

*Р. В. КУЧЕР, Я. В. ГАНИТКЕВИЧ, И. П. КРИВИЦКИЙ*

## ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕНИЛИТОВЫХ СЛАНЦЕВ КАРПАТ

В последние годы во многих странах мира наблюдается интенсификация поисков новых способов переработки и использования горючих сланцев. Значительная работа в этом направлении ведется в нашей стране. Работы по энерготехнологической и химической переработке горючих сланцев входят в Целевую комплексную научно-техническую программу ГКНТ, Госплана СССР и Академии наук СССР [1]. Вместе с тем перспективы развития сланцевой промышленности и возможности рационального использования сланцев и продуктов их переработки в народном хозяйстве страны требуют решения целого ряда научных проблем, выработки рекомендаций по наиболее эффективному использованию сланцев различных месторождений. Это в равной мере относится и к менилитовым сланцам Карпат.

Как известно, потенциальные запасы сланцев Карпат оцениваются в 520 млрд. т [1]. Если учесть, что они содержат в среднем 10—16% органического вещества (ОВ) [2], то количество керогена составит 52—83,2 млрд. т, из которого полукоксованием можно получить 10,4—16,6 млрд. т сланцевой смолы. Таким образом, менилитовые сланцы Карпат являются большим резервом для энергетики и промышленности строительных материалов, а также потенциальным сырьем для технологии органического синтеза, биотехнологии и других отраслей промышленности.

В результате многолетних исследований [2—6] были изучены геология, физические свойства, химический состав и другие особенности менилитовых сланцев Карпат. В частности установлено, что их удельная масса колеблется в пределах 2,02—2,71; другие показатели, %: влажность 2,0—6,0, зольность 68,7—91,1, углекислота карбонатная 1—2, сера 0,5—3,5 (а в некоторых отложениях даже 6,0), при этом на пиритную серу приходится 43,55, на сульфатную — 9,25, сульфидную — 15,95% (31,21% ее содержится в керогене).

ОВ (кероген) составляет в среднем 10—16%, а в некоторых месторождениях его содержание достигает 25—30% массы сланца [2]. Элементный состав ОВ, %: С 64,3—75,7, Н 5,0—7,3, N 0,3—2,8, S 2,2—7,9, O 10,7—23,8.

Неорганическая масса менилитовых сланцев представлена главным образом глинистыми минералами (гидрослюда, монтмориллонит), а также опалом. В значительных количествах присутствуют песчано-алевролитовый обломочный материал, пирит, карбонаты и вторичные минералы. Химический состав сланцев, %: SiO<sub>2</sub> 44—79, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5—15, TiO<sub>2</sub> 0,27—0,71, CaO 0,18—8,33, MgO 0,31—2,81, Na<sub>2</sub>O 0,46, K<sub>2</sub>O 2,9. Из редких элементов присутствуют Ni (до 0,44), Cu, Ba (до 0,08), Pb, ~~■~~ (до 0,03), Cr, Sr, V (до 0,06) и др.

Целенаправленные исследования [2—4] позволили разработать теоретические и экспериментальные основы безотходной комплексной переработки менилитовых сланцев, которая включает низкотемператур-

ное (до 500°C) и высокотемпературное (до 1000°C) их разложение и получение сланцевой смолы, газа, полукокса, кокса и других продуктов. Наиболее перспективные методы переработки этих сланцев, в том числе и полукоксование, уже вступили в стадию опытно-промышленной проверки. На данной стадии термическая переработка сланцев осуществляется на установках с твердым теплоносителем (УТТ) [7]. Предусматривается внедрение безотходной технологии, которая позволила бы максимально предотвратить загрязнение окружающей среды.

