

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Kon'.

Руководитель ОПОП ВО
профессор Н.К. Кондрашева

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО
ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ
СОСТАВ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ
ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ**

Уровень высшего образования:	Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки:	18.06.01 Химическая технология
Направленность (профиль):	Технология неорганических веществ
Форма обучения:	очная
Нормативный срок обучения:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева к.т.н., доцент С.Н. Салтыкова

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Состав и свойства минеральной составляющей природных энергоносителей» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Целью освоения дисциплины является: получение сведений об условиях образования, превращениях при высоких температурах и направлениях использования минеральной составляющей в различных природных энергоносителях.

Задачи дисциплины:

1. Изучение основных физических, химических и физико-химических свойств природных энергоносителей и влияния на них компонентов минеральной составляющей.

2. Изучение особенностей состава и свойств минеральной составляющей различных видов природных энергоносителей.

3. Изучение ценных, токсичных и технологически вредных компонентов минеральной составляющей природных энергоносителей.

4. Изучение возможностей использования минеральной составляющей различных видов природных энергоносителей.

5. Получение представления об условиях образования минеральных компонентов в природных энергоносителях.

6. Изучение закономерностей поведения химических соединений минеральной составляющей природных энергоносителей в процессах их термической переработки.

7. Изучение влияния химического состава золы природных энергоносителей на выбор технологии их переработки.

8. Изучение основных способов обогащения и извлечения ценных компонентов из минеральной составляющей. Влияние минеральной составляющей на получаемые продукты переработки.

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ «СОСТАВ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ»

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи занятия:

Цель занятия – определить место дисциплины и ее связь с другими дисциплинами, рассмотреть общие сведения о природных энергоносителях.

Задачи:

1. Определить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами.
2. Изучить виды природных энергоносителей и способы их переработки.
3. Изучить физико-химические свойства состава минеральной составляющей различных видов природных энергоносителей.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Классификация природных энергоносителей.
2. Переработка низкосортных видов природных энергоносителей.
3. Основные характеристики природных энергоносителей.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Общие сведения об основных видах природных энергоносителей и способах их переработки.
2. Проблемы переработки природных энергоносителей.
3. Особенности состава минеральной составляющей различных видов природных энергоносителей.
4. Низкосортные виды природных энергоносителей в топливно-экономическом балансе.

Методические указания:

Общие сведения об основных видах природных энергоносителей

Природные энергоносители (в химической технологии) – совокупное название природных смесей, являющихся источниками энергии (служащие топливом): нефть, газ, уголь, торф, горючие сланцы и т.д.

Нефть

Нефть, представляет собой жидкую природную ископаемую смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битумов и кокса. По физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на классы, типы, группы, виды.

Перечень показателей, определяемых для товарной нефти:

1. Плотность, кг/м³ при 15 °С и 20 °С;
2. Массовая доля воды, %;
3. Массовая доля серы, %;
4. Концентрация хлористых солей, мг/дм³;
5. Массовая доля механических примесей, %;
6. Давление насыщенных паров, кПа;
7. Массовая доля парафина, %;
8. Фракционный состав, выход фракций, %;
9. Температура застывания, °С;
10. Зольность, %;
11. Кислотное число, мг КОН/г.

Природный газ

Природный газ – смесь углеводородных газов, образовавшаяся в земной коре при разложении органических веществ.

Простейшим представителем природных газов является метан (СН₄). Природные газы, растворенные в нефти и выделяемые из нее при добыче, называются попутными газами.

Попутные природные газы кроме метана могут содержать до 50 % его гомологов С₂-С₄. Попутные газы в сумме с жидкими в парообразном состоянии, содержащие С₅ и выше, называются «жирными» или «богатыми»; содержащие в основном метан – «сухими» или «тощими». Для попутных газов и нефти

характерно явление «обратной растворимости», когда нефть растворена в сжатых газах, – это явление объясняет образование газоконденсатных месторождений. Газовый конденсат – жидкая смесь высококипящих углеводородов различного строения, выделяемая из природных газов при их добыче на газоконденсатных месторождениях

Теплота сгорания (низшая) «сухих» газов – 35 МДж/м³, «богатых» газов от 42 до 60 МДж/м³. Кроме метана и его гомологов в газах содержатся и неуглеводородные компоненты: диоксид углерода (CO₂) – от 0,1 до 7 %, азот (N₂) – от 0,4 до 30 %, сероводород (H₂S) – от 3 до 15 %, кислород (O₂) в виде примесей, инертные газы. Гелий в природных газах содержится в значительных количествах – от 1 до 2 % (максимум 7 %). Его выделяют как продукт переработки природных газов.

«Сухие» природные газы используются для сжигания в промышленности и для бытовых целей. Из газов попутных и газоконденсатных месторождений на газобензиновых заводах выделяют газовый бензин. Из сухих и отбензиненных газов получают сажу. Природные газы также являются ценным химическим сырьем.

Твердые горючие ископаемые

Твердыми горючими ископаемыми называют торф, уголь, горючие сланцы и т.д. Подход к их переработке должен быть неодинаковым, исходя из структуры и свойств твердых горючих ископаемых. Вероятно, чем более сложны и менее термостойки соединения, тем более мягкими должны быть режимы процессов их выделения. Все виды твердых горючих ископаемых включают в себя две составляющие: органическое вещество и минеральную часть, которую тоже можно рассматривать как источник ценного минерального сырья, в частности редких и рассеянных элементов.

Торф

Из всех видов твердых видов топлива, торф самое молодое отложение, образующееся естественным образом путем разложения отмерших частей деревьев, кустарников, трав и мхов, в условиях повышенной влажности и

ограниченного доступа кислорода. От почвенных образований торф принято отличать по содержанию в нём органических соединений (не менее 50 % по отношению к абсолютно сухой массе).

В соответствии с составом исходного растительного материала, условиями образования торфа и его физико-химическими свойствами, торф относят к одному из 3 типов:

1. Верховому (образован растительностью (сосна, пушица, сфагнум, вереск) при переувлажнении, вызванном преимущественно атмосферными осадками. Плохое удобрение, поскольку беден минеральными элементами. Содержит 1–5 % зольных элементов и 95–99 % органических веществ. Окраска изменяется с повышением степени разложения от светло-желтой до темно-коричневой. Используется как топливо или теплоизоляция;

2. Низинному (образован эуτροφной растительностью (ольха, осока, мох) при переувлажнении грунтовыми водами. Зольность 6–18 %. Преобладают серые оттенки, переходящие в землисто-серый цвет. Хорошее удобрение;

3. Переходному.

В промышленной классификации торфяных залежей выделяются 4 типа: низинный, переходный, верховой и смешанный.

