

<https://doi.org/10.3176/chem.1981.2.06>

УДК 553.983(474.2) : 665.7.032.57

К. УРОВ, В. ВЫСОЦКАЯ

О СМОЛЕ САМОВОЗГОРАНИЯ ДИКТИОНЕМОВОВОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

2. Особенности химического состава смолы

(Представил О. Эйзен)

Общая характеристика смолы, образующейся в процессе термического разложения диктионемового сланца в горящих отвалах, приведена в работе [1], при этом особое внимание было уделено вопросам миграции и аккумуляции серы в результате самовозгорания сланца. Там же приведен список основных публикаций по данному каустобиолиту. Вопросы трансформации и перемещения соединений серы, а также ряда других элементов при гипергенном преобразовании нижнепалеозойских неметаморфизованных сланцев рассматриваются также в работе [2]. Поскольку продукты самопроизвольного горения сланца попадают в окружающую среду, для оценки их возможного воздействия на состояние биосферы представляло интерес подробнее исследовать химический состав образующейся смолы. Методика отбора проб сланца и извлечения из них жидких продуктов описана в [1]. В настоящей работе исследовали хлороформные экстракты как наиболее представительные. Образцы смолы разделяли на группы соединений методом тонкослойной хроматографии на силикагеле по методике [3]; элюент — *n*-гексан. Полученные группы соединений анализировали газохроматографически на колонках различной полярности. Концентрат полициклических ароматических углеводородов, выделенный тонкослойной хроматографией на окиси алюминия с применением смеси хлороформа и петролейного эфира (1:9 по объему) в качестве элюента, анализировали качественно методом жидкостной хроматографии высокого давления¹. Количественное определение бенз(а)пирена проводили по спектрам люминесценции (спектрам Шпольского) с применением внутреннего стандарта². Несмотря на то, что основная часть элементной серы была предварительно извлечена из анализировавшихся образцов кристаллизацией и обработкой ртутью, экстракты содержали еще значительное количество свободной серы, которая выкристаллизовывалась при выпаривании тонкослойных фракций³. Данные о количестве допол-

¹ Анализ проводила Э. Урбас.

² Определение проводила Т. Вакс под руководством Л. Паальме.

³ Одним из возможных путей генерации элементной серы при горении диктионемового сланца, наряду с указанными в [1] вероятными механизмами, является окисление пирита в тиосульфат с его последующим разложением при действии кислотных растворов с выделением свободной серы. Известно, что сульфиды сточных вод установки для переработки кукуерита с твердым теплоносителем в контакте с воздухом быстро окисляются с образованием тиосульфат-ионов.

Характеристика смол термического разложения диктионемового сланца

| Место отбора пробы | Приблизительная температура на месте отбора пробы, °С | Содержание серы, вес. % | | Групповой химический состав *, вес. % | | | | |
|--|---|-------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|------------------------|------------------------|
| | | общее | дополнительно выкристаллизовавшейся | неароматические углеводороды | одноядерные ароматические углеводороды | конденсированные ароматические углеводороды | кислородные соединения | |
| | | | | | | | всего | из них незлюрирующихся |
| Карьер 5 | 70 | 9,2 | 3,8 | 11 | 15 | 39 | 35 | 26 |
| Карьер 1 | 90 | 10,3 | — | 17 | 11 | 26 | 46 | 37 |
| Карьер 4 | ~ 250 | 10,3 | 6,5 | 9 | 7 | 33 | 51 | 38 |
| Карьер 3 | > 250 | 12,8 | — | 9 | 6 | 39 | 46 | 32 |
| Карьер 2 | > 250 | 26,2 | 18,1 | 26 | 9 | 10 | 55 | 47 |
| Смола полукоксования в алюминиевой реторте | нагрев до 520 | 3,1 | — | 13 | 28 | 15 | 44 | 34 |

* По основному классу не содержащих серы соединений.

нительно извлеченной элементной серы приведены в таблице, наряду с характеристикой группового химического состава экстрактов. Для сравнения приведены также данные о составе смолы полукоксования диктионемового сланца в стандартной лабораторной реторте.

