

УДК 628.54 + 505.05.

Н.В. Зуєвська, к.т.н., доц.  
Національний технічний університет України «КПІ»  
Аніта Новаковська, магістр  
Центральна гірничорятувальна станція (м. Битом, ПР)

### НЕГРАНИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ, ФЕНОЛИ І КАРБОНОВІ КИСЛОТИ В СКЛАДІ СЛАНЦЕВИХ ПОРІД, ВИДОБУТИХ ПІДЗЕМНИМ СПОСОБОМ, ЯК ФАКТОР ЕКОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ

*Розглянуті сланцеві гірські породи як побічний продукт добутку вугілля та інших корисних копалин. Обговорені можливості утилізації сланцевих порід, що вміщують сланцеву смолу, масла, асфальтени, активні поєднання вуглецю та водню. Їх схильність до поглинання великої кількості кисню при окислюванні потребує спеціальної обробки хімічними реагентами сланцевих порід в інженерних спорудах.*

**Вступ.** При видобутку вугілля, сірки та корисних копалин підземним способом на поверхню у відвали переміщується велика кількість сланцевих порід, які часто використовуються як будівельний матеріал у різних геотехнічних спорудах. Без спеціальної обробки ці породи з часом вивітрюються, вилугуюються й розчиняються у воді.

Як відомо, у природі існують різні види сланцевих гірських порід. Частина з них – це горючі тверді сланці, а частина – звичайні каменеподібні сланцеві породи, з яких нами вивчено 12 видів.

З літературних джерел [1]–[3] видно, що горючі сланцеві породи мають у своєму складі смоли, олії й є паливною сировиною. Отримані з горючих сланців смоли широко застосовуються для закріплення ґрунтових основ споруд [3], а відвальні породи, які забруднюють середовище, рекомендується утилізувати [4]–[5].

**Постановка проблеми.** Горючі сланці в каменеподібному матеріалі містять до 20 % фенолів. При їх переробці зі сланцевих смол феноли витягуються шляхом обробки лужними розчинами, що у звичайних каменеподібних сланцях здійснювати недоцільно. Оскільки сланцеві породи, доставлені на поверхню при видобутку корисних копалин підземним способом, звичайно не проходять обробку, наявні в них феноли залишаються в породах і при вивітрюванні розчиняються у воді.

Неграничні вуглеводні, феноли й карбоніві кислоти, що представляють головну частину сланцевих смол у каменеподібних сланцевих породах, вимагають спеціальних заходів, спрямованих проти вивітрювання й розчинення цих порід. Неграничні вуглеводні, що мають вид  $C_n$ , на відміну від граничних вуглеводнів  $C_{n+2}$ , здатні приєднувати водень, галоїди й метали, добре окислюватися й істотно змінювати свій склад і властивості. У всіх цих випадках відбувається складне перегрупування молекул, що при сприятливих умовах може призвести до утворення з рідкої сланцевої смоли твердого або в'язкотвердого полімеру.

Суттєву роль при цьому відіграє окислювання, яке може бути викликане безпосереднім введенням кисню або введенням окислювача, що звільняє зі свого складу активний одноатомний кисень  $O$ , або вивільненням зв'язаного кисню в молекулах з будь-якого з'єднання, наприклад, за рахунок відщеплення водню з молекул води.

**Основний матеріал досліджень.** Розглянемо можливий варіант організації твердіння або можливості приведення до гелеподібного стану сланцевих смол у складі сланцевих гірських порід, що попередило б їх окислення, що є досить актуальною науковою проблемою. Як відомо, кисень існує в трьох алотропічних формах: одноатомного (активного) кисню  $O$ , двоатомного (звичайного молекулярного)  $O_2$  і трьохатомного (озону)  $O_3$ . Активний окислювач – одноатомний кисень, що при відповідних умовах вивільняється із дво- або трьохатомних форм і поглинається сланцевою смолою, при цьому в навколишньому середовищі можливий дефіцит кисню.

Окислювання сланцевих смол внаслідок вивітрювання сланцевих гірських порід може бути прямим і непрямим, в обох випадках важливо звільнити й викликати до дії одноатомний кисень. До прямого окислювання відноситься, наприклад, продування смоли повітрям (особливо теплим або гарячим), витримування смоли на повітрі тощо, які застосовуються в технології переробки горючих сланців. Ці способи окислювання не застосовні до сланцевих смол, що виділені при вивітрюванні сланцевих порід. До непрямого окислення належить поглинання сланцевими смолами активного кисню внаслідок розпаду й відщеплення із дво- або трьохатомного кисню навколишнього середовища.

