

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.023

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА

**Александр Дмитриевич Коршунов¹, Светлана Николаевна Салтыкова²,
Игорь Михайлович Дмитриев³**

^{1, 2, 3}Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹korshunov-a-d@mail.ru

²ssn_58@mail.ru

³Podsobnick@mail.ru

Аннотация

Выполнен рентгенофлуоресцентный анализ для получения данных о химическом составе углезольного остатка и золы горючих сланцев. Определена их химическая стойкость, плотность. Удельная поверхность определена по методу Клячко — Гурвича. На основе полученных результатов сделан вывод о перспективности использования данных материалов в качестве сорбентов.

Ключевые слова:

горючий сланец, углезольный остаток, зольный остаток, термообработка, сорбент, химическая стойкость, удельная поверхность

Для цитирования:

Коршунов А. Д., Салтыкова С. Н., Дмитриев И. М. Оценка возможности использования углезольных остатков горючих сланцев в качестве сорбента // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.023

Original article

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USE OF COAL-ASH RESIDUES OF OIL SHALES AS A SORBENT

Alexander D. Korshunov¹, Svetlana N. Saltykova², Igor M. Dmitriev³

^{1, 2, 3}Mining University, Saint Petersburg, Russia

¹korshunov-a-d@mail.ru

²ssn_58@mail.ru

³Podsobnick@mail.ru

Abstract

An X-ray fluorescence analysis was performed to obtain data on the chemical composition of the coal-ash residue and oil shale ash. Their chemical resistance, density are determined. The specific surface area was determined by the Klyachko-Gurvich method. Based on the results obtained, a conclusion was made about the prospects for using these materials as sorbents.

Keywords:

oil shale, coal ash residue, bottom ash, heat treatment, sorbent, chemical resistance, specific surface area

For citation:

Korshunov A. D., Saltykova S. N., Dmitriev I. M. Evaluation of the possibility of use of coal-ash residues of oil shales as a sorbent // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.023

Введение

Горючий сланец является ископаемым топливом, состоящим из органической части (керогена) и неорганической части, представленной преимущественно минералами содержащими Ca, Si и Al. В последние годы активно растет интерес к переработке данного вида топлива. Особенно широкое применение оно нашло в таких странах, как США, Эстония и Китай. В России имеются значительные запасы, которые по своему количеству превышают разведанные запасы нефти [1]. Большинство месторождений горючего сланца находятся в районах с уже развитой инфраструктурой и наличием потенциального потребителя. Если удастся разработать технологию по выгодной утилизации или переработки отходов сланцев, то потенциально их использование в России может начаться с новой силой, что позволило бы уменьшить объемы перерабатываемой нефти и газа.

Из горючих сланцев можно получать газ с большим содержанием водорода, чем из угля или нефти, а также кокс, сланцевую смолу, фенолы, котельное топливо. Однако его масштабное применение в некоторой степени ограничено из-за образования большого количества отходов в процессе его переработки. Образование отходов объясняется тем, что минеральная часть в сланце часто не уступает в количестве органической, и, следовательно, в ходе переработки органической части образуется значительное количество золы. Большое количество исследований направлено на изучение использования золы сланцев в качестве добавок в бетон, дорожные покрытия и в качестве каталитической добавки при переработке горючих сланцев [2–4]. Другим перспективным направлением использования золы горючих сланцев является применение их в качестве сорбентов, что позволило бы уменьшить выброс других отходов в окружающую среду.

Целью исследования является определение физико-химических свойств зольных остатков горючих сланцев для оценки возможности использования их в качестве сорбентов.

Объектами исследования являются углезольный остаток, полученный в процессе газификации горючего сланца, в состав которого входит углерод, содержание последнего не превышает 12 %, и зола, которая получается в ходе термической обработки углезольного остатка при температуре 950 °С в муфельной печи в течение одного часа с целью удаления органической части.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: определен химический состав углезольного остатка и золы; определена истинная и насыпная плотность; определена удельная поверхность; проведен анализ на химическую стойкость материала.

В ходе работы применялись следующие методы: рентгенофлуоресцентный (РФА) анализ для определения химического состава; анализ на химическую стойкость и определение плотности был выполнен по ГОСТ Р 51641–2000; удельная поверхность определялась по методу Клячко — Гурвича, который заключается в сравнении результатов адсорбции воздуха образцом и эталоном при температуре жидкого азота; удельная поверхность образца оценивалась по остаточному давлению воздуха, в качестве эталона выступал цеолит NaA.

Результаты

Установлено, что в состав минеральной части углезольного и зольного остатков входят такие элементы, как Si, Ca, Al, представленные в виде различных соединений. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2 [1]. Дополнительно методом РФА с использованием EDX-7000P был определен химический состав (табл. 3).