Необходимо отметить, что термическая переработка менилитовых сланцев связана с рядом еще нерешенных проблем. Важнейшая из них — утилизация серы, содержащейся как в самих сланцах, так и в продуктах их переработки. Известно, что при пиролизе сера распределяется между образующимися продуктами почти равномерно. До 25% ее переходит в газ, такое же количество приходится на смолу и подсмольную воду. При этом газы содержат до 15% различных сернистых соединений, и, согласно мнению, высказанному в [8], их сжигание без предварительной сероочистки невозможно. Кроме того, значительное количество серы (от 3,5 до 6,7%) имеется в продуктах перегонки сланцевой смолы — бензине, керосине, маслах и битуме, что в определенной степени снижает их качество и осложняет энерго-технологическое использование.

Представляется, что в технологию переработки менилитовых сланцев должны быть включены и способы утилизации серы, т. е. технология должна быть дифференцированной, зависящей прежде всего от количественного содержания серы и керогена. Высокосернистые сланцевые породы должны поддаваться избирательному обессериванию. Поскольку сера в менилитовых сланцах связана в основном с сульфидными минералами, последние можно в значительной мере удалять из массы сланца с помощью химических и биохимических методов выщелачивания. В последнем большую роль играют тионовые бактерии. На основе биологической активности этих бактерий в последние годы разрабатываются различные способы микробиологического выщелачивания горючих сланцев [9], удаления пиритной серы из углей [10].

Еще в прошлом десятилетии [11] были проведены эксперименты по бактериальному выщелачиванию горючих сланцев месторождения «Грин-Ривер» (США). В этих сланцах содержалось 14% органической массы. В минеральной массе преобладали кварц и доломит, содержание пирита не превышало 2%. Этими опытами было показано, что в условиях перколяции процесс выщелачивания сланца заканчивается через 14 сут. При этом из пробы был удален почти весь доломит, который разрушался под воздействием серной кислоты, образовавшейся в результате окисления пиритной серы. В остатке пробы находился силикатно-керогоновый комплекс.

Таким образом, при микробиологическом выщелачивании сланцев происходит их обогащение органической массой за счет удаления значительной части минеральных веществ. В этой связи практический интерес представляют разработка и внедрение в производство биотехнологического способа обессеривания и обогащения менилитовых сланцев. Эта проблема тем более актуальна, что известные физические и химические методы в силу ряда причин не могут быть использованы для очистки газов от сернистых соединений, образующихся при пиролизе сланцев.

В процессе полукоксования до 20% керогена менилитовых сланцев переходит в смолу, из которой можно получать (%): бензин (8—15,8), керосин (25—40), масла (35—45) и дорожный битум (8—10). Однако в жидких фракциях и маслах, кроме парафиновых и нафтеновых

углеводородов, содержится и значительное количество ароматических соединений. Не исключена возможность, что некоторые из них обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. В связи с этим становится затруднительным использование этих продуктов в качестве сырья для биосинтеза кормовых веществ.

Исходя из данных о химической природе керогена, можно предположить, что при нетермической переработке менилитовых сланцев выход циклических соединений будет значительно меньшим. Поэтому можно считать перспективной разработку способов мягкой окислительной деструкции керогена с целью получения более качественного сырья для химического и микробиологического синтеза. В разработке этих способов важную роль должны сыграть методы гидрогенизации, избирательного окисления, химического и ферментативный катализы, биотехнологические, электрофизические и другие методы.

В результате многолетних исследований намечено более сорока конкретных направлений использования менилитовых сланцев и продуктов их переработки в народном хозяйстве страны — в промышленности строительных материалов [4, 12, 13], автомобильном строительстве, производстве пластмасс и других отраслях [2, 3, 5]. (В случае прямого сжигания менилитовых сланцев на электростанциях необходимо учитывать их высокую зольность. Средняя теплота сгорания находится в пределах 3,35—4,19 МДж/кг [6].)