Жидкие продукты, образующиеся при горении диктионемового сланца в отвалах, отличаются от смолы полукоксования, кроме высокого содержания серы, также значительно более низкой концентрацией моноциклических и более высокой концентрацией конденсированных ароматических углеводородов. Первое может быть обусловлено частичным улетучиванием алкилпроизводных бензола как относительно низкокипящих соединений (их концентрация находится в обратной зависимости от температуры места отбора пробы). Исследовавшиеся смолы отличаются значительными колебаниями химического группового состава. Иначе дело обстоит со смолой из карьера 2: исходный материал представлял собой расплав серы (94,7% кристаллизующейся серы в экстракте) с примесью органических соединений, что в сочетании с высокой температурой и должно было привести к существенным изменениям в составе продуктов разложения керогена. Из остальных образцов наиболее близки к смоле полукоксования экстракты из относительно холодных участков отвалов, что указывает на определенную роль отгонки части первичных продуктов деструкции в формировании состава смолы. В пользу вышесказанного свидетельствует также состав *n*-алканов экстрактов (рис. 1): с понижением температуры на месте отбора пробы состав их облегчается, приближаясь к составу *n*-парафинов смолы полукоксования.

Другая примечательная особенность смол, образующихся при горении диктионемового сланца в отвалах, — очень низкое, по сравнению с парафинами, содержание олефинов: если концентрационное отношение *n*-1-алкены : *n*-алканы в смоле полукоксования составляет 0,61, то в исследовавшихся экстрактах оно колеблется в пределах 0,15—0,24. Ранее было показано [4], что это имеет место и в других случаях термического разложения керогена в условиях низкой скорости нагрева и высказано предположение, что при очень медленном термолитическом

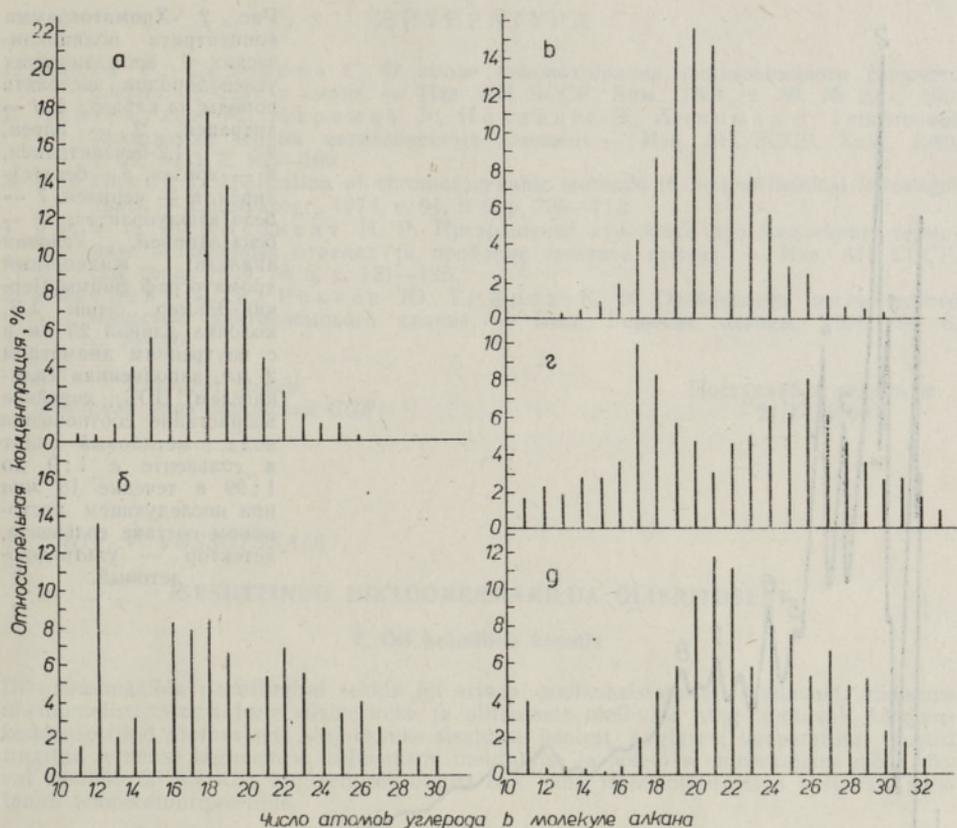


Рис. 1. Распределение *n*-алканов по длине цепи в экстрактах образцов из карьеров 5 (а), 1 (б), 4 (в), 3 (г) и 2 (д).

