

ПЕРСПЕКТИВИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ БІТУМІНОЗНИХ СЛАНЦІВ

У статті розглядаються можливості отримання вуглеводневих газів з бітумінозних сланців методом механічної активації речовин. Показано, що в умовах механохімічного впливу збільшується коефіцієнт вилучення вуглеводнів з породи. Одержані результати дозволяють розглядати менілітові сланці як потенціальну енергетичну сировину.

Ключові слова: бітумінозні сланці, вуглеводневі гази, метод механічної активації.

В статье рассматриваются возможности получения углеводородных газов из битуминозных сланцев методом механической активации веществ. Показано, что в условиях механохимического воздействия увеличивается коэффициент извлечения из породы. Полученные результаты позволяют рассматривать менелитовые сланцы как потенциальное энергетическое сырье.

Ключевые слова: битуминозные сланцы, углеводородные газы, метод механической активации.

The article is dedicated to the possibility of the reception hydrocarbon gas from bituminous schist by the method of mechanochemical activation materials. It is shown that factor of the extraction hydrocarbon from rock increases in the condition mechanochemical influences. The received results allow considering the bituminous schist as potential energy raw material.

Key words: bituminous schist, hydrocarbon gas, method of mechanochemical activation.

Актуальність проблеми. Стан забезпечення економіки енергетичною сировиною має значний вплив на розвиток народного господарства. Від наявності, доступності та вартості палива залежать виробничі витрати провідних галузей промисловості. В зв'язку з обмеженістю енергетичних ресурсів в останній час знову звертається увага науковців до питання можливості використання менілітових сланців. Освоєння величезних запасів горючих сланців істотно полегшить вирішення багатьох питань, які поставили перед паливно-енергетичним комплексом країни нові ринкові умови роботи.

На території України значно поширені бітумінозні сланці, які зосереджені в різних товщах земної кори Прикарпаття та Донбасу. Поклади цих корисних копалини простежуються впродовж всієї Української частини Карпат. Загальні геологічні запаси менілітових сланців оцінюються в 520 млрд. т. На території чотирьох областей Західного регіону виявлена наступна кількість родовищ, придатних для розробки: Львівська область – п'ять, Івано-Франківська – шість, Закарпатська – два, Чернівецька – одне родовище [1]. У Прикарпатті потужність нижньої і верхньої менілітових підсвіт досягає відповідно 350-1100 м.

Історія досліджень. Менілітові сланці представляють собою породу, яка складається з 45-55 % аморфного кремнезему, від 5% до 30 % органічних високомолекулярних речовин і глинистої речовини. Зустрічаються менілітові сланці в Закарпатті у вигляді товстошарових і дрібнопластинчатих утворень. Найбільш вивченим є Верхньо-Синевинденське родовище. За даними розрахунку теплота згоряння неокислених порід досягає 1050-1240 ккал/кг, вихід летких речовин (на суху масу свіжої породи) становить 8,2-15 %, вихід смол при дослідженні напівкоксування становить 4,1-5,1 % (15-20 % від органічної маси) [1].

Перші спроби промислового використання менілітових сланців з метою отримання масел і парафіну шляхом сухої їх перегонки були проведені Е. Ценцелою у 1908 р., склад та будова товщ досліджувались Н.Р. Ладиженським, М.П. Габінетом, О.С. Вяловим, Глушко В.Д. та іншими вченими. Вивчення бітумінозних сланців почалось з 1950 р. інститутом геології та геохімії горючих копалин АН УРСР (м. Львів) [2]. У 1980-х роках під керівництвом В.М. Кляровського проводились дослідження поведінки менілітових сланців в умовах механічної активації з метою визначення можливості збільшення вилучення органічної складової з сланців.

Як показали результати проведених на даний час досліджень менілітові сланці можуть бути використані в таких основних напрямках [2-9]:

- після виділення з них летючих речовин для отримання легких заповнювачів (шляхом спучення), які називаються карпазитом;
- при виготовленні в'язучих як гідрофобних речовин, гідравлічної добавки, асфальту;
- для отримання легких заповнювачів шляхом спучення;
- отримання сірковмісних композитів;
- отримання вуглеводневої сировини.

Враховуючи низьку якість менілітових сланців та вихід сланцевої смоли 3-4 %, при їх загальних запасах 500 млрд. т в них міститься приблизно 15-20 млрд. т вуглеводневої сировини. Таким чином, сланці потенціально можуть бути джерелом вуглеводневої сировини, тільки для цього необхідно вирішити питання їх комплексної економічно-ефективної переробки.

