

Лекция 8.

Процессы термической переработки горючих сланцев

Цели: изучение технологии термической переработки горючих сланцев

По завершению курса студенты приобретают знания

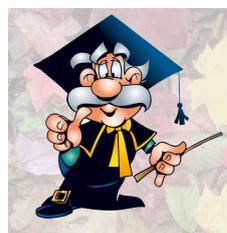
- о сланцевой терминологии
- об основах химизма термической переработки сланца
- об основных технологиях термической переработки сланца
- об оборудовании сланцеперерабатывающих производств

<http://oil-shale.ru/index.php?menuid=10>

1. Общие сведения о горючем сланце и процессах их переработки

1.1 Определения горючих сланца

Понятия сланец и горючий сланец имеют разные смысловые значения. Глина по-английски – clay . Глина окаменевала и, в результате, образовывался слой, который называется claystone или shalstone. По-русски – сланец. В некотором смысле – все тот же песчаник, только из гораздо более мелких, более плотно упакованных частиц, с меньшей пористостью и худшей связностью пор между собой.



“Горючий сланец, битуминозный сланец, пропитанный органическим веществом



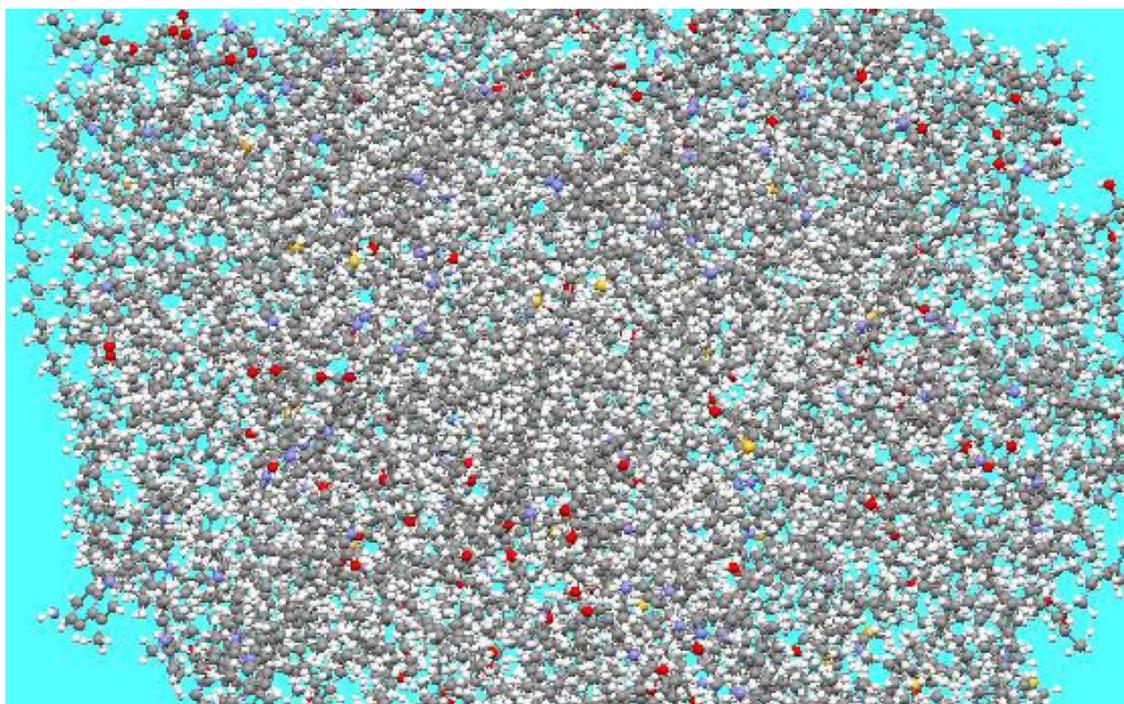
сланцеватый мергель, бурого, темного, иногда черного цвета. Идет на добычу асфальта, гарного масла или на топливо. Встречается в отложениях разных систем, в России в силурийских отложениях Кукерса в Эстляндии (от 33% до 56% органического вещества, хорошо горит), в Симбирской и Нижегородской Губерниях” Так написано про горючий сланец в энциклопедическом словаре Брокгауза и Ефрона.¹

¹ «Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона» имел устойчивую репутацию одной из лучших в мире универсальных энциклопедий. Он не только не уступал

Пиробитуминозные сланцы (а petroliferous shale; н Brennschiefer; ф schistes combustibles, schistes bitumineux; и pizarra bituminosa), - осадочные породы карбонатно-глинистого (мергелистого), глинистого или кремнистого состава, содержащие 10-50%, редко до 60% сингенетичного осадка на органического вещества (керогена). Эстонский сланец-кукерсит имеет коричнево-жёлтую, серую, оливково-серую окраску, листоватую или массивную текстуру

Термин горючие сланцы иногда применяют для обозначения всех высокозольных твёрдых каустобиолитов, содержащих органические вещества различного происхождения и различных условий преобразования (углистых, битуминозных и липтобиолитовых сланцев)

Кероген - сингенетичное осадконакоплению органическое вещество с высоким выходом смол при сухой перегонке, при ограниченном выходе битумов, экстрагируемых органическими растворителями при низких температурах



Структурная молекула керогена

Горючие сланцы -это плотная слоистая порода осадочного происхождения, имеющая зольность не менее 33% и содержание органических веществ, которое при термическом разложении даёт смолу, но не извлекается в заметных количествах при экстракции.

<http://books.google.ee/books?id=s3OkqoI4FeYC&printsec=frontcover&hl=ru&view=1#v=o>

немецкому «Брокгаузу», французскому «Ларуссу» или английской (в то время) «Британнике», но в чем-то и превосходил их, отличаясь широтой тематического охвата и глубиной изложения новейших (на начало XX столетия) научных сведений.

perage&q&f=false\

Основные показатели качества и технологические свойства, определяющие практическое значение горючих сланцев, связаны с содержанием в них органического вещества и обусловлены его происхождением и степенью преобразований. Горючие сланцы разных месторождений значительно отличаются друг от друга по внешнему виду, составу и свойствам. Особенностью горючих сланцев является переслаивание в нем богатых и бедных слоев органического вещества.

Горючие сланцы большинства месторождений относятся к низкоколорийным топливам, выход смолы составляет менее 10%. «Горючий сланец - не сланцевая глина, и он не содержит нефть».

Горючие сланцы как и все встречающиеся породы, образование которых связано с остатками живых организмах относится к биолитам («биос»-жизнь, «литос»- камень). Первые месторождения сланцев образовались в далёком докембрии, им более 1 млрд лет. Они гораздо старше самого древнего угля, которому «только» 300—400 млн лет. Примерно 40% всех сланцев образовалось в палеозойскую эру, около 30% — в мезозойскую, 25% — в кайнозойскую.



В море периода палеозойской эры

<http://www.worldofnature.ru/dia/?act=viewcat&cid=618&type=1>

<http://geology.com/usgs/oil-shale/>

Образование горючих сланцев длится на земном шаре более миллиарда лет, начиная с протерозоя и кончая накоплением илов в современных лагунах и озёрах (табл.).