Окислювання сланцевих смол можуть викликати неорганічні й органічні сполуки. З окислюванням сланцевих смол пов'язане їх твердіння. Однак сланцева смола, як і всі полімери, з часом “старіє”, втрачає твердість і міцність, відбувається її розчинення й вилугування.

З неорганічних з'єднань, отриманих при твердінні сланцевих смол, вивітрювання викликають такі прямі або непрямі окислювачі:  $Cr_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $Ca(Na_3)_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $AlCl_3$ ,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $HCl$ ,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CaCl_2$ , хлорне вапно та ін., які присутні в складі ґрунтів та

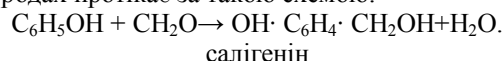
гірських порід в достатній кількості. Ці окислювачі при зволоженні підземною водою активуються і нарощують окислювальні властивості при взаємодії зі сланцевими смолами.

Органічними прискорювачами окисних властивостей сланцевих смол є суміші фурфуролу ( $C_4H_3OCHO$ ) з аніліном ( $Z_6H_5NH_2$ ), формальдегід ( $HCHO$ ), фенолформальдегідні суміші, латекси й ін., які мають високі токсичні властивості. Фурфурол – це продукт гниття торфу, що також присутній в сланцевих породах.

Активні кислоти  $HCl$  й  $H_2SO_4$  беруть участь у складних хімічних реакціях зі сланцевими смолами й при окислюванні відіграють роль ефективних каталізаторів.

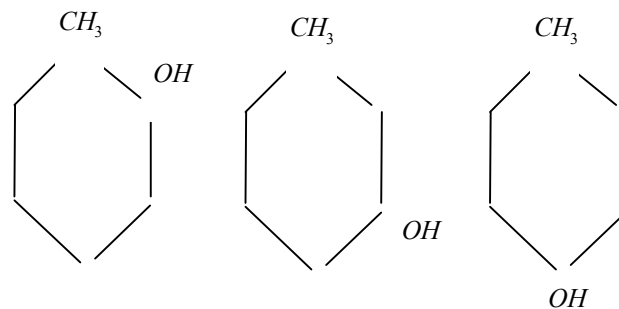
Водяні розчини багатьох мінеральних солей, що перебувають у підземних водах, підвищують в'язкість сланцевої смоли й прискорюють розчинення сланцевих гірських порід. Найбільше впливають на окисний процес смоли й вилуговування сланцевих порід солі, що містять значні кількості активного хлору, такі як  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $KCl$ ,  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$  й ін., які присутні в складі ґрунту й гірських порід у великій кількості.

В сланцевих породах завжди присутні феноли, що при їх вивітрюванні взаємодіють з альдегідами, які в певних умовах утворюють токсичні смоли. Найпростіша реакція поліконденсації фенолу з формальдегідом у вивітрених породах протікає за такою схемою:



Кристалічна речовина – салігенін перетворюється в альдегідну смолу при подальшому окислюванні й нагріванні.

З одноатомних фенолів, що характеризуються заміщенням у бензольному кільці водню гідроксилом ( $C_6H_5OH$ ), істотне значення мають крезоли, присутні в трьох ізомерах:



Ортокрезол

Метакрезол

Паракрезол

Найбільш активну здатність до поліконденсації фенолу прийняти рівній одиниці, то в метакрезолу вона дорівнює 7,88, в ортокрезолу – 0,35 і паракрезолу – 0,26 відповідно.

Метакрезол добре взаємодіє з формальдегідом ( $CH_2OH$ ), підвищує швидкість реакції й ступінь конденсації, утворюючи полімери. Однак метакрезол перебуває в суміші з іншими ізомерами в сланцевій смолі в невідомому співвідношенні й тому він мало впливає на твердіння смоли, виділеної зі сланцевих порід при вивітрюванні й вилуговуванні. Залишається велика кількість незатверділих фенолів, які розчиняються в ґрунтових водах і забруднюють водні джерела в присутності сланцевих гірських порід.

Для прискорення твердіння рідких сланцевих смол у технології виробництва пластмасових виробів звичайно використовують введення в суміші 22–25 % формаліну. При цьому в'язкість сланцевих смол підвищується приблизно в 17 разів, у порівнянні з в'язкістю чистої сланцевої смоли, але без підвищення температури досягається лише через 70 діб.

