

УДК 553.541:665.6

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В УКРАИНЕ

Осипов А. М., Шендрик Т. Г., Грищук С. В., Бойко З. В.

Институт физико-органической химии и углехимии (ИнФОРУ)

им. Л.М. Литвиненко

Национальной академии наук Украины, Донецк, Украина

Непрерывный рост потребления энергии в мире, которое уже превысило 10 млрд т условного топлива, приводит к истощению удобных и относительно дешевых традиционных энергоносителей, прежде всего нефти и газа. Это заставляет искать альтернативные источники сырья – заменителей нефти в производстве как энергии, так и разнообразных химических продуктов. Одним из таких источников, в первую очередь благодаря своим огромным запасам и химическому составу, являются горючие сланцы (ГС). Данная проблема актуальна и для Украины из-за ее крайне напряженного топливно-энергетического баланса.

Горючие сланцы – твердое ископаемое, осадочная горная порода карбонатно-глинистого, глинистого или кремнеземного состава. Содержит 5–30 мас.%, редко 50–60 мас. % органического вещества (керогена). Генетической основой керогена является органическая масса сапропелитового характера, которая может иметь сапропелитовое, гумусовое или смешанное происхождение. При этом примесь гумусового вещества не превышает 25 %, оно образовывалось в основном при частичном окислении исходного органического материала [1, 2]. Таким образом, для образования керогена ГС необходимы два главных фактора: 1) накопление соответствующего органического вещества, состоящего в основном из липидной группы планктона и фитопланктона; 2) наличие неокисляющей среды, которая обуславливает длительное сохранение отмерших организмов [3].

Образование, концентрация, распределение и накопление органического вещества ГС на земном шаре на всех континентах длится уже более 1 млрд лет, начиная с протерозойской эры (далее палеозой, мезозой, кайнозой) и кончая накоплением ила в современных озерах и лагунах. Под влиянием палеографических условий образование ГС проходило через максимумы и минимумы. Из всех геологических периодов палеогеновый (т. е. 70–30 млн лет назад) был самым интенсивным по накоплению органического вещества ГС в осадочных отложениях не только по площади распространения, но и по его концентрации в отдельных регионах. В этот период были образованы, например, такие месторождения ГС, как Грин-Ривер (США), крупнейшее в мире по площади и с запасами около 60 мас. % от всех мировых ресурсов; провинции Фушунь, Гуандун, Шаньси (Китай); Болтышское и Карпатское менилитовых ГС (Украина) и др.

Следствием природы и химического состава предшественников керогена является главное отличие ГС от углей – более высокое атомное соотношение Н/С в керогене по сравнению с органической массой углей, равное в среднем 1,5

(в ископаемых углях – 0,5–0,9). Кероген характеризуется высоким содержанием водорода (7–10 мас. %), близким к таковому в ископаемой нефти, и высоким выходом летучих веществ (до 90 мас. %). Теплота горения керогена – до 29–37 МДж/кг [4].

В ряде случаев четкую границу между горючими сланцами и ископаемыми углями провести очень трудно.

Низшая теплота сгорания ГС различных месторождений, а также различных пластов и участков одного месторождения может колебаться в широких пределах от 4–5 до 20–25 МДж/кг. Например, высокой теплотой сгорания – более 15 МДж/кг – характеризуются ГС отдельных пластов и слоев Болтышского месторождения. Большинство ГС мира имеют среднюю (8–12 МДж/кг) или низкую (5–8 МДж/кг) теплоты сгорания. Поэтому ГС из-за высокой зольности и низкого теплового эффекта в целом относятся к низкосортным видам минерального топлива.