Кроме химико-технологического и энерготехнологического направлений, менилитовые сланцы и получаемые на их основе продукты могут получить применение в биотехнологии — межотраслевой промышленности, которая считается перспективной в производстве пищевых, кормовых, лекарственных и других веществ. Прежде всего могут использоваться биологически активные вещества, вырабатываемые из ОВ сланцев. Полагают [5], что на основе фенолов и водных экстрактов из менилитовых сланцев возможно получение стимуляторов роста растений и животных. Подобного рода вещества уже получены из керогена кукурсита [14].

Имеется опыт использования водно-щелочного оксида керогена в качестве стимулятора при биосинтезе лизина из бактерий *Corynebacterium glutamicum* и *Brewibacterium flavum* [15]. Внесение натриевых солей высокомолекулярных кислот керогена в ферментативную среду приводит к увеличению выхода лизина на 10% [16].

Сланцы служат также источником минеральных элементов и углерода для микроорганизмов. Например, предложена [17] питательная среда для культивирования плесневых грибов — продуцентов гумуса, где источником минеральных элементов были отходы угольной промышленности, содержавшие 40—50% углистых сланцев. Проведены также эксперименты по выращиванию тионовых бактерий *Thiobacillus thiooxidans* и *Thiobacillus concretivorus* в минеральной среде, содержавшей измельченный сланец отложений месторождения «Грин-Ривер» [11]. Образовавшаяся в результате разложения доломита углекислота использовалась этими бактериями для построения своего тела. Хотя данных еще мало, но уже можно сделать вывод, что в природе, особенно в пределах сланцевых месторождений, распространены микроорганизмы, способные разлагать ОВ сланцев.

В последние годы в технологию микробиологического синтеза вовлекается дешевое нетрадиционное сырье — парафины нефти, метан, метанол и др. В этом отношении некоторый практический интерес представляют парафиновые углеводороды, образующиеся в процессе полукоксования сланцев. Однако получение их в виде чистого продукта связано с рядом технологических трудностей, связанных с очисткой от сернистых и других соединений. Керосиновая фракция и масла,

которые обычно содержат смесь алифатических и циклических углеводородов, могут подвергаться микробиологическому окислению и соокислению с целью получения экономически выгодных продуктов. Причем содержащиеся в них ароматические углеводороды не являются помехой, так как при наличии соответствующих биохимических окислителей они быстро трансформируются в безвредные и даже полезные вещества.

Экспериментально доказано [18], что микроорганизмы могут адаптироваться к ароматическим углеводородам. Так, например, дрожжи *Candida tropicalis* К-41, способные усваивать парафиновые углеводороды, после предварительной адаптации росли в минеральной среде, в которой единственным источником углерода и энергии были фракции легкого масла каменноугольной смолы, содержавшие 26,74% бензола, 42,75% толуола, 15,06% ксилола и другие циклические соединения.

В перспективе представляется возможным культивирование специально селекционированных микробных комплексов в жидкой среде с размолотым сланцем для получения кормового протеина и некоторых биологически активных веществ. Подобная технология должна быть комплексной, включая такие процессы, как, например, выщелачивание, сепарация, стерилизация и температурное размягчение сланца. Для улучшения технологического процесса и повышения качества биопродуктов возможно также использование комбинированных питательных сред, содержащих, кроме сланца, отходы пищевых или других производств.

В отдельных сообщениях имеются указания на возможность применения сланцев и продуктов их переработки в сельском хозяйстве. Предполагается [3, 19], что высокое содержание в менилитовых сланцах органической субстанции в бурогоугольной фазе позволяет использовать их в качестве удобрения. Проведенные опыты [19] показали положительное влияние сланцев на рост ячменя, овса, картофеля. Авторы [3, 19] высказали предположение, что активизирующее действие в этом случае оказывают гуминовые кислоты. Почти одновременно с [3, 19] появились сообщения о внесении в качестве удобрения под сельскохозяйственные культуры бурого угля [20], гуминовых кислот из углистых сланцев [21] и гумбрина [22]. По более новым сообщениям [2], в пользу применения менилитовых сланцев и твердых продуктов их пиролиза в качестве нового вида агроудобрений свидетельствует присутствие в них молибдена, кобальта, никеля и других ценных элементов.

