весом в 14—18 г смазывали в межлопаточной области раствором камерной смолы, такое же количество животных — раствором дистиллята коксования той же смолы. Производились периодический осмотр подопытных мышей и патологическое исследование тканевого материала павших животных.

После первых же смазываний у мышей обеих групп отмечалось почти одинаковое облысение кожи в области смазывания. В дальнейшем облысение повторно сменялось регенерацией шерсти до наступления стойкого облысения спустя 3—4 месяца после начала опыта.

В группе мышей, смазанных камерной смолой, первая опухоль кожи, нежнорозовая папиллома, появилась спустя 81 день после начала опыта (в живых было 34 мыши); в группе дистиллята камерной смолы на 15 дней позже — через 96 дней после начала опыта (в живых было 27 мышей). У других мышей, подвергнутых воздействию дистиллята, до конца опыта больше опухолей не возникало.

В группе животных, смазывавшихся камерной смолой, количество мышей с опухолями кожи, возникшими на месте смазывания, быстро возрастало. Так, спустя 112 дней в живых осталось 30 мышей, у 18 из которых были опухоли (у 16 доброкачественные — папилломы разных размеров и разной степени ороговения, у 2 злокачественные); спустя 151 день опухоли были у 23 мышей, из них у 7 злокачественные. К этому времени в живых осталось 24 мыши, у 19 из которых были опухоли. Из павших животных опухоли кожи были у 4.

Спустя 6 месяцев камерная смола вызвала у 68% мышей, доживших до появления первой опухоли, развитие опухолей, у 44% — рак. Дистиллят вызвал развитие опухоли только у одной мыши, что составляет 3,7% от количества животных (27), доживших до появления первой опухоли.

Патогистологическое исследование показало, что у большей части мышей, смазанных раствором камерной смолы, индуцированные опухоли кожи были злокачественными. Опухоли возникли в этой группе всего у 23 мышей, причем у 8 из них они были доброкачественными, представляя собой папилломы разной степени ороговения. Злокачественные опухоли развились у 15 мышей, из них у 11 был ороговевающий плоскоклеточный рак, у 1 — неороговевающий и у 3 — малоороговевающий рак. У двух мышей в области смазывания возникло одновременно по две раковые опухоли.

Кроме названных опухолей, отмечались и другие. У одной мыши была злокачественная лимфома, которую можно рассматривать как спонтанную опухоль, не зависящую от воздействия раствора камерной смолы, и у одной — доброкачественная мастоцитома кожи.

В группе мышей, смазанных дистиллятом, только у одной на месте смазывания развилась индуцированная опухоль, которая при гистологическом исследовании оказалась доброкачественной (ороговевающая папиллома). У второй мыши была обнаружена доброкачественная мастоцитома кожи.

Таким образом, нет сомнения, что дистиллят коксования камерной смолы оказался в наших опытах почти полностью лишенным канцерогенных свойств, тогда как у исходной камерной смолы канцерогенное действие резко выражено.

Следовательно, предлагаемый нами способ деканцерогенизации камерной смолы можно считать высокоэффективным. Кроме того, он имеет существенные преимущества по сравнению с другими способами деканцерогенизации разных продуктов, предложенными ранее.

Уже Туорт и его сотрудники [24] предложили для снижения канцерогенного действия смазочных масел применять следующие методы: 1) окисление или восстановление, 2) воздействие ультрафиолетовыми лучами или эманацией радия, 3) обработка серной кислотой (процесс Эделеану). Если эти способы, например обработку серной кислотой, можно использовать в случае масел, то для обработки всей получаемой камерной смолы они не применимы.

Предложенные О. Л. Данецкой [9—11] способы деканцерогенизации сланцевой камерной смолы ультразвуком и токами высокой частоты, давшие весьма хороший эффект в лабораторных опытах, также не смогут найти применение в условиях сланцевой промышленности, так как требуют больших дополнительных капиталовложений, не оправдывающих себя с экономической точки зрения.