Горючие сланцы

Горючие сланцы – осадочная горная порода органического происхождения, в которой неорганическая составляющая преобладает над органической, называемой керогеном; один из видов твердых горючих ископаемых. По внешнему виду горючие сланцы – слоистые, реже плотные, массивные, иногда раслаивающиеся на плитки породы темно-серого или коричневого цвета различных оттенков; при воспламенении горят коптящим пламенем.

Различают следующие основные типы горючих сланцев: собственно сапропелитовые-кукерситы, в которых преобладают продукты превращения простейших водорослей и животных материалов (залегают главным образом в Прибалтийском бассейне, а также в Волжском и др.); гумито-сапропелитовые,

где значительную долю составляют измененные остатки высших растений (распространены в Карпатах и др.).

В сухом веществе горючих сланцев содержится 50–80 % неорганических веществ и 20–35 % керогена (иногда до 50 %). Минеральная часть состоит из карбонатов Ca (преимущественно), Mg, Fe, кремнистых и глинистых компонентов (кварца, полевых шпатов и сложных алюмосиликатов); встречаются включения FeS_2 , а также соединений Ge, Be, Sc и др. редких элементов. Кероген содержит ароматические, алициклические, а также органические кислород- и серосодержащие соединения; практически не растворимые в органических растворителях.

В промышленности горючие сланцы используют как топливо и химического сырья. Зольный остаток от сжигания горючих сланцев применяют для получения вяжущих строительных материалов типа цемента.

Термической переработкой горючих сланцев в условиях полукоксования (450–550 °C) получают смолу (10–30 %), газовый бензин (1,0–1,5 %), пирогенетическую воду и горючие газы с высокой теплотой сгорания. Смола полукоксования кукерситов содержит 20–25 % фенолов (преимущественно высококипящих), а также парафиновые, алифатические, нафтеновые и ароматические углеводороды. Смола полукоксования горючих сланцев Приволжского бассейна (25–28 % в расчете на кероген) отличается высоким содержанием сераорганических соединений: тиофена, бензтиофена и др.; применяется она для приготовления ихтиола. Высокотемпературным коксованием (950–1000 °C) кукерситов производят бытовой газ (350–400 м³/т) с удельной теплотой сгорания 15,9–17,6 МДж/кг, газовый бензин (ок. 10 кг/т) и смолу (ок. 50 кг/т). Из сланцевой смолы получают антисептики, противозерозионные препараты, растворители, синтетические смолы, шпалопрпиточное масло, дорожный битум, сырье для производства электродного кокса и др.

Каменный уголь

Каменный уголь – это твердая, горючая горная порода, образовавшаяся из отмерших растений в результате их биохимических и физических изменений. Кроме органических составляющих, в угле всегда содержатся минеральные примеси, количество которых может достигать от 1 до 50 % (масс.).

Разработанная и используемая в настоящее время промышленно-генетическая классификация подразделяет угли на виды по величине среднего показателя отражения витринита R_0 , теплоты сгорания на влажное беззольное состояние Q_{saf} , и выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние V_{daf} (табл. 1).

Таблица 1 – Подразделение углей на виды

Вид угля	R_0 , %	Q_{saf} , МДж/кг	V_{daf} , % (масс.)
Бурый уголь	$\leq 0,6$	< 24	–
Каменный уголь	0,40-2,39	≥ 24	≥ 9
Антрацит	$\leq 2,4$	–	< 9

Для оценки возможностей и режимов переработки горючих ископаемых применяют технический анализ, который позволяет определить направления использования их как энергетических топлив и химического сырья. Под техническим анализом понимают определение показателей, предусмотренных техническими требованиями на качество угля: зольность, влажность, выход летучих веществ. Полный технический анализ предусматривает определение еще и серы, фосфора, теплоты сгорания, спекаемости и некоторых других характеристик качества и технологических свойств твердых горючих ископаемых. Знание элементного состава бывает достаточно для первичного знакомства с химическими свойствами углей, которое позволяет определить направление его переработки и его энергетическую ценность.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [1-5].

Тема 2. Состав и свойства минеральной составляющей природных энергоносителей

Цели и задачи занятия:

Цель занятия – изучить состав и свойства минеральной составляющей природных энергоносителей.

Задачи:

1. Изучить химический и минералогический составы минеральной составляющей природных энергоносителей.
2. Изучить условия образования минеральной составляющей природных энергоносителей.
3. Изучить физико-химические свойства минеральной составляющей природных энергоносителей.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Основные физико-химические методы анализа состава минеральной составляющей природных энергоносителей.
2. Стандартные способы определения технических характеристик природных энергоносителей (влажность, зольность, выход летучих, содержание серы, пористость, плотность и др.).
3. Методы анализа структуры.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Основные минералы в составе природных энергоносителей.
2. Содержание микроэлементов и возможность их использования.
3. Ценные, токсичные и технологически вредные компоненты минеральной составляющей природных энергоносителей.
4. Содержание серы, виды ее соединений в природных энергоносителях.
5. Представления об условиях образования минеральных компонентов в природных энергоносителях.
6. Основные физические, химические и физико-химические свойства природных энергоносителей и влияние на них компонентов минеральной составляющей.
7. Структура различных видов природных энергоносителей.
8. Влага в составе природных энергоносителей.

Методические указания:

Микроэлементов нефти

Микроэлементы нефти – химические элементы, присутствующие в нефти в количестве 0,02-0,03 % от общей её массы. Обнаружено более 60 микроэлементов, большая часть которых представлена металлами и содержится в основном в смолисто-асфальтеновых компонентах.

Общее количество микроэлементов в нефти редко превышает 0,02-0,03 % от общей её массы, что затрудняет выделение и идентификацию соединений, в которые эти химические элементы входят. Известно, что микроэлементы могут находиться в нефти в виде мелкодисперсных водных растворов солей, тонкодисперсных взвесей минеральных пород, а также в виде комплексов и молекулярных соединений с органическими веществами. Такие соединения подразделяют на 5 видов:

1. Элементоорганические соединения;
2. Соли металлов, которые в кислотных функциональных группах замещают протон;
3. Хелаты;
4. Комплексы лигандов;
5. Комплексы с гетероатомами или π -системой полиароматических асфальтеновых структур.

Наибольшее количество микроэлементов в нефти представлено металлами. Металлические компоненты в основном содержатся в смолисто-асфальтеновых веществах (САВ) нефти. Ванадий, которого содержится в нефтях больше всего из этой группы, полностью концентрируется в САВ, а в масляных фракциях этот элемент практически полностью отсутствует. Никель также в основном находится в высокомолекулярных компонентах нефти, однако в небольших количествах он встречается и в маслянистых фракциях тяжёлой нефти. Также в относительно больших концентрациях в нефти присутствуют железо, щелочные и щелочноземельные металлы.

