



УДК 662.8.05

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И СЛАНЦЕЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н.К.КОНДРАШЕВА, С.Н.САЛТЫКОВА

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

В настоящее время наблюдается постоянный рост энергопотребления, уменьшаются известные запасы легкодоступной нефти, в результате чего большинство стран стремится диверсифицировать структуру своей энергетики, развивать неуглеводородные источники энергии и использовать местные, в том числе низкосортные виды топлива. Все это повышает интерес к такому источнику углеводородов, как горючие сланцы. Горючие сланцы являются одним из перспективных видов органического сырья, которые могут в значительной степени компенсировать, а в будущем и заменить нефтепродукты и газ. Статья посвящена изучению поведения горючих сланцев при термической обработке и их состава для определения рациональных способов их использования в различных областях промышленности. Проведен синхронный термический анализ, определены химический состав минеральной части горючих сланцев и оптимальные условия для брикетирования сланцевой мелочи.

Ключевые слова: горючие сланцы, синхронный термический анализ, удельная площадь поверхности, брикетирование, низкосортное топливо.

Как цитировать эту статью: Кондрашева Н.К. Оценка возможности использования горючих сланцев и сланцевозольных отходов в промышленности / Н.К.Кондрашева, С.Н.Салтыкова // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.595-600. DOI 10.18454/PMI.2016.4.595.

Введение. В XXI в. одной из наиболее острых проблем в мире является быстрое истощение легкодоступных и качественных невозобновляемых источников энергии – нефти и природного газа. Все крупнейшие месторождения нефти России были введены в эксплуатацию еще в советские времена, в последние годы в основном ведутся работы по интенсификации добычи. Действующие запасы разработаны более чем на 50 %, растет доля трудноизвлекаемых запасов, обводненность добываемой нефти, увеличивается доля сернистой нефти. По прогнозам специалистов, добыча нефти будет сдвигаться в труднодоступные и отдаленные районы. Это увеличит себестоимость добычи и соответственно продуктов переработки [5]. Современные экономические условия требуют диверсифицировать структуру энергетики, развивать неуглеводородные источники энергии и использовать местные, в том числе нетрадиционные и низкосортные виды топлива, такие как горючие сланцы [2].

Запасы горючих сланцев в эквиваленте сланцевой смолы и газа существенно больше запасов нефти и природного газа [2, 4]. По запасам горючих сланцев Россия занимает одно из первых мест в мире, ее опережают только США и Бразилия. Запасы горючих сланцев и сланцевой смолы России представлены в табл.1. Видно, что значительные запасы горючих сланцев находятся в Прибалтийском, Оленекском и Синско-Ботомском бассейнах.

Таблица 1

Месторождения горючих сланцев России [2, 4]

Бассейн	Запасы горючих сланцев, млн т	Запасы сланцевой смолы, млн т
Прибалтийский (Ленинградское месторождение)	10246,7	1386,2
Тимано-Печорский	4888,0	351,4
Вычегодский	58105,8	4590,0
Центральный	59,6	5,4
Волжский	25822,4	2805,5
Южно-Уральский	47,55	2,8
Оленекский	380000,0	19000,0
Синско-Ботомский	220000,0	5500,0
Иркутская обл. и Забайкалье	111,7	60,5
Всего	700288,85	33701,8

В отличие от других видов твердых горючих ископаемых горючие сланцы содержат значительное количество водорода в органическом веществе и большое содержание минеральных компонентов (до 50 %) [6]. Поэтому для определения рациональных способов использования горючих сланцев в различных отраслях промышленности необходимо иметь сведения об их химическом и минералогическом составе, структуре органического вещества, а также об изменениях, которые претерпевает исходное вещество на различных стадиях термического или химического воздействия [7-10].



Цель данной работы – изучение поведения горючих сланцев при термической обработке и состава горючих сланцев для определения рациональных способов их использования в различных областях промышленности. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- 1) проведен синхронный термический анализ горючих сланцев;
- 2) определен химический состав минеральной части горючих сланцев;
- 3) проведено сравнение удельной площади поверхности горючих сланцев и сланцевой золы;
- 4) получены оптимальные условия для брикетирования сланцевой мелочи.

Методика эксперимента. Объект исследований – горючие сланцы Прибалтийского бассейна Ленинградского месторождения.

