

В. М. ЕФИМОВ, Х. А. КУНДЕЛЬ, Г. С. СЕРКОВСКАЯ,
Т. А. ХАЛЕВИНА**БЕНЗ(а)ПИРЕН В ТВЕРДЫХ ОСТАТКАХ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕКТРУКЦИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

В образовании бенз(а)пирена (БаП) при термической деструкции твердых топлив решающую роль играют глубокие пиролитические превращения летучих продуктов при температурах не ниже 700 °С [1, 2]. Однако при термической деструкции сланца БаП образуется даже в сравнительно мягких условиях процесса в результате превращений нестабильных фрагментов керогена [3]. Нами установлено, что в случае горючих сланцев, особенно кукерсита, значительные количества БаП образуются уже при температурах начала активного разложения керогена [4]. Следовательно, часть этого вида канцерогена представляет собой первичный продукт термической деструкции керогена и неизбежно появляется при сравнительно невысоких температурах на начальной стадии разложения (при температуре ниже 400 °С).

Чтобы получить дополнительную информацию о содержании БаП в твердых отходах термической деструкции, сланец-кукерсит с разным содержанием органической массы (табл. 1) перегоняли в

Таблица 1

Характеристика образцов сланца-кукерсита

Показатель	Удельная теплота сгорания по бомбе Q_6^d , МДж/кг	
	13,9 (образец 1)	27,3 (образец 2)
Содержание на сухое вещество, %:		
углекислоты карбонатов $(CO_2)_M^d$	18,0	5,0
зола прокаливания A^d	46,3	8,1
условной органической массы $(100 - (CO_2)_M^d - A^d)$	35,7	76,9
серы общей S_T^d	1,9	2,1
Выход продуктов полукоксования в стандартной алюминиевой реторте, %:		
Смола	24,2	54,1
Пирогенетическая вода	1,7	3,7
Полукок	67,8	33,2
Газ и потери	6,3	9,0
Выход смолы в расчете на органическую массу, %	67,9	70,4

Таблица 2

Выход и распределение бенз(а)пирена при полукоксовании сланца-кукерсита в 200-граммовой алюминиевой реторте

Показатель	Конечная температура нагрева, °С						
	395	410	430	440	450	500	520
Образец 1 (Q_6^d 13,9 МДж/кг)							
Содержание БаП, мкг/кг:							
в смоле	7850	19100	32000	33800	46900	64100	59700
в полукоксе*	1140	3190	5530	4250	4160	19	7
Образовалось БаП в расчете на исходный сланец, мкг/кг	1300	4200	9400	8600	12500	15000	14300
Распределение БаП, %:							
в смоле	16	33	55	61	76	~100	~100
в полукоксе*	84	67	45	39	24	Следы	Следы
Образец 2 (Q_6^d 27,3 МДж/кг)							
Содержание БаП, мкг/кг:							
в смоле	4000	7100	19800	34100	32000	33800	34400
в полукоксе*	1900	3500	7200	8900	9600	8	2
Образовалось БаП в расчете на исходный сланец, мкг/кг	1900	3600	9200	16400	18300	18300	18600
Распределение БаП, %:							
в смоле	11	18	45	69	76	~100	~100
в полукоксе*	89	82	55	31	24	Следы	Следы

* До экстракции из него термобитума.

Таблица 3

Характеристика полукоксов горючих сланцев некоторых месторождений (перегонка в алюминиевой реторте)

Месторождение	Исходный сланец		Содержание в полукоксе, %				Содержание БаП, мкг/кг
	Масса навески, г	Удельная теплота сгорания \bar{Q}_6^d , МДж/кг	$(CO_2)_M^d$	A^d	горючих*	S_t^d	
СССР: Эстонское	50	13,65	26,2	64,7	9,1	1,3	70,4
„	200	12,43	28,1	64,8	7,1	1,4	18,0
„	200	30,90	1,4	52,3	46,3	1,4	22,5
„	200	12,14	26,3	66,8	6,9	1,2	3,0
„	200	12,90	26,0	66,4	7,6	1,2	22,0
„	200	12,90**	23,7	62,4	13,9	1,3	15,0
„	50	12,90	28,1	63,6	8,3	1,3	26,0
Болтышское	20	12,70	0,3	81,6	18,1	1,3	5,3
Любанское	20	5,60	19,4	76,4	4,2	1,1	6,7
Чаганское	200	10,80	19,4	65,7	14,9	2,1	9,0
Ухтинское	20	3,60	13,6	81,6	4,8	0,3	7,0
Экибастузское	200	7,40	0,9	79,6	19,5	1,3	10,1
Верхнесивевидное (карпатские менилитовые)	200	6,50	1,2	82,0	16,8	1,9	0,5
США: Грин-Ривер	20	5,40	19,5	78,2	2,3	0,4	4,2
Марокко: Тимахди	200	6,40	8,7	80,7	10,6	1,6	4,8
Югославия: Алексинацкое	200	6,30	7,1	86,9	6,0	2,3	4,3
Австралия: Стюарт	50	5,50	1,1	91,3	7,6	1,0	1,0

