

УДК 662.8.05

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И СЛАНЦЕВОЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Назаренко Максим Юрьевич¹,

max.nazarenko@mail.ru

Кондрашева Наталья Константиновна¹,

natalia_kondrasheva@mail.ru

Салтыкова Светлана Николаевна¹,

ssn_58@mail.ru

¹ Санкт-Петербургский горный университет,
Россия, 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2.

Актуальность работы объясняется большим количеством сланцевольных отходов и сланцевой мелочи, образующихся при переработке и добыче горючих сланцев, утилизация которых позволит повысить эффективность использования таких твердых горючих ископаемых, как горючие сланцы.

Цель работы: изучение сорбционных и фильтрационных свойств горючих сланцев и сланцевольных отходов для очистки воды от органических загрязнителей (нефти и нефтепродуктов).

Методы исследований. Использовалось современное лабораторное оборудование: энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Epsilon PANanalytical, гранулометрический классификатор ASCControl 200, pH-метр «Эксперт-pH», термостабирующий шкаф Shaking Incubator 3032–3033. Изучение физико-химических свойств сланцевольных отходов и горючих сланцев для определения их фильтрационных и сорбционных характеристик производилось по следующим методикам: пористость горючих сланцев определялась по результатам анализа действительной и кажущейся плотности; действительную плотность определяли взвешиванием пробы сланца в воздухе и в пикнометрической жидкости, кажущуюся плотность – по объему воды, вытесненной исследуемым образцом; удельная площадь определялась по методу MultiPoint BET; прирост сухого остатка (величина сухого остатка характеризует общее содержание растворенных в воде нелетучих минеральных и частично органических соединений), истираемость и измельчаемость определялись по ГОСТ Р 51641–2000 «Материалы фильтрующие зернистые» и ГОСТ 18164–72 «Метод определения содержания сухого остатка». Определение сорбционной емкости проводилось с материалом различной фракции (от <0,125 до 4 мм) при температуре 25 °С, масса пробы 3 г. Для определения сорбционной емкости использовались сырая нефть легкая, тяжелая высоковязкая нефть, дизельное топливо, тяжелый газойль каталитического крекинга. Навеска материала помещалась в емкость с нефтью или нефтепродуктом, после чего проба материала взвешивалась. Сравнением исходной массы материала до и после опыта определяли его сорбционную емкость.

Результаты. Определено, что в минеральной части горючих сланцев в основном преобладают оксид кальция и оксид кремния. Проведен гранулометрический анализ сланцевольного остатка процесса газификации горючих сланцев. Содержание фракции более 4 мм – 52,56 %, 2–4 мм – 19,85 %, 1–2 мм – 13,27 %, 0,5–1 мм – 11,3 %, 0,25–0,5 мм – 1,76 и 1,26 % для фракции менее 0,25 мм. Установлено, что горючие сланцы и сланцевольный остаток удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51641–2000 «Материалы фильтрующие зернистые». Определено, что площадь удельной поверхности у горючих сланцев выше, чем у сланцевой золы и что в результате термического воздействия тонкопористая структура уплотняется – снижается удельная поверхность (S_v до термической обработки горючих сланцев – 12,93 см²/г, после – 2,29 см²/г). Полученные значения сорбционной емкости сланцевольного остатка выше значений сорбционной емкости горючих сланцев, песка и цеолита. Более высокие значения сорбционной емкости сланцевольного остатка по сравнению с горючими сланцами можно объяснить увеличением их пористости в 1,5 раза. Изучение фильтрационных свойств горючих сланцев через слой материала (горючие сланцы) осуществлялось при естественной разности давлений (разница давлений создавалась столбом жидкости над материалом).

Ключевые слова:

Горючие сланцы, сланцевольные отходы, сланцевая зола, утилизация отходов, фильтрация, сорбция, химический состав, минеральная часть, рациональное природопользование.

В настоящее время основным источником сырья для химической и энергетической промышленности России являются уголь, нефть и природный газ. Россия также имеет большие по объему месторождения горючих сланцев, такие как Прибалтийский (10246,7 млн т), Тимано-Печорский (4888 млн т), Вычегодский (58105,8 млн т), Волжский (25822,4 млн т), Оленекский (380000 млн т) и др. бассейны [1, 2]. Горючие сланцы – это органическая горная порода, полезные свойства которой определяются, прежде всего, наличием в ее составе преобразованного органического вещества высших расте-

ний и простейших организмов, обобщенно называемого керогеном. Образование большого количества смолы при полукоксовании (20–70 % в расчете на органическую часть) – главная особенность горючих сланцев, отличающая их от углей. Основная проблема переработки горючих сланцев – образование большого количества сланцевольных отходов (до 50 % массовых от исходного количества сланцев), для хранения которых необходимо выделять огромные территории [3–5].