Синхронный термический анализ (термогравиметрия и дифференциальный термический анализ) проводился в модульном термическом анализаторе SetsysEvo 1750SETERAM при следующих условиях:

1. В динамической атмосфере азота марки ВЧ (расход 40 мл/мин). Во избежание остаточных следов кислорода воздуха перед экспериментом камера печи двукратно вакуумировалась, затем заполнялась азотом. Нагрев проводился со скоростью 10 °С/мин до 1000 °С.

2. В динамической атмосфере воздуха. В течение экспериментов в камеру печи подавалась смесь азота и кислорода в соотношении, пропорциональном соотношению указанных газов в воздушной атмосфере. Нагрев проводился со скоростью 10 °С/мин до 1000 °С.

Химический состав горючих сланцев изучался на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном приборе Epsilon3 PANalytical, измерение проводилось с помощью программы Omnia, что является полуквантитативным анализом.

Анализ площади удельной поверхности горючих сланцев и золы проводился с помощью автоматизированного анализатора сорбции газа Autosorb^{iQ}. Используемый газ при анализе – азот, время анализа 700 мин. Определение значений площади и микропор осуществлялось следующими методами: MultiPointBET, BJHmethod (adsorption) и BJHmethod (desorption).

Сланцевую мелочь брикетировали на лабораторном гидравлическом прессе ПГЛ-20 при давлении 10 и 15 МПа с предварительным увлажнением материала или без увлажнения. Определение прочностных характеристик полученных сланцевых брикетов проводилось согласно стандартной методике «Брикеты угольные. Методы определения механической прочности» (ГОСТ 21289-75). Механическую прочность брикетов определяют сбрасыванием на металлическую плиту. Поскольку в горючих сланцах содержится до 50 % минеральных примесей, что приводит к увеличению прочности брикетов, число сбрасываний было увеличено с 4 до количества, приводящего к полному разрушению брикетов. Термоустойчивость сланцевых брикетов (не разрушаются при термической обработке) определялась при температуре 800-1000 °С в муфельной печи SNOL-8.2/1100.

Результаты и обсуждения. На рис.1 показан общий вид термограммы, полученной при нагреве горючих сланцев в инертной атмосфере (условие 1), где ось X – время эксперимента; ось Y_1 (выделена красным цветом) – температура в камере печи (°С); ось Y_2 (выделена зеленым цветом) – изменение массы образца в процессе эксперимента (% отн.); ось Y_3 (выделена синим цветом) – зависимость, полученная дифференциальным термическим анализом (ДТА-зависимость), регистрирующая изменение теплового потока в камере печи (дифференциальную разность температур).

Видно, что в процессе нагрева протекает диссоциация образца, диагностируемая на двух четких ступенях изменения массы. Процессы диссоциации также сопровождаются эндотермическими эффектами, диагностируемыми на ДСК-зависимости. Общая убыль массы образца за время всего эксперимента составила 43,5 % [10, 11].

На рис.2 представлена термогравиметрическая (ТГ) зависимость с более детальным анализом убыли массы в процессе нагрева. Для корректного определения температурных интервалов убыли массы выведена ДТГ-зависимость, представляющая первую производную от убыли массы по времени (выделена малиновым цветом). Показано, что в течение первой ступени, диагностируемой в диапазоне 331-520 °С, убыль массы составляет 24,6 % и обусловлена выделением и последующим испарением сланцевой смолы. Вторая ступень убыли массы диагностируется в диапазоне 679-806 °С, составляет 12,2 % и обусловлена разложением минеральных составляющих горючих сланцев (кальцита, доломита). Общая убыль массы навески в процессе нагрева от комнатной температуры до 1000 °С составляет 42,6 %.

На рис.3 представлена ДТА-зависимость горючего сланца в азотной атмосфере. Показано, что процессы диссоциации и выхода летучих компонентов сланцев сопровождаются тремя эндотермическими эффектами в температурных диапазонах 364-489 °С (битумизация), 507-527 °С (испарение сланцевой смолы) и 674-808 °С (разложение минеральной составляющей) соответственно. Наиболее интенсивным теплопоглощением характеризуется высокотемпературный эффект.