Таблица 1

Минеральный состав углезольного остатка

Фазовый состав		Содержание, % мас.
Название	Формула	
Ларнит	Ca_2SiO_4	42 ± 5
Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al};\text{Si})_2\text{O}_7$	18 ± 4
Акерманит	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	15 ± 5
Волластонит	CaSiO_3	15 ± 4
Фаялит	$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_2$	10 ± 3
Гематит	Fe_2O_3	1

Таблица 2

Минеральный состав золы

Фазовый состав		Содержание, % мас.
Название	Формула	
1	2	3
Кварц	SiO_2	23 ± 4
Ранкинит	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	17 ± 5
Микроклин	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	12 ± 4
Ангидрит	CaSO_3	10 ± 3
Диопсид	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	9 ± 3

Окончание таблицы 2

1	2	3
Известь	CaO	8 ± 2
Ларнит	Ca ₂ SiO ₄	6 ± 4
Периклаз	MgO	5 ± 3
Магнезит	MgCO ₃	4 ± 2
Гематит	Fe ₂ O ₃	2 ± 1
Ренгеноаморфная фаза (РАФ)		4 ± 1

Таблица 3

Химический состав углезольного остатка и золы, % мас.

Углезольный остаток	%	Зола	%
SiO ₂	35,133	SiO ₂	39,120
CaO	32,834	CaO	27,661
Al ₂ O ₃	13,028	Al ₂ O ₃	14,416
SO ₃	11,963	SO ₃	11,630
Fe ₂ O ₃	3,949	Fe ₂ O ₃	3,781
K ₂ O	2,646	K ₂ O	2,957
Прочее	0,447	Прочее	0,435

По минеральному и химическому составам видно, что в углезольном остатке и золе преобладают кальций и кремнийсодержащие соединения. Кварцевый песок и известь активно используются в промышленности как сорбенты, и их наличие в золе позволяет делать первые выводы о ее пригодности к использованию в качестве сорбента. Известь используется для улавливания сернистого и углекислого газов, в то время как кварцевый песок используют в качестве фильтров в водных средах. Для определения возможности использования зольных остатков как сорбентов для очистки вод далее были проанализированы удельная поверхность и химическая стойкость.

Исследована сорбция ионов Fe³⁺ и Ni²⁺ из водных растворов углезольным и зольным остатком горючих сланцев [5, 6]. Однако в исследованиях не уделено внимания стойкости данного сорбента к различным средам. Отсутствие устойчивости сорбента к различным средам может негативно сказаться на эффективности его применения. Химическая стойкость материала анализировалась в соответствии с ГОСТ Р 51641–2000. Результаты представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Результаты определения перманганатной окисляемости, мгО/дм³

Среда	H ₂ O	NaOH	NaCl	HCl
Углезольный остаток	1,35	12,69	2,73	10,00
Зола	4,49	6,35	6,81	6,36

Таблица 5

Результаты определения на содержание сухого остатка, г/дм³

Среда	H ₂ O	NaOH	NaCl	HCl
Углезольный остаток	5,43	6,07	5,94	5,48
Зола	6,1	6,52	6,43	6,30

В соответствии с ГОСТ Р 51641–2000 проба, выдержанная в дистиллированной воде, выступает в качестве контрольной. Химическая стойкость материала определяется по приросту показателей: для перманганатной окисляемости допускается прирост в 10 мгО/дм³, а для сухого остатка — в 20 мг/дм³. Как видно из представленных результатов, зола по перманганатной окисляемости устойчива ко всем представленным средам в отличие от углезольного остатка. По результатам содержания сухого остатка и углезольный остаток, и зола удовлетворяют требованию ГОСТ Р 51641–2000, но его содержание в золе выше. Из-за содержания органических веществ углезольный остаток имеет более высокие показатели перманганатной окисляемости. Отсутствие органической составляющей в золе приводит

к более высокой концентрации водорастворимых компонентов и, как следствие, к большему значению по содержанию сухого остатка в нём.

Полученные результаты подтверждают, что зола является химически стойкой. Углезольный остаток неустойчив в щелочных средах, однако является стойким к кислым средам, что очень важно учитывать в будущем при его применении для очистки сточных вод.

Важной характеристикой для сорбента является удельная поверхность. Определение удельной поверхности углезольного остатка и золы производилось по методу Клячко — Гурвича, результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Удельная поверхность некоторых сорбентов

Сорбент	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м ² /г
Горючий сланец	9
Сажа	От 6 до 15
Бентониты	От 22 до 100
Углезольный остаток	66
Зола	73
Оксид алюминия	200
Цеолит	От 350 до 450
Силикагель	От 750 до 800
Активный уголь	От 500–1500

Бентониты активно используются самостоятельно как сорбенты или как добавки для их изготовления. Ввиду близких значений удельной поверхности бентонита и исследуемых образцов, можно предположить, что последние также могут использоваться в качестве сорбентов.