Несмотря на это, в последнее десятилетие интерес к переработке горючих сланцев и зольных от-

ходов резко возрос [6–17]. Многие страны, такие как США, Эстония, Китай, Бразилия, Казахстан и др., используют горючие сланцы в энергетической и химической промышленности. Это связано прежде всего с тем, что большинство стран стремится диверсифицировать структуру своей энергетики – использовать местные, в том числе нетрадиционные и низкосортные виды топлива. Для эффективного использования горючих сланцев в российской экономике необходимо проведение исследований, направленных на комплексную переработку горючих сланцев, учитывающих не только органическую, но и минеральную составляющую горючих сланцев, а также поиск способов утилизации сланцевольных отходов. Исходя из вышесказанного, целью данной работы было изучение сорбционных и фильтрационных свойств горючих сланцев и сланцевольных отходов для очистки воды от органических загрязнителей (нефти и нефтепродуктов). Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучен химический состав сланцевольных отходов и минеральной составляющей горючих сланцев;
- проведен гранулометрический анализ сланцевольных отходов процесса газификации горючих сланцев;
- изучены основные физико-химические свойства сланцевольных отходов и горючих сланцев для определения их фильтрационных и сорбционных характеристик (пористость, удельная поверхность, прирост сухого остатка, измельчаемость, истираемость, сорбционная емкость и др.);
- изучены фильтрующие свойства горючих сланцев и их эффективность в зависимости от фракционного состава и типа загрязнителей.

Методы исследований

Объектом исследований были горючие сланцы Ленинградского месторождения Прибалтийского бассейна и сланцевольные отходы процесса газификации горючих сланцев, который оказывает наименьшее влияние на окружающую среду и является наиболее перспективным способом переработки низкосортного углеводородного сырья.

Для определения химического состава использовались пробы материала, представляющие собой тонкоизмельченные равномернозернистые порошки. Пробы массой 3 г анализировались на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Epsilon3 PANalytical с использованием программы Omnia.

Гранулометрический анализ сланцевольных отходов проводился с помощью гранулометрического анализатора AS Control 200 с набором сит от 4 мм до менее 125 мкм. Масса пробы 1 кг, амплитуда 2 мм/г, время классификации 15 минут. Было проанализировано 10 кг сланцевольных отходов.

Изучение физико-химических свойств сланцевольных отходов и горючих сланцев для определения фильтрационных и сорбционных характеристик производилось по следующим методикам:

- Пористость горючих сланцев определяли по результатам анализа действительной и кажущейся плотности. Действительную плотность определяли взвешиванием пробы сланца в воздухе и пикнометрической жидкости, а кажущуюся плотность – по объему воды, вытесненной исследуемым образцом. Термостатирование проб проводилось в термостатирующем шкафу Shaking Incubator 3032–3033.
- Удельная площадь поверхности определялась по методу MultiPoint BET. Время анализа – 829 мин, время дегазация – 60 мин, газ при анализе – азот, фракция материала – менее 125 мкм.
- Прирост сухого остатка (величина сухого остатка характеризует общее содержание растворенных в воде нелетучих минеральных и частично органических соединений), истираемость и измельчаемость определялись по ГОСТ Р 51641–2000 «Материалы фильтрующие зернистые» и ГОСТ 18164–72 «Метод определения содержания сухого остатка».
- Определение сорбционной емкости проводилось с материалом различной фракции (от менее 0,125 до 4 мм) при температуре 25 °С, масса пробы 3 г. Для определения сорбционной емкости использовались: сырая нефть легкая плотностью 0,867 г/см³, вязкостью 11 мм²/с; тяжелая высоковязкая нефть плотностью 0,940 г/см³, вязкостью 570 мм²/с; дизельное топливо плотностью 0,854 г/см³, вязкостью 3,21 мм²/с; тяжелый газойль каталитического крекинга плотностью 1,061 г/см³ и вязкостью 44,66 мм²/с. Навеска материала помещалась в емкость с нефтью или нефтепродуктом на время 5, 10, 15 и 20 минут соответственно, после чего проба материала взвешивалась. Сравнением исходной массы материала до и после опыта определяли сорбционную емкость материала.
- Для изучения фильтрационных свойств через слой материала (горючие сланцы) при естественной разности давлений (разница давлений создавалась столбом жидкости над материалом) пропускалась вода объемом 1000 мл, содержащая от 15 до 20 мг/л органических загрязнителей – нефти и нефтепродуктов. Слой материала – 30 мм, диаметр колонки – 15 мм. Эффективность фильтрации определялась по отношению загрязнителя в воде после и до фильтрации. Скорость фильтрации определялась пропусканием одинакового объема жидкости через слой материала различной фракции. Отношением объема жидкости к времени процесса находили скорость фильтрации.