Таблица . Геологические периоды сланцеобразования

Эра	Период	Длительность периода млн. лет	Время от начала периода млн. лет	Главнейшие сланцевые бассейны и месторождения
	Четвертичный	1	1	Месторождение куронгита (Австралия) и балхашита (СССР)
Кайнозойская	Неогеновый	25	26	Месторождение о. Сицилия, Пула, Герце (ВНР), Мэсот (Тайланд)
	Палеогеновый	40	65	Болтышское, Амударьинское, Кызылкумский (СССР), Грин-Ривер (США), Ранд (Австралия), Менилитовые сланцы Карпат
	Меловой	70	135	Эфье (Израиль), Бассейн р. Ярмук (Сирия), Джулия-крик (Австралия), Тимахди, Танжер, Тарфая (Марокко)
Мезозойская	Юрский	55	190	Брауншвейг (ФРГ), Северак-ле-Шате (Франция), Дорсет, Норфолк, (Великобритания), Волжский, Вычегодский, Тимано-Печорский (СССР)
	Триасовый	35	225	Зеефельд (Австралия), Омолонское (СССР)
Палеозоская	Пермский	55	280	Отен, Омас (Франция), Фосфория (США), Эрмело (ЮАР), Ирати (Бразилия), Сиднейский (Австралия)
	Каменноугольный	70	350	Лотианы (Канада)
	Девонский	60	410	Припятский (СССР), Пара и Амазонка (Бразилия)
	Силурский	60	500	Прибалтийский (СССР)
	Ордовикский	30	440	Месторождение северо-западных территорий (Канада)
	Кембрийский	70	570	Оленкский (СССР), Нерке, Вестерготланд (Швеция)

Прибалтики приурочены к Ордовийскому и Силурийскому периоду Палеозойской эры, а их накопление завершено в третичном периоде Кайнозойской эры.

Древние моря 500 миллионов лет назад были населены так называемыми прокариотами (планктон + сине-зелёные водоросли), кроме сине-зелёных водорослей море было

царством диатомовых водорослей (тип одноклеточных водорослей, которые имеют твердый панцирь и размножаются делением).

<http://www.youtube.com/watch?v=5ytpkHZV2hw>

<http://www.youtube.com/watch?v=TsXhKXjONck>

<http://www.youtube.com/watch?v=-UuVUcp2FOW>

Все эти водоросли отличались высокой способностью к размножению, создавая в тёплом климате с небольшими колебаниями температуры в короткий срок огромные массы планктона.

После отмирания очередной массы планктона происходило очень медленное его погружение и переход из насыщенной кислородом зоны фотосинтеза в зону восстановительной среды.



Карьер Мессель (Grube Messel) — место обнаружения окаменелостей эпохи Эоцен (57—36 млн лет назад), расположенное недалеко от коммуны Мессель, примерно в 35 км к

юго-востоку от

Франкфурта на Майне в Германии.. Найденные в сланцевых слоях останки ранних млекопитающих и других организмов представляют особую научную ценность. Благодаря этому 9 декабря 1995 года карьер Мессель вошёл в список объектов Всемирного наследия ЮНЕСКО.



В зависимости от результатов конечного превращения биолиты могут быть горючими и негорючими. Каустобиолиты (горючие) уголь, сланец, торф, древесина. Акаустобиолиты (негорючие) мел, кораллы известняк, Каустобиолиты (от греческого *καυστός* — «горючий», *βίος* — «жизнь» и *λίθος* — «камень») — горючие полезные ископаемые органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных, организмов под воздействием геологических факторов. По условиям образования делятся на каустобиолиты угольного ряда (торф, ископаемые угли, горючие сланцы, янтарь), и каустобиолиты нефтяного и нафтоидного ряда, природные

битумы : нефти, асфальты, озокериты, природный газ и др.). (Материал из Википедии)
Таким образом горючий сланец – это разновидность каустобиолитов , в которой минеральная часть доминирует над органическим веществом – керогеном.

Кероген является аморфным веществом. Коллоидальные частицы размером около 120 мкм равномерно распределены в минеральной массе горючих сланцев. При тонком помоле горной массы горючего сланца до размера частиц 30-80 мкм и после обогащения методом флотации из кукерситов можно получить органическое вещество содержащее до 90% керогена.

Кероген и минеральная часть горючих находятся в практически трудноразделимой смеси. Эта характерная особенность горючих сланцев осложняет их глубокое обогащение. Строение горючих сланцев представляется сложной мозаикой из органического вещества и минеральной массы кальцита и глинистых частиц. Кальцит образует каркас на подобие глиненных сот, внутри которых находятся сгустки керогена размером до 120мкм. В минеральной массе содержатся редкоземельные и радиоактивные элементы и иногда в большом количестве.

1.2 История переработки сланца

Люди использовали сланец с давних времён доисторических времен и в качестве топлива, и в качестве украшений,. В 10-ом веке, метод извлечения нефти из " битуминозного сланца" была описана арабскими врач Masawaih аль-Мардини (Mesue Младшего). [3]

В 1596 г. впервые были переработаны горючие сланцы (из них стали получать ихтиол). Произошло это в местечке Зеефильд, располагающемся на территории современной Австрии. Первый патент на получение «нефти» из сланца был выдан британской короной в 1694 году для трех человек, которые "нашли способ извлечь и сделать большое количество смолы, из какой-то горючего камня ". [1] [4] [5]. Слово petroleum ("каменное масло") означало раньше сланцевую смолу, и лишь впоследствии так стали называть нефть. Во Франции в местечке Атунь уже в 1835 году из сланцев в небольшом количестве извлекалась сланцевая смола, а продукты переработки смолы демонстрировались на Парижской выставке в 1839 году. В том же году в городе Отене (Бургундия, Франция) был построен небольшой завод сухой перегонки (пиролиза) природного смолистого шифера и горючих сланцев в масло, пригодное для освещения. Это сланцевое масло также получило название «фотоген», что в переводе с греческого на русский язык означает «светород». Немного позднее производство фотогена из

горючих сланцев получило широкое распространение в Англии.

В середине XVIII столетия. И. А. Гюльденштедт в своих путевых заметках рассказывает, что в окрестностях Йыхви есть камень, который горит. Позднее, в 1789 году о сланце писал профессор минералогии Петербургской императорской академии наук И. Г. Георги. При нагревании были получены смолоподобного продукты термической переработки сланца. В 1838 году действительный член Петербургской академии Г. Хельмерсен со своими сотрудниками обнаружил сланец у деревни Ванамыйза на участке в одну версту длиной и 20 сажень шириной. Найденный сланец Г. Хельмерсен нагревал в металлической реторте и получил густое битумообразное

вещество.



В Британских патентах упоминание горючих сланцев появилось в 1841 году, когда французский граф Де-Хомпеш получил британский патент на производство смолы из битуминозных сланцев. Этот патент и патент, выданный Дюбуассону в 1845 году, предназначались для охраны в Соединенном королевстве процесса, который был запатентован Селигом во Франции в 1838 году.

В 1850 году шотландский химик Джеймс Янг получил британский патент на производство смолы низкотемпературной сухой перегонкой «угля» в закрытых сосудах. По истечении срока патента Янга в 1864 году вошло в эксплуатацию не менее 38 новых маленьких заводов по переработке горючего сланца.