вместо обычного радикального механизма деструкции определяющую роль начинает играть расщепление с переносом водорода, в результате чего формирование олефинов подавляется. Содержание изопреноидных алканов в исследовавшихся экстрактах, как обычно в продуктах термической деструкции керогенов и в отличие от битумоида диктионемового сланца [5], очень низкое; наивысшую концентрацию из регулярных изопреноидов имеет iC_{18} . Состав гетероатомных соединений крайне сложный, основную массу их составляют высокополярные, не элюирующиеся в примененных условиях компоненты, близкие к асфальтенам. Алифатические кетоны нормального строения, играющие видную роль в кислородных соединениях смол полукоксования большинства сланцев, в данном случае имеют подчиненное значение.

Среди моноциклических ароматических углеводородов экстрактов преобладают алкилпроизводные бензола, в алкильных заместителях которых насчитывается 5—9 атомов углерода, т. е. по сравнению со смолой полукоксования концентрационный максимум также сдвинут в область более тяжелых соединений. Основную часть углеводородов смол, образующихся в результате самовозгорания сланца, составляют конденсированные ароматические углеводороды; содержание их примерно вдвое больше, чем в смоле полукоксования (кроме образца из карьера 2). В их составе преобладают трехъядерные и более сложные соединения, содержание нафталина и его простейших алкилпроизвод-

