

Тамара ЛАУС, Лиля ПААЛЬМЕ, А. ЭЛЕНУРМ, М. ГУБЕРГРИЦ

ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫЙ С КЕРОГЕНОМ 3,4-БЕНЗПИРЕН В ПРОДУКТАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Непременными компонентами смол термического разложения кукурсита являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), причем некоторые из них, например 3,4-бензпирен (БП), обладают выраженной канцерогенной активностью. Выявление особенностей формирования последнего и перехода его в летучие продукты при использовании сланца представляется актуальной задачей, прежде всего в области охраны среды от загрязнения канцерогенными веществами.

Анализ материалов [1, 2], из которых слагаются научные основы термического разложения кукурсита, приводит к заключению, что в этом интегральном процессе формирование ПАУ и, в частности, БП определяется не только условиями термического воздействия на сланец или выделяющиеся летучие продукты, но и переходом в последние БП, генетически связанного с керогеном, т. е. сформированного в ходе естественного превращения материнского органического вещества. Это подтверждают и Н. Г. Голованов [3], который обнаружил и обосновал присутствие БП и некоторых его гомологов в экстрагируемых битумах украинских бурых углей, и сравнительно немногочисленные данные из литературы по содержанию БП в различных нефтях, которые еще не удалось сопоставить с особенностями химической природы этих нефтей [4]. В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального исследования, имеющего целью установить наличие и хотя бы приближенно оценить возможный выход генетически связанного с керогеном 3,4-бензпирена при термическом разложении кукурсита.

Методика и результаты экспериментального исследования

Основная часть работы включает три параллельные, но неодновременные экспериментальные серии, в каждой из которых предпринято экстрагирование кукурсита органическим растворителем — серным эфиром — и исследование экстракта на содержание в нем ПАУ, в том числе и БП. Во всех сериях экстрагировали зернистый сланец класса 0—25 мм (III сорта) из разных участков шахтного поля «Кивиили» эстонской части Прибалтийского бассейна с содержанием органического вещества на сухую массу в пределах 33—34%. Сланец, предварительно измельченный до 0—10 мм, загружался в количестве 1 кг в колбу емкостью 5 л, которая доверху заливалась экстрагентом. После периодического переме-

Таблица 1

Характеристика использованного сланца и экстракта

Серия опытов	Технический анализ исходного сланца. Содержание, вес. %				Выход экстракта, вес. %		Содержа- ние БП, ppm
	Ac	CO ₂ c	органической массы		на сухой сланец	от керогена	
			по разности	истинно			
I	48,75	17,25	34,0	...	0,18	0,53	14*
II	48,71	17,47	33,82	34,8	0,12	0,33	180
III	48,89	17,54	33,63	34,4	0,16	0,475	10

* Аналогичное определение через 4 года дало содержание БП в том же экстракте 9 ppm.

Таблица 2

Сравнительная физико-химическая характеристика экстракта, керогена кукерсита и термобитумов

Продукт	Условия получения		Элементный состав, вес %						Молекулярная масса	Условная степень ненасыщенности
	Температура, °C	Выдержка, ч	C	H	S	N	O (+Cl)	сумма гетероатомов		
Эфирный экстракт			81,40	10,98	0,98	0,28	6,36	7,62	330	24,0
Термобитум I	340	4,0	82,1	10,10	7,80	640	23,0
Термобитум II	360	0,6	81,2	10,15	8,55	...	20,8
Кероген			77,1— —77,8	9,5— 9,8	2,3— —2,8	0,2— —0,4	10,0— —10,66	13,1— —13,4		

шивания при комнатной температуре в течение нескольких суток вытяжка сливалась и в колбу вводилась свежая порция эфира. Операция повторялась до полного прекращения окрашивания жидкости. Из объединенной эфирной вытяжки растворитель отгонялся на водяной бане, остаток его отдувался инертным газом при температуре 130°С. Характеристика использованного сланца, данные по выходу экстракта и результаты определения содержания в нем БП приведены в табл. 1. Добавим, что для последней операции использована типовая методика, описанная нами подробно в [5]. Соответствующее определение показывает, что в исходном эфире отсутствуют даже следы БП.