В 1850 году в шотландском городе Бадгейте было построено сланцеперерабатывающее предприятие, послужившее прототипом для целого ряда аналогичных предприятий, вводимых в строй позднее. Благодаря производству на этих предприятиях сланцевой смолы и других химических продуктов (таких как, парафины, аммиак, сульфат аммония и т.п.), а также строительных материалов, шотландская сланцевая промышленность просуществовала более 100 лет,

В первом десятилетии XX века добыча горючего сланца достигала в 1910 году 3 млн.

тонн. К этому времени шесть сланцевых компаний имели 13 сланцеперерабатывающих заводов и четыре предприятия по переработки сланцевой смолы. (Д. Стюард. История, технология и экономика использования горючих сланцев в Соединенном королевстве) В 1860 году стали перерабатывать горючие сланцы в Канаде и в 1900 году – в Новой Зеландии. Добыча сланца в США началось с 1857 года в штате Огайо. В 1897 была начата разработка сланцев формации Грин - Ривер США.

В мартовском выпуске «Саинтифик америкен» за 1874 год было помещено сообщение о том, что при сооружении железной дороги в районе Грин-Ривер рабочие сложили из кусков извлеченной породы стенку для защиты костра от ветра, и камни вскоре загорелись. Так был открыт сланцевый бассейн Грин-Ривер. Спящим гигантом называют специалисты бассейн Грин- Ривер в США, и не случайно. Именно здесь



сосредоточены самые большие в мире ресурсы сланцевой нефти.

Горючие сланцы, образовавшиеся на территории древних озер, распространены на площади 43 тысяч квадратных километров и заполняют впадины Грин- Ривер и Уошейки в штате Вайоминг, Юинта в штате Юта, Пайсенс- Крик в штате Колорадо, а также ряд других впадин, более мелких . Мощность сланценосной толщи в самой богатой впадине Пайсенс-Крик более 600 метров. Наибольшее значение имеет самая верхняя зона, называемая Мехогени, содержащая наиболее выдержанный пласт мощностью около 40 метров. Сланцы этой зоны обнажаются в краевых частях впадины, где

построены экспериментальные предприятия. Выход смолы из сланцев 5-10 процентов.

Ресурсы сланцевой смолы в этой впадине оцениваются в 150 миллиардов тонн, а ресурсы всех впадин составляют, по разным оценкам, от 220 до 350 миллиардов тонн.

Кроме горючих сланцев, здесь найдены редкие минералы: нахколит, пригодный для

обессеривания дымовых газов, и давсонит, сырье для получения алюминия. Пока гигант спит, на экспериментальных установках перерабатывается всего 1,5-2 миллиона тонн сланцев в год, однако он уже готов заявить о себе.

В период первой мировой войны, в связи с нехваткой жидкого топлива, во многих странах Европы в качестве сырья для получения синтетических моторных топлив вновь стали рассматривать горючие сланцы. В Швеции, Швейцарии, Австрии, Германии совершенствовались старые и разрабатывались новые технологии производства различных химических веществ из горючих сланцев.



В 1926 году правительство США создало Федеральный совет по сохранению запасов нефти, и выводы совета оказались неутешительными. "Общие наличные ресурсы в насосных и фонтанирующих скважинах,— говорилось в его докладе,—

составляют около 4,5 млрд баррелей, которых теоретически хватит всего лишь на шесть лет". Естественно, цены на нефть, составлявшие в 1925 году \$1,68 за баррель, в 1926-м преодолели психологически важный рубеж и достигли \$1,88. Больше всех проблемой обеспокоилось руководство Standard Oil, которая с начала 1920-х годов безуспешно билась над созданием заменителя нефти из горючих сланцев.

Отказавшись создать собственную технологию, компания обратила внимание на немецкие достижения.

Баррель

(англ. barrel, буквально — бочка), мера вместимости и объёма в системе английских мер. В США различают

баррель сухой — 115,628 дм³

нефтяной — 158,988 дм³

Английский баррель (для сыпучих веществ) равен 163,65 дм³.

В 1924 г. Кёнигсбергским газовым заводом были произведено 28 млн. м³, а в независимой Эстонии была сдана в эксплуатацию первая промышленная установка газификации горючих сланцев (газогенераторная станция ГГС-1). Всего в период

между двумя мировыми войнами было построено 6 таких станций производительностью 35 ... 37 тонн твёрдого топлива в сутки.

Примерно в то же время (с 20-х годов прошлого столетия) началась промышленная переработка горючих сланцев в Китае.

В 1925 г. в Германии была построена вращающаяся печь для получения сланцевой смолы.

За океаном в начале 30-х годов прошлого столетия Горное Бюро США начало исследовательские работы по получению нефти из горючих сланцев. Но затем были обнаружены огромные месторождения нефти в Техасе. В то время нефти было больше, чем США могла бы потребить и программу по горючим сланцам отложили на будущее.

в 1940 г. в Гольштейне работали уже две туннельные печи. В 1947 г. в Германии функционировали 30 реторт Лурги.

В 1937–1966 гг. ежегодная добыча горючих сланцев в Австрии составляла до 600 т. Горючие сланцы добывались исключительно для производства сырой смолы, использовавшейся в качестве основы для приготовления медикаментов.

В 1940 г. австралийская компания «Нейшнл Ойл» построила в Глен Девисе завод по переработке горючих сланцев, имевший 64 реторты Памферстона.

В 1930-е гг. в широких масштабах началось создание технологий переработки горючих сланцев в США. Горное бюро США создало несколько опытных организаций, которые успешно разработали системы выемки пластов и переработки извлеченного сланца.

Однако в области переработки дело не продвинулось дальше опытных маломощных установок.

В 1940 г. в Швеции была создана государственная компания по производству жидкого топлива из горючих сланцев. Завод горючих сланцев в Кварнторпе состоял из трех печей Берга, двух туннельных печей и одного агрегата Люнгстрема для переработки сланцев непосредственно в слое методом электрического нагрева

1.3 Альтернативное топливо



Задача производства синтетических жидких топлив возникла в начале 20 в. в связи с отсутствием во многих промышленно развитых странах или регионах значительных нефтяных месторождений при непрерывно растущих масштабах ее потребления.

Первые четырехтактные двигатели были разработаны

Николаусом Отто и выпускались его фирмой с конца 1870-х годов, работали на светильном газе (смесь метана, окиси углерода, водорода и других газов, получаемая при сухой перегонке каменного угля). Однако более поздние опыты показали, что

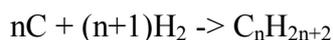


лучшим топливом является бензин, а самым дешевым сырьем для него служит нефть, роль которой как энергоносителя с 1890-х годов неуклонно возрастала. Вместе с тем поиски альтернативного сырья шли уже с начала XX века.

Во время первой мировой войны на повестку дня встал вопрос об использовании горючих сланцев из-за ограниченного доступа к традиционным нефтяным ресурсам и массового производства автомобилей и грузовиков, которые сопровождаются увеличением потребления бензина.