Сучасні технології спалювання палива і перетворення енергії дозволяють використовувати паливні менілітові сланці Карпат як паливо тільки для невеликих (від 10 до 100 МВт) теплових електростанцій [10].

Проблема промислового використання бітумінозних сланців до сих пір не вирішена через відсутність ефективних технологій розробки родовищ та економічно доцільних технологій вилучення органічної складової з сланців, не розроблена оптимальна технологія для різних сортів сланців.

Методи досліджень. Досліджувались бітумінозні сланці олігоцену з менілітової товщі Прикарпаття та газоносних комплексів верхньої крейди Північного Кавказу методом механохімічної активації речовин. Петрографічний та рентгено – структурний аналіз свідчив про те, що чорні та коричневі бітумінозні аргіліти з Прикарпаття та Північного Кавказу складені в основному з ілліту, змішаних мінералів ілліт-монтмориллоніту, хлорит-монтморілоніту, гідролюд, магензально-залізного хлориту і домішку каоліну. Також присутні в незначній кількості карбонати (кальцит, сідерит). У менілітовій товщі крім уламкового кварцу є змінна кількість аутогенного халцедону і кварцу, що утворює розсіяний домішок та тонкі прошарки. У нижніх частинах підсвіт вони формують витримані, тонкошарові кременисті горизонти. Хімічний склад Карпатських менілітових сланців характеризується пониженим вмістом глинозему і лужних порід.

Відомо, що в умовах механічної активації речовин поряд з подрібненням підвищується їх хімічна активність, що є підставою для інтенсифікації процесу вилучення органічних складових з сланців. Дослідження проводились подрібненням у відцентрово-планетарних млинах типу ЭИ-2х150. Такий двобарабанный млин дозволяє збільшити відцентрове навантаження на речовини порівняного з силою тяжіння у 40 разів. Таке збільшення навантаження дозволяє прискорити процес подрібнення, збільшити активну поверхню, яка здатна вступати в хімічну реакцію. У сталні барабани поміщали менілітові сланці, чавунні кульки – тіла подрібнення. Подрібнення проводили як з додаванням води, так і без води. Аналіз утвореної в барабанах газової суміші проводився хроматографічним методом.

Результати досліджень. Дослідження результатів процесу механоактивації менілітових сланців проводились в двох напрямках.

Перший напрямок. У сталні барабани поміщали 50 г менілітових сланців, 200 г чавунних кульок і 50 мл води. Час обробки становив 10 хвилин. Подрібнення цих порід у воді при обмеженому доступі кисню перетворило чорно-коричневі щільні породи у в'язку темно-коричневу масу. При розбавленні її водою на поверхні в деяких місцях утворилась тонка плівка рідких вуглеводнів. Опромінення ультрафіолетовими променями відфільтрованого водного середовища після активації показало присутність в ній органічної речовини.

З паралельного барабана, який залишився герметично закритим, після активації почав виділятися газ (суміш водню і метану), спочатку по 10-15 мл за добу, з наступним сповільненням процесу.

Другий напрямок. Дослідження проводились у відцентрово-планетарних млинах із сланцями Ставропольського та Краснодарського краю. У барабан для механоактиваційної обробки поміщались по 10 г сланців разом з уламковими породами і 200 г чавунних кульок. Механоактивація проводилась без додавання води протягом 30 хв. у герметично закритих барабанах у повітряному середовищі. Після активації з закритого барабану через гумове ущільнення у кришці відбирались проби газу для хроматографічного аналізу. В результаті активації менілітових сланців у повітряному середовищі барабану відбулись зміни, які представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Результати аналізу утвореної газової суміші

№№ ч/ч	Площа	Колір	Вміст газів у пробі, %		
			O ₂	N ₂ +CH ₄	C ₂ H ₆
1	Сев-Журавська,3 3410-3414	темно-сірий піщаний аргіліт	12,36	87,53	0,11
2	Китаєвська,1 2895-2900	темно-сірий аргіліт	11,89	87,93	0,16
3	Сев-Журавська,3 3434-3437	темно-сірий аргіліт	11,26	88,11	0,63
4	Лабінська, 7	темно-сірий аргіліт	10,76	89,00	0,24
5	Довсунська,1 2999-3006	чорно-сірий алевролітний аргіліт	8,998	82,16	8,84

Результати проведених досліджень свідчать про наступне:

- розширився компонентний склад газової фази за рахунок утворення вуглеводнів;
- сумісний вміст "азот-метан" значно більший 79 %, що характерно для вмісту азоту в повітрі, тобто вміст метану становить близька 3-8-10 %;
- в атмосфері виник етан у кількості 0,11-8,84 %, (підвищений вміст етану у пробі 5 може бути пояснений підвищеним вмістом в даному зразку органічної речовини);
- зменшився вміст кисню, ймовірно за рахунок утворення CO і CO₂.