По некоторым данным разведанные запасы органического углерода составляют: в нефти – 10^{11} т, в угле – 10^{13} т, в ГС – 10^{17} т. Согласно данным Committee on Industry, Research and Energy of the European Parliament на 2007 г. мировые ресурсы ГС составляют 11 трлн т. Из-за разницы в качестве наиболее корректно ресурсы ГС считать в баррелях масла, близкого по составу к природной нефти и получаемого ретортным способом. При таком подходе ресурсы ГС составляют более 3 трлн бар. Мировые ресурсы ГС распределены крайне неравномерно – 66 % находится в Северной Америке и только 12 % – в Европе. Также сильно различаются ГС по качеству. ГС с выходом масла 45–90 л/т составляют 43 %, 90–150 л/т – 31 %, менее 45 л/т – 25 %, более 150 л/т – всего 1 % [2].

Самое древнее горючее ископаемое занимает по степени использования одно из последних мест. Причина – высокая зольность ГС и отсутствие приемлемых технологий комплексного использования ГС с высокой экономической и экологической эффективностью. По сути ГС являются и топливом, и энергохимическим сырьем. В качестве топлива они могут применяться для непосредственного сжигания, а после переработки – в виде сланцевого масла. Это показано в Эстонии, где ГС перерабатываются около ста лет, в некоторые годы объемом до 20 млн т. Из 1 т эстонского ГС можно получить 800 кВт ч электроэнергии или 125 кг сланцевой «нефти» (теплота сгорания 39800 кДж/кг) и 35 м³ газа (46800 кДж/м³). Эффективность новых котлов с циркулирующим кипящим слоем горения для ГС равна эффективности котлов, достигаемой при сжигании углей при атмосферном давлении, – к. п. д. 35–36 %. При этом выбросы составляют: SO₂ < 20 мг/м³, NO_x – 90–170 мг/м³, летучая зола < 30 мг/м³; выделение CO₂ равно 1,0 кг/кВт·ч. Выбросы эстонских ТЭС сопоставимы с уровнем выбросов газов с электростанций, работающих на мазуте и угле, а выбросы пыли выше в 20–50 раз.

В 1950–90-х гг. ЭНИНом (г. Москва) была создана и освоена в промышленном масштабе пиролитическая технология переработки сланцев «Галотер», которая позволила считать ГС с теплотой сгорания ≥ 3800 кДж/кг приемлемым источником топлива для ТЭС. К. п. д. таких станций может превышать к. п. д. ТЭС, работающих на качественных углях на тех же параметрах пара. Твердые

отходы переработки ГС являются дешевым сырьем для производства строительных материалов (цемент, щебень, минеральная вата и др.). В сельском хозяйстве продукты конверсии сланцев используются в качестве гербицидов и для борьбы с эрозией почв, а сланцевая зола – для известкования почв.

В настоящее время в промышленном масштабе ГС суммарным объемом до 40–50 млн т/год добываются и перерабатываются в Эстонии, России, Китае, планируется добывать в Австралии, Германии, Великобритании, ЮАР, Израиле, Бразилии, Марокко.

Характеристики образцов горючих сланцев некоторых месторождений мира представлены в табл. 1.

Ресурсы ГС в Украине составляют приблизительно 10 млрд т. По промышленной значимости наиболее перспективным является Болтышское месторождение с запасами высококачественных ГС около 3,8 млрд т [5], расположенное в Александровском районе Кировоградской области и частично в Каменском районе Черкасской области и приурочено к Болтышской впадине в кристаллическом фундаменте, глубина которой достигает 600 м, диаметр около 25 км. Органическое вещество ГС представлено остатками планктонных водорослей.

Болтышская впадина заполнена осадочными образованиями мезозойского возраста, представленными глинами, алевритами, глинистыми и горючими сланцами и др. Мощность продуктивной толщи, содержащей пласты горючих сланцев, достигает 400 м. Условно она делится на 5 горизонтов, сложенных темноцветными, слоистыми глинами и алевритами. Горючие сланцы встречаются по всей толще, однако практический интерес по мощности, выдержанности и качеству представляют IV и II горизонты. В IV горизонте, включающем основную часть запасов (82 %), выделено 5 пластов: А, Б, В₁, В₂ и Г. Эти пласты мощностью более 2-х метров, с минимальной теплотой сгорания сухого топлива 2000 ккал/кг. Два пласта нижнего горизонта II распространены в центральной части впадины и залегают на 40–50 м ниже почвы пласта Г. Пласты ГС залегают практически горизонтально, и только в прибортовой части впадины они наклонены под углом 1–4° в сторону центральной части. В горно-геологических условиях Болтышского месторождения ГС возможно применение как открытого, так и подземного способа разработки.