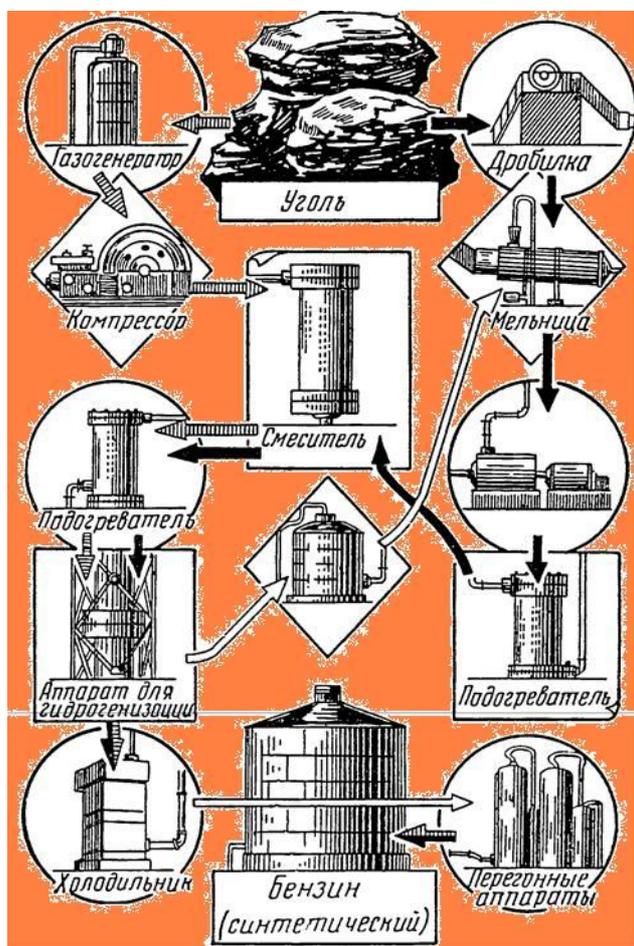
В 1913 году немецкий химик Фридрих Бергиус разработал процесс гидрогенизации угля, в ходе которого под действием высокого давления из каменного угля получался жидкий углеводород – фактический заменитель нефти.

Реакция водорода с углеродом по схеме



Вскоре открытие Бергиуса заинтересовало германское правительство, поскольку с началом первой мировой войны Германия оказалась отрезанной от заморской нефти, а угля в стране было в избытке. В 1915 году Бергиус построил завод в Рейнау, однако наладить процесс гидрогенизации в промышленном масштабе так и не смог из-за технологических сложностей.

В 1925 году Бергиус продал патент на свой метод компании BASF, которой руководил крупный химик Карл Бош. Вскоре BASF слилась с другими немецкими химическими



гигантами в единый концерн IG Farbenindustrie, который под влиянием Боша, возглавившего концерн, построил завод по производству синтетического бензина. Первая крупная установка для получения бензина из бурого угля (100 тыс. т/год по бензину) была введена в Германии (1927). В 1926 году глава отдела научных разработок Standard Oil, побывавший на предприятиях BASF, уже входившей в Farbenindustrie, докладывал: "BASF может получать высококачественное моторное топливо из лигнита и других низкосортных углей в количествах до 50% веса угля. Это означает абсолютно полную независимость Европы в вопросе снабжения бензином".

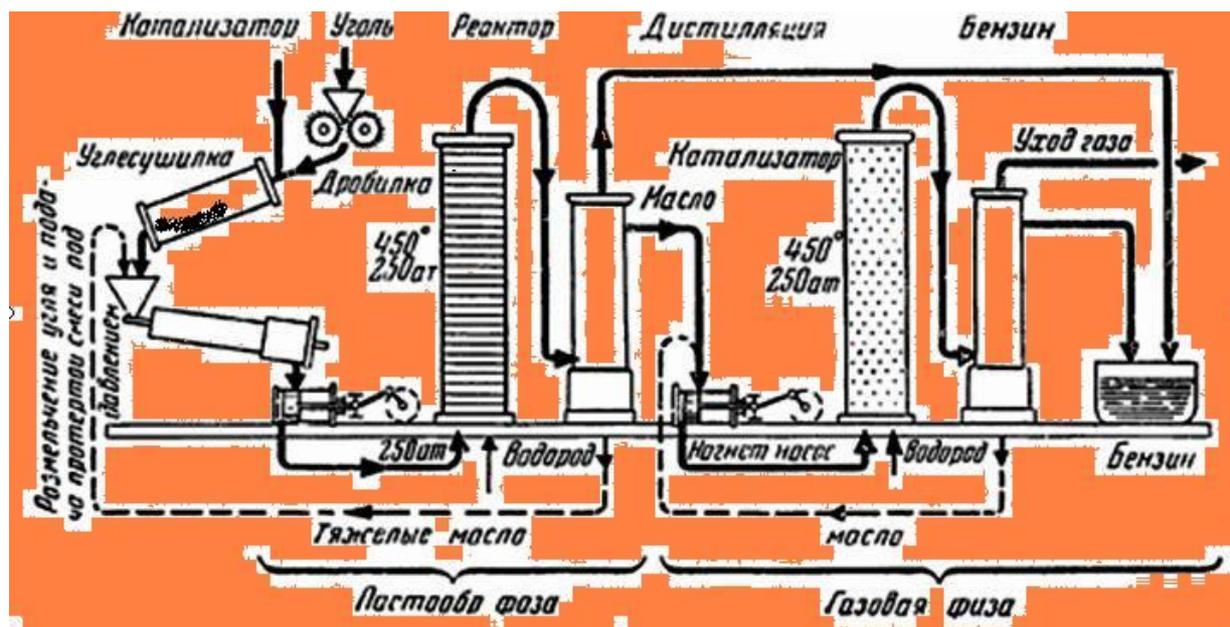
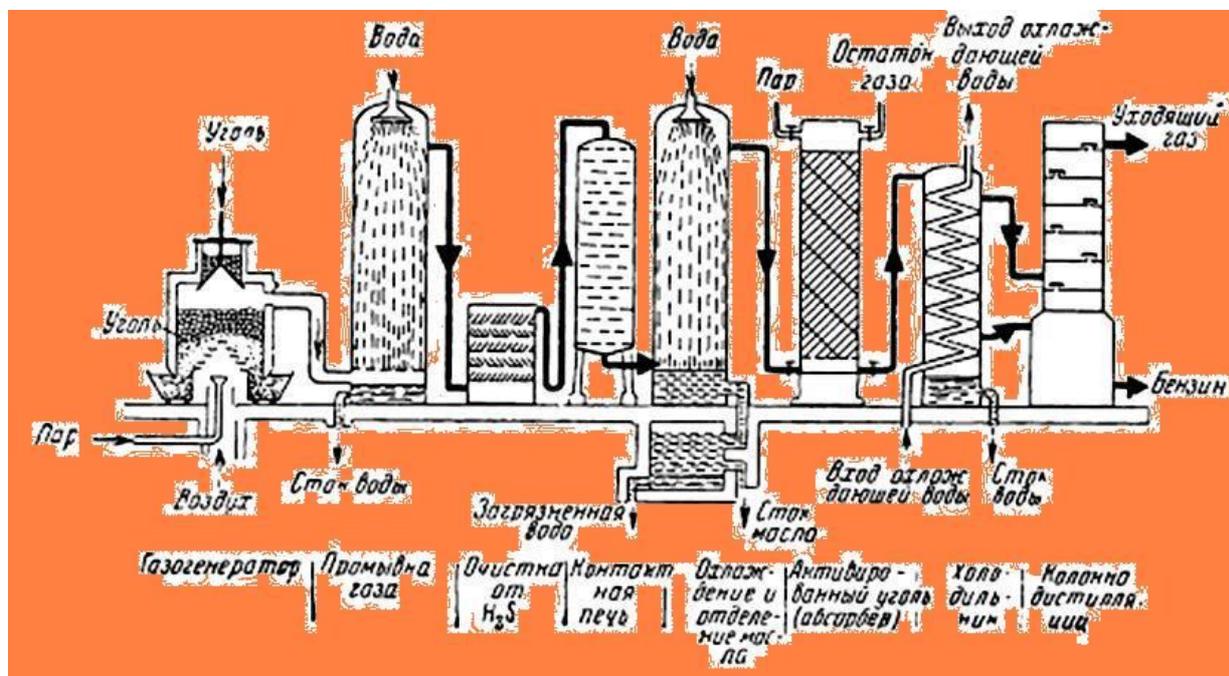