Аналізуючи отримані результати лабораторних досліджень, можна зробити наступні висновки.

1. З бітумінозних сланців та алевроліто-глинистих порід з невеликою кількістю вуглисто-бітумної органічної речовини механохімічним методом може бути отриманий штучний газ, що містить метан і етан.

2. При розбавленні емульсії активованих сланців водою на поверхні виділяються невеликі плівки вуглеводнів, а водне середовище активованих сланців містить органічну речовину.

3. Механохімічна активація сланців при диспергуванні їх у відцентрово-планетарних млинах відкриває можливість гідрогенезації органічної речовини і підвищення виходу вуглеводнів з бітумінозних сланців.

4. Порівняння за результатами рентгено-структурного аналізу мінерального складу первинних сланців та висушеної активованої емульсії свідчить, що у процесі механічної активації відбувається наступні перетворення неорганічної складової сланців, тобто протікають механохімічні реакції:

- розклад монтморилоніту, хлориту і частково ілліту із збільшенням ролі серициту;
- утворення гіпсу замість кальциту і піриту;
- формування маргариту, ймовірно, за рахунок реакції між серицитом і кальцитом;
- відмічається домішок заліза, який виникає за рахунок окислення заліза у сталевих барабанах.

Висновки. Таким чином, в умовах механічної активації менилітових сланців відбувається вилучення органічної складової як в газову фазу, так і у водне середовище з утворенням органічних сполук. Характер перекристалізації мінералів, що виникає при механохімічному процесі, дозволяє співставити цей процес з початковими стадіями метаморфізму. Якісний склад сланців після вилучення з них органічної складової показує можливість їх використання як мінеральний компонент будівельних та асфальтобетонних сумішей.

Отримані висновки свідчать про ефективність застосування механохімічних методів з метою збільшення коефіцієнта вилучення вуглеводнів з породи, підвищення економічної ефективності технології отримання вуглеводнів із сланців, що дозволить розглядати родовища менилітових сланців як потенціальну енергетичну сировину при умові її комплексної переробки.

Література

1. Социально-экономическая география Украины. [Под ред. О. Шабля]. – Львов: Свит, 1998. – 640 с.
2. Габинет М.П. Геология полезных ископаемых Украинских Карпат : в 2-х частях / М.П. Габинет, Я.О. Кульчицкий, О.И. Матковский, А.А. Ксинская. – Львов: Вища школа, 1976. Ч.1. – 1976. – 253 с. Ч.2. – 1977. – 319 с.
3. Брайченко С.П. Серосодержащие композиты на основе менилитовых сланцев: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Сергій Петрович Брайченко. – К., 2001. – 238 с.
4. Методические рекомендации по технологии изготовления и применению серных мастик и бетонов на основе молотых известняковых серных руд и менилитовых сланцев Прикарпатских месторождений. - Львов: Львовский филиал образовательной компании “НОЗ”, 1998. - 18 с.
5. Кальченко В.М. Система регулювання енергетики України / В.М. Кальченко // Общегосударственный научно-производственный и информационный журнал “Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит”. – 2006. – № 5. – С. 18 – 29.
6. Игошин В.А. Методы и средства для малотоннажной переработки нефти, угля и газа / В.А. Игошин : материалы конф. “Малотоннажная переработка нефти и газа в Республике Саха (Якутия)”, Якутск, 26-27 июля 2001 г. – Якутск, 2001. – С.82-87.
7. Мамылов С.Г. Термодинамический аспект превращений механохимически обработанных нефтяных углеводородов / С.Г. Мамылов, О.И. Ломовский, М.Н. Орфанова: материалы Всерос.конф. “Газификация-2002”, Томск, 23-24 окт. 2002 г. – Томск, 2002. – С. 188 – 190.
8. Молчанов В.В. Активация минералов при измельчении / В.В. Молчанов, О.Г. Селезнёва, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
9. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов. / Е.Г. Аввакумов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.
10. Львовщина может обогащаться за счет собственного ТЭК // Зеркало недели. 2009. – 12-18 груд. (№ 48). – С. 4.