Менилитовые сланцы, особенно твердые продукты их пиролиза, характеризуются значительной микропористостью и являются своего рода адсорбентами. В связи с этим представляется возможным внесение их в бесструктурные почвы песчаного и супесчаного состава для улучшения структуры почвы, а также теплового, водного и питательного режимов. Предполагается, что внесение сланцевых материалов в эти почвы существенно снизит вынос питательных веществ, улучшит обеспечение фитоценоза некоторыми минеральными элементами и, возможно, органическими соединениями. Эти предложения, безусловно, требуют экспериментальной проверки.

Вопрос о возможности применения размолотых пород и минералов вместо удобрений в сельском хозяйстве обсуждается давно [23]. Не утратил он своего значения и в настоящее время [24].

Перспективно также обогащение высокозольных сланцев и отходов сланцевой промышленности гумусом и другими органическими соединениями при рекультивации земель. Проведены опыты по обогащению отходов угольной промышленности путем выращивания на их

минеральной основе и стоках кондитерских фабрик гумусообразующих грибов [17]. Обогащенные таким образом отходы вносили вторично в отвалы при рекультивации земельных участков.

В последние годы много внимания уделяется выделению из керогена сланцев биологически активных компонентов, стимулирующих рост и развитие сельскохозяйственных растений. В Эстонской сельскохозяйственной академии выделено сланцевое ростовое вещество, которое в концентрации 0,0001—0,1% при замачивании семян виноградной лозы дает прибавку урожая на 15—20%. Считается, что действие этого вещества подобно влиянию диметилвых эфиров дикарбоновых кислот [25].

Приведенные выше данные позволяют заключить, что, наряду с тремя основными направлениями использования горючих сланцев — полукоксованием, газификацией и прямым сжиганием [26], все более перспективным становится применение их в биотехнологии и сельском хозяйстве. Последнее направление особенно актуально для менилитовых сланцев Карпат, характеризующихся относительно невысокой теплотой сгорания и содержанием широкой гаммы химических соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шейндлин А. Е. Горючие сланцы — перспективное органическое сырье для народного хозяйства. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 2—6.
2. Гринберг И. В. Теоретические и экспериментальные основы безотходной комплексной технологии карпатских менилитовых сланцев. — Химия тв. топлива, 1977, № 4, с. 5—9.
3. Менилітові сланці Карпат / В. В. Порфир'єв, Й. В. Грінберг, М. Р. Ладиженський і інш. — Київ, 1963.
4. Гринберг И. В., Стрельковская А. Г. Комплексное использование менилитовых сланцев Карпат. — Химия тв. топлива, 1981, № 3, с. 13—15.
5. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат / Ред. Я. О. Кульчицкий. — Львов, 1977.
6. Геологическое строение и горючие ископаемые Украинских Карпат. — М., 1971.
7. Сидорович Я. И., Скрипаль М. М. О переработке менилитовых сланцев Карпат на агрегатах УТТ. — В кн.: Проблемы переработки твердых горючих ископаемых: Тез. докл. Минск, 1980, с. 44—45.
8. Кушнир С. В., Вивчар О. И. Превращение сернистых соединений при полукоксовании карпатских битуминозных глинистых сланцев. — Химия тв. топлива, 1982, № 2, с. 107—110.
9. Йен Т. Ф., Чилингарян Дж. В. Общая характеристика состояния исследований горючих сланцев. — В кн.: Горючие сланцы. Л., 1980, с. 9—19.
10. Kargi F., Cervoni T. D. An airlittrecycle fermenter for microbial desulfurization of coal. — Biotechnol. Lett., 1983, 5, N 1, p. 33—38.
11. Findley J., Appleman M. D., Yen T. F. Degradation of oil shale by sulfur-oxidizing bacteria. — Appl. Microbiol., 1974, 28, N 3, p. 460—464.
12. Порфирьев В. В., Гринберг И. В., Ладыженский Н. Р. и др. Менилитовые сланцы — сырье для промышленности строительных материалов. — Киев, 1956.
13. Сидорович Я. И., Копачинский К. Ф. Аргиллиты в промышленности строительных материалов Украины. — Киев, 1980.
14. Фомина А. С. Химия горючих сланцев. — Химия тв. топлива, 1981, № 2, с. 167—171.
15. А. с. 975800 (СССР). Способ получения аминокислот / В. И. Сухаревич, В. А. Лазеба и др. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 43, с. 145.
16. Сухаревич В. И., Яковлев В. И., Лазеба В. А. Влияние высокомолекулярных продуктов окисления керогена на биосинтез лизина. — В кн.: Получение и применение регуляторов роста: Регуляторы роста микроорганизмов. Л., 1982, с. 45—47.