Концентрация ванадия достигает 10^{-2} %. Наиболее изученной формой данного металла в нефти являются его комплексы с порфиринами (ванадилпорфирины). Существуют также и непорфириновые соединения ванадия, их, как правило, разделяют на две группы:

1. Комплексы с лигандами псевдопорфириновой структуры (хлорины, бензопорфирины и др.);

2. Комплексы с тетрадентатными лигандами, имеющие смешанные донорные атомы (β -кетоимины, β -дикетоны, о-меркаптоанилы, β -дитионы).

Они различаются степенью ароматичности (первый тип имеет повышенную ароматичность) и устойчивостью к кислотному деметаллированию (первый тип обладает высокой устойчивостью).

Концентрация никеля достигает 10^{-3} %. Как и ванадий, никель встречается и в порфириновых, и в непорфириновых комплексах. По своей природе эти соединения аналогичны, и с возрастанием молекулярной массы нефти доля непорфириновых веществ возрастает, а доля порфириновых комплексов падает.

Хром и марганец в нефти находятся в соединениях, аналогичных ванадилпорфиринам и обнаруживаются в широком диапазоне нефтяных фракций. Железо содержится в нефти в концентрациях от 10^{-4} до 10^{-3} %. Природа его соединений не изучена, предполагается, что Fe также находится в виде порфириновых комплексов.

Цинк обнаружен в нефти в концентрациях от 10^{-5} до 10^{-3} %, ртуть – от 10^{-7} до 10^{-5} %. В основном эти элементы концентрируются в высококипящих фракциях и САВ. Их природа не выяснена, однако предполагается, что цинк может находиться в виде комплекса с порфиринами, а ртуть – в соединении с диалкил- или диарил-радикалами.

На долю щелочных и щелочноземельных металлов приходится 10^{-3} - 10^{-4} %. Эти микроэлементы являются составной частью пластовых вод. Они представлены в виде солей нефтяных кислот, фенолятов, тиофенолятов и встречаются во всех фракциях.

Также в нефти в незначительных концентрациях обнаружены радиоактивные элементы: урана – от 10^{-8} до 10^{-4} %, тория – от 10^{-8} до 10^{-7} %, радия – от 10^{-13} до 10^{-12} %.

Наиболее распространёнными неметаллическими компонентами в нефти являются галогены. Их содержание в нефти колеблется от 10^{-2} до 10^{-4} % (хлора - 10^{-2} %, йода и брома от 10^{-3} до 10^{-4} %, фтор в нефти не обнаружен). Природа этих соединений не установлена, но известно, что при перегонке хлорорганических веществ в нефти выделяется хлороводород.

Ещё одним элементом-неметаллом, присутствующим в нефти, является фосфор. Его содержание достигает 10^{-3} %. О химической структуре фосфора известно, что в дистилляте присутствуют соединения, имеющие связи P-C, P-H и P-S. Также доказано, что фосфор в нефти относится именно к органическим соединениям, так как во время исследований был обнаружен только «дистиллятный» фосфор, а фосфаты (неорганические соединения фосфора) в дистиллят попасть не могут.

Микроэлементы в торфе

Торф обладает свойством накапливать многие микроэлементы, содержащиеся в растениях-торфообразователях и питающих водах. Как отмечено рядом исследователей (Ф. Я. Сапрыкин, А. Н. Свентиховская, В. Н. Крештапова), наиболее энергично в торфе накапливаются (относительно среднего содержания элементов в почвах) медь, германий, молибден, несколько менее цинк, свинец, кобальт, иттербий, марганец, стронций, никель и не накапливаются ванадий, хромбарий, титан, цирконий, галлий, бериллий, иттрий, лантан, скандий.

После обезвоживания сырого торфа нагреванием при температуре 105°C получается сухой остаток, так называемый абсолютно сухой торф. Он состоит из органической и минеральной частей, последняя по сжиганию остается в виде золы. Состав золы по процентному содержанию отдельных элементов колеблется в широких пределах и зависит в основном от минерального режима торфообразования.

Кремний (SiO_2). Повышенная зольность низинных торфов объясняется часто песчаными и глинистыми (ветровыми или намывными) наносами в торфах, увеличивающими содержание в них кремнезема.

Кальций (CaO). Зависимость содержания кальция в торфе от близости к питающим минеральным берегам пока еще недостаточно изучена. Известно, что кальций на низинные торфяные месторождения поступает в виде раствора в почвенных и грунтовых водах, поэтому отложения его в условиях притеррасного залегания наблюдаются вблизи выхода ключей, а также и на периферии месторождения. Верховые торфяные месторождения, питающиеся в основном за счет атмосферных осадков, значительно беднее известью. Это различие между верховыми и низинными торфами послужило основанием для подразделения всех торфов на три типа: низинные – с содержанием кальция в сухом веществе до 4 %, переходные - до 1 %, верховые - до 0,5%.

При обильном поступлении на низинные болота сильно кальцинированных вод в торфе в виде прослоек отлагается мергель или так называемый луговой известняк, состоящий из углекислого кальция (CaCO_3). По внешнему виду луговой известняк обычно представляет белесоватую мажущую массу, бурно вскипающую от соляной кислоты, что указывает на высокое содержание в ней карбонатов. Отложения мергеля встречаются и в основании торфяных месторождений в виде озерных отложений (известковый сапропель) с ясно выраженной слоистостью.

Железо встречается в торфах низинного типа (в среднем 1 %) и в торфах верхового типа (0,2 %). Скопления железа в торфе отлагаются в виде железной охры и бурого железняка. Железная охра часто встречается в торфяных залежах или на поверхности, или на небольших глубинах. По внешнему виду это землистая масса желто-коричневого цвета. Состоит из гидрата окиси железа, углекислого железа с примесью углекислого кальция и углекислого магния. Бурый железняк отлагается в торфяных залежах чаще на больших глубинах, представляя собою аморфную, пористую губчатую массу в виде желваков. Состоит из гидрата окиси железа, углекислого железа, фосфорнокислой закиси

железа, кремнекислоты.

Во всех соединениях железа, встречающихся в торфе в виде конкреции, гнезд и прослоек, могут попадаться примеси песка и глины, что доказывает принос железа в торфяное месторождение текучими водами, несшими также и глинистую мусть и растворимый глинозем, имеющийся в каждой воде и выпадающий вместе с железом. При выпадении железа и переходе его в окисное значительную роль играют железобактерии.

Содержание алюминия (Al_2O_3) в торфах закономерно возрастает с увеличением общей зольности: в верховых и переходных торфах оно равно 0,2-0,3 %, в низинных 0,5 %.