Рис Принципиальная технологическая схема гидрогенизации угля

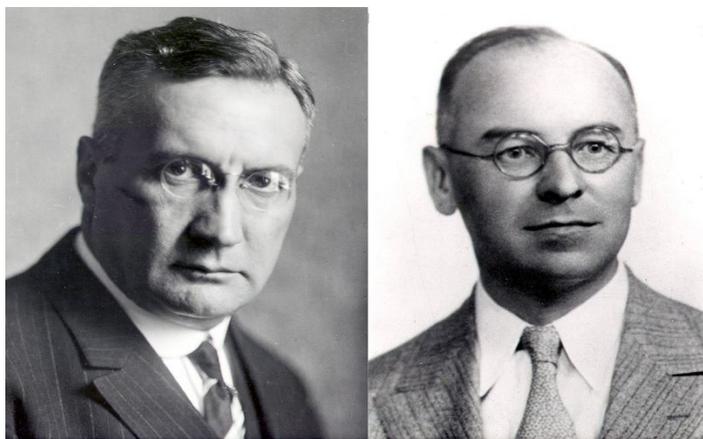
В период с 1922 г. по 1926 г. в Германии Фрицем Винклером (концерн BASF) был создан первый газогенератор, работающий по технологии «кипящего» слоя. Газификацию мелкозернистого (до 10 мм) бурого угля стали производить именно по



этой технологии, которая в последующем стала основной при получении синтез - газа – промежуточного продукта для последующего синтеза искусственных жидких углеводородов по методу *Фишера – Тропша*.

Вскоре глава Standard предложил руководству IG Farbenindustrie продать права на все патенты Бергиуса, связанные с производством искусственного жидкого топлива. Бош нуждался в деньгах Standard Oil, но расставаться с патентами не хотел. Вскоре был найден компромисс: Farbenindustrie передавала Standard Oil права на производство и продажу искусственного горючего по всему миру, кроме самой Германии, а Standard Oil подключала к проекту свои финансовые ресурсы. Однако уже в 1930 году планы Standard Oil изменились, поскольку в Техасе были обнаружены гигантские запасы нефти. Естественно, Standard Oil, владевшая как настоящей нефтью, так и правами на производство ее заменителя, предпочла совершенствовать буровые установки, а не метод Бергиуса и производство синтетического бензина осталось чисто германским бизнесом.

В 1926 немецкие химики Фишер и Тропш патентуют свой процесс ("F-T-process").



Franz Fischer (left) and Hans Tropsch (right)

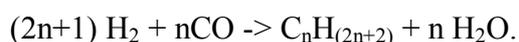
С приходом Гитлера к власти в Германии тоже стало развиваться производство газогенераторной техники, а производители синтетического бензина стали получать крупные субсидии, поскольку нацисты рассчитывали обеспечить свои вооруженные силы горючим собственного производства. В 1937 году синтетическое топливо производилось на пяти заводах, которые выдавали тогда 4,8 млн баррелей в год. Но уже в 1938 году Германия производила 10 млн баррелей синтетического топлива, а в 1943 году – 36 млн баррелей. Причем немцам удалось наладить даже производство высокооктанового синтетического горючего, пригодного для авиации. Заводы гидрогенизации, несмотря на химию высоких давлений старались не строить огромными комплексами. Тем не менее большинство производств были достаточно

крупными предприятиями, от 100 до 700 тысяч годового производства топлив. В Германии во время войны стали делать газогенераторы не только дровяные, но и на брикетах из бурогоугольной крошки и пыли. Наибольшее развитие гидрогенизация получила в Германии, где были сооружены шесть заводов общей мощностью 2,5 млн. тонн в год.

Важнейшее технологическое достижение этого периода, определившее в значительной степени возможность промышленной реализации гидрогенизации - разделение превращения углей в жидкие углеводороды на отдельные стадии, поскольку одностадийность требовала большого расхода водорода и применения дорогих катализаторов. На первой стадии паста из тонкоизмельченного угля и масла, циркулирующего в системе вместе с дешевым железным катализатором (красный шлам), который выводился из цикла с золой, превращалась при 30-70 МПа и 450-480°C в смесь газообразных, легких и тяжелых жидких продуктов, содержащую также твердую фазу. Твердые компоненты (непревращенный уголь, зола и катализатор) отделялись центрифугированием, фракции, выкипающие при температуре выше 325 °C, после разделения возвращались в цикл для приготовления пасты.

Продукт первой стадии - так называемая широкая фракция с концом кипения 325°C, содержащая значительное количество неуглеводородных соединений, в том числе склонных к реакциям конденсации. Эту фракцию на второй стадии рафинировали, то есть насыщали водородом под давлением 30 МПа и при 400-420°C в присутствии специальных активных гетерогенных катализаторов, так что кислород, азот и сера удалялись соответственно в виде H₂O, NH₃ и H₂S. На третьей стадии полученный продукт подвергался гидрокрекингу при высоком давлении с циркуляцией фракций, выкипающих при температуре выше температуры кипения бензина.

Вынужденная многоступенчатость процесса и использование на первой стадии железного катализатора, низкая активность которого компенсировалась высоким давлением, определили низкую производительность дорогостоящего оборудования и экономическую неэффективность гидрогенизации. Это делало производство синтетических жидких топлив путем ожижения углей неконкурентоспособным по сравнению с производством моторных топлив из нефти. Поэтому после второй мировой войны выпуск искусственного топлива, оказавшегося в несколько раз дороже продуктов из нефти быстро прекратился. Более прогрессивный и технологичный метод Фишера-Тропша в связи с поздним развитием не занял значительного места в индустрии Третьего Рейха, не достигнув ни жидких продуктов углехимии (coal tar), ни даже побочных продуктов нефтехимии (бензол и т.п.)



Пытались научиться жить без нефти и в других воюющих странах. Заводы, работавшие по методу Фишера–Тропша, во время войны работали в Японии, Китае и даже в богатых нефтью США. Однако решающего значения для них эти производства не имели. После войны от искусственного бензина и газогенераторов стали быстро отказываться, поскольку нефть была дешевой, а бензин был лучше торфа и чурок.