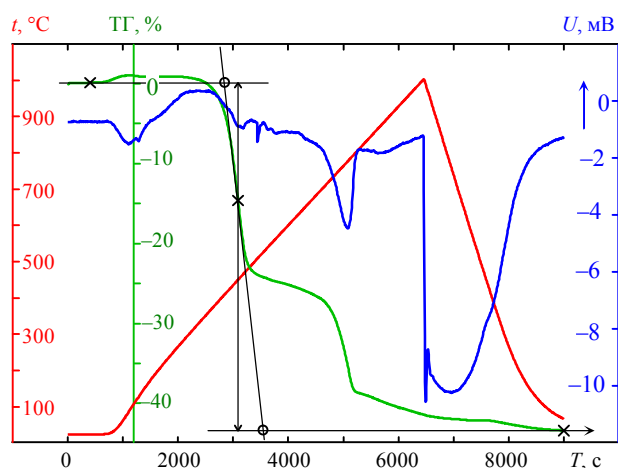


Рис.1. Общий вид термограммы в азотной атмосфере

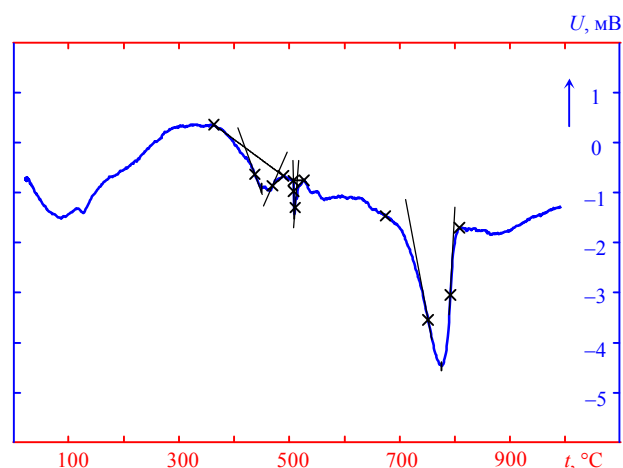


Рис.3. ДТА-зависимость горючего сланца в инертной атмосфере

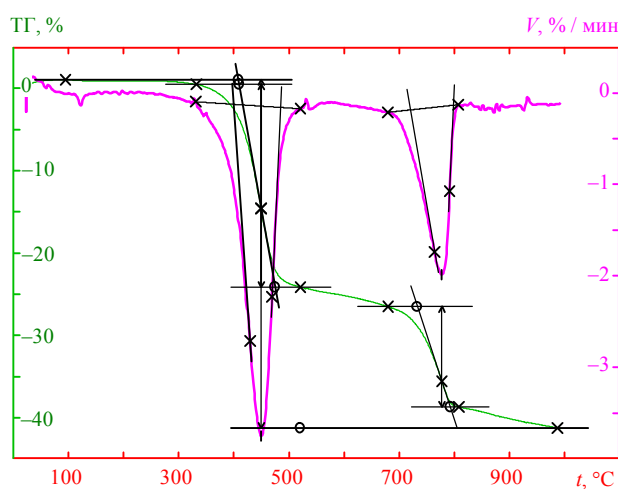


Рис.2. ТГ- и ДТГ-зависимости горючего сланца в азотной атмосфере

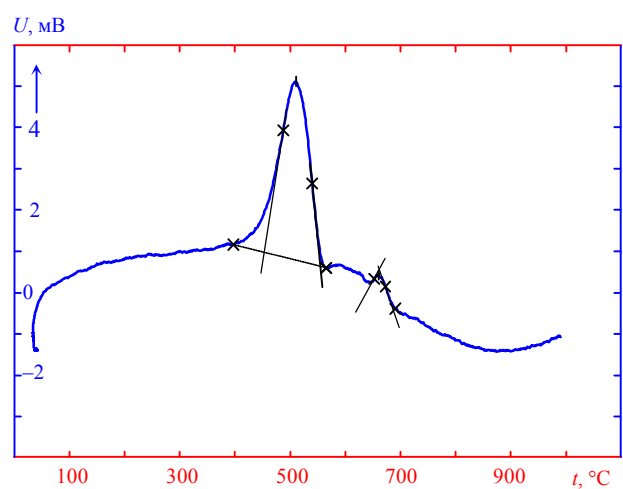


Рис.4. ДТА-зависимость горючего сланца в воздушной атмосфере

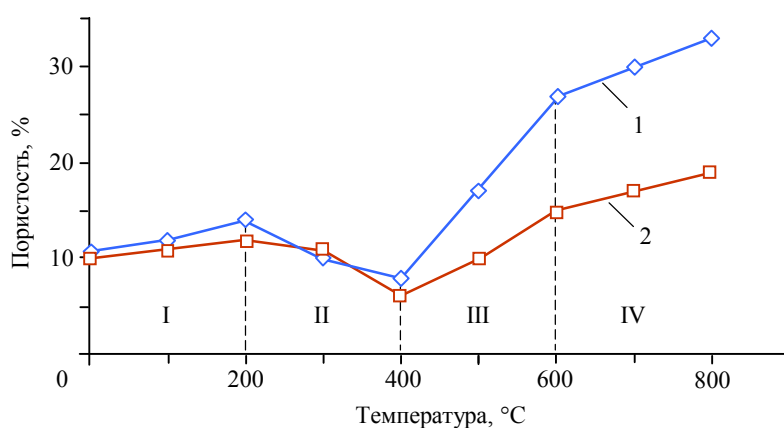


Рис.5. Изменение макропористости горючего сланца в атмосфере воздуха (1) и азота (2) [1]

На рис.4 приведена ДТА-зависимость горючего сланца, полученного в динамической атмосфере воздуха (условия 2). Основной экзотермический эффект, связанный с горением сланца, наблюдается в диапазоне 397-566 °С (испарение сланцевой смолы). Кроме того, при более высоких температурах диагностируются экзотермические эффекты слабой интенсивности в температурном диапазоне 566-691 °С.



Химический состав минеральной части горючих сланцев следующий, %:

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
Al ₂ O ₃	7,7	MnO	0,1
SiO ₂	33,2	Fe ₂ O ₃	4,6
P ₂ O ₅	0,5	MgO	0,9
SO ₃	4,4	CaO	39,9
K ₂ O	7,1	TiO ₂	1,3

Данные химического анализа минеральной части горючих сланцев Ленинградских сланцев (табл.2) показывают, что почти все элементы минеральной части сланцев присутствуют в виде оксидов: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO и др. В минеральной части сланцев в основном преобладают оксид кальция (CaO – 39,9 %) и оксид кремния (SiO₂ -33,2 %).