Таблица 1. Химический состав минеральной части горючих сланцев [18]

Table 1. Chemical composition of oil shale mineral part

Компонент/Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	Br	CaO	TiO ₂
Содержание, мас. %/Content, wt. %	7,69	33,22	0,47	4,5	7,18	0,98	0,11	4,26	0,19	39,95	1,32

Результаты экспериментов и обсуждение

Результаты экспериментальных исследований по определению химического состава минеральной части горючих сланцев показали, что почти все элементы минеральной части сланцев присутствуют в виде оксидов: SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что в минеральной части сланцев в основном преобладают оксид кальция (CaO – 39,95 % мас.) и оксид кремния (SiO₂ – 33,22 % мас.). В сланцевольных отходах – SiO₂ – 40,3 % мас., Al₂O₃ – 9,2 % мас., CaO – 41,2 % мас., Fe₂O₃ – 5,3 % мас. Проанализировав полученные данные, было решено провести сравнение сорбционных свойств горючих сланцев и сланцевольного остатка с природными минеральными фильтрующими и сорбционными материалами, такими как песок (SiO₂ – 49,7 % мас., Al₂O₃ – 7,0 % мас., CaO – 3,0 % мас.) и цеолит (SiO₂ – 71,5 % мас., Al₂O₃ – 13,1 % мас., CaO – 2,1 % мас.).

Предварительно был проведен гранулометрический анализ сланцевольного остатка процесса газификации горючих сланцев (табл. 2).

Таблица 2. Результаты гранулометрического анализа сланцевольных отходов

Table 2. Results of grain size analysis of ash-shale wastes

Фракция, мм Fraction, mm	>4	2–4	1–2	0,5–1	0,25–0,5	0,125–0,25	<0,125
Содержание, % Content, %	52,56	19,85	13,27	11,3	1,76	0,66	0,60

Для определения фильтрационных и сорбционных характеристик горючих сланцев и сланцевольного остатка были изучены их физико-химические свойства (табл. 3).

По полученным данным прироста сухого остатка, измельчаемости и истираемости можно сделать вывод, что горючие сланцы и сланцевольный остаток удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51641–2000 «Материалы фильтрующие зернистые». По данному ГОСТу прирост сухого остатка не должен превышать 20 мг/дм³ (горючие сланцы – 4 мг/дм³, сланцевольный остаток – 10 мг/дм³), значение измельчаемости не должно превышать 4 % (горючие сланцы – 0,3–0,5 %, сланцевольный остаток – 0,7–0,8 %), а значение истираемости – 0,5 % (горючие сланцы – 0,1 %, сланцевольный остаток – 0,4–0,5 %).

По результатам определения площади удельной поверхности горючих сланцев и сланцевольного остатка (табл. 3) видно, что площадь удельной

поверхности у горючих сланцев выше, чем у сланцевой золы. В результате термического воздействия тонкопористая структура уплотняется – снижается удельная поверхность (S_y до термической обработки горючих сланцев – 12,93 см²/г, после – 2,29 см²/г). При этом средний диаметр микропор у сланцевольного остатка под влиянием температуры увеличивается и, как следствие, увеличивается общая пористость (пористость горючих сланцев – 24 %, сланцевольного остатка – 38 %) [20].

Таблица 3. Физико-химические свойства

Table 3. Physical-chemical properties

Свойство Property	Горючие сланцы Oil shale	Сланцевольный остаток Ash-shale waste
Пористость Porosity, % [19]	24	38
Прирост сухого остатка, мг/дм ³ Gain of dry residue, mg/dm ³	4	10
Измельчаемость Grindability, %	0,3–0,5	0,7–0,8
Истираемость Abrasion, %	0,1	0,4–0,5
S _y по методу MultiPoint BET, см ² /г Surface area by the MultiPoint BET method, cm ² /g	12,93	2,29
Средний диаметр микропор, нм Average diameter of micropore, nm	15,9	25,4

Изучалось влияние фракционного состава горючих сланцев на его сорбционную емкость. В качестве загрязнителей использовалась нефть и нефтепродукты различной плотности и вязкости. Результаты исследований представлены на рис. 1. Видно, что наилучшие результаты показала фракция горючих сланцев 1–2 мм.

Для сравнения сорбционных свойств горючих сланцев и сланцевольного остатка была изучена сорбционная емкость остатка фракцией 1–2 мм с использованием аналогичных загрязнителей (табл. 4).

Полученные результаты сравнили с характеристиками по сорбционной емкости на примере органических загрязнителей для природных материалов, таких как песок и цеолит. Результаты представлены в табл. 5.

