

Р. ВЕСКИ, С. СИДОРОВА

О СМОЛЕ САМОВОЗГОРАНИЯ ДИКТИОНЕМОВОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

1. Сера в смоле

(Представил О. Эйзен)

Склонность диктионемовых горючих сланцев к самовозгоранию, доказанная как экспериментальными исследованиями [1-3], так и повседневной практикой [1], выносит на повестку дня вопросы охраны окружающей среды [4-6] и связанные с ними вопросы комплексного использования всех пород [3-7], лежащих выше оболусового конгломерата.

Упоминание В. Севергина о горении диктионемового сланца в 1807 г. в районе маяка Суурупи было первым сообщением о способности этой породы гореть [8]. Г. Гельмерсен сообщает о случаях загорания сланца в 1837 г. в Кейла-Йоа [1], Ф. Шмидт — в 1864 г. на острове Вяйке-Пакри [9], в 1909 г. описывается подземное горение диктионемового сланца в береговой насыпи в Палдиски на расстоянии 4 м от моря. Было отмечено, что сланец подвергается при этом полукоксованию [9]. По сообщению Х. Винклера [9], при горении отвала диктионемового сланца вблизи тоннеля, проходившего через слои сланца у озера Харку, образовались хорошо развитые кристаллы серы. О запахе, свойственном перегонке сланца, упоминается и в связи с самовозгоранием диктионемового горючего сланца в карьерах Маарду [1]. Однако смола самовозгорания диктионемового горючего сланца до сегодняшнего дня практически не была объектом специального исследования. О сравнительно редких смолопроявлениях при глубинном горении диктионемового сланца нам сообщили геологи. А. Пихлак и И. Клесмент были инициаторами настоящих исследований.

Методы исследования

Пробы пород, пропитанные продуктами глубинного горения диктионемового горючего сланца и пирита, были отобраны 9/VII 1979 г. в основном непосредственно в местах их выхода на склонах и гребнях примерно двухлетних отвалов из северной части карьера фосфоритов Маарду как у старых, так и у активно действующих источников. Экстракция проб в аппарате Сокслета последовательно хлороформом и смесью бензола и метанола (3:1) была длительной и исчерпывающей. Элементарная сера осаждалась при концентрировании хлороформенных экстрактов. Сера определялась по методике [10], удалялась ртутью по [11] и кипячением пробы с 10%-ным водным раствором Na_2SO_3 в течение 4—5 ч при первой и 2—3 ч при последующих операциях уда-

ления. Растворимая в воде часть хлороформенных экстрактов отделялась кипячением с водой. Элементный состав хлороформенных экстрактов во избежание изменения компонентного состава из-за растворимости ее части при удалении элементарной серы сульфатной обработкой, определялся до проведения последней и рассчитывался на органическое вещество. Спектры ^1H ЯМР были сняты на спектрометре BS 487C фирмы TESLA (Чехословакия), с рабочей частотой 80 Мгц. Долю алифатических прямоцепочечных структурных единиц рассчитывали по методике [12].

Результаты, обсуждение и выводы

Из приведенного литературного обзора следует, что подземное горение диктионемового сланца свойственно как природным, так и техногенным объектам. Количество экстрагируемых веществ в исследованных нами пробах пород составляло от 28,7 до 62,3% (табл. 1). Выход из хлороформенных экстрактов сырой серы, промытой хлороформом и высушенной в вакууме, достигал во второй пробе 94,7% (табл. 2).

Таблица 1

Характеристика проб, взятых из карьера

Проба	Характеристика	Температура, °C (на глубине, см)*	Влага W^a , ** %	Экстрагирование		Выход зола остатка, %
				Экстракты	Остаток	
1	Землянистая, маслянистая масса у старого маленького источника	90 (15)	18,5	28,7	71,7	90,0
2	Легко загорающаяся при перемешивании горячая масса, на холоде твердая; отобрана в месте выхода газа	>250 (15)	6,9	48,9	51,1	75,3
3	Коксообразная масса вокруг активного источника	>250 (15)	нет	44,7	55,3	29,1
4	Коксообразная масса, но пропитанная смолой	~250 (15)	нет	62,3	37,3	46,9
5	Вязкая масса у старого источника	70 (5)	10,5	46,0	54,0	84,9

* Измерения температуры были проведены А. Пихлаком до взятия проб.

** $W^a = 100 (P_1 - P) : P_1$ (%), где P_1 — вес, взятой на анализ пробы, P — суммарный вес сухих экстрактов и остатка экстрагирования.