* Определено по разности $100 - (CO_2)_M^d - A^d$.

** Окисленный сланец.

200-граммовой алюминиевой реторте: нагревание до различных конечных температур полукоксования, скорость нагрева 10 °С/мин, изотермическая выдержка в конце опыта 15 мин. Бенз(а)пирен определяется по методикам, разработанным во Всесоюзном онкологическом научном центре АМН СССР и в Институте сланцев. При этом получены хорошо совпадающие результаты.

Из табл. 2 видно, что при более высоком содержании в кукурсите органической массы (при большей удельной теплоте сгорания) при его термической деструкции образуется больше BaП. Распределение же этого канцерогена между смолой и не подвергнутым экстракции полукоксом не зависит от содержания в кукурсите органической массы и практически одинаково в обоих случаях. Как и в случае смолы [5], в полукоксе из кукурсита BaП больше, чем в полукоксе, полученном при перегонке в лабораторной реторте сланцев других месторождений (табл. 3).

При нагревании кукурсита примерно до 390 °С (температура максимального выделения термобитума) содержание углерода в полукоксах после экстрагирования из них термобитума горячей спиртобензольной смесью достигает минимального значения, а при подъеме температуры до 510 °С оно возрастает в 2—3 раза [6]. При перегонке большинства других изученных нами сланцев это содержание углерода (лучше судить по теплоте сгорания, так как она полнее характеризует горючую часть полукокса) по мере нагревания сланца понижается постепенно и достигает минимума только в конце процесса (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость удельной теплоты сгорания полукоксов 20-граммовой алюминиевой реторты от конечной температуры перегонки, МДж/кг

Месторождение	Исходный сланец	Перегонка до температуры, °С								
		300	350	390	395	400	410	450	500	
СССР: Эстонское	21,90	21,65	21,48	10,63	7,44	2,72	4,68	6,80	6,85	
„	14,03	14,00	13,31	4,44	2,76	2,26	1,59	3,26	3,39	
Ленинградское	10,47	10,26	9,46	1,88	0,96	0,96	1,30	2,05	2,21	
Болтышское	13,06	12,27	11,14	8,67	—	7,83	6,66	6,15	1,40	
США: Грин-Ривер	5,74	4,18	3,22	1,05	—	1,00	1,13	1,15	0,92	
Бразилия: сланцы из долины р. Параибы, разновидность:										
листовая	13,27	—	9,34	6,20	—	4,44	3,85	3,64	3,60	
кусовая	3,89	2,80	2,51	—	—	1,84	—	1,47	1,27	
Таиланд: Мэсот	11,26	10,05	8,75	4,06	—	2,72	2,34	2,05	1,93	

Таблица 5

Влияние глубокой газификации полукокса при переработке в пилотном газогенераторе кукурсита на свойства его зольного остатка

Дата и длительность испытания, ч	Пропускная способность по сланцу, кг/сут	Удельная теплота сгорания сланца \bar{Q}_6^d , МДж/кг	Содержание, %			Содержание BaП, мкг/кг		
			$(CO_2)_M^d$	A^d	C^d			
Апрель 1971 г.:	17	623	12,35	6,7	88,0	1,9	2,23	3,5
	20	752*	12,43	8,5	86,3	2,4	2,23	7,0
	8	417	12,43	5,2	89,0	0,5	—	6,6
Ноябрь 1971 г.:	6	1020	13,35	10,4	83,8	2,5	—	6,0
	20	467	12,89	7,7	89,6	0,8	2,98	2,0
	20	445	13,61	10,2	86,2	0,6	2,64	5,0
Апрель 1974 г.:	24	642*	12,64	4,4	90,4	0,5	2,71	0,6
	24	418	13,52	2,5	95,9	0,6	2,50	1,7

* Без применения для процесса обратного газа.