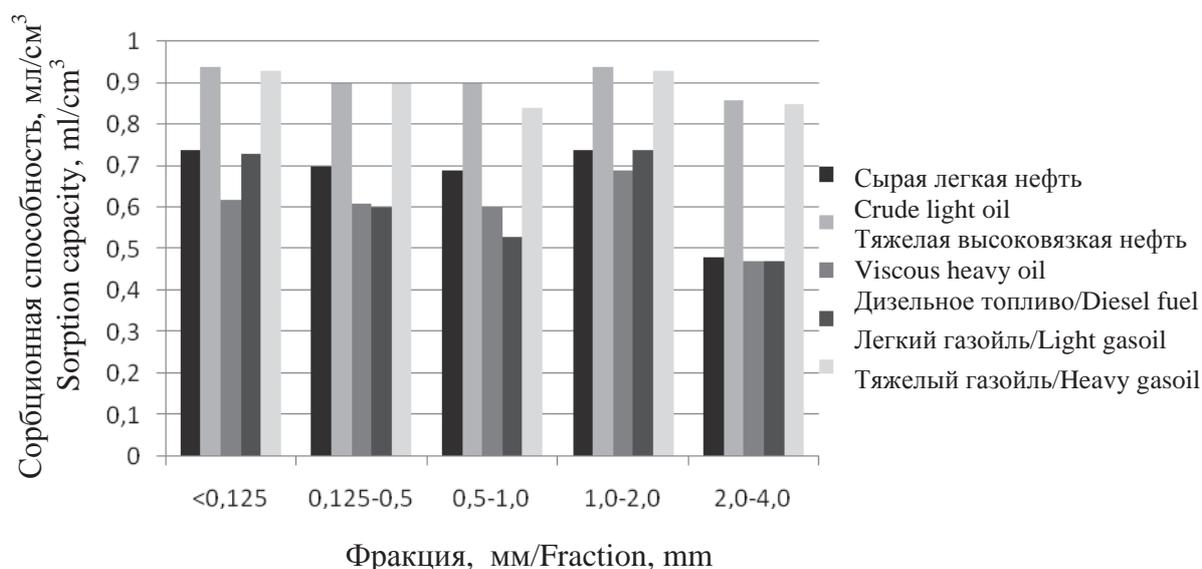


Рис. 1. Сорбционная емкость горючих сланцев

Fig. 1. Sorption capacity of oil shale

Таблица 4. Сорбционная емкость сланцевольного остатка (фракция 1–2 мм)

Table 4. Sorption capacity of ash-shale wastes (fraction 1–2 mm)

Нефть и нефтепродукты Oil and oil products	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Вязкость, мм ² /с Viscosity, mm ² /s	Сорбционная емкость, мл/см ³ Sorpton capacity, ml/sm ³			
			минут/minute			
			5	10	15	20
Сырая нефть легкая Crude light oil	0,867	11,12	1,07	1,20	1,22	1,23
Тяжелая высоковязкая нефть Viscous heavy oil	0,940	570	1,89	1,92	2,00	2,01
Дизельное топливо Diesel fuel	0,854	3,21	1,06	1,12	1,15	1,16
Тяжелый газойль КК Heavy gasoil KK	1,061	44,66	1,76	1,94	1,96	1,99
Легкий газойль КК Light gasoil KK	0,963	2,42	1,52	1,59	1,61	1,61

Полученные значения сорбционной емкости сланцевольного остатка (табл. 5) выше значений сорбционной емкости горючих сланцев, песка и цеолита. Более высокие значения сорбционной емкости сланцевольного остатка по сравнению с горючими сланцами можно объяснить увеличением их пористости в 1,5 раза (табл. 3).

Весомая часть минеральной составляющей горючих сланцев и сланцевольного остатка представлена следующими оксидами: SiO₂, CaO и Al₂O₃. На них приходится примерно 81 % мас. у горючих сланцев и 90 % мас. у сланцевольного остатка минеральной составляющей (табл. 1), поэтому были изучены сорбционные емкости данных оксидов на примере органических загрязнителей, использованных для изучения сорбционной емкости горючих сланцев и сланцевольного остатка. Одновременно с этим было исследовано влияние температуры на их сорбционные характеристики. Результаты этих исследований представлены в табл. 6.

Таблица 5. Сорбционные емкости различных материалов, мл/см³

Table 5. Sorption capacity of different materials, ml/cm³

Нефть и нефтепродукты Oil and oil products	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Вязкость, мм ² /с Viscosity, mm ² /s	Природный сорбент/Natural sorbent			
			Песок Sand	Цеолит Zeolit	Горючие сланцы Oil shale	Сланцевольный остаток Ash-shale waste
Сырая легкая нефть Crude light oil	0,867	11,12	0,39–0,48	0,52–0,79	0,42–0,74	1,07–1,23
Тяжелая высоковязкая нефть Viscous heavy oil	0,940	530	0,78–0,85	0,86–0,94	0,80–0,94	1,72–2,01
Тяжелый газойль КК Heavy gasoil KK	1,061	44,66	0,70–0,78	0,85–0,99	0,80–0,93	1,76–1,99
Легкий газойль КК Light gasoil KK	0,963	2,42	0,32–0,40	0,64–0,82	0,40–0,73	1,28–1,61
Дизельное топливо Diesel fuel	0,854	3,21	0,37–0,42	0,47–0,51	0,40–0,62	1,06–1,16

Таблица 6. Изменение сорбционной емкости SiO_2 , CaO и Al_2O_3 от температуры

Table 6. Change of sorption capacity of SiO_2 , CaO and Al_2O_3 under temperature

Нефть и нефтепродукты Oil and oil products	Сорбционная емкость, мл/см ³ Sorption capacity, ml/cm ³					
	До термообработки Before heat treatment			После термообработки After heat treatment (1000 °C)		
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3
Легкая нефть Crude light oil	1,38	1,12	0,65	1,47	1,17	0,86
Дизельное топливо Diesel fuel	1,49	1,28	0,55	1,66	1,36	0,96
Легкий газойль КК Light gasoil КК	1,68	0,96	0,48	1,97	1,34	0,64
Тяжелая высоковязкая нефть Viscous heavy oil	1,89	1,59	0,98	2,12	1,98	1,13
Тяжелый газойль КК Heavy gasoil КК	1,76	1,32	0,79	2,05	1,69	1,07