Таблица 2

Характеристика и состав экстрактов после осаждения сырой серы, %

Проба	Состав экстрактов			Зольность экстрактов		
	сырая сера	CHCl_3 *	Б : М **	сырая сера	CHCl_3	Б : М
1	25,9	69,2	4,9	0,00	0,03	0,38
2	94,7	3,1	2,2	0,00	0,00	0,00
3	нет	92,8	7,2	—	0,00	0,00
4	13,0	83,6	3,4	0,12	0,92	0,54
5	43,9	53,3	2,8	0,11	0,06	0,00

* CHCl_3 — хлороформенный экстракт; ** Б : М — бензол-метанольный экстракт.

Сырая сера состояла не целиком из серы (80,8—91,1%), но не за счет минеральных компонентов, которые практически во всех экстрагируемых из пород веществах отсутствуют. Основной примесью в сере можно считать следы смолы, содержание которых, например, в четвертой пробе составляло 5,3% по углероду.

Низкий выход золы остатков экстрагирования в коксообразных пробах (табл. 1) свидетельствует о том, что часть смолы переходит в нерастворимую в органических растворителях форму. Доля бензол-метанольного экстракта относительно небольшая по сравнению с хлороформенным.

Содержание серы в экстрактах и ход удаления элементарной серы приведены в табл. 3. Содержание серы в хлороформенных экстрактах до осаждения сырой серы колеблется от 32,2 до 81,9, после осаждения — 9,1—36,4, после двухмесячной обработки ртутью с периодическим перемешиванием — 10,3—32,7 и только после кипячения с Na_2SO_3

Таблица 3

Содержание серы (органической и элементарной, %) в экстрактах смолы самовозгорания, в остатках экстрагирования и в сырой сере и ход удаления элементарной серы из экстрактов

Проба	Экстракты	В первоначальном экстракте	После осаждения сырой серы	После обработки ртутью	После кипячения с Na_2SO_3		В остатке экстрагирования	В сырой сере
					I	II		
1	CHCl_3	32,5	11,6	12,5	10,3	10,9	3,0	88,1
	Б : М	14,4	неосажденная	необработанная	8,5	8,3		
2	CHCl_3	81,9	36,4	26,2	необработанная	необработанная	8,2	83,5
	Б : М	51,3	неосажденная	необработанная				
3	CHCl_3	51,7	неосажденная	32,7	12,8	10,0	15,8	—
	Б : М	16,7	неосажденная	не определено	13,4	13,2		
4	CHCl_3	32,2	24,6	23,3	10,3	8,5	11,9	80,8
	Б : М	16,2	неосажденная	13,6	9,1	10,0		
5	CHCl_3	56,2	9,1	10,3	9,2	9,0	4,5	91,1
	Б : М	17,8	неосажденная	не определено	10,3	10,3		

Таблица 4

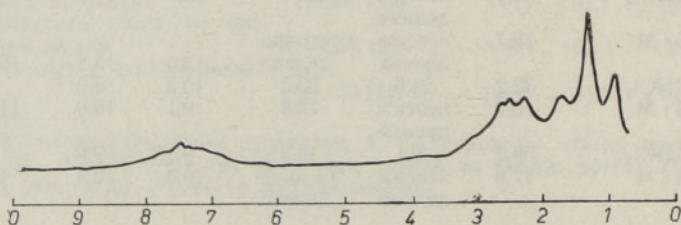
Элементный состав органического вещества хлороформенных экстрактов смолы самовозгорания

Проба	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	H/C
Исходный диктионемовый горючий сланец	74,7	7,6	1,9	2,5	13,3	1,22
1	68,6	7,5	2,4	10,3	11,2	1,31
3	54,1	4,8	1,1	10,0	30,0	1,06
4	61,1	6,2	1,4	8,5	22,8	1,22
5	79,3	9,0	1,2	9,0	1,5	1,36
Смола установки [14]	83,9	9,3	1,1	2,7	3,0	1,39