Таким образом, из-за специфических свойств органической массы кукурсита при его перегонке образуется полукокс с повышенным, по сравнению с характерным для горючих сланцев других месторождений, содержанием BaП.

Наряду с полукоксами были исследованы и зольные остатки, полученные при переработке кукурсита в пилотном газогенераторе [7]. Как видно из табл. 5, на этом газогенераторе достигалась глубокая степень газификации полукокса, и остаточное содержание углерода в остатке удалось понизить до 1 % (на промышленных газогенераторах 6—8 %). Опытные работы показали, что при такой глубине газификации полукокса содержание BaП в зольных остатках можно снизить практически до 5—7 мкг/кг, что близко к природному фону (по данным [8], природный фон находится на уровне 1—5 мкг/кг).

Выводы

1. Концентрация BaП в полукоксах термического разложения горючих сланцев зависит как от содержания органической массы в сырье, так и от особенностей химической структуры керогена. Концентрация BaП в полукоксе тем выше, чем больше содержание в сланце органической массы и относительная доля кислорода среди гетероатомных элементов керогена.
2. Глубокая газификация полукокса (до остаточного содержания в нем органического углерода 1—2 %) обеспечивает эффективное снижение концентрации BaП в твердых остатках термической деструкции горючих сланцев до уровня 5—7 мкг/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные вещества в промышленности. Т. 1. Органические вещества: Справочник для химиков, инженеров и врачей. — Изд. 7-е, перераб. и доп. — Л., 1976. С. 140, 177—178.
2. Губергриц М. Я. Защита среды от канцерогенных загрязнений при термической переработке твердых топлив // Химия тв. топлива. 1978. № 5. С. 24—29.
3. Паальме Л. П., Эленурм А. А., Лаус Т. Н. и др. Формирование 3,4-бензпирена при термическом разложении сланца // Там же. 1973. № 1. С. 157.
4. Кундель Х. А., Ефимов В. М., Халевина Т. А. Закономерности образования бенз(а)пирена при термической деструкции горючих сланцев // Горючие сланцы. 1984. Т. 1. № 4. С. 408—413.
5. Ефимов В. М., Кундель Х. А., Халевина Т. А. Бенз(а)пирен в смолах полукоксования горючих сланцев различных месторождений // Там же. 1986. Т. 3. № 2. С. 193—199.
6. Ефимов В. М., Петухов Е. Ф., Дойлов С. К. и др. Некоторые особенности термической переработки кукурсита в промышленных условиях // Химия тв. топлива. 1981. № 1. С. 56—64.
7. Ефимов В. М., Пийк Э. Э. К характеристике сланцев некоторых месторождений // Там же. 1967. № 6. С. 65—72.
8. Ильницкий А. П., Мищенко В. С., Шабад Л. М. Природные источники канцерогенных углеводородов // Канцерогенные вещества в окружающей среде. — М., 1979. С. 25—28.

Представил Т. А. Пурре

Поступила в редакцию
15.09.1986

Научно-исследовательский
институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

BENZO(a)PYRENE IN RETORTED OIL SHALE

The amount of benzo(a)pyrene (B(a)P) formed in the laboratory retorting process of kukersite has been found to be directly related to the organic content of raw shale. It has been shown that the B(a)P concentration in the solid residue depends also on the kerogen chemical structure. Residues with an increased relative oxygen content among the heteroatomic elements have a higher B(a)P concentration. Since the organic part of kukersite is characterized by a high oxygen concentration (10—12%), the solid retorting product of the latter possesses a higher B(a)P content than the Fisher assay solid residues of oil shales from the other deposits (Table 3).

Pilot-scale experiments in a 1 t/d retort (gas generator) allow us to conclude that by intensive gasification (1—2% residual carbon in ash) it is possible to obtain solid residue with the B(a)P concentration as low as 5—7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, i. e. not exceeding the natural background.

*Oil Shale Research Institute
Koitla-Järve*

Table 3 (partially visible): Comparison of B(a)P concentration in solid residues from different oil shale deposits. The table contains columns for deposit names and B(a)P concentration values.