Воздействие температуры оказывает положительное влияние на сорбционные свойства для всех использованных компонентов минеральной части горючих сланцев. Наилучшие сорбционные свойства проявляются у SiO_2 для всех видов использованных органических загрязнителей. Таким образом, под воздействием температуры повышается сорбционная емкость каждого из основных компонентов минеральной составляющей и, в результате суммарного эффекта этих оксидов, улучшается в целом сорбционная характеристика сланцезольного остатка.

Для очистки воды от органических загрязнителей (нефти и нефтепродуктов) были изучены фильтрующие свойства различных фракций горючих сланцев.

В табл. 7 представлены данные экспериментальных исследований эффективности фильтров на основе горючих сланцев.

Таблица 7. Фильтрационные свойства горючих сланцев для очистки воды от нефти и нефтепродуктов

Table 7. Filtration properties of oil shale for water purification from organic pollutants

Фракция, мм Fraction, mm	Эффективность фильтра/Filter efficiency, %		
	Сырая легкая нефть Crude light oil	Дизельное топливо Diesel fuel	Тяжелый газойль КК Heavy gasoil КК
0,125–0,5	84	80	96
0,5–1	80	76	96
1–2	46	40	95
2–4	20	20	94

Зависимость скорости фильтрации от размера фракции горючих сланцев описывается уравнением $W=0,0289\ln(\Phi)+0,088$ (величина достоверности аппроксимации $R^2 - 0,98$), где W – скорость фильтрации, Φ – размер зерна.

Из данных табл. 7 и рис. 2 видно, что с уменьшением размера зерна снижается скорость фильтрации, но одновременно повышается ее эффективность. Эффективность фильтрации также зависит от вязкости загрязнителя: чем она выше, тем выше эффективность фильтрации.

Заключение

По результатам экспериментальных исследований:

- определено, что в минеральной части горючих сланцев в основном преобладают оксид кальция ($\text{CaO} - 39,95\%$ мас.) и оксид кремния ($\text{SiO}_2 - 33,22\%$ мас.) (табл. 1);
- гранулометрический анализ сланцезольного остатка процесса газификации горючих сланцев