Тем не менее.

В 1964 г. компании Тоско, Стандарт Ойл, СОХИО, Кливленд Клиффс Компани организовали совместное предприятие «Колони Дивелопмент», которое в 1965 г. создало «полупромышленную» установку с использованием процесса Тоско II. Одним из преимуществ процесса является использование всего перерабатываемого сырья, включая сланцевую мелочь. Отсутствие в составе продуктов переработки дымовых газов позволяет получать газ с высокой теплотой сгорания. Разработка процесса проводилась учеными Денверского исследовательского института США. Процессом предусматривается нагрев сланца до 260°C горячими дымовыми газами, а затем дополнительный нагрев путем смешения сланца с нагретыми до 650°C керамическими шарами размером 12 мм. Смесь поступает в наклонную вращающуюся печь, которая одновременно действует и как шаровая мельница. Низкокалорийный газ, получаемый при разложении сланца, используется для энергетических целей. Основным продуктом является сланцевая смола плотностью 0,8984 г/см³ с содержанием серы 0,8 %. По этой технологии опытные работы с использованием колорадских сланцев были закончены в 1972 г. на установке производительностью 1 000 т/сут при выходе жидких продуктов 95-127 м³/сут. Полученные экспериментальные данные использовались при проектировании крупного промышленного комплекса в штате Колорадо мощностью 2,3 млн. т синтетической нефти в год.

В 1954 г. в Бразилии создана государственная нефтяная компания «Петробраз», одно из подразделений которой отвечало за развитие технологии переработки горючих сланцев. В 1958 г. инженеры компании разработали процесс Петросикс для переработки горючих сланцев бассейна Сан-Матеус-ду-Сул формации Ирати. В процессе Петросикс воздух в реторту не подается, а газовый теплоноситель нагревается в змеевике выносной печи. Благодаря этому исключается разбавление парогазовой смеси продуктами горения, облегчается конденсация и улавливание продуктов полукоксования. Помимо смолы в реторте образуется высококалорийный газ, который можно использовать для бытовых целей и химического синтеза.

Получаемая сланцевая смола содержит около 1% серы и большое количество ароматических углеводородов, олефинов, диенов, а также азот- и кислородсодержащих соединений. Поэтому после очистки от механических примесей смолу подвергают гидроочистке. Стабилизированная смола далее поступает на нефтеперерабатывающие заводы для получения бензина (около 14%), керосина (13%), дизельного топлива (19%) и тяжелого масла (35%). Кроме сланцевой смолы на установке вырабатываются сжиженный углеводородный газ, метан, сера и др.

В конце 1960-х гг. в США был разработан процесс «Парахо». Испытания процесса проведены в лабораторном, пилотном (3,2 м³/сут смолы) и полупромышленном (32 м³/сут смолы) масштабах. В 1974 г. в рамках осуществления проекта Парахо, в котором принимали участие 17 фирм, на опытной установке было получено 1,6 тыс. м³ сланцевой смолы. Полученная смола перерабатывалась на заводе Гэри Вестерн (Колорадо) для получения моторных топлив. Далее предполагалось создание крупной демонстрационной установки производительностью 1270 м³/сут сланцевой смолы.

Основная аппаратура процесса проектировалась для работы по двум вариантам. По одному из них воздух подается непосредственно в слой сланца, а дожиг углерода производится в генераторе, по другому – осуществляется внешний нагрев потока циркулирующего газа, который затем вводится в слой сланца. Для нагрева циркулирующего газа используют тепло дожига остаточного углерода полукокса в токе воздуха.

В 1978 г. по контракту ВМФ полученная партия смолы (15900 м³) была направлена на НПЗ «Стандарт Ойл», где ее переработали в реактивное топливо, бензин и топливо для двигателей морских судов. Лаборатория авиационных двигателей ВВС США привлекла фирму «ЮОП» для технической оценки топлива, которая подтвердила пригодность получаемых: автобензина (содержание серы – менее 0,03 %, октановое число – 85,80, дизельного топлива (плотность – 0,8324 г/см³, цетановый индекс – 46) и реактивного топлива (плотность – 0,7923 г/см³, содержание серы – менее 0,01 % мас.). Полученные топлива прошли успешные испытания на судах ВМФ и ВВС США.

В 1980 г. австралийские компании «Саузерн Пасифик Петролеум НП» и «Сентрал Пасифик Минералз НП» начали исследование возможности промышленной разработки

принадлежащих им сланцевых месторождений. Месторождение Стюарт (штат Квинсленд) было выбрано как наиболее пригодное для промышленной эксплуатации. В ходе исследований была дана оценка шести различных процессов применительно к горючим сланцам шт. Квинсленд.

Наиболее приемлемым оказался процесс Тасиук (Alberta Taciuk Process), разработанный для пиролиза канадских нефтяных песков. Проектом предусматривался постепенный переход от демонстрационной установки производительностью 4500 барр./сут по смоле к промышленной установке мощностью 15500 барр./сут. Переработка горючих сланцев осуществляется в горизонтальном реакторе диаметром 6 м, длиной 60 м, вращающемся со скоростью 4 об/мин. Реактор работает при атмосферном давлении. Процесс самообеспечен теплом за счет получения высококалорийного газа. Продукты переработки сланцевой смолы – легкое дистиллятное топливо и очищенная от серы и азота нефть. Выход смолы 85 – 90 % от лабораторного. На площадке предусматривается установка получения водорода, работающая на природном газе, для обеспечения процесса гидроочистки.

С начала эксплуатации установки в 1999 г. было выработано более 1,5 млн барр. смолы, в том числе 629 тыс. барр. смолы в 2003 г. Строительство первого промышленного модуля производительностью 15500 барр./сут смолы планировалось завершить к 2008г. Конечным этапом проекта должно было стать последующее наращивание производительности до 200 тыс. барр./сут за счет увеличения числа промышленных модулей. Однако в 2004 г. дальнейшее развитие проекта было приостановлено на неопределенное время.

В 1940 г. в США была построена пилотная установка по процессу Юнион «Б» производительностью 50 т/сут сланца в США. Очищенная смола использовалась на нефтеперерабатывающих заводах «Юнокал», где ее добавляли к традиционным нефтепродуктам. Средний выход смолы 128 л/т, плотность 0,855 г/см³. В конце 1980 г. компания приступила к строительству установки мощностью 11,6 тыс. т/сут (выход смолы 1600 м³/сут) в Парашют Крик. За основу промышленного процесса была принята модификация процесса Юнион «Б». Отметим, что на сегодня это единственный проект промышленной переработки горючих сланцев такого масштаба в США. Капитальные затраты на строительство завода составили 650 млн долл. США. За время эксплуатации установки в течение пяти лет получено почти 4,5 млн барр. синтетической нефти

высокого качества, что сделало этот проект крупнейшим в истории сланцеперерабатывающей промышленности США.