Горючие сланцы представляют собой серую массивную и слоистую породу. Органическая часть сланцев, преимущественно сапропелевого состава, составляет более 25 % состава сланцев

По качеству все пласты почти одинаковы. С глубиной отмечается слабо-замечное ухудшение показателей. То же наблюдается и по площади, от центра впадины к ее краям.

Основные показатели качества болтышских сланцев приведены в табл. 2. Элементный состав керогена ГС этого месторождения (масс. %): С 68,6; Н 9,4; О 16,0; N 1,7; S 1,6. Ресурсы смолы определены в 0,6 млрд т.

Таблица 1. Характеристика образцов горючих сланцев различных месторождений мира, %

Показатель	Месторождение					
	Green River	Irati	Прибалтий- ское	Болтышское	Ново- Дмитровское	Карпатское
Влага	0,36	2,6	–	–	4,5	–
Диоксид углерода (CO ₂) ^d _M	17,3	2,6	18,7	–	–	–
Зола прокаливания A ^d	68,3	79,8	46,5	63,7–68,2	74,1	78,1
Условная органическая масса (УОМ)	14,4	17,6	34,8	–	21,3–24,1	23,5
Сера общая S ^d _t	0,65	4,19	1,85	1,3–2,5	2,8–5,0	2,8
сульфатная	0,02	0,04	0,05	–	–	–
пиритная	0,35	4,00	1,30	–	–	–
органическая (по разности)	0,28	0,15	0,50	–	–	–
Выход продуктов в реторте на сухую массу сланца						
Смола	9,7	7,0	23,6	6–32,0	5,8–8,4	4,0–5,0
Вода пирогенетическая	1,2	1,3	1,8	5,5	4,6	–
Полукок	86,7	88,2	69,5	70,5	86,3	–
Газ и потери (по разности)	2,4	3,5	5,1	10,4	4,0	–
Выход смолы на УОМ	67,4	39,8	67,8	42,4–70,0	24,0	–
Химический состав золы						
SiO ₂	44,3	60,3	23,1	61,5	66,6	–
CaO	20,5	2,8	56,5	4,6	1,5	–
MgO	7,4	3,1	4,2	1,2	0,1	–
Al ₂ O ₃	12,8	13,2	4,9	20,0	16,7	–
Fe ₂ O ₃	5,5	12,0	4,4	7,4	9,4	–
Na ₂ O	3,5			1,3	–	–
K ₂ O	2,8	6,9	2,5	3,0	4,7	–
SO ₃	2,4	1,7	3,3	2,9	1,1	–
	99,2	100,0	98,9	101,9	100,1	–

Таблица 2. Сопоставление качества горючих сланцев различных месторождений мира

Месторождение	Страна	Содержание смолы, %	Теплота сгорания, КДж/кг	Выход смолы, %
Болтышское	Украина	42,4–70,0	8372–19934	6–32,0
Карпатское	Украина	15–50	5800	4–5
Прибалтийский бассейн	Эстония, Россия	40–60	14600–16700	20–40
Фушуньское	КНР	78–80	4200–5800	3,0– 6,0
Грин-Ривер	США	66,9	до 8400	10–15,0

Горючие сланцы трудное по своей природе технологическое сырье. Извлечение технологической составляющей сегодня возможно только за счет термической переработки сланца, которая понимается как нагревание сырья до тех температур, когда происходит полная деструкция керогена, причем одна часть керогена превращается в кокс, другая – в летучие вещества (смолу, газ), которые за счет физической конденсации разделяются и используются отдельно. Богатый промышленный опыт термической переработки горючих сланцев накоплен в бывшем СССР (Эстония, Россия), КНР, Шотландии и некоторых др. странах. В зависимости от цели переработки, масштабов производства, генетического типа сланцев применяются различные перерабатывающие аппараты (реторты, туннельные печи, шахтные генераторы, установки с твердым теплоносителем (УТТ) производительностью до 3000 т/сут.).