Определение площади удельной поверхности и распределения микропор горючих сланцев и сланцевой золы фракцией менее 125 мкм (табл.2) показало, что площадь удельной поверхности у горючих сланцев выше, чем у сланцевой золы.

Таблица 2

Удельная площадь поверхности горючих сланцев и сланцевой золы

Показатель	Метод	Единица измерения	Горючие сланцы	Сланцевая зола
S _y	MultiPointBET	см ² /г	12,93	2,29
S _y	BJHmethod (adsorption)	см ² /г	11,57	1,24
S _y	BJHmethod (desorption)	см ² /г	12,32	2,24
Суммарный объем микропор	BJHmethod (adsorption)	см ³ /г	0,190	0,037
Суммарный объем микропор	BJHmethod (desorption)	см ³ /г	0,190	0,037
Средний диаметр микропор		нм	15,9	25,4
Объем микропор с диаметром менее 227 нм		см ³ /г	0,051	0,00459

Таблица 3

Влияние состава и давления на прочностные характеристики брикетов

Характеристика материала			Физические свойства		
Состав брикета	Влажность материала, %	Давление, МПа	Механическая прочность		Термоустойчивость (800-1000 °С)
			Сопротивление		
			удару, количество падений	сжатию, кг/см²	
Фракция от 2 мм до 125 мкм					
Горючий сланец	11,6	10-15	1	0,5	Разрушился
Горючий сланец и вода	37	10-15	2	0,5	« «
Фракция менее 125 мкм					
Горючий сланец	11,6	10	1	0,5	Разрушился
		15	2	0,7	Не разрушился
Горючий сланец и вода	37	10	5	4,0	« «
		15	6	5,0	« «

В результате термического воздействия тонкопористая структура уплотняется (снижается суммарный объем микропор и удельная поверхность). Одновременно с уменьшением микропористости происходит увеличение объема макропор (рис. 5) [1].