. Единственной страной, начавшей производство синтетического бензина после второй мировой войны, стала ЮАР, попавшая в экономическую блокаду из-за политики апартеида. Компания Steenkolen end Olie наладила производство по методу Фишера–Тропша, и в 1980-х годах ее продукция покрывала половину потребности страны. Разработка технологий, позволяющих обходиться без нефти, тем не менее, не прекращалась ни в США, ни в других странах. Но возвращение к массовому производству синтетического горючего произойдет лишь тогда, когда нефть окажется такой же недоступной, какой она была для Германии времен мировых войн.

1.4 Сланцевая промышленность Эстонии



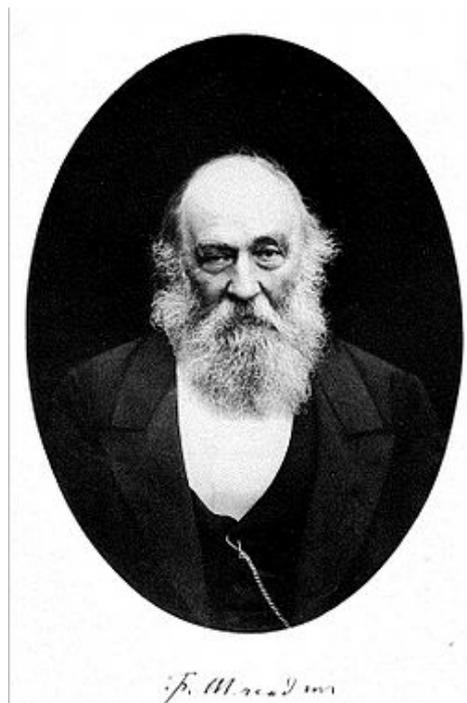
В эстонском народе есть легенды о горючем камне. Рассказывают и о том, как бедняк собрал коричневатый камень и сложил из него баню, но от разведенного в очаге огня баня загорелась и сгорела дотла.



Гельмерсен (Григорий Петрович) - горный инженер, генерал-лейтенант, ординарный академик Академии Наук, русский геолог; родился 29 сентября 1803 г. в Дуксендорфе, умер 4 февраля 1885 г. в Лифляндии. Высшее образование получил в Дерптском университете, который окончил в 1825 г. со степенью кандидата. В 1837 г. началось научное исследование прибалтийских горючих сланцев. Академик *Г.П. Гельмерсен* по поручению Санкт-Петербургского

Вольного Экономического общества произвёл первую геологическую разведку

месторождения прибалтийских горючих сланцев и провёл первые эксперименты со сланцами с целью получить из них горючее масло. С 1850-х годов прибалтийские горючие сланцы стали предметом научных исследований сотрудников Тартурского университета. Учёные дали полную характеристику геологическим и химическим свойствам сланцев, а также предложили способы их переработки, в том числе технологию газификации.



Фёдор Богдánович (Фрiдрих Карл) Шмидт (нем. *Friedrich Karl Schmidt*; 15 [27] января 1832, в имении Кайсма Лифляндской губернии — 8 [21] ноября 1908). В 1852 окончил курс кандидатом в Дерптском университете. посвятил свою научную деятельность геологическому и палеонтологическому изучению силурийских образований Прибалтийского края, лучшим знатоком которых он считался в то время. С 1856 по 1859 Шмидт служил помощником директора Дерптского ботанического сада. Труды:

Untersuchungen über d. silurische Formation von Estland, Nord Livland u. Oesel, 1858. Ревизия силурийских трилобитов Прибалтики, 1881—1907

(описаны 250 видов трилобитов)

Академик *Ф.Б. Шмидт* назвал эстонские горючие сланцы «кукерситами», отталкиваясь от немецкого названия имения Кукрузе (на русский манер – Кукерс), где были взяты сланцы для исследований.



Эдуард Конт «Горючий камень».

<http://www.moles.ee/01/Mar/26/14-2.html>

О владельце мызы бароне Толли в народе говорили, что он довольно прижимистый хозяин, запрещал даже пастухам ночью разводить костры дровами из запасов мызы. Как-то вечером вышел барон Толли во двор и с негодованием замечает, что на пастбище повсюду мерцают огни костров.

Схватил барон кнут и помчался в поле, чтобы наказать как следует непослушных пастухов. Приближается к ним, а те, хитрецы, только посмеиваются! Попробуй их наказать, если в костре ни единой деревянной щепочки! Пригляделся барон и глазам не верит — камень горит! Этот момент и увековечил на холсте для истории Эдуард Конт. Неизвестно, что было с пастухами потом, а вот горячий камень барон Толли вскоре стал использовать для растопки полевой кухни. Официальным доказательством этой истории является список предприятий России от 1876 года, в котором числится также принадлежащая барону Толли сланцевая шахта «Кукрузе» с объемом добычи 3000 пудов сланца в год, который использовали для отопления винокурни.



Мыза Кукрузе в настоящее время. Мыза была построена в 1410 году. С 1410 по 1744 годы в ней жила семья Лоде, с 1745 года ею владел барон Энгельхарт, и только с 1762 года мыза стала принадлежать семье Толь.
http://virumaaesti.blogspot.com/2010/05/blog-post_09.html.

Во время I-й мировой войны, когда поставки в Петербург немецкого каменного угля были прекращены, а английского антрацита были нарушены, в начале 1916 г. была создана Тепловая комиссия под руководством профессора Петербургского (Петроградского) технологического института *А.С. Ломшакова*. Этой комиссией, созданной в рамках Особого совещания по топливу («Осотоп») при Министерстве торговли и промышленности, была разработана специальная программа по изучению возможностей использования в промышленных и бытовых целях местных видов топлива, в том числе прибалтийских горючих сланцев.

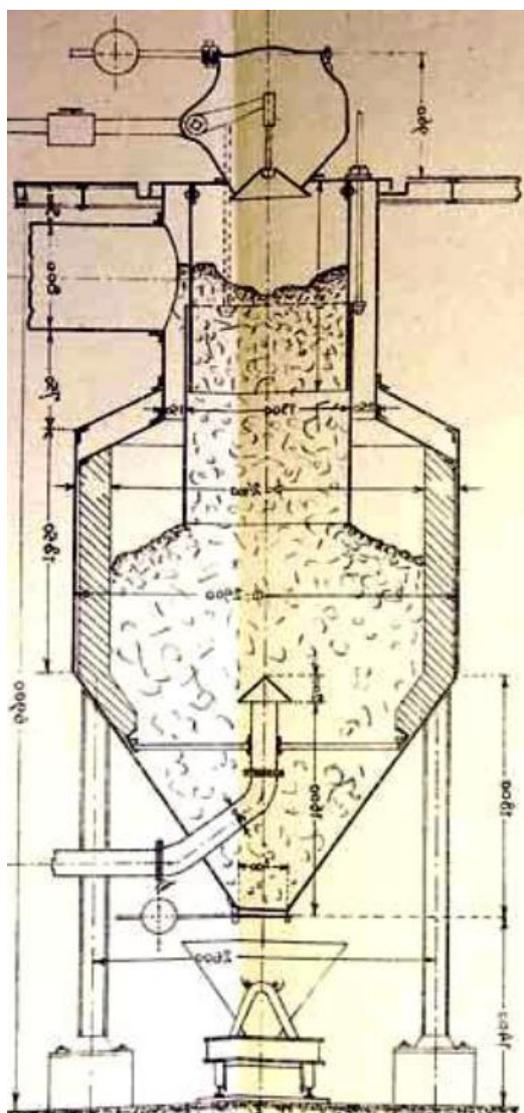
Применение сланцев в промышленности не было технологической новинкой. Их перегонка имела глубокие корни в Шотландии, использовалась во многих других странах Европы и Америки. Однако промышленное применение сланцев ограничивалось сухой перегонкой при довольно низких температурах (500- 600 °С) и преследовало цель получения смолы, которая, в свою очередь, служила сырьём для производства других более ценных продуктов – бензина, осветительных и смазочных масел, парафина. В таком процессе газообразные продукты перегонки являлись второстепенными. Как в последствии писал *В.К. Вальгис*, руководитель работ по газификации сланцев в Петроградском политехническом институте, «... о применении

сланцев для добычи светильного газа на Западе имеются лишь недостаточные сведения ...».