Основная часть фосфора (P_2O_5) в торфе органического происхождения. Неорганический фосфор поступает в торфяное месторождение с почвенно-грунтовыми водами и залегает в низинных торфяных месторождениях грунтового питания в виде минеральных, химически осажденных образований, известных под названием болотных фосфатов. Содержание фосфора в низинных торфах бывает иногда довольно велико (до 0,4 %). Верховые торфяные месторождения бедны фосфором (до 0,1 %); встречается он здесь в минерально растворимой форме и легко вымывается.

Болотные фосфаты близко стоят к минералам вивианиту и берауниту и известны под названием болотного вивианита и болотного бераунита.

Болотный вивианит (фосфорнокислая закись железа) состоит из 43 % закиси железа, 28 % фосфорной кислоты и 29 % кристаллизационной воды. Образуется в анаэробных условиях. В свежевынутом из залежи состоянии имеет серо-белый цвет. При высыхании на воздухе окисляется и принимает ярко-синюю окраску. На первый взгляд вивианит представляет собой илистую мажущую массу, в которой при сильном увеличении под микроскопом можно рассмотреть мельчайшие прозрачные кристаллики, почти пыль. Глубина залегания вивианита зависит от среднего уровня стояния грунтовых вод в торфяном месторождении: отложения вивианита располагаются ниже уровня грунтовых вод. Если уровень воды в торфяном месторождении опускается ниже

залежей вивианита и открывает к ним доступ кислорода, вивианит окисляется и через стадию керченита переходит в новый минерал, называемый болотным бераунитом.

Болотный бераунит (фосфорнокислая окись железа) – порошок от ржаво-бурого до бледно-желтого, иногда белесого цвета. Под микроскопом даже при самом сильном увеличении нельзя различить кристаллов: они распались и превратились в аморфные зерна и комочки желто-бурого фосфатного вещества.

В отличие от настоящих вивианита, керченита, бераунита болотные фосфаты при постепенном переходе одного в другой дают непрерывный ряд все время изменяющихся минеральных образований.

Калий (K_2O) встречается в торфе в незначительных количествах. Иногда при небольшой мощности залежи торфяного месторождения, залегающего на минеральных почвах, богатых калием (глина, калийные породы: граниты и гнейсы), подпочва торфяных месторождений, разрушаемая действием гуминовых кислот, превращается в дресву, из которой грунтовая вода выщелачивает растворимый калий и, поднимая его, значительно обогащает торф калийными солями. Сильнозольные торфы, обогащенные калием, встречаются также в местах заиления торфяных месторождений разливами рек или делювиальными наносами.

Содержание натрия (Na_2O) в торфах также незначительно, в верховых – около 0,05 %, в переходных и низинных (при общей зольности до 13 %) – около 0,1 %.

Содержание магния (MgO) в верховом торфе колеблется от 0,1 до 0,15 %, в переходном – поднимается до 0,2 %. То же содержание магния имеют низинные торфы с зольностью в пределах 6-13 %. При более высоком показателе общей зольности содержание магния в низинных торфах увеличивается до 0,3 %. С увеличением общей зольности возрастают и абсолютные значения отдельных элементов золы.

Микроэлементы в горючих сланцах

В ГС концентрируется широкий комплекс химических элементов (микроэлементов, редких элементов, тяжелых металлов). Некоторые из них давно изучаются с целью их возможного промышленного получения (U, Mo, Re, V, Ni, Ba, Ge и др.), другие химические элементы (прежде всего, тяжелые металлы) – обладают высокой токсичностью и исследуются в связи с их поступлением в окружающую среду при практическом использовании сланцев.

Микроэлементный состав ГС многих месторождений изучен достаточно детально. Установлено, что значительная часть химических элементов концентрируется в ГС в содержаниях, превышающих кларк земной коры и уровни в углях. Как правило, для многих сланцев характерны повышенные содержания В, Р, Мо, Hg, Re, As, Sb, Au, Се, Sn (выше кларка). Близки к кларковому (для некоторых месторождений выше кларка) содержания V, Pb, Ge, Ga. Обычно на конкретных месторождениях ГС так называемые локально-высокие концентрации типичны для Мо, V, U, Pb, Ag, Zn, Cu, Re, Bi, Hg, Ge. В Оленекских ГС установлены следующие средние содержания элементов (мг/кг): V - 2277, Мо - 109, Zn - 500, Cu - 169, Ni - 211, Sb - 10, U - 34, 1; As - 29,8, а максимальные концентрации V и Мо близки к бортовым содержаниям в имеющих промышленное значение месторождениях редких металлов.

Высокими концентрациями Мо отличаются диктионемовые сланцы северных районов Эстонии, где его уровни варьируются от 40 до 1800 мг/кг, причем от 28,6 до 87,5 % приходится на долю подвижных форм этого металла. Указанные сланцы характеризуются также повышенными содержаниями Р, N, К, В, Zn и ряда других химических элементов. В большинстве случаев локально-высокие концентрации характерны для элементов, обладающих контрастностью миграции в окислительно-восстановительных обстановках, и обусловлены накоплением на восстановительных и сероводородных барьерах. Иногда на основе таких сланцев образуются рудные месторождения (например, мансфельдские рудные сланцы). В ГС Средней Азии наибольшие вариации распределения (в различных месторождениях) типичны для Ag и Re (100 и 200 % соответственно), затем следуют Со и Мо (85 и 90 %), коэффициенты

вариации V, Ni, Cu, Cr, Sn, Zn, Pb находятся в пределах 35-75 %. Как уже отмечалось, горючие сланцы некоторых месторождений рассматриваются не только в качестве энерготехнологического сырья, но и как возможный источник получения целого ряда ценных компонентов. Например, Брезникские ГС (Болгария) содержат уран в количествах 28,5-50 мг/кг. Многие сланцевые формации обогащены ураном до концентраций, обеспечивающих его добычу в промышленных масштабах (месторождения США, Швеции, Австрии). В шведских сланцах участка Ранстад месторождения Вестерготланд концентрации урана достигают 0,03 %. Здесь планируется получать в год 240 т U, 600 т V, 200 т Mo, 200 т Ni, 7 тыс. т магниевых солей. ГС месторождения Джулия-Крик в Австралии предполагается использовать с попутным получением урановых и ванадиевых концентратов.

Микроэлементы в углях

Геохимиками в химическом составе неорганического вещества угля выделяются две группы элементов. Одна из них – это главные золообразующие элементы: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, P. На их долю в углях приходится примерно 99 % всей массы неорганического вещества в углях. Другая группа – микроэлементы, составляющие обычно не более 1% от всего неорганического вещества угля (см. табл. 2). В соответствии с геохимической классификацией по концентрированному признаку к микроэлементам относят собственно малые элементы 0,1–0,001% (1000– 10 г/т), редкие – 0,001–0,00001% (10–0,1 г/т) и ультраредкие с содержанием менее 0,00001% (менее 0,1 г/т).