Дополнительно была определена плотность материала в соответствии с ГОСТ Р 51641–2000. Полученные результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Значения плотности, г/см³

Плотность	Углезольный остаток	Зола	Бентонит	Активированный уголь
Насыпная	0,5	0,75	0,8	0,45
Истинная	2,55	3,64	2,6	1,85

Результаты показывают, что наиболее плотным материалом является зола, ее плотность примерно в 1,4 раза превосходит плотность углезольного остатка и бентонита. По плотности можно дать косвенную оценку химического состава материала, а также оценить его пористость.

Выводы

Исследованы химический состав, химическая стойкость, плотность и удельная поверхность углезольного остатка и золы горючих сланцев. Присутствие в золе соединений таких элементов, как кремний, кальций, алюминий, свидетельствует о том, что этот материал можно использовать в качестве сорбента. Это было дополнительно подтверждено результатами определения удельной поверхности (соответственно 66 и 73 м²/г) для углезольного и зольного остатков. Установлено, что зола является химически стойкой в различных средах (кислых, нейтральных и щелочных), а углезольный остаток неустойчив в щелочных средах. Значения удельной поверхности зольного и углезольного остатков лежат в пределах значений бентонита, который активно используется в качестве сорбента. Зола имеет более высокую плотность, превосходящую бентонит в 1,4 раза.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что углезольный остаток и зола горючих сланцев могут стать перспективными сорбентами. Исследования в данной области будут продолжены.

Список источников

1. Nazarenko M. Yu., Kondrasheva N. K., Saltykova S. N. The characteristic of waste of oil shale processing for use as filtering materials // *Water and Ecology*. 2018. № 1 (73).
2. Salah Alaloul, W., Al Salaheen, M., Malkawi, A. B., Alzubi, K., Al-Sabaei, A. M., Ali Musarat, M. Utilizing of oil shale ash as a construction material: A systematic review // *Construction and Building Materials*. 299.
3. Shi, C., Shi, Z. Investigation on the Properties of Concrete Containing Oil Shale Waste Ash as a Substitute for Cement // *Advances in Civil Engineering*. 2022.
4. Lu, H., Jia, F., Guo, C., Pan, H., Long, X., Liu, G. Effect of Shale Ash-Based Catalyst on the Pyrolysis of Fushun Oil Shale // *Catalysts*. 9 (11).
5. Romadenkina, S. B., Shestopalova, N. B., Kruzhalov, A. V., Lobankov, E. V. Sorption of Iron (III) Cations from Aqueous Solutions by Oil Shale from the Kotsebinskoe Deposit and by Its Ash // *Solid Fuel Chemistry*. 52 (3). P. 169–172.
6. Saoiabi S. Elimination of heavy metal Ni^{2+} from wastewater using Moroccan oil shale as bio sorbent // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 58. P. 987–993.

References

1. Nazarenko M. Yu., Kondrasheva N. K., Saltykova S. N. The characteristic of waste of oil shale processing for use as filtering materials. *Water and Ecology*, 2018, no. 1 (73).
2. Salah Alaloul, W., Al Salaheen, M., Malkawi, A. B., Alzubi, K., Al-Sabaei, A. M., Ali Musarat, M. Utilizing of oil shale ash as a construction material: A systematic review. *Construction and Building Materials*, 299.
3. Shi, C., Shi, Z. Investigation on the Properties of Concrete Containing Oil Shale Waste Ash as a Substitute for Cement. *Advances in Civil Engineering*, 2022.
4. Lu, H., Jia, F., Guo, C., Pan, H., Long, X., Liu, G. Effect of Shale Ash-Based Catalyst on the Pyrolysis of Fushun Oil Shale. *Catalysts*, 9 (11).
5. Romadenkina, S. B., Shestopalova, N. B., Kruzhalov, A. V., Lobankov, E. V. Sorption of Iron (III) Cations from Aqueous Solutions by Oil Shale from the Kotsebinskoe Deposit and by Its Ash. *Solid Fuel Chemistry*, 52 (3), pp. 169–172.
6. Saoiabi S. Elimination of heavy metal Ni^{2+} from wastewater using Moroccan oil shale as bio sorbent. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 58, pp. 987–993.

Информация об авторах

С. Н. Салтыкова — кандидат технических наук, доцент;
А. Д. Коршунов — магистрант;
И. М. Дмитриев — студент.

Information about the authors

S. N. Saltykova — Candidate of Technical Sciences, docent;
A. D. Korshunov — master student;
I. D. Dmitriev — student.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.