По предварительным расчетам стоимость получения 1 т сланцевой смолы с учетом затрат на добычу и переработку сланца выше закупочной стоимости нефти. Только при комплексном использовании всех продуктов переработки (газа, минеральной части и др.) может быть получен положительный экономический эффект.

Как и Болтышское месторождение, Ново-Дмитровское месторождение, расположенное в Харьковской области, заключено во впадине кристаллического щита. Существенная его особенность – залежи ГС характеризуются территориальной общностью и близким геологическим возрастом (палеоген-неоген) с бурым углем. Однако эти каустобиолиты относятся к различным генетическим группам горючих ископаемых, так что химический состав и свойства их органического вещества во многом отличаются, например, содержание водорода в органической массе равно 10,0 и 5,2 % в ГС и буром угле, соответственно. В то же время алифатическая часть органического веществ ГС и бурого угля характеризуется заметным подобием, обусловленным участием терригенного или близкого к нему по составу материала в формировании не только угля, но и сланца. Вследствие высокого содержания гетероатомов в керогене ново-дмитровского сланца выход смолы полукоксования из него относительно низкий; значительная часть водорода выделяется при термическом разложении в виде воды и водородсодержащих газов. Элементный состав керогена (масс. %): С 69,3; Н 10,0; N 1,5; (O + S) 19,2.

Менилитовые сланцы Карпат образовались в палеогеновый период геологической истории Земли. Минеральная основа кремнистая с примесью глинистого материала. Элементный состав керогена (масс. %): С 75,4; Н 6,8; N 1,6; S 5,8; O 12,6. В месторождении обнаружено 60 пластов мощностью до 1 м. От-

носятся к низкокачественным. Ресурсы сланцевой смолы определены в 0,5 млрд т.

Образование менилитовых сланцев происходило в мелководном бассейне с полуокислительной средой. Исходным материалом органического вещества керогена были планктонные организмы. Кероген в связи с особенностями солевого состава воды представляет недовосстановленное органическое вещество, сохранившее значительную часть своего кислорода в результате быстрого перехода в ископаемое состояние и литификации. Внешний вид, микроструктура и микрокомпонентный состав керогена очень своеобразны и непохожи на большинство изученных и хорошо известных ГС различных бассейнов, в частности кукерситов Прибалтийского бассейна.

В зависимости от глубины залегания и мощности пластов сланцевых залежей можно использовать различные способы добычи. Открытый способ предназначен для обнаженных или залегающих близко к земной поверхности пластов, в то время как подземные способы добычи применяются для разработки глубоких пластов.

Открытый способ добычи характеризуется значительно лучшими экономическими показателями и большей безопасностью работ по сравнению с шахтной добычей. В то же время открытая добыча приводит ежегодно к нарушению сотен гектаров земли, уничтожается плодородный почвенный слой, нарушается первоначальная структура толщи вскрышных пород, создается техногенный ландшафт, нарушаются гидрогеологический и гидрохимический режимы поверхностных и подземных вод, воздушная среда загрязняется пылью от буровзрывных и транспортных работ.

При подземном способе добычи происходит деформация земной поверхности над отработанным пространством, нарушение гидрогеологического режима и загрязнение окружающей среды отходами производства, а также накопление отвалов пустых пород и отходов обогащения.

В районах добычи сланцев нарушается гидрогеологический режим: дренируются водоносные горизонты, понижаются уровни водоемов, загрязняются поверхностные и подземные воды.