В первой серии опытов (она проведена в 1960 г. по инициативе А. Кылля) по описанной методике обработано 31,25 кг сланца и получено 48,8 г экстракта, который представляет собой вязкую массу красновато-коричневого цвета с приятным запахом. Столь значительное количество экстрагированного вещества обеспечило возможность более детального его исследования. Результаты определения его элементного состава и среднего молекулярного веса (обычным криоскопическим методом), а также приближенного расчетного определения условной степени ненасыщенности или уплотненности (n_c) приведены в табл. 2 в сопоставлении с аналогичными данными для керогена кукерсита и двух наиболее сходных с экстрактом по составу проб термобитума по обработанным нами ранее [4] сведениям из работы [6]. Из доступной нам литературы известно лишь об аналогичной работе К. Лутса [7], в которой выход эфирного экстракта из керогена, очевидно, не был определен, а неполный эле-

Таблица 3

Характеристика хроматографических фракций и групповой химический состав экстракта

Элюент	Фракция	Выход фракции, % от суммарного экстракта	Индекс рефракции	Молекулярная масса	Элементный состав, вес. %			
					C	H	S	0+проч. гетероатомы
н-Гексан	1	3,73	1,4560	259	85,7	14,09	—	0,2
	2	4,40	1,4900	278	86,7	13,15	—	0,1
	3	2,43	1,5220	286	86,8	12,38	—	0,8
	4	2,04	1,4953	279	1,0
Всего алифатических углеводородов *								
Бензол	5	12,6	1,5469	283	87,0	10,68	1,06	1,2
	6	17,15	1,5310	322	85,4	11,21	0,85	2,5
	7	3,75	1,5210	349	82,6	11,21	0,80	5,4
Всего ароматических углеводородов								
Эфир	8	24,60	1,5320	427	81,8	10,86	0,77	6,5
	9	29,0	1,5300	...	79,6	10,50
	10	5,65	1,5290	376	79,2	10,38	0,69	9,5
	11	9,15	1,5384	323	78,4	10,02	0,74	10,8
Ацетон	12	3,45	1,5545	380	76,0	9,10	1,34	13,5
	13	7,25	...	403	76,1	9,37	1,48	13,0
	14	3,50	...	427	76,4	9,34	1,90	12,36
	15	3,20
Метанол		1,60	2,65	...
Всего кислотных и сернистых соединений		62,8						

* В том числе 3,75% твердых парафинов с молекулярной массой 260.

ментный состав (содержание С — 77,9%, Н — 10,4%, суммы гетероатомов по разности — 11,7%) оказался несколько отличным от приведенного в табл. 2.

Для суммарного экстракта определены по стандартным методам содержание карбонильной (0,58 вес.%) и гидроксильной (1,67%) функциональных групп, а также величина бромного числа (25—26). В ходе их определения зафиксирована практически полная нерастворимость экстрагированного вещества в водной щелочи.

Далее выделенный экстракт хроматографировали на силикагеле КСМ при весовом соотношении 1:15 в колонке диаметром 25 мм и высотой 2,5 м. Для элюирования алифатических углеводородов использовали *n*-гексан, для выделения ароматических углеводородов — бензол. Сумма кислородных и сернистых соединений определена последовательным вымыванием эфиром, ацетоном и метанолом (все указанные реактивы марки «хч»). Для каждой хроматографической фракции, как это видно из табл. 3, после отгонки растворителя в вакууме (4 мм рт. ст) определены весовой выход, индекс рефракции, элементный состав и величина молекулярной массы. На основании этих данных в табл. 3 приведен ориентировочный групповой химический состав исследованного экстракта, в котором сумма алифатических углеводородов включает так наз. твердые парафины, более детально исследованные в последующем И. Клементом [3]. Как показывает обработанная нами хроматограмма (прибор «Хром-4», колонка диаметром 3 мм, длиной 6 м, ПЭГ 40 на хромосорбе W, 12%, газ-носитель — гелий), они на 53,9 вес.% состоят из парафиновых углеводородов нормального строения с числом углеродных атомов в цепи от 14 до 26 (средняя молекулярная масса 260), причем в соответствующих парах преобладают алканы с нечетным числом углеродных атомов (например C_{17} — 4,5%, а C_{18} — 3,7, C_{19} — 5,7 и C_{20} — 3,5% и т. д. вплоть до C_{25}). Остальную часть составляют изопреноидные структуры (в их числе 1,2% пристана и 1,3% фитана) и неидентифицированные соединения.