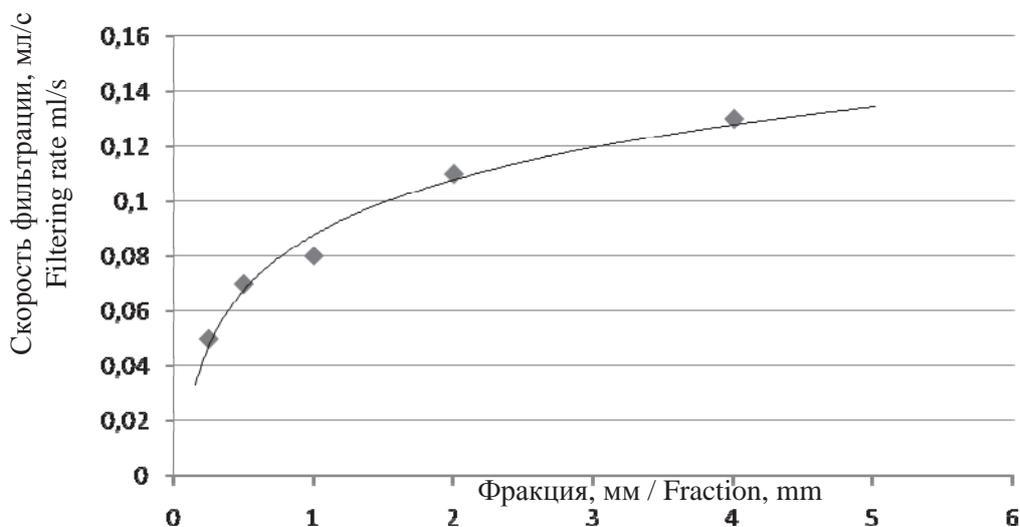


Рис. 2. Зависимость скорости фильтрации от размера зерна

Fig. 2. Dependence of filtering rate on grain size

- показал следующее содержание фракции: фракция более 4 мм – 52,56 %, 2–4 мм – 19,85 %, 1–2 мм – 13,27 %, 0,5–1 мм – 11,3 %, 0,25–0,5 мм – 1,76 %, и менее 0,25 мм – 1,26 %;
- определено, что горючие сланцы и сланцевольный остаток удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 51641–2000 «Материалы фильтрующие зернистые». По данному ГОСТу, приrost сухого остатка не должен превышать 20 мг/дм³ (горючие сланцы – 4 мг/дм³, сланцевольный остаток – 10 мг/дм³), значение измельчаемости не должно превышать 4 % (горючие сланцы – 0,3–0,5 %, сланцевольный остаток – 0,7–0,8 %), а значение истираемости – 0,5 % (горючие сланцы – 0,1 %, сланцевольный остаток – 0,4–0,5 %);
 - установлено, что площадь удельной поверхности у горючих сланцев выше, чем у сланцевой золы и что в результате термического воздействия тонкопористая структура уплотняется – снижается удельная поверхность (S_v до термической обработки горючих сланцев – 12,93 см²/г, после – 2,29 см²/г);
 - определено, что полученные значения сорбционной емкости сланцевольного остатка (1,07–2,01 мл/см³) выше значений сорбционной емкости горючих сланцев (0,42–0,94 мл/см³), песка (0,39–0,85 мл/см³) и цеолита (0,47–0,99 мл/см³) (табл. 5). Более высокие значения сорбционной емкости сланцевольного остатка по сравнению с горючими сланцами можно объяснить увеличением их пористости в 1,5 раза (пористость горючих сланцев – 24 %, сланцевольного остатка – 38 %);
 - установлено, что под воздействием температуры повышается сорбционная емкость каждого из основных компонентов минеральной составляющей горючих сланцев и, как следствие, улучшается в целом сорбционная характеристика сланцевольного остатка;
 - определено, что с уменьшением фракции горючих сланцев снижается скорость фильтрации, но одновременно повышается эффективность фильтрации. Эффективность фильтрации также зависит от вязкости загрязнителя: чем она выше, тем выше эффективность фильтрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Т.С., Вахидова Л.М., Мирабидинов Ш.Н.У. Минерально-сырьевые ресурсы России и мировой опыт природопользования // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2013. – № 7. – С. 7–17.
2. Стрижакова Ю.А., Усова Т.В., Третьяков В.Ф. Горючие сланцы – потенциальный источник сырья для топливно-энергетической и химической промышленности // «Вестник МИТХТ». Химия и технология органических веществ. – 2006. – № 4. – С. 76–85.
3. Raado L.-M., Rein K., Hain T. Oil shale ash based stone formation – hydration, hardening dynamics and phase transformations // Oil shale. – 2014. – V. 31. – № 1. – P. 91–101.
4. Юдович Я.Э. Горючие сланцы Республики Коми. Проблемы освоения. – Сыктывкар: Геопринт, 2013. – 90 с.
5. Рудина М.Г., Серебрянникова Н.Д., Справочник сланцепеработчика. – Л.: Химия, 1988. – 256 с.
6. Geochemistry of rare earth and other trace elements in Chinese oil shale / Q. Wang, J. Bai, J. Ge, Y.Z. Wie // Oil shale. – 2014. – V. 31. – № 3. – P. 266–277.
7. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов / А.В. Кужалов, С.Б. Ромаденкина, В.А. Решегов, М.В. Щипанова // Известия Саратовского университета. Серия: Химия, биология, экология. – 2014. – № 2. – С. 39–42.
8. Андреева Л.Н., Борбат В.Ф. Зола ТЭЦ – перспективное сырье для промышленности // Вестник Омского университета – 2009. – № 2 – С. 141–151.
9. Юдаков А.А. Ксеник Т.В. Новые недорогие эффективные гидрофобные сорбенты для очистки вод от органических загрязнителей // Водочистка – 2010. – № 7. – С. 36–40.
10. Грушевенко Е. Сланцевая нефть в США: к чему приведет снижение цен // Forbes. URL: <http://www.forbes.ru/mneniya-column/konkurentsia/278477-slantsevaya-neft-v-ssha-k-chemu-privedet-snizhenie-tsen> (дата обращения: 18.08.2016).
11. Composition and properties of oil shale ash concrete / R. Leimbi-Merike, N. Tiina, L. Eneli, K. Rein // Oil shale. – 2014. – V. 31. – № 2. – P. 147–160.
12. Liu H. Pyrolysis of oil shale mixed with low-density polyethylene // Oil shale. – 2011. – V. 28. – № 1. – P. 42–48.
13. Swift T., Mayer S. Study of thermal conversion of oil shale under N₂ and CO₂ atmospheres // Oil shale. – 2010. – V. 27. – № 4. – P. 309–320.
14. Bitukova L., Motler R. Composition of oil shale ashes from pulverized firing and circulating fluidized-bed boiler in Narva thermal power plants // Oil shale. – 2010. – V. 27. – № 4. – P. 339–353.
15. Salah H. Aljbour. Production of ceramics from waste glass and Jordanian oil shale ash // Oil shale. – 2016. – V. 33. – № 1. – P. 260–271.
16. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16–21.
17. Study on thermal conversion of Huadian oil shale under N₂ and CO₂ atmospheres / F.F. Xie, Z. Wang, W.G. Lin, W.L. Song // Oil shale. – 2010. – V. 27. – № 4. – P. 309–320.
18. Изменение химического состава и свойств горючих сланцев во время термической обработки / М.Ю. Назаренко, В.Ю. Бажин, С.Н. Салтыкова, Ф.Ю. Шариков // Кокс и Химия. – 2010. – № 10. – С. 46–49.
19. Изучение физико-химических свойств горючих сланцев / М.Ю. Назаренко, В.Ю. Бажин, С.Н. Салтыкова, Г.В. Коновалов // Кокс и Химия. – 2014. – № 3. – С. 44–49.
20. Назаренко М.Ю., Кондрашева Н.К., Салтыкова С.Н. Реакционная способность поверхности горючих сланцев Прибалтийского бассейна // Кокс и Химия. – 2016. – № 5. – С. 33–37.