Энерготехнологическое использование сланцев может осуществляться по следующим основным направлениям: прямое сжигание в котельных установках (на электростанциях) для выработки тепло- и электроэнергии; полукосование с целью получения сланцевой смолы, из которой при дальнейшей переработке могут быть получены моторные и котельные топлива, а также различные химические продукты; высокотемпературная переработка для получения сланцевого газа.

Горючие сланцы – многозольный вид минерального топлива. При их сжигании происходит значительное загрязнение атмосферы тонкодисперсной сланцевой золой и сернистым газом.

Наиболее острым является вопрос утилизации постоянно накапливающихся твердых отходов сланцеперерабатывающих предприятий. Золоотвалы нарушают экосистемы огромных площадей сельскохозяйственных земель.

Важной проблемой прямого сжигания ГС является сброс щелочной воды системы гидрозолоудаления.

В любом процессе переработки сланцев выделяется пирогенетическая вода в количестве от 2–3 % (процесс «Галотер») до 12–15 % (процесс «Кивитер») от переработанного сланца [6]. Эта вода содержит фенолы, кетоны, органические кислоты и основания, аммиак, соли металлов, смолы. Фенолы и кетоны – это ценные товарные продукты, поэтому должно быть предусмотрено их выделение на сланцеперерабатывающих заводах.

Отходящие и дымовые газы процессов переработки ГС содержат оксиды серы и азота, твердые частицы, пары воды и углеводорода. Возможен выброс в атмосферу полициклических ароматических соединений. Газы термической переработки ГС при наличии в них значительных количеств H_2S должны быть очищены от него перед сжиганием. Такая очистка является окупаемой за счет получения элементной серы и серосодержащих химических продуктов.

Отходы попутной добычи вмещающих пород сланцевых пластов, зольных остатков от сжигания или термохимической переработки сланцев могут быть использованы в производстве строительных материалов. Одним из перспективных направлений использования кремнистых и карбонатных пород, извлекаемых из недр при добыче ГС, является производство щебня.

Высокая зольность сланца (более 50 %) приводит к образованию при его сжигании и термической переработке большого объема коксозольных отходов. Около половины перерабатываемого и сжигаемого сланца остается в виде золы, кокса и полукокса. В процессе сжигания ГС в пылевидном состоянии образуются два вида золы: шлакозольные остатки, удаляющиеся гидравлическим способом в золоотвал, и летучая зола, основная масса которой улавливается в циклонах и электрофильтрах.

Отрицательное воздействие промышленной переработки сланца и его последующей переработки сказывается на различных компонентах окружающей среды – водном и воздушном бассейнах, ландшафте, недрах, флоре и фауне.

Особенности состава и свойств ГС различных месторождений требуют специфического подхода к экологическим проблемам, возникающим при добыче и использовании сланцев, что позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

На основании многолетних исследований горючих сланцев во всем мире и их практического применения в ряде стран можно сделать вывод, что ГС имеют хорошие перспективы использования, в частности в Украине, которое обязательно должно быть комплексным, с учетом экономических, энергетических и экологических аспектов.

Литература

1. Стрижакова, Ю. А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы [Текст] / Ю. А. Стрижакова – М. : Недра, 2008. – 192 с.
2. Месторождения горючих сланцев мира [Текст] / Под ред. В.Ф. Череповского. – М. : Наука, 1988. – 263 с.
3. Кузнецов, Д. Т. Горючие сланцы мира [Текст] / Д. Т. Кузнецов. – М. : Недра, 1975. – 368 с.
4. Зеленин, Н. И. Справочник по горючим сланцам [Текст] / Н. И. Зеленин, И. М. Озеров. – Л. : Недра, 1983. – 248 с.

5. Болтышское месторождение горючих сланцев [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.rkm.kiev.ua/capital/wp-content/uploads/boltysch-oil-shales.doc>. – Загл. с экрана.
6. Стрижакова, Ю.А. Экологические проблемы сланцеперерабатывающего производства [Текст] / Ю. А. Стрижакова, Т. В. Усова // Химия тверд. топлива. – 2007. – № 3. – С. 53–59.