Суммарный объем микропор горючих сланцев (по методу BJHmethod (desorption)) равен 0,190 см³/г, золы 0,037 см³/г (табл.2). Увеличение макропористости происходит из-за укрупнения агрегатов минеральной составляющей горючих сланцев. В работе было установлено, что по своему составу сланцевая зола состоит из силикатов.

В табл.3 приведены результаты экспериментов по влиянию состава и давления брикетирования на прочностные характеристики брикетов. Использовались фракции сланцевой мелочи от 2 мм до 125 мкм и менее 125 мкм, увеличение фракции при прессовании увеличивает износ деталей пресса и расход энергии на раздавливание.

С увеличением влажности брикетируемого материала фракцией менее 125 мкм с 11,6 до 37 % и повышения давления брикетирования с 10 до 15 МПа улучшаются механические (прочностные) характеристики сланцевых брикетов (табл.3).

По результатам эксперимента установлено, что оптимальным материалом для брикетирования является горючий сланец фракции менее 125 мкм влажностью 37 %, давление при брикетировании 15 МПа. Полученный брикет имеет следующие механические характеристики:

- сопротивление удару – выдерживает шесть падений;
- сопротивление на сжатие $\delta_{сж} = 5 \text{ кг/см}^2$;
- термоустойчив при температуре 800-1000 °С.

Для эффективного использования сланцевой мелочи различной крупности дополнительно были проведены исследования по брикетированию материала следующего фракционного состава: 50 % фракции 2 мм – 125 мкм и 50 % – менее 125 мкм. При увеличении размера фракции необходимо увеличить давление и время брикетирования, поэтому при исследовании максимальная крупность фракции была от 2 мм до 125 мкм. Результаты эксперимента приведены в табл.4.

Таблица 4

Результаты исследований брикетирования (давление 15 МПа)

Характеристика материала		Физические свойства		
Состав брикета	Влажность материала, %	Механическая прочность		Термоустойчивость (800-1000 °С)
		Сопротивление		
		удару, количество падений	сжатию, кг/см²	
Горючий сланец	8	1	0,5	Разрушился
	11,6	2	1,0	« «
Горючий сланец и вода	23	4	3,0	Не разрушился
	37	2	1,0	« «
	40	2	1,0	« «

При рациональном фракционном составе крупностью менее 125 мкм и 2 мм – 125 мкм (соотношение 1:1), оптимальная влажность материала 23 %. Полученный брикет имеет следующие механические характеристики:

- сопротивление удару – выдерживает четыре падения;
- сопротивление на сжатие $\delta_{сж} = 3 \text{ кг/см}^2$;
- термоустойчив при температуре 800-1000 °С.

Заключение

1. При термической обработке горючих сланцев в инертной атмосфере протекает диссоциация, диагностируемая на двух четких ступенях изменения массы: 331-520 °С, (убыль массы 24,6 %, обусловлена выделением и последующим испарением сланцевой смолы) и 679-806 °С (12,2 %, обусловлена разложением минеральных составляющих горючих сланцев – кальцита, доломита). Общая убыль массы навески в процессе нагрева от комнатной температуры до 1000 °С составляет 42,6 %.

2. Процессы диссоциации и выхода летучих компонентов сланцев (в инертной атмосфере) сопровождаются тремя эндотермическими эффектами в температурных диапазонах 364-489 °С (битумизация), 507-527 °С (испарение сланцевой смолы) и 674-808 °С (разложение минеральной составляющей) соответственно.

3. Суммарный объем микропор горючих сланцев (по методу ВJHmethod (desorption)) равен 0,190 см³/г, золы – 0,037 см³/г.

4. При добыче и переработке горючих сланцев образуется сланцевая мелочь разного фракционного состава, которая практически не используется для дальнейшей переработки и складывается в отвалах. В результате проведенных исследований были определены условия для брикетирования сланцевой мелочи, а именно:

- фракция менее 125 мкм, влажность материала 37 %, давление брикетирования 15 МПа; механические характеристики брикета: сопротивление удару – выдерживает шесть падений, сопротивление на сжатие – $\delta_{сж} = 5 \text{ кг/см}^2$, термоустойчив при температуре 800-1000 °С;



• фракция 2 мм – 125 мкм и менее 125 мкм (1:1), оптимальная влажность материала – 23 %, давление брикетирования 15 МПа, механические характеристики брикета: сопротивление удару – выдерживает четыре падения, сопротивление на сжатие $-\delta_{сж} = 3 \text{ кг/см}^2$, термоустойчив при температуре 800-1000 °С.