снижается от 8,5 до 10,9%, что говорит о высоком содержании элементарной и органической серы во всех хлороформенных экстрактах пород. Первоначальное количество серы в бензол-метанольных экстрактах 14,4—51,3, после удаления элементарной серы 8,3—13,3%. Для сравнения укажем, что смола полупромышленной установки с твердым теплоносителем содержит только 2,4—4,0% серы [13, 14]. Если не принимать во внимание содержание серы, то элементный состав пробы 5 наиболее близок к составу смол полупромышленной установки (табл. 4). Смола остальных проб отличается главным образом повышенным содержанием кислорода. Так как смола находится в открытой солнцу, осадкам и ветрам местности, можно было бы предположить, что ее состав может меняться за счет вторичного окисления и фракционного удаления водорастворимых компонентов. Но так как смола исследованных проб из наиболее активных источников содержит значительно больше кислорода, чем смола из старых источников, то высокое содержание кислорода в смоле в первую очередь может быть связано с ее формированием в условиях подземного горения. Однако роль атмосферных осадков при формировании состава смолы самовозгорания нельзя недооценивать, так как кипячение хлороформенного экстракта с водой дало 2,3—7,2% водного экстракта со значительно повышенным содержанием азота и кислорода (табл. 5) по сравнению с хлороформенными экстрактами.

Спектры ^1H ЯМР хлороформенного экстракта (рисунок) показывают, что доля ароматических протонов высокая (15%). Доля протонов в алифатических прямоцепочечных структурных единицах 21%, или, согласно расчету [12] 13% углерода от общего количества углерода смолы находится в прямоцепочечных метиленовых группах $(-\text{CH}_2-)_{n \geq 4}$. Так как в смоле много кислорода и гетероатомов (табл. 4), протоны в α -метиленовых группировках относятся как к соседним ароматическим ядрам, так и к карбонильным и другим функциональным группам.

Обильное образование элементарной серы в результате глубинного горения диктионемового сланца, а также пирита, заслуживает особого внимания. Сера, например, не образуется ни при окислительных усло-



Спектры ^1H ЯМР хлороформенного экстракта пробы 1. Снято в CDCl_3 .

Таблица 5

Элементный состав органического вещества
водных вытяжек хлороформенных экстрактов

Проба	Выход от экстракта, %	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	H/C
1	4,4	57,6	6,5	6,0	7,3	22,6	1,35
3	2,3	56,9	5,3	5,3	13,8	18,7	1,12
4	7,2	51,2	5,3	4,4	9,3	29,8	1,24

виях горения полукокса диктионемового сланца, ни при восстановительных условиях его термического разложения в контакте с образующейся золой на полупромышленной установке с твердым теплоносителем [15], ни в аппаратах полукоксования [16] и газификации с внешним обогревом [17].

Сера в диктионемовом сланце содержится в виде пирита, сульфатов и органических серусодержащих соединений [16], а также в виде некоторого количества элементарной серы. Основным газообразным продуктом при горении пирита и сероорганических соединений является SO_2 , при термической деструкции без доступа кислорода — H_2S . При 550°C почти 30% пиритной серы, предположительно, за счет восстановления, ($\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{S}$, хотя при $550\text{--}800^\circ$ обсуждается возможность реакции $2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_2$ и $\text{S}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{S}$) переходит в H_2S , сульфатная сера — только в количестве 17% [16]. Уменьшение содержания сульфатной серы отмечалось и при переработке сланца с твердым теплоносителем [15].

Сера может образоваться при подземном горении (полукоксовании и газификации) диктионемового горючего сланца и пирита по приведенной уже реакции разложения пирита, а также при окислении образовавшегося сероводорода кислородом воздуха при выходе из отвала или кислородом, растворенным в воде ($2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$). Легко протекает также реакция между сероводородом и двуокисью серы ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$). Эти реакции можно считать наиболее вероятными с точки зрения образования свободной серы при подземном самовозгорании диктионемового горючего сланца и пирита.