Поступила 09.08.2016 г.

Информация об авторах

Назаренко М.Ю., аспирант кафедры химических технологий и переработки энергоносителей факультета переработки минерального сырья Санкт-Петербургского горного университета.

Кондрашева Н.К., доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химических технологий и переработки энергоносителей факультета переработки минерального сырья Санкт-Петербургского горного университета.

Салтыкова С.Н., кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей факультета переработки минерального сырья Санкт-Петербургского горного университета.

UDC 662.8.05

EFFICIENCY OF APPLYING OIL SHALE AND ASH-SHALE WASTES FOR WATER TREATMENT FROM ORGANIC POLLUTANTS

Maxim Yu. Nazarenko¹,

max.nazarenko@mail.ru

Natalia K. Kondrasheva¹,

natalia_kondrasheva@mail.ru

Svetlana N. Saltykova¹,

ssn_58@mail.ru

¹ Saint-Petersburg mining university,
2, 21 line of Vasilyevsky Island, Saint-Petersburg, 199106, Russia.

The relevance of the work is caused by a large number ash-shale waste and oil shale fines formed in refining and oil shale mining, processing and utilization which will enhance the efficiency of using such solid fuels as oil shale.

The main aim of the study is to assess the possibility of using oil shale and ash-shale waste for water treatment from organic pollutants (oil and oil products).

The methods used in the study. The modern laboratory equipment (granulometric classificatory ASControl, X-ray energy dispersive spectrometer Epsilon PANanalytical, pH-meter «Expert-pH», temperature control Cabinet Shaking Incubator 3032–3033) was used. The authors have studied physico-chemical properties of ash-shale waste and oil shale to determine their filtration and sorption characteristics using the following methods: oil shale porosity was determined by the results of the analysis of actual and apparent density; actual density was determined by weighing a slate sample in the air and in pycnometer liquid and apparent density was defined by water volume, displaced by the studied sample; specific area was determined using MultiPoint BET; gain of dry residue (the amount of dry residue characterizes the total content of dissolved non-volatile mineral and partly organic compounds), abrasion and grindability were determined according to the GOST R 51641–2000 «Granular filter material» and GOST 18164–72 «Method for determining dry residue». Sorption capacity was defined with material of various fraction (from <0,125 to 4 mm), at 25 °C, the sample mass is 3 g. To determine sorption capacity the authors used: crude light oil; heavy high-viscosity oil; diesel fuel; heavy gas oil of catalytic cracking. Sorption capacity of the material before and after the experiment was determined by comparison of initial mass.

The results. The authors determined that the mineral part of oil shale mainly contains calcium oxide and silicon oxide, and carried out the particle size analysis of oil shale ash residue of oil shale gasification. Content of fraction is higher than 4 mm – 52,56 %, from 2 to 4 mm – 19,85 %, from 1 to 2 mm – 13,27 %, from 0,5 to 1 mm – 11,3 %, from 0,25 to 0,5 mm – 1,76 % and 1,26 % less than 0,25 mm. It was ascertained that shale oil and ash-shale wastes meet the requirements of GOST R 51641–200 «Granular filter Material». The authors determined that the specific surface area of oil shale is higher than that of ash-shale and as a result of thermal exposure the thin porous structure is compacted – the specific surface area is reduced (S_V is 12,93 cm²/g before thermal processing of oil shale, it is 2,29 cm²/g after it). The obtained values of sorption capacity of ash-shale wastes are higher than the values of sorption capacity of oil shale, sand and zeolite. Higher values of sorption capacity of ash-shale wastes compared to oil shale can be explained by the increased porosity by 1,5 times. Filtration properties of oil shale through a layer of material (oil shale) were studied under natural pressure difference (the pressure difference created by the fluid column above the material).

Key words:

Oil shale, ash-shale wastes, shale ash, waste utilization, filtration, sorption, chemical composition, mineral part, rational use of natural resources.