Таблица 4

Результаты полукоксования образцов исходного и экстрагированного сланца

Показатели	Сланец	
	исходный 0°=33,4%	экстра- гирован- ный 0°=33,3%
Материальный баланс процесса полу- коксования, вес. %		
смола суммарная	21,03	20,14
пирогенная вода	2,38	2,29
твердый остаток	70,50	71,89
газ (+потери и невязка)	6,09	5,68
Содержание БП в смоле, ppm	46,8	45,5
Содержание ПМЦ 10^{17} , спин/г		
в сланце	1,55	1,23
полукоксе	76,4	80,0
смоле	1,88	1,84

Вакуумная дистилляция экстракта (остаточное давление 4 мм рт. ст) показывает, что выход фракций, выкипающих до температуры 250 и 360°, в пересчете на показатель при атмосферном давлении составляет соот-

ветственно около 10 и 26 вес. % (совместно с потерями при дистилляции).

Разложение экстракта при перегонке с выделением неконденсирующихся газов наступает при температуре в колбе около 350—360°. Термическое разложение недистиллируемого остатка в кварцевой трубчатой печи при температуре 420—450° (методика в [9]) приводит к заметной деструкции кислородно-сернистых соединений, содержание которых в остатке снижается примерно до 40 %, и к незначительному увеличению доли ароматических углеводородов и существенному обогащению смеси парафино-нафтеновыми и олефиновыми углеводородами — примерно до 22—25 %.

В заключение в табл. 4 приводятся данные, полученные в эксперименте по термическому разложению в алюминиевой реторте с применением стандартной методики (выдержка при температуре 510° в течение 30 мин) сланца из серии III до и после экстрагирования эфиром, причем в смоле определено также содержание БП. Там же даны результаты определения на приборе РЭ-1301 концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) на основе спектров ЭПР, снятых при комнатной температуре (см. [10]), в пробах исходного сланца и экстрагированного серным эфиром, а также соответствующих полукоксов и суммарных смол. Эта часть работы выполнена инженером Т. Зибуновой.

Обсуждение результатов

Рассмотрение полученных в настоящей работе экспериментальных данных свидетельствует прежде всего о наличии в составе органического вещества сланца-кукерсита генетически связанного с ним БП. В ходе исследования в составе экстрагированного вещества из прочих ПАУ удалось обнаружить только качественно следы пирена. Выход БП в экстракте в расчете на исходный кероген колеблется в пределах не столь значительных, как это может показаться на первый взгляд, так как при его определении следует учитывать различия в выходе самого экстракта от органической массы кукерсита. При этом условии выход БП во второй экспериментальной серии оказывается всего примерно в 5 раз больше, чем в первой и третьей.

Подсчеты показывают, что доля БП, которую мы называем генетически связанной с керогеном, от суммарного количества этой микропримеси в смоле полукоксования кукерсита (см. данные табл. 4 для лабораторной реторты или несколько более низкий показатель — около 30 ppm, полученный при оптимизированном режиме [10] в агрегате с твердым теплоносителем) не может превысить 3—5 %.

Очевидно, значительная часть генетически связанного БП при термическом разложении сланца переходит в состав летучих продуктов. На основании приведенных цифр есть все основания полагать, что содержащая БП труднодистиллируемая часть экстрагируемого органического вещества сланца в процессе битуминизации легко растворяется в термобитуме, в значительной мере сходном с ним по составу, и подлежит эвакуации из системы совместно с продуктами термического разложения последнего, т. е. с основной сравнительно тяжелой частью смолы. О такой тенденции можно судить, например, по некоторому снижению выхода смолы (табл. 4) при перегонке предварительно экстрагированного сланца и уменьшению содержания в ней БП в сравнении с показателями для исходного сланца. Впрочем, речь может идти именно о тенденции, не более, поскольку расхождения в результатах опытов незначительно превышают возможную величину погрешности эксперимента.

Таким образом, даже в случае перехода генетически связанного БП полностью в летучие продукты роль этого фактора в формировании канцерогенного микрокомпонента сланцевой смолы практически незначительна. Все же в принципе есть основания утверждать, что присутствие БП в сланцевой смоле неизбежно независимо от мер, принятых для смягчения тепловых воздействий на сланец или летучие продукты при термическом разложении кукурсита.