Масштабы и геохимическое значение накопления серы и серусодержащей смолы а также, по всей вероятности, и неорганических серусодержащих соединений как на поверхности, так и внутри отвалов пока — явление малоизученное. Феномен накопления серы заслуживает более подробного изучения. А в смолопроявлении, в свою очередь, можно столкнуться с редким явлением нафтоидообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эпштейн С., Паалме Г., Ансо Я. О самовозгорании диктионемового сланца. — Сланц. и хим. пром., 1965, № 6, с. 3—6.
2. Эленурм А., Губергриц М. Оценка способности диктионемового сланца к самовозгоранию. — Сланц. и хим. пром., 1966, № 1, с. 10—13.
3. Эленурм А., Волль М., Хинто О., Губергриц М. Техно-химическая характеристика и склонность к самовозгоранию некоторых образцов диктионемового сланца месторождений Тоолсе и Азери. — Горюч. сланцы, 1975, № 6, с. 3—9.
4. Viiding, H., Vingisaar, P. Mineraalvarude kasutamise ja maapõue kaitse probleemidest Eestis. — Rmt.: Eesti NSV maapõue kaitsest. Tln., 1976, lk. 9—25.
5. Ristkõk, A. Keskkonnakaitse aktuaalseid probleeme Eesti NSV-s. — Rmt.: Eesti NSV rahvamajanduse arendamise aktuaalseid probleeme X viisaastakul. Tln., 1979, lk. 136—153.
6. Martin, J. Keskkonnakaitsest Põhja-Eestis. — Põllumajandus ja keskkond. Teadusl.-prakt. konv. materjalid. Tln., 1979, lk. 16—17.
7. Кирпич О. Г., Кох Р. П., Хабихт К. Э., Пунг Э. М. Комплексное использование фосфоритных месторождений Эстонии. — Докл. на совещ. по проблеме «Комплексное использование месторождений полезных ископаемых». Таллин, 1970.
8. Tammekann, A. Eesti diktüoneema-kihi uurimine Eesti Vabariigis. — Tartu Ülikooli toimetused, Tartu, 1924, k. 6.
9. Winkler, H. Eestimaa geoloogia. 1. Ladelugu. Orgaegkond — Devoon. Tln., 1922.
10. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975.

11. Успенский В. А., Радченко О. А., Горская А. И., Шишкова А. П. Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Л., 1975.
12. Young, D. K., Yen, T. F. The nature of straight-chain aliphatic structures in Green River kerogen. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, N 10, p. 1411—1417.
13. Кыль А. Т., Лаус Т. Н., Эленурм А. А. Термическая переработка диктионемового сланца с применением твердого теплоносителя. — В кн.: Горючие сланцы. Хим. и технол., 1959, вып. 3, с. 69—76.
14. Эйзен О. Г., Кивиряхк С. В., Лаус Т. Н. Результаты исследования химического состава смолы термической переработки диктионемового сланца с твердым теплоносителем. — В кн.: Горючие сланцы. Хим. и технол., 1959, вып. 3, с. 206—212.
15. Эленурм А. А. Поведение разных форм серы диктионемового сланца при термической переработке с твердым теплоносителем. — В кн.: Горючие сланцы. Хим. и технол., 1959, вып. 3, с. 77—87.
16. Сийрде А. К. О распределении серы в продуктах термического разложения диктионемового сланца. — Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, 1958, № 87, с. 85—90.
17. Степанов И. И., Риккен В. А. Высококалорийный газ из диктионемового сланца. — Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-мат. н., 1957, т. 6, № 2, с. 184—189.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/VII 1980

R. VESKI, S. SIDOROVA

ISESUTTINUD DIKTUONEEMAKILDA ÖLIERITUSEST

1. Väävel ölis

Artikkel sisaldab andmeid Maardu fosforiidi kaevandamisest puistangutesse mattunud diktüoneemakilda ja püriidi põlemisest tingitud, pinnale erituva, seni veel lähemalt uurimata õli kohta. Oliseused pinnaseproovid võeti gaaside väljumisavade äärtest. Proovidest eraldatud õli osutus väävlirikkaks; ühes proovis oli vaba väävlit isegi rohkem kui õli. Uuritud õli erines poolkoksisutamisel saadavast õlist suurema orgaanilise väävli ning hapnikusisalduse poolest. Oli oli ka osaliselt vees lahustuv. Väävli ja tema ühendite geokeemia puistangutes vajab põhjalikku uurimist. Mõningaid tõenäolisi vaba väävli tekke teid on esitatud ka artiklis.

R. VESKI, S. SIDOROVA

ABOUT OIL SECRETION OF BURIED BURNING DICTYONEMA OIL SHALE

1. Sulphur in oil

In this paper some data are given about the poorly studied dictyonema shale oil generated by the burning of oil shale buried in dumps of open-cast pits. Shale oil ground-mixed samples were taken around the holes in which the gases were secreted. The extracts of the samples were rich in sulphur. The amount of pure sulphur appears to be higher than that of oil in one of the studied samples. The oil studied differs from dictyonema oil shale semicoking oil by larger amounts of organic sulphur and oxygen. It is partly water-soluble. The authors present some assumptions concerning the formation of pure sulphur from the sulphur of the dictyonema oil shale (organic, pyrite, elementary, and sulphite) and the pyrite layer primarily situated under the shale.