Установлено:

- сланцевая мелочь брикетируется без добавления связующих веществ, что снижает себестоимость готовой продукции;
- увеличение давления брикетирования (с 10 до 15 МПа) и влажности материала (с 11,6 до 37 %) улучшает прочностные характеристики брикетов;
- брикетирование сланцевой мелочи можно осуществлять без предварительной сушки материала, так как капиллярные силы адсорбированной жидкости обеспечивают необходимое сцепление поверхности частиц материала.

5. По проведенным исследованиям химического состава горючих сланцев установлено, что минеральная часть горючих сланцев включает в основном следующие оксиды: Si_2O , Al_2O , CaO , Fe_2O_3 . Исходя из анализа минеральной части горючих сланцев, можно предложить способы комплексного использования как органической, так и минеральной части сланцев, а именно:

- использовать горючие сланцы и сланцевую золу в качестве природного минерального фильтрующего или сорбционного материала для очистки воды от органических загрязнений (нефти и нефтепродуктов) и тяжелых металлов;
- использовать минеральную составляющую горючих сланцев (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) в качестве флюсующей добавки для восстановления металлов в металлургической промышленности.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания проекта № 10.1850.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондрашева Н.К. Исследование сырья и продуктов термической переработки горючих сланцев / Н.К.Кондрашева, С.Н.Салтыкова // Записки Горного института. 2016. Т.217. С.88-96.
2. Минерально-сырьевые ресурсы России и мировой опыт природопользования / Т.С.Смирнова, Л.М.Вахидова, Ш.Н.У.Мирабидинов, С.А.Молотов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2013. № 7. С.7-17.
3. Назаренко М.Ю. Перспективы добычи и комплексного использования горючих сланцев в России / М.Ю.Назаренко, Н.К.Кондрашева, С.Н.Салтыкова // Горный журнал. 2016. № 2. С.36-38.
4. Рудина М.Г. Справочник сланцепереработчика / М.Г.Рудина, Н.Д.Серебрянникова. Л.: Химия, 1988. 256 с.
5. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы – потенциальный источник сырья для топливно-энергетической и химической промышленности / Ю.А.Стрижакова, Т.В.Усова, В.Ф.Третьяков // Химия и технология органических веществ: Вестник МИТХТ. 2006. № 4. С.76-85.
6. Юдович Я.Э. Горючие сланцы Республики Коми. Проблемы освоения. Сыктывкар: Геопринт, 2013. 90 с.
7. Leimbi-Merike R. Composition and properties of oil shale ash concrete / R.Leimbi-Merike, H.Tiina, L.Eneli, K.Rein // Oil shale. 2014. Vol.31. N 2. P.147-160.
8. Nazarenko M.Yu. Physicochemical properties of fuel shale / M.Yu.Nazarenko, V.Yu.Bazhin, S.N.Saltykova, G.V.Kononov // Coke and Chemistry. 2014. Vol.57. N 3. P.129-133.
9. Nazarenko M.Yu. Change in composition and properties of fuel shales during heat treatment / M.Yu.Nazarenko, V.Yu.Bazhin, S.N.Saltykova, F.Yu.Sharikov // Coke and Chemistry. 2014. Vol.57. N 10. P.413-416.
10. Raado L.-M. Oil shale ash based stone formation – hydration, hardening dynamics and phase transformations / L.-M.Raado, K.Rein, T.Hain // Oil shale. 2010. Vol.31. N 1. P.91-101.
11. Wang Q. Geochemistry of rare earth and other trace elements in Chinese oil shale / Q.Wang, J.Bai, J.Ge, Y.Z.Wie, S.Li // Oil shale. 2014. Vol.31. N 3. P.266-277.
12. Probstein R.F. Synthetic fuels / R.F.Probstein, R.F.Hicks. New York: McGraw-Hill, 1982. 490 p.
13. Baughman G.L. Synthetic fuels Handbook. Denver: Cameron Engineers Inc. 1978. 340 p.

Авторы: Н.К.Кондрашева, д-р техн. наук, заведующая кафедрой, natalia_kondrasheva@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), С.Н.Салтыкова, канд. техн. наук, доцент, ssn_58@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 25.05.2016.