Таблица 2 – Классификация микроэлементов в углях

Группа малых элементов	Интервал содержания, г/т сухого вещества	Ориентировочный состав групп малых элементов в углях
Собственно малые	1000–10	B, F, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Ba, Pb
Редкие	10–0,1	Li, Be, Sc, Co, Ga, Ge, Se, Sr, Br, Y, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Zn, Cs, La, Yb, W, Bi, U, Hg
Ультраредкие	менее 0,1	Ag, Re, Au, Pt

Содержание серы в нефти

Сернистые соединения нефти – сложные смеси, состоящие из меркаптанов, сульфидов, а также дисульфидов и гетероциклических соединений. Сера является самым распространенным из гетероатомов в нефти и нефтепродуктах. Её содержание в нефти составляет от сотых долей процента (бакинские, туркменские, сахалинские нефти) до 5-6 % (нефти Урало-Поволжья и Сибири), реже до 14 % (месторождение Пойнт, США). Наиболее богатой сернистыми соединениями является нефть, залегающая среди карбонатных пород, а нефть песчаных отложений, наоборот, содержит в 2-3 раза меньше серосодержащих соединений (причём максимум их содержания наблюдается у нефтей, залегающих на глубине 1500-2000 м – в зоне главного нефтеобразования). Нефтей, совершенно лишённых серы, не существует, а высокое её содержание является результатом вторичного их осернения.

Содержание серы в горючих сланцах

Сера в торфе содержится обычно в небольших количествах. Она бывает органического и минерального происхождения. Часть серы сгорает при сжигании торфа (она носит название горючая сера), а остальная, обычно меньшая часть остается в золе (сульфатная сера). В нормально зольном торфе содержание общей серы колеблется от 0,02 до 1,2 % и возрастает от верхового к низинному торфу и от мохового к древесному. Встречаются торфяные месторождения с повышенным содержанием серы.

В прибрежно-морские торфяные месторождения сульфаты поступают из морских вод. Во внутриконтинентальных торфяных месторождениях повышенное содержание серы объясняется наличием сульфатсодержащих пород в зоне водно-минерального питания. В нормально зольном торфе содержание органической серы во всех типах составляет примерно 77 % от общей серы. Увеличение содержания серы в торфе происходит обычно за счет накопления сульфатной серы.

Содержание серы в горючих сланцах

По содержанию общей серы (на сухое вещество) различают малосернистые (до 2 %, например, Оршинские ГС), среднесернистые (2-4 %, Прибалтийские ГС) и многосернистые (более 4 %) сланцы.

Содержание серы в угле

Содержание серы в угле - один из важнейших критериев пригодности его для коксования, так как качественные показатели кокса зависят от содержания золы и серы. В углях различаются колчеданная (пиритная), органическая, сульфатная и элементарная серы.

Колчеданная (пиритная) сера – основной вид сернистых соединений в углях, на ее долю в среднем приходится 62 % общего содержания серы. Формы включений серного колчедана в угольные пласты различны. Колчедан, образовавшийся в период угленакопления, распределен по угольному веществу равномерно, в тонкодисперсной форме и, как правило, связан с органической массой угля. Сернистый колчедан, образовавшийся по трещинам усыхания путем инфильтрации после прекращения процесса угленакопления, распределен грубодисперсно, локализовано – в виде линз, желваков, зерен, гнезд. Он представляет включения в виде примесей, доступных выделению механическим способом.

Органическая сера равномерно распределена по всему угольному веществу, ее невозможно выделить. Диапазон содержания органической серы в украинских углях 0, 3-0, 5 %, но встречается 2, 5-3 %; такое бывает и в пределах одного пласта на близлежащих участках. Это говорит о том, что органическая сера образовалась не только за счет серы исходного растительного материала. Органические сернистые его соединения соответствуют примерно 0, 3-0,5 % серы в угле. Полагают, что источниками образования вторичной серы была элементарная сера, которая при соответствующих условиях взаимодействовала с органическим веществом и увеличивала количество органической серы.

Сульфатная сера в углях содержится в небольшом количестве (до 0, 1%), чаще встречается в углях, долго хранящихся на поверхности. Эта форма серы - результат окисления пирита, в угле она в виде тонких примазок из гипса.

Элементарная сера – остатки серы, которая не прореагировала с углем, она распределяется в виде тонкодисперсных соединений. В угле ее около 0, 15 %.

Согласно общепринятой классификации по содержанию общей серы угли подразделяются на низкосернистые (до 1, 5 % серы), среднесернистые (1,5-2, 5 %), сернистые (2,5-4 %) и высокосернистые (более 4 %). Ценными для коксования являются угли двух первых групп.

Минералы в горючих сланцах

Слагающие неорганическую часть горючих сланцев минералы принадлежат к различным генетическим классам и представлены седиментогенными (кальцит, сидерит, сидероплезит, доломит, менилит, опал, гидрослюда), диагенетическими аутигенными (пирит, марказит, глауконит), терригенными (кварц, слюды, полевые шпаты, окислы и силикаты тяжелой фракции) и биоморфными (кальцит, опал, коллофан) образованиями. Наиболее распространены сланцы с глинистой и известковой матрицей, содержащей незначительную примесь терригенных минералов. В химическом составе горючих сланцев преобладают кремнезем, глинозем, оксиды кальция, железа.

Минералы углей

Минеральные примеси в углях представлены главным образом глинистыми минералами (на их долю приходится в среднем 80–60 % от общего количества минеральных веществ содержащихся в углях, они представлены иллитом, серицитом, монтмориллонитом, каолинитом, реже отмечается галуазит); сульфидами железа (пирит, марказит и мельковит), карбонатами (кальцитом, сидеритом, доломитом и анкеритом) и кварцем. В меньших количествах встречаются полевые шпаты, фосфаты, нитраты, сульфаты, оксалаты, ванадаты, вольфраматы.

По оценке Дж. Рентона на глинистые минералы и кварц приходится 80–90 % всего количества минерального вещества. Остальное – карбонаты (кальцит, доломит, анкерит, сидерит) и дисульфиды (пирит и марказит). Все прочие минералы Дж. Рентон относит к малым (minor) и редким (trace). К числу малых он относит водные сульфаты железа (кокимбит, сомольконит, ярозит) и кальция

(гипс, бассанит, ангидрит), полевые шпаты (плагиоклазы и щелочные) и сульфаты (галенит, сфалерит и пирротин). В группе редких минералов в настоящее время насчитываются многие десятки минералов, (в том числе к этой группе относятся минералы редких, благородных и рассеянных металлов). Возможность использования минералов этой группы для извлечения указанных металлов и их относительно хорошую изученность.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [1-5].