Із двоатомних фенолів, що характеризуються заміщенням у бензольному кільці двох атомів водню двома гідроксилами, найбільш істотним у сланцевих смолах є резорцин  $C_6H_4(OH)_2$ , що так само, як й одноатомні феноли, утворює із формальдегідом полімери. Однак для зрушення реакції утворення полімерів необхідне підігрівання, що в умовах повільного вивітрювання сланцевих гірських порід застосувати неможливо.

Склад сланцевих смол, отриманих при переробці горючих сланців, дозволяє для прискорення їхнього твердіння застосувати формальдегід у комплексі з синтетичним фенолом, сірчаною кислотою й іншими підібраними компонентами. Так технічний фенол у кількості 1,0 % від ваги сланцевої смоли призводить до підвищення її в'язкості приблизно в 10 разів, що досягається через 230 діб. Якщо ж застосувати домішку у вигляді суміші фенолу й формаліну в кількості 5 % від ваги сланцевої смоли, то в'язкість її збільшиться приблизно в 19,5 разів й строк досягнення цієї в'язкості не перевищує 8 діб. Таким чином, комплексне застосування прискорювача твердіння, в порівнянні з роздільним використанням формаліну або фенолу, зменшує строк досягнення максимальної в'язкості відповідно в 9 і 30 разів, а загальна витрата прискорювачів твердіння (формалін + фенол) – приблизно в 20 разів.

Однак застосування цих прискорювачів твердіння сланцевих смол в умовах повільного вивітрювання сланцевих порід не представляється можливими.

**Висновки.** На основі викладеного вище можна зробити такі висновки:

- ✓ встановлено, що при вивітрюванні й вилуговуванні сланцевих гірських порід виділяються сланцеві смоли й сланцеві олії, які дуже активно поглинають кисень із навколишнього середовища, окислюються й створюють його дефіцит;
- ✓ наявні в складі сланцевих порід феноли в активному вигляді можуть взаємодіяти з формальдегідом, формаліном, фурфуролом, аніліном, торф'яними фурфууролами тощо й утворювати сильно токсичні з'єднання, розчинні в ґрунтовій воді;
- ✓ фенол у складі сланцевих порід може розчинятися в бензині, бензолі, хлоридах натрію, кальцію й заліза й утворювати активні полімери метакрезолу, паракрезолу, ортокрезолу, які здатні розчинятися в ґрунтовій воді й забруднювати її;
- ✓ розглянуті можливі варіанти закріплення поверхні сланцевих порід твердіючими органічними сполуками, окислювачами сланцевих смол і каталізаторами прискорення окислювання, що забезпечують породи від вивітрювання й вилуговування.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Коллеров Д.К. Физико-химические свойства жидких сланцевых и каменноугольных продуктов. – Л.: Гостоптехиздат, 1951. – 86 с.
2. Коллеров Д.К., Матвеева Н.И., Житенская В.А. Физико-химические свойства жидких продуктов термической переработки сланцев района Волги // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. – Вып. 4. – Л.: Гостоптехиздат, 1955. – С. 78–92.
3. Мищенко Н.Ф., Серов Н.М., Марков Л.А. Химическое укрепление грунтов в аэродромном и дорожном строительстве. – М.: «Транспорт», 1967. – 208 с.
4. Шащенко А.Н., Рева С.Н., Кужель С.В. Ликвидация и утилизация породных отвалов угольных шахт Украины // Тезисы докладов международн. научно-практ. конф., Ч. 3. Экологические аспекты загрязнения окружающей среды. – К.: 1996. – С. 96–97.
5. Антониук С.И. Обгрунтування технології компаундування твердих вуглецевих відходів для екологічно чистої термічної переробки у камерних печах: Автореф. дис...к.т.н. – К., 2004. – 20 с.

ЗУЄВСЬКА Наталія Валеріївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри геобудівництва та гірничих технологій Інституту енергозбереження та енергоменеджменту Національного технічного університету України «КПІ».

Наукові інтереси:

- геобудівництво;
- розробка родовищ підземним способом;
- екологічна безпека.

НОВАКОВСЬКА Аніта – магістр, Центральна гірничорятувальна станція, м. Битом, ПР.

Наукові інтереси:

- геобудівництво;
- інженерна екологія.

Подано 17.03.2006