17. А. с. 1021679 (СССР). Питательная среда для культивирования плесневых грибов — продуцентов гумуса / А. П. Красавин, И. В. Катаева, А. Н. Хорошавин. — Оpubл. в Б. И., 1983, № 21, с. 65.
18. Кучер Р. В., Павлюк М. И., Дзумедзей Н. В., Туровский А. А. Культивирование дрожжей на фракциях легкого масла каменноугольной смолы. — Химия тв. топлива, 1982, № 6, с. 116—119.
19. Порфір'єв В. В., Лазаренко А. С., Грінберг Й. В., Цибух В. Г. Менілітові сланці як новий вид мінерального добрива. — Доп. АН УРСР, 1951, № 1, с. 3—7.
20. Власюк П. А. Агрофизиологические основы питания сахарной свеклы. — Киев, 1950.
21. Гуминовые кислоты углистых сланцев как новый вид удобрения. — Вестн. АН СССР, 1950, № 6, с. 126—127.
22. Рациональный способ питания растений. — Вестн. АН СССР, 1950, № 5, с. 115—116.
23. Прянишников Д. Н. Фосфорнокислородное удобрение. Калийное удобрение. — В кн.: Прянишников Д. Н. Избр. соч., т. 3. М., 1952, с. 306.
24. Терновой В. И. Карбонатитовые массивы и их полезные ископаемые. — Л., 1977.
25. Кузнецов Д. Т. Горючие сланцы мира. — М., 1975.
26. Аарна А., Эпик И. Использование горючих сланцев Эстонской ССР. — Горючие сланцы, 1984, 1, № 1, с. 7—15.

*Институт геологии и геохимии  
горючих ископаемых  
Академии наук Украинской ССР  
г. Львов*

Поступила в редакцию  
15.11.1984

*Львовское отделение  
Института экономики  
Академии наук Украинской ССР*

*R. KUTCHER, Ya. HANITKEVYTCH, I. KRIVYTSKY*

#### **PROBLEMS OF PROCESSING AND UTILIZATION OF KARPATHIAN MENILITE OIL SHALES**

Chemical composition of Carpathian menilite oil shales whose potential reserves amount to 520 milliard tons and possibilities of their practical use in energetics, building material industry and technology of organic synthesis are discussed. Especially much attention is paid to the possibility of using oil shales and the products of their processing in biotechnology, particularly for microbiological synthesis of fodder substrates and biologically active substances.

The problem of using oil shales in agriculture as fertilizers and adsorbents improving mechanical properties of soils is discussed. Because of low combustion heat and great variety of chemical compounds in the shales the conclusion about the perspective development of new chemical and microbiological technology has been made.

*Academy of Sciences of the Ukrainian SSR,*

*Institute of Geology and Geochemistry of Fuel Minerals  
Lvov*

*Institute of Economics,  
Lvov Branch*