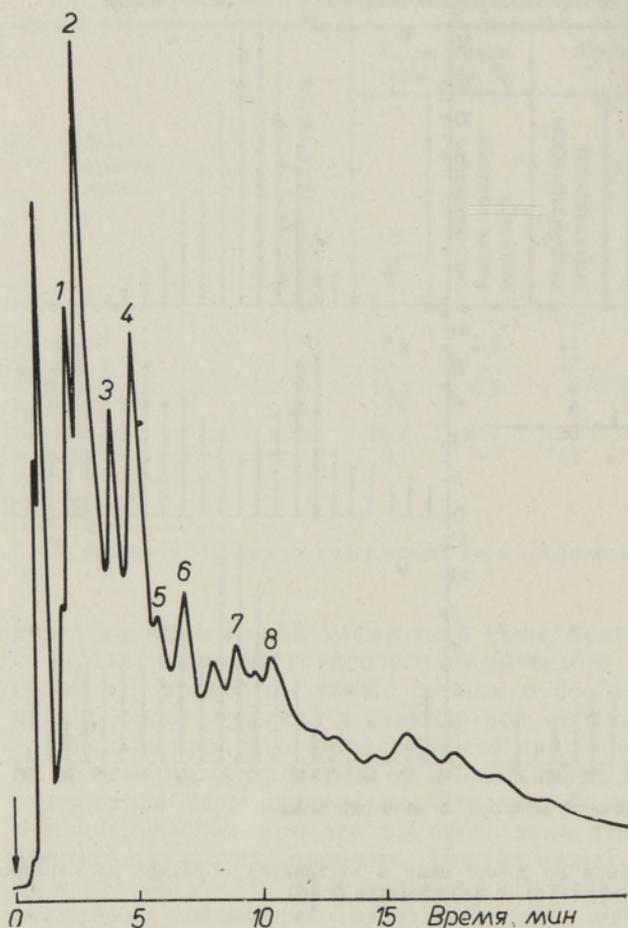


Рис. 2. Хроматограмма концентрата полициклических ароматических углеводородов экстракта породы из карьера 4. 1 — антрацен, 2 — пирен, 3 — 1,2-бензантрацен, 4 — хризен, 5 — бенз(е)-пирен, 6 — перилен, 7 — бенз(к)флуорантен, 8 — бенз(а)пирен. Условия анализа: жидкостный хроматограф фирмы Перкин-Эльмер серии LB, колонка длиной 25 см и с внутренним диаметром 2 мм, заполненная силикагелем ODS, линейное возрастание соотношения вода : метиловый спирт в сольвенте с 1:9 до 1:99 в течение 15 мин при последующем постоянном составе сольвента, детектор — ультрафиолетовый.

ных ничтожно. На рис. 2 приведена хроматограмма концентрата полициклических ароматических углеводородов экстракта образца из карьера 4. Из идентифицированных соединений бенз(а)пирен и бенз(к)-флуорантен являются канцерогенными; в образце карьера 2 идентифицирован еще обладающий канцерогенной активностью 1,2,5,6-добензантрацен. Содержание бенз(а)пирена колеблется в широких пределах: в экстрактах проб из карьеров 1—5 оно составляет соответственно (в мг/кг) 0,96; 0,77; 47,0; 11,5 и 5,4. Таким образом, содержание этого эталонного канцерогена приблизительно коррелируется (кроме образца 2, исключительного и в других аспектах) с температурой на месте отбора пробы.

Исходя из вышесказанного, влияние продуктов, образующихся из диктионемового сланца при горении его отвалов, в том числе смолы, на состоянии окружающей среды следует оценить как отрицательное. Наряду с летучими органическими веществами, например, алкилпроизводными бензола и сернистыми соединениями, загрязняющими воздушный бассейн, смола содержит много полициклических ароматических углеводородов, включая канцерогенные, и по-видимому, их в отношении воздействия на живые организмы малоизученных кислород- и серусодержащих производных, могущих мигрировать в почву и природные воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вески Р., Сидорова С. О смоле самовозгорания диктионемового горючего сланца. I. Сера в смоле. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 2, с. 100.
2. Альтгаузен М., Маремьяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Т. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 3, с. 165—169.
3. Klement, I. Application of chromatographic methods in biogeochemical investigations. — Chromatogr., 1974, v. 91, N 2, p. 705—713.
4. Уров К. Э., Клесмент И. Р. Превращение кукурсита при медленном термоллизе в породных отвалах (к проблеме генезиса нефти). — Изв. АН СССР, сер. геол., 1974, № 6, с. 121—125.
5. Клесмент И. Р., Риккен Ю. Т., Уров К. Э. Особенности органического вещества диктионемового сланца. — Бюл. Горючие сланцы, 1976, № 6, с. 20—25.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/XI 1980

K. UROV, V. VÖSSOTSKAJA

ISESÜTTINUD DIKTÜONEEMAKILDA ÖLIERITUSEST

2. Õli keemiline koostis

Diktüoneemakilda isesüttimisel tekivad õli erinevad poolkoksistamisel saadavad väiksema ühetuumaliste aromaatsete süsivesinike ja alifaatsete olefiinide ning tunduvalt kõrgema kondenseeritud aromaatsete süsivesinike sisalduse poolest. Aeglasest temperatuuri tõusust tingitud termilise lagunemise mehhanismi muutumise ja põlevkivi mineraalne mõju kõrval etendab õli koostise kujunemises olulist osa tema fraktsioneerumine vastavalt puitangu temperatuuriprofiilile.

K. UROV, V. VYSSOTSKAYA

ABOUT OIL SECRETION OF BURIED BURNING DICTYONEMA OIL SHALE

2. The chemical composition of the oil

The oil, derived as a result of dictyonema shale self-ignition, differs from that produced on semi-coking by the lower content of monocyclic aromatic hydrocarbons, aliphatic olefins and the considerably higher concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons. The composition of the oil is influenced not only by the change of the kerogen decomposition mechanism due to low-rate heating and by the effect of mineral matter but also by fractionation of the oil according to the temperature profile of shale dumps.