REFERENCES

- Smirnova T.S., Vakhidova L.M., Mirabidinov Sh.N.U., Molotov S.A. Mineralno-syrevye resursy Rossii i mirovoy opyt prirodopolzovaniya [Mineral resources of Russia and the world experience of nature management]. *Bulletin of Perm National research polytechnic university. Geology. Oil and gas engineering and mining*, 2013, no. 7, pp. 7–17.
- Strigalova Yu.A., Usova T.V., Tretyakov V.F. Goryuchie slantsy – potentsialny istochnik syriya dlya toplivno-energeticheskoy i khimicheskoy promyshlennosti [Oil shale is a potential source of raw material for energy and chemical industry]. *Vestnik MITHHT, Chemistry and technology of organic substances*, 2006, no. 4, pp. 76–85.
- Raado L.M., Rein K., Hain T. Oil shale ash based stone formation – hydration, hardening dynamics and phase transformations. *Oil shale*, 2014, vol. 31, no. 1, pp. 91–101.
- Yudovich Ya.E. *Goryuchie slantsy Respubliki Komi. Problemy osvoeniya* [Oil shales of the Komi Republic. Problems of development]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 2013. 90 p.
- Rudina M.G., Serebryannikova N.D. *Spravochnik slantsepererabotchika* [Handbook of shale processor]. Leningrad, Khimiya Publ., 1998. 256 p.
- Wang Q., Bai J., Ge J., Wie Y.Z. Geochemistry of rare earth and other trace elements in Chinese oil shale. *Oil shale*, 2014, vol. 31, no. 3, pp. 266–277.
- Kruzhalov A.V., Romadenkina S.B., Reshetov V.A., Shchipanova M.V. Sposoby polucheniya gidrofobnykh sorbentov iz prirodnnykh materialov [Methods of producing hydrophobic adsorbents from natural materials]. *Izvestiya of Saratov University. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2014, no. 2, pp. 39–42.
- Andreeva L.N., Borbat V.F. Zola TEHC – perspektivnoe syre dlya promyshlennosti [Ash TPP is a promising raw material for industry]. *Herald of Omsk University*, 2009, no. 2, pp. 141–151.

9. Udakov A.A., Ksenik T.V. Novye nedorogie ehffektivnye gidrofobnye sorbenty dlya ochistki vod ot organicheskikh zagryazniteley [New cost-effective hydrophobic sorbents for water purification from organic pollutants]. *Water purification*, 2010, no. 7, pp. 36–40.
10. Glushenko E. Slanshevaya neft v SSCHA: k chemu privedet snizhenie zen [Oil shale in the USA. What will the price reduction result in?]. *Forbes*. Available at: <http://www.forbes.ru/mneniya-column/konkurenciya/278477-slantsevaya-neft-v-ssha-k-chemu-privedet-snizhenie-tsen> (accessed 18 August 2016).
11. Leimbi-Merike R., Tiina H., Eneli L., Rein K. Composition and properties of oil shale ash concrete. *Oil shale*, 2014, vol. 31, no. 2, pp. 147–160.
12. Liu H. Pyrolysis of oil shale mixed with low-density polyethylene. *Oil shale*, 2011, vol. 28, no. 1, pp. 42–48.
13. Swift T., Mayer S. Study of thermal conversion of oil shale under N₂ and CO₂ atmospheres. *Oil shale*, 2010, vol. 27, no. 4, pp. 309–320.
14. Bitjukova L., Motler R. Composition of oil shale ashes from pulverized firing and circulating fluidized-bed boiler in Narva thermal power plants. *Oil shale*, 2010, vol. 27, no. 4, pp. 339–353.
15. Salah H. Aljbour. Production of ceramics from waste glass and Jordanian oil shale ash. *Oil shale*, 2016, vol. 33, no. 1, pp. 260–271.
16. Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalachev A.I. Primenenie zol i zoloshlakovykh otkhodov v stroitelstve [Application of ash and bottom ash waste in construction]. *Magazine of Civil engineering*, 2011, no. 4, pp. 16–21.
17. Xie F.F., Wang Z., Lin W.G., Song W.L. Study on thermal conversion of Huadian oil shale under N₂ and CO₂ atmospheres. *Oil shale*, 2010, vol. 27, no. 4, pp. 309–320.
18. Nazarenko M.Yu., Bazhin V.Yu., Saltykova S.N., Sharikov F.Yu. Izmenenie khimicheskogo sostava i svoystv goryuchikh slantsev vo vremya termicheskoy obrabotki [Change in composition and properties of fuel shale during heat treatment]. *Coke and Chemistry*, 2010, no. 10, pp. 46–49.
19. Nazarenko M.Yu., Bazhin V.Yu., Saltykova S.N., Kononov G.V. Izuchenie fiziko-khimicheskikh svoystv goryuchikh slantsev [Physicochemical properties of fuel shale]. *Coke and Chemistry*, 2014, no. 3, pp. 44–49.
20. Nazarenko M.Yu., Kondrasheva N.K., Saltykova S.N. Reaktsionnaya sposobnost poverkhnosti goryuchikh slantsev Pribaltiyskogo basseyna [Surface reactivity of fuel shales from the Baltic basin]. *Coke and Chemistry*, 2016, no. 5, pp. 33–37.

Received: 9 August 2016.

Information about the authors

Maxim Yu. Nazarenko, postgraduate, Saint-Petersburg Mining University.

Natalia K. Kondrasheva, Dr. Sc., professor, head of the department, Saint-Petersburg Mining University.

Svetlana N. Saltykova, Cand. Sc., associate professor, Saint-Petersburg Mining University.