Способ перегонки камерной смолы до кокса именно тем и отличается от предложенных ранее методов, что путем применения технологически чрезвычайно простого и недорогого дополнительного оборудования, с одной стороны, достигается почти полная деканцерогенизация всей камерной смолы, а с другой стороны, получают квалифицированные химические продукты, что позволяет при современном уровне технологии наиболее полно и всесторонне использовать камерную смолу.

Сущность физико-химических процессов, происходящих при предложенном нами способе и обеспечивающих эффект деканцерогенизации, требует еще дополнительного исследования. Ясно, что основная часть 3,4-бензпирена и подобных канцерогенных соединений при нагревании до 420—430° при атмосферном или повышенном давлении не эвакуируется в виде паров в дистиллят, а претерпевает глубокие изменения, конденсируясь вместе с другими веществами в более крупные неактивные молекулы, которые и остаются в твердом остатке — коксе. Если даже какие-то незначительные количества 3,4-бензпирена и переходят в неизменном виде в кокс, то профилактика канцерогенного действия в таком случае все же несравненно легче, чем при жидких продуктах с большим содержанием 3,4-бензпирена. Кроме этого небольшая часть 3,4-бензпирена переходит и в дистиллят коксования. Например, в пробе, изученной нами, было обнаружено 0,05—0,06% этого углеводорода. Однако поскольку повторное коксование тяжелого остатка дистиллята технологически легко осуществимо, то можно добиться еще более полного устранения углеводородов типа 3,4-бензпирена из дистиллята.

Может возникнуть вопрос, почему в процессе получения смолы в камерных печах конденсат парогазовой смеси (смола) содержит значительные количества 3,4-бензпирена, а при аналогичном процессе — коксовании смолы — это соединение не переходит в дистиллят, а претерпевает изменения, входя в состав кокса. Это объясняется различием состава парогазовой смеси в обоих случаях и разной температурой. В газосборный канал камерных печей попадает парогазовая смесь с температурой 500—800°, содержащая 36,7% газа и 5,2% воды, т. е. в сумме водяные пары и неконденсирующиеся газы составляют в материальном балансе камерного процесса 42% [13]. При эвакуации парогазовой смеси,

обладающей высокой температурой, со значительной скоростью и в условиях разрежения (около 10 мм вод. ст.) многоядерные ароматические вещества типа 3,4-бензпирена вместе с большим количеством водяных паров и газа легко переходят, находясь как бы в вакууме (хотя и не-большом), в конденсат, растворяясь в жидких погонах камерной смолы.

При дистилляции до кокса, производимой при атмосферном или даже повышенном давлении и при температурах 350—420°, тяжелые многоядерные углеводороды практически не испаряются в парогазовую смесь, содержащую лишь 2% воды и 4—5% газа, и, следовательно, не могут эвакуироваться с дистиллятом.

Следует подчеркнуть, что перегонка до кокса высших фракций смолы, остающихся после отгона дистиллятной части (выкипающей до 300—325°), может представлять собой основной процесс первичной технологии не только камерной смолы, но и смол туннельных печей, а также генераторов полукоксования. Это оправдано не только тем обстоятельством, что в ближайшем будущем сланцеперерабатывающая промышленность не будет располагать способами разделения высших фракций сланцевых смол на квалифицированные продукты по их функциональным группам, но и тем, что как генераторная, так и туннельная смолы обладают определенными канцерогенными свойствами, хотя и значительно менее выраженными, чем у камерной смолы.

На основании всего сказанного представляется несомненным, что описанный способ может оказаться целесообразным не только в сланцевой, но и в коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности для переработки высокотемпературных канцерогенных смол.