Тема 3. Химизм и механизм поведения компонентов минеральной составляющей при переработке природных энергоносителей

Цели и задачи занятия:

Цель занятия – изучить закономерности поведения минеральной составляющей при переработке природных энергоносителей.

Задачи:

1. Изучить химизм и механизм реакций, протекающих при термической переработке минеральной составляющей природных энергоносителей.

2. Изучить основные способы обогащения и извлечения ценных компонентов из минеральной составляющей природных энергоносителей.

3. Влияние минеральной составляющей на получаемые продукты переработки природных энергоносителей.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Образование многокомпонентных систем из компонентов минеральной составляющей природных энергоносителей в процессе термической переработки, их свойства.

Темы докладов, сообщений, эссе:

4. Закономерности поведения химических соединений минеральной составляющей природных энергоносителей в процессах их термической переработки.

5. Влияние химического состава золы природных энергоносителей на выбор технологии их переработки.

6. Основные фазовые переходы минеральной составляющей природных энергоносителей в различных процессах переработки.

7. Основные способы обогащения и извлечения ценных компонентов из минеральной составляющей.

8. Влияние минеральной составляющей на получаемые продукты переработки.

Методические указания:

Закономерности поведения химических соединений минеральной составляющей природных энергоносителей в процессах их термической переработки

Поскольку большая часть микроэлементов концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти, при сжигании мазутов образующийся оксид ванадия сильно корродирует топливную аппаратуру и отравляет окружающую среду. Современные электростанции, работающие на сернистом мазуте, могут выбрасывать в атмосферу вместе с дымом до тысячи килограммов V_2O_5 в сутки. С другой стороны, золы этих ТЭЦ значительно богаче по содержанию ванадия, чем многие промышленные руды. В советское время работали установки по извлечению V_2O_5 из золы ТЭЦ.

Твёрдый остаток термической деструкции горючих сланцев – это полукокс, кокс или зола (шлак). Иногда используют термины «коксозольный», «зольный» или «шлакозольный остаток», «генераторная зола», «камерный кокс», «черная зола» (остаток УТТ). В переводной литературе встречаются такие термины «деградированный сланец», и «отработанный сланец». Остатками сжигания сланца являются золошлаковые отходы, например пылевидная, циклонная и т.д. зола.

Сланцевая зола применяется производства строительных материалов и раскисления почв в сельском хозяйстве.. Температура плавления золы (начала спекания - $1220^\circ C$, начала деформации - $1400^\circ C$, перехода в жидкое состояние - $1430^\circ C$) недостаточно высока, чтобы избежать явлений шлакования при

технологическом и энергетическом использовании сланца, и недостаточно низка, чтобы применять жидкое золоудаление. Карбонатный характер минеральной части сланцев обуславливает: некоторые особенности их термической переработки. Разложение карбонатов требует дополнительных затрат тепла и имеет следствием обогащение пирогаза двуокисью углерода. Окись кальция поглощает, особенно при высоких температурах, кислые компоненты паро-газовой смеси. В целом влияние минеральной части на выход и свойства смолы незначительно.

В процессе сжигания угля зола проходит через три фазы изменения вещества, что связано с достижением определенных температур: начало деформации t_1 , размягчение t_2 и переход в жидкое состояние t_3 . В связи с этим различают легкоплавкую ($t_3 < 1200$ °C), среднеплавкую ($t_3 = 1200+1300$ °C) и тугоплавкую ($t_3 = 1300+1500$ °C) золу. Для характеристики состава золы используют модули: силикатный $M_1 = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$; кремниевый $M_2 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; глиноземный $M_3 = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; гидравлический $M_4 = \text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$; $M_5 = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO})$. Модуль M_2 – основной показатель возможности применения золы в качестве промышленного сырья. В настоящее время используется методика определения температур шлакоудаления золы (t_2, t_3) и температуры нормального жидкого шлакоудаления $t_{н.ж}$ на основе химического состава золы энергетических топлив.

При сжигании на крупных электростанциях в золу и шлаки переходит около 60 % масс неорганических компонентов, содержащихся в углях. Минеральная часть углей удаляется из них путем переработки на обогатительных фабриках. При этом около 40 % неорганических компонентов в виде породы идет в хвосты обогащения. Разработаны способы комплексного использования неорганической части твердых горючих ископаемых, позволяющие решать проблемы ликвидации отвалов, улучшения санитарно-гигиенического состояния воздушного бассейна, территории и восстановления земельных угодий. Золой, шлаки и отходы обогащения углей в основном применяют в промышленности строительных

материалов. Наиболее перспективно с экономической и технологической точек зрения использование зол в цементном производстве, производстве облепленного и силикатного кирпича, наполнителей для бетонов и изделий из них, производстве шлаковаты и каменного литья.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [1-5].

Тема 4. Способы утилизации отходов переработки природных энергоносителей.

Цели и задачи занятия:

Цель занятия – изучить способы утилизации отходов переработки природных энергоносителей.

Задачи:

1. Изучить состав и свойства отходов переработки природных энергоносителей.
2. Изучить направления использования отходов переработки природных энергоносителей.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Извлечение потенциально-ценных компонентов из золы.
2. Технологии переработки природных энергоносителей с использованием в качестве теплоносителя зольных отходов.
3. Характеристика цемента на основе зольных отходов.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Характеристика отходов переработки природных энергоносителей, состав и свойства.
2. Основные способы утилизации зольных отходов.
3. Использование минеральной составляющей природных энергоносителей в строительной промышленности в качестве компонента цемента, для производства кирпичей, бетона и др.

4. Производство удобрений на основе компонентов минеральной составляющей природных энергоносителей.

5. Масс-стабилизация почв при строительстве дорог с помощью зольных отходов.

Методические указания:

Характеристика отходов переработки нефти

Твердые отходы нефтепереработки предприятий нефтеперерабатывающей отрасли – это разного рода химические вещества (адсорбенты), которые нет возможности подвергнуть регенерации, зола и другой твёрдый остаток нефти, который образуется в результате термообработки сточных вод, а также разного рода осадки, смолистые вещества и уловленная при очистке выбросов пыль. Самым простым способом утилизации таких отходов (если это не наносит вред окружающей среде) является их сжигание в печах.

Остающиеся после термообработки зола и шлак в некоторых случаях используют как наполнители при изготовлении строительных материалов, в более редких случаях – как удобрения, совсем редко – в качестве сырья для получения некоторых нефтяных компонентов. Если же шлаки и зола непригодны для повторного использования, они направляются на хранение в специальные отвалы, куда также отправляются твердые негорючие остатки нефтепереработки, непригодные для дальнейшего использования.