Прочие данные, полученные в итоге настоящего исследования, позволяют дополнить представление о химической природе керогена кукурсита. Судя по величине молекулярной массы и химическому групповому составу (особенно по заметной доле моноароматических углеводов в отсутствии прочих ПАУ), а также по отсутствию спин-резонансного эффекта, свойственного крупным полиеновым структурам или комплексам с переносом заряда, экстрагируемое вещество является продуктом более глубокого превращения в процессе метаморфизма, чем основная масса керогена, с которой оно непосредственно связано. Последнее предположение подтверждается тем фактом, что установленные ранее [10] для сланца закономерные прямые связи между концентрацией ПМЦ в твердом остатке, выходом смолы и содержанием в ней БП нарушаются при извлечении, казалось бы, незначительной доли керогена, в результате чего свойства последнего, а также поведение при термическом разложении изменяются.

Наличие 3,4-бензпирена в экстрагируемом веществе вряд ли следует связывать с непосредственной принадлежностью его к структурам, из которых слагаются основные звенья макромолекулы керогена. Наиболее вероятными и гипотетическими источниками возникновения БП могут служить реакции синтеза на базе изопреноидных структур, обнаруженных в составе эфирной вытяжки, в процессе метаморфизма.

Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о неизбежном присутствии 3,4-бензпирена, генетически связанного с керогеном сланца, в смоле полукоксования последнего, независимо от жесткости тепловых воздействий на сланец или летучие продукты в процессе термического разложения. Доля БП, перешедшего в смолу непосредственно из керогена, от суммарного количества сформированного в интегральном процессе канцерогенного микрокомпонента невелика и не превышает 5%. Вероятным источником происхождения генетически связанного с керогеном БП являются предположительно реакции синтеза в процессе метаморфизма на базе изопреноидных структур в составе экстрагируемой части керогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термическая переработка сланца-кукурсита, Таллин, 1966.
2. Губергриц М. Я., Куйв К. А., Мильк А. А., Паальме Л. П., Степанов И. И., Тягунов Б. И., Эленурм А. А., Тр. I симпозиума ООН по разработке и использованию запасов горючих сланцев, Таллин, 1970, с. 384.
3. Голованов Н. Г., Исследование смоляной части битумов твердых горючих ископаемых. Докторская диссертация, М., 1970 (См. также: Химия твердого топлива, № 1, 8 (1970)).
4. Шапиро Д. Д., Гетманец Н. Я., Гигиена и санитария, № 6, 16 (1962).
5. Паальме Л., Губергриц М., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, 38 (1967).
6. Luts K., Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, Tallinn, 1934.
7. Каск К. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 63, 51 (1955).

8. Клесмент И. Р., Тезисы докладов научн. конф. «Органич. вещество нефтегазо-производящих пород — основной источник углеводородов нефти и газа», Ташкент, 1973, с. 48.
9. Кыль А., Лаус Т., Эленурм А., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-мат. и техн. наук, 9, 105 (1960).
10. Паальме Л. П., Эленурм А. А., Лаус Т. Н., Зибунова Т. Н., Тягунов Б. И., Чикул В. И., Губергриц М. Я., Хим. твердого топлива, № 1, 157 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/VI 1973

Tamara LAUS, Lia PAALME, A. ELENURM, M. GUBERGRITS

KEROGEENIGA GENEETILISELT SEOTUD 3,4-BENSOPÜREEN PÕLEVKIVI TERMITLISE TÖÖTLEMISE PRODUKTIDES

Määrati 3,4-bensopüreeni (BP) sisaldus põlevkivi kerogeenis. Selgus, et see moodustab kuni 5% põlevkivi termitlise töötlemise produktides olevast BP-st. Kerogeeniga geneetiliselt seotud BP on arvatavasti tekkinud mõningate isoprenoidsete struktuuride metamorfismi tulemusena.

Tamara LAUS, Lia PAALME, A. ELENURM, M. GUBERGRITS

THE TRANSFER OF BENZO-3,4-PYRENE FROM KEROGEN TO VOLATILE MATTERS UNDER OIL-SHALE THERMAL DECOMPOSITION

The presence of benzo-3,4-pyrene (BP) in the kerogen of kukersite oil shale has been estimated and its content quantitatively evaluated by means of extraction of its soluble part by ether. Thus, the relative quantity of BP directly transferred from kerogen to the volatile matters under oil shale thermal decomposition may not be greater than 5 per cent of the total content in the shale oil (30 to 50 ppm). The probable source of such "original" BP formation is supposed to be the reactions of synthesis on the basis of some isoprenoid structures which have been identified under a detailed investigation of the extract composition and properties.