Выводы

1. Предлагаемый способ деканцерогенизации камерной смолы путем ее коксования почти полностью устраняет канцерогенные свойства камерной смолы.
2. Коксование камерной смолы дает квалифицированные химические продукты путем применения простой технологии, что оправдывает предлагаемый способ с экономической точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боговский П. А., 1953. О морфологических изменениях у белой мыши при смазывании кожи сланцевым котельным топливом в хроническом опыте. «Вопр. гигиены труда в сланцевой пром. ЭССР», сб. 1, 69—83. Таллин.
2. Боговский П. А., 1954. О действии сланцевого котельного топлива на белых мышей в хроническом опыте. Фармакол. и токсикология, 17, 3, 56—59.
3. Боговский П. А., 1955. О бластомогенности сланцевого шпалопропиточного масла. Изв. АН ЭССР, 4, 3, 488—494.
4. Боговский П. А., 1955. Материалы о канцерогенности некоторых товарных сланцепродуктов. Тезисы докл. научн. сессии Ин-та эксперим. и клин. медицины АН ЭССР, 14—15 окт. 1955, 45—46. Таллин.
5. Боговский П. А., 1958. К вопросу о бластомогенном действии генераторной смолы из горючих сланцев. «Вопр. гигиены труда в сланцевой пром. ЭССР», сб. 3, 173—185. Таллин.
6. Боговский П. А., 1960. Сравнительное канцерогенное действие различных разведений сланцевой камерной смолы. «Вопр. гигиены труда в сланцевой пром. ЭССР», сб. 4, 216—228. Таллин.
7. Боговский П. А., 1960. Профессиональные опухоли кожи, вызываемые продуктами переработки горючих ископаемых. Медгиз, Л.

8. Горталум Г. М., Дикун П. П., 1958. Определение содержания 3,4-бензпирена в некоторых сланцепродуктах и сточных водах сланцехимического производства. Гигиена и санитария, 8, 24—27.
9. Данецкая О. Л., 1952. Опыт деканцеризации сланцевой смолы. Гигиена и санитария, 10, 26—31.
10. Данецкая О. Л., 1954. Применение токов высокой частоты и других агентов для деканцерогенизации высокотемпературной сланцевой камерной смолы. Гигиена и санитария, 12, 23—28.
11. Данецкая О. Л., 1958. Применение ультразвука и токов высокой частоты для обезвреживания канцерогенной сланцевой камерной смолы. Гигиена и санитария, 9, 29—35.
12. Дикун П. П., 1955. Спектрофотометрический метод приближенного определения концентрации 3,4-бензпирена в смеси неопределенного состава. Вопр. онкологии, 1, 4, 34—38.
13. Жунко В. И., 1948. Горючие газы из прибалтийских сланцев. Гостоптехиздат, Л.
14. Кожевников А. В., 1960. Коксование высших фракций сланцевой смолы полукоксования. Кн. «Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки», вып. 8, 117—138, Гостоптехиздат, Л.
15. Кожевников А. В., 1956. К проблеме получения тяжелых газотурбинных топлив из сланцевой смолы. Кн. «Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки», вып. 5, 266—271. Гостоптехиздат, Л.
16. Кожевников А. В., 1956. Получение сульфокатионита из кокса сланцевой смолы. Кн. «Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки», вып. 5, 253—265. Гостоптехиздат, Л.
17. Крылов В. Н., Троц А. А., Кожевников А. В., Битук С. М., 1960. Получение из кокса сланцевой смолы карбида кальция, электроугольных и графитированных изделий. Кн. «Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки», вып. 8, 139—151. Гостоптехиздат, Л.
18. Ларионов Л. Ф., 1947. О канцерогенном действии смол из эстонских сланцев. Кн. «Труды Ленингр. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболевания», т. XI, ч. I, Сборник раб. токсикол. лаб. ин-та, вып. 4, Материалы по токсикологии сланцепродуктов, 111—118. Л.
19. Томсон Н. М., 1951. К вопросу о профилактике рака. Гигиена и санитария, 11, 10—13.
20. Синай А. Я., 1955. Канцерогенные свойства некоторых фракций эстонских сланцевых смол (Экспериментальное исследование). Вопр. онкологии, 1, 2, 40—42.
21. Шабад Л. М., 1947. Очерки экспериментальной онкологии. М.
22. Эйзен О. Г., Арро И. Х., 1958. О содержании 3,4-бензпирена в некоторых эстонских сланцевых смолах. Изв. АН ЭССР, сер. техн. и физ.-мат. наук, 7, 3, 220—228.
23. Эйзен О. Г., Арро И. Х., 1959. О канцерогенных соединениях некоторых смол эстонского сланца. Вопр. онкологии, 5, 2, 160—163.
24. Hueper, W. C., 1942. Occupational Tumors and Allied Diseases. Ch. C. Thomas — Springfield, Baltimore.