В процессах сернокислотной очистки, которой подвергаются некоторые нефтепродукты (масла, парафины, керосино-газойлевые нефтяные фракции и так далее) образуются кислые гудроны. Также гудроны остаются после производства присадок, моющих синтетических средств и фотореагентов).

Кислые гудроны – это смолообразные массы с высокой вязкостью, отличающиеся различными степенями подвижности. В основном они состоят из воды, серной кислоты и разного рода органических веществ, содержание которых может колебаться от 10 до 93 % процентов.

Кислые гудроны по концентрации в них основных веществ делятся на:

1. Гудроны с высоким содержанием кислоты (от 50 процентов моногидрата и более);

2. Гудроны с высокой концентрацией органических веществ (от 50 % и больше).

В органической части кислых гудронов содержатся разного рода соединения серы, смолистые вещества, твердые асфальтены, а также карбоиды, карбены и прочие компоненты. Это дает возможность их переработки в битумы, которые получили широкое распространение как дорожно-строительные материалы.

С одной тонны сырой нефти в процессе её переработки образуется примерно 7 килограммов шламов. Учитывая огромные объемы перерабатываемого сырья, в земляных амбарах таких предприятий скапливается громадное количество таких отходов, что является серьезной проблемой.

Нефтяные шламы – это тяжелые остатки нефти со средним содержанием от 10 до 56 % нефтепродуктов, от 30 % до 85 % воды и от 1,3 до 46 % процентов твердых примесей.

Использовать нефтяной шлам можно в нескольких направлениях:

1. К примеру, если провести обезвоживание и последующую сушку таких отходов, появляется возможность вернуть их в производство для последующей переработки в целевую продукцию.

2. При добавлении в такие отходы негашеной извести (от 5 до 50 %), после высушивания полученной смеси в естественных условиях в течение 2-х – 20-ти дней, её можно использовать в качестве наполнителя или в качестве подсыпки в процессе нивелировки строительной поверхности, так как этот материал очень слабо подвержен выщелачиванию.

Характеристика отходов переработки горючих сланцев

Выбросы вредных веществ в атмосферу в сланцевых районах связаны с деятельностью карьеров, электростанций, сланцеперерабатывающих предприятий, комбинатов стройматериалов, использующих сланцевую золу и другие отходы, с пылением и дегазацией отвалов и терриконов, с работой

бульдозеров и другой техники. Основными поллютантами являются сланцезольная пыль, сернистый ангидрид, оксид углерода, оксиды азота, углеводороды, аммиак, сероводород, фенолы, стирол.

Выбросы сернистого газа от сжигания сланца на электростанциях СССР достигали 35 % от всех выбросов этого ингредиента в подотрасли. Как правило, при наличии механических инерционных циклонов и электрофильтров в отходящих газах ТЭС содержится не более 0,3-0,4 г/м³ твердых частиц; при отсутствии электрофильтров содержание летучей золы достигает 20 г/м³, что, например, было типично для ТЭЦ и завода в Кохтла-Ярве в середине 1980-х гг. Степень очистки выбросов от пыли на электростанциях быв. СССР, сжигавших сланцы, составляла, по крайней мере до начала 1980-х гг., примерно 80 %. Термическая переработка ГС, особенно сжигание пылевидных сланцев на электростанциях (при температуре 1300-1400 °С в топках), также сопровождается образованием значительных количеств летучей золы, 80 % которой проходит через весь газовый тракт котельных агрегатов, а определенная часть осаждается в золоулавливающих установках (камерах осаждения, циклонах, электрофильтрах). Летучая зола неоднородна по гранулометрическому и химическому составу (см. табл. 3).

Таблица 3. Химический состав и физические свойства летучей золы, образующейся при сжигании прибалтийских сланцев

Показатель	Фракция, мм		
	Крупная (30-150)	Мелкая (15-30)	Мельчайшая (<15)
Химический состав, %			
CaO	46-58	32-40	28-35
SiO ₂	20-28	30-36	30-35
Al ₂ O ₃	6-8	8-11	10-12
Fe ₂ O ₃	4-6	4-6	4-5
MgO	3-4	2,2-3	2,5-3
K ₂ O	1,5-2,5	2,5-4	4,6-6,5
Na ₂ O	0,10	0,2	0,2
ППП	1,7-3,0	1,4-2,3	1,0-2,7
Содержание минералов, %			
CaO	20-37	11-15	7-11
CaSO ₄	4-7	9-11	14-17
CaCO ₃	4-7	3-15	2-5
C ₂ S	9-14	9-11	8-10
СА	0,8-2	0,8-2,5	0,5-1,5
Стекловидная фаза,	32-36	28-33	27-32

%			
Нерастворимый осадок, %	12-18	24-33	25-35
Гидравлический модуль	1,2-1,8	0,65-0,85	0,55-0,75
Удельная поверхность, см ² /г	500-1200	1800-2500	3200-5000

Исследования состава потенциальных отвалообразователей (известняков промышленной пачки), отходов обогатительных фабрик, пород терриконов показали, что большая часть химических элементов либо находятся за пределами чувствительности используемых аналитических методов, либо ниже значений их кларков литосферы. Только для ртути и особенно для бора фиксировались значения, превышающие кларк. В частности, уровни ртути изменялись в известняках от 0,05 до 0,35 мг/кг, в отходах обогащения составляли 0,04 мг/кг; уровни бора варьировали в известняках в пределах 37-85 мг/кг (при кларке 10). Содержания свинца составляли в известняках до 10-12 мг/кг, в отходах обогащения до 8, в породах террикона до 11 мг/кг; уровни фтора варьировались в пределах 80-180 мг/кг, молибден в пределах 0,8-1,1, стронций в пределах 180-240 мг/кг. Загрязнение окружающей среды из отвалов возможно лишь бором и, в меньшей степени, ртутью. Содержания битуминозных веществ в отходах фабрик составляло 260-300 мг/кг, причем по ориентировочным подсчетам на территории Эстонского месторождения в водоемы ежегодно поступает до 100 т битуминозных веществ, вымываемых из внешних отвалов сланцедобывающих предприятий. Часть г. Кохтла-Ярве и прилегающая территория, характеризующиеся интенсивным развитием сланцевой промышленности, отличается загрязнением среды обитания Hg, Pb и Sb, в меньшей степени Zn и Cu. Однако масштабы и интенсивность этого загрязнения по сравнению, например, с загрязнением в районах сосредоточения крупных предприятий металлургии относительно невелики. Было также установлено, что пространственное распределение зон (точек наблюдения) с наибольшим уровнем загрязнения почв тяжелыми металлами не поддается однозначному объяснению. Тем не менее, как правило, наиболее загрязненные

почвы расположены не в непосредственной близости от предприятий сланцеперерабатывающей промышленности, а на некотором удалении от них. Авторы справедливо связывают данный факт со значительным разносом летучей золы сланцев. Накопление свинца и цинка фиксировалось главным образом в гумусовом горизонте почв и лесной подстилке. Высшие растения и грибы концентрировали металлы избирательно.

При термической переработке 1 млн. т сланцев в камерных печах эмиссия оксидов азота составляет около 7 т/год; на установках с твердым теплоносителем - 5 т/год. Производство химических продуктов из смол, полученных при переработке 1 млн. т сланцев, сопровождается поступлением в атмосферу примерно 6,8 т указанных соединений. Особенно значителен выброс оксидов азота при сжигании сланцев на объектах энергетики, где их эмиссия на 1 млн. т сжигаемых ГС составляет до 500 т. При этом сжигание сланцев в факельно-кипящем слое уменьшает выброс почти в 2 раза. Годовой выброс азота (в составе оксидов) предприятиями «Эстонсланец» оценивался в 4,1 тыс. т азота. По другим оценкам, выброс оксидов азота в сланцевом районе Эстонии составлял около 30 тыс. т/год. Выброс оксида углерода в сланцевом районе Эстонии составлял 60 тыс. т/год (до 50 тыс. было связано с выбросами автотранспорта, в том числе, занятого на горных работах). Известно, что при прямом сжигании ГС значительная доля содержащейся в них серы связывается золой. По этому показателю сланцы не уступают торфу, углям и мазуту. Хотя при этом выброс газообразных окислов серы в атмосферу уменьшается, содержание сульфатной серы в летучей золе увеличивается. Тем не менее, несмотря на то, что в зависимости от режима сжигания сланца 75-90 % содержащихся в них серы удерживается золой, с дымовыми газами Прибалтийской и Эстонской ГРЭС ежегодно в атмосферу поступало более 150 тыс. т SO_2 . Благодаря связыванию серы золой 1 т ГС при сжигании выделяет не более 10 кг SO_2 , тогда как 1 т сернистого мазута – около 60 кг. При сжигании эстонских сланцев (содержание серы около 1,4 %) в парогенераторах среднего давления степень улетучивания серы составляет 35-45 %, в парогенераторах типа ТП-101

– 21 %, т.е. с золой связывается до 80 % общей серы. Таким образом, на 1 т сжигаемого сланца в атмосферу выбрасывается 6-11 кг SO₂. Термическая переработка пылевидного сланца приводит к тому, что в зоне реакции образуется большое количество активных групп атомов (в процессе термического превращения органической и минеральной части топлива), в том числе содержащих серу, взаимодействие которых приводит к синтезу сернистых соединений. Летучие соединения серы реагируют с минеральной частью коксовых частиц, в результате этого часть летучих сернистых соединений связывается с коксовым остатком.

Эксперименты с кашпирскими сланцами показали, что в процессе термического разложения сера исходного сланца переходит в основном в пиролизный газ и коксовый остаток. Количество серы, переходящей в жидкие продукты, несущественно. Так, при температуре пиролиза в 300-500 °С в газ (в основном в виде сероводорода) переходит 41,5 % исходной серы, в жидкие продукты – около 5 %; остальное приходится на коксовые остатки. При температуре 700-900 °С с коксовым остатком связывается до 80 % исходной серы, с газовой фазой – до 16,6 %. При повышении температуры пиролиза в коксовом остатке увеличивается доля сульфидной серы, доля органической – снижается, а пиритная сера практически сходит на нет. В процессе термического разложения ГС сера перераспределяется в продуктах полукоксования: смоле, полукоксе, газах полукоксования. При этом, чем выше содержание органической серы в сланце, тем ее больше в смоле и в газе. При терморазложении органического вещества сера переходит в золу и газы полукоксования. В полукокс переходит преимущественно сульфатная и сульфидная сера.

Характеристика отходов переработки углей

Отходы добычи и обогащения угля. Основными видами твердого топлива являются каменные и бурые угли. При добыче и обогащении углей побочными продуктами служат шахтные и вскрышные породы, отходы углеобогащения.

Отходы добычи называют вскрышными или шахтными породами в зависимости от способа разработки. При подземном способе добычи извлекается меньше попутных пород, чем при открытом, но и они составляют значительные объемы. Так, например, на 1 т угля при открытой добыче образуется до 3-5 т вскрышных пород, при подземной – до 0,2-0,3 т шахтных.

Вскрышные и шахтные породы имеют неоднородный химический и минералогический состав и представляют осадочные породы – глины, суглинки, супеси, аргиллиты, песчаники, глинистые и песчаные сланцы, известняки. Больше всего в их составе аргиллитов (до 60 %). Кроме того, они содержат в своем составе уголь до 20%, серу, содержание которой пропорционально содержанию угля, в небольших количествах цветные, редкие металлы.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-6];

дополнительная: [1-5].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Пономарева, Г.А. Основы геологии угля и горючих сланцев [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.А. Пономарева. — Электрон. дан. — Оренбург : ОГУ, 2015. — 120 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/97972>. — Загл. с экрана.

2. Авдохин, В.М. Обогащение углей. В 2 т. Т. 2. Технологии [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Авдохин. — Электрон. дан. — Москва : Горная книга, 2012. — 475 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/74369>. — Загл. с экрана.

3. Лыгина, Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хацринов, Т.П. Конюхова. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2009. — 120 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13339>. — Загл. с экрана.

4. Ченская, В.В. Теоретические основы технологии неорганических веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Ченская, Т.Г. Черкасова, Е.В. Цалко. — Электрон. дан. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева,

2010. — 203 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/6646>. — Загл. с экрана.

5. Копытов, В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития [Электронный ресурс] / В.В. Копытов. — Электрон. дан. — Вологда : "Инфра-Инженерия", 2017. — 504 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/95761>. — Загл. с экрана.

6. Неведров, А.В. Химическая технология природных энергоносителей [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.В. Неведров, А.В. Папин, С.П. Субботин. — Электрон. дан. — Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2017. — 107 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/105444>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

1. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 1 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т.Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 688 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/92998>. — Загл. с экрана.

2. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 2 [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Ахметова, Л.Г. Гайсин, Л.Т. Ахметова ; под ред. Т. Г. Ахметова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 536 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/89935>. — Загл. с экрана.

3. Основы проектирования процессов переработки природных энергоносителей: Учебное пособие / Кравцов А.В., Самборская М.А., Вольф А.В., - 2-е изд. — Электрон. дан. — Томск: Изд-во Томского политех. университета, 2015. - 166 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/674042>— Загл. с экрана.

4. Нестерова, Е.В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Нестерова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2013. — 92 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45521>. — Загл. с экрана.

5. Пугачев, В.М. Химическая технология [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.М. Пугачев. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2014. — 108 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/61425>. — Загл. с экрана.