PÕLEVKIVI KAMBERAHJUÕLI DEKANTSEROGENISATSIOON KOKSISTAMISE TEEL

A. Koževnikov,

tehniliste teaduste kandidaat

P. Bogovski,

meditsiinikandidaat

G. Gortalum

Resümee

Eesti põlevkivist saadava kõrgetemperatuurilise kamberahjuõli tugeva kantserogeense toime on kindlaks teinud mitmed autorid. Et taolist toimet avaldavad ka kamberahjuõli suured lahjendused, püstitas see asjaolu ülesande leida kamberahjuõli töötamiseks menetlus, mis annaks lõpptulemuseks mittekantserogeensed tooted. Esitatakse kamberahjuõli koksistamise meetod (destilleerimine kuni 420–430° C atmosfäärilisel või kõrgendatud rõhul), mille tulemusena saadakse väärtuslik õlikoks ja vedel destillaat. Kui kamberahjuõlist saadavas lähtefraktsioonis (keeb üle 300° C) avastati fluorestsents-spektrograafiliselt 0,6% 3,4-benspüreeni, siis leidub seda ühendit destillaadis 0,05%. Loomkatsed tõestavad, et destillaadi 15%-lisel bensoollahusel puuduvad peaaegu täiesti kantserogeensed omadused, kuna lähteõli 15%-line bensoollahus avaldab väga tugevat kantserogeenset toimet.

Esitatud menetluse põhiliseks eeliseks, võrreldes varem kirjeldatud dekantserogeeniseerimisviisidega, on lihtsus, efektiivsus ja majanduslik otstarbekus, sest selle tulemusena saadakse põhiliste tehnoloogiliste ülesannete raamides väärtuslikke keemiatoteid.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Eksperimentaalse ja Kliinilise Meditsiini Instituut

Saabus toimetusse
22. III 1961

DIE DEKANZEROGENISATION DES BRENNSCHIEFER-KAMMEROFENTEERS DURCH VERKOKUNG

A. Kozchewnikov

P. Bogowski

G. Gortalum

Zusammenfassung

Die starke kanzerogene Wirkung des aus dem estnischen Brennschiefer gewonnenen hochtemperaturigen Kammerofenteers ist von vielen Autoren festgestellt worden. Die Tatsache, dass das Kammerofenteer auch noch stark verdünnt eine ähnliche Wirkung ausübt, liess die Aufgabe aufstellen, ein Verarbeitungsverfahren des Kammerofenteers ausfindig zu machen, das die Herstellung nichtkanzerogener Produkte ermöglichte. Im vorliegenden Artikel wird eine Methode der Verkokung des Kammerofenteers beschrieben (Destillation bis 420–430° C bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck), die wertvollen Teerkoks und ein flüssiges Destillat liefert. Wenn in der Ausgangsfraktion des Kammerofenteers (Siedepunkt oberhalb 300° C) durch die Fluoreszenz-spektrographische Methode 0,6% 3,4-Benzpyren festgestellt werden kann, so enthält das Destillat 0,05% dieser Verbindung. An Tieren durchgeführte Versuche beweisen, dass die 15-prozentige Benzollösung des Destillates fast gar keine kanzerogene Eigenschaften hat, während die 15-prozentige Benzollösung des Ausgangsteers solche Eigenschaften in einem sehr hohen Mass aufweist.

Im Vergleich zu früher veröffentlichten Dekanzergenisationsverfahren liegt der hauptsächlichste Vorteil der hier beschriebenen Methode in ihrer Einfachheit und Effektivität; auch ist sie wirtschaftlich zweckmässig, da infolge der Verarbeitung des Kammerofenteers im Rahmen der grundlegenden technologischen Zieleinstellung wertvolle chemische Produkte erzeugt werden.

Institut für experimentelle und klinische Medizin
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 22. März 1961