В мае 1916 г. в Эстляндскую губернию, в район имения Кукерс и деревни Ярве (современный эстонский город Кохтла - Ярве), выехал геолог Геологического комитета *Н.Ф. Погребов*, который уже в июне установил промышленное значение прибалтийских

сланцевых месторождений.

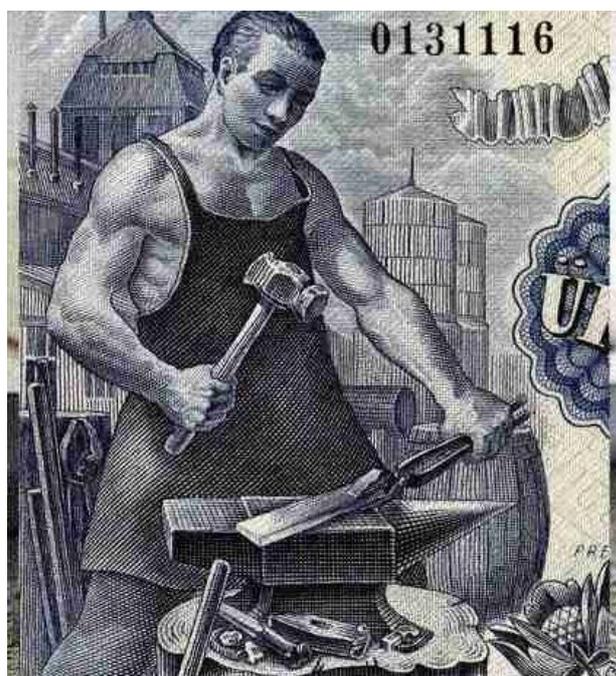


Фирмой «Павел Бекель и К⁰» была заложена первая шахта и в июне 1916 г. первая партия кукерсита (так тогда было принято называть прибалтийские горючие сланцы) в количестве 22-х вагонов-1250 тонн сланца была отправлена в адрес 1-го Петроградского политехнического института. Там уже работал завод газификации угля, а с декабря 1916 г. по сентябрь 1917 г. были проведены работы по опытной газификации и перегонке эстонских сланцев. *Владимир Карлович Вальгис* -управляющий этим заводом в 1909 ... 1918 гг. писал : «... Газовый Завод 1-го Петроградского Политехнического института построен для добычи светильного газа из каменного угля. Суточная производительность его – 1 000 куб. метров. На заводе имеется блок из 3 печей; в каждой печи 3 реторты, всего 9 реторт. ... Газ из реторт поднимается по стоякам и поступает в гидравлику, где конденсируется часть смолы и воды, и поступает затем в холодильники, где

осаждается значительная часть в скруббер для очистки от аммиака и, наконец, проходит сухие очистители, загруженные болотную железную руду(гидрат окиси

железа), для очистки отсернистых и цианистых соединений. Послеэтих приборов газ измеряется заводскимигазовыми часами и поступает в газгольдер и сеть ...».

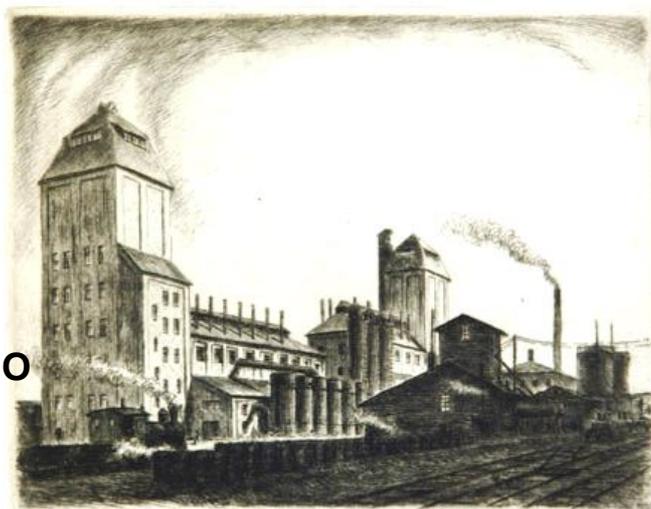
Рис. Эскиз сланцевого газогенератора Петербургского политехнического института.



Опытная перегонка в сланцевом газогенераторе и выяснение оптимальных условий для получения горючего газа из сланцев в Политехническом институте проводилась в несколько этапов: в декабре 1916 г, затем в январе – феврале 1917 г. и, наконец, в сентябре 1917 г.

Кроме того, в июле – августе 1917 г. другой питерский инженер Г.Г. Коняев проводил аналогичные опыты на газогенераторе «Хильгер», обслуживавшем мартеновскую и

тигельную регенеративную печи сталелитейного завода «Русского общества для изготовления снарядов и военных припасов». Газ вырабатывался как из чистого ланца, так и в смеси с традиционным для этого аппарата антрацитом. Известно, что генераторный сланцевый газ, использовался, в частности, как топливо в мартеновских печах Путиловского завода.



**ЭРНО
КОХ**

A/S Esi mene Eesti Polevkivitoostus. Заводы сланцевого масла в Кохтла-Ярве)
1936

Сланцевая промышленность – это традиционная промышленная отрасль Эстонии, получившая своё начало во времена первой республики. В 1921 году был пущен первый эстонский сланцеперерабатывающий завод в Кохтла-Ярве.

Промышленное предприятие, построенное руками и знаниями людей Эстонии, носило, благодаря этому, звучное имя – Esimese Eesti Põlevkivitööstus AS (Первая Эстонская Сланцевая Промышленность).

В 1925 г. Paul Kogerman основал в Тартуском университете лабораторию горючих сланцев, которую в 1936 г. вместе с отделом прикладной химии перевели в Таллиннский технический университет.



После второй мировой войны руководителем этой лаборатории стал ректор университета профессор Agu Aarna.

Agu Aarna.

Ввод производственных мощностей переработки сланца в довоенный период

Завод	Единица	Произво-сть т/день	Число реторт/ печей	Ввод	Прекраще ние работы
Кохтла-Ярве, РАС «Кивитер»	Экспериментальная вертикальная реторта	7-8	1	3.01.1921	Декабрь, 1924
	GGG-1	33	6	24.12.24	30.07.85
	GGG-2	40	8	31.03.36	30.07.85
	GGG-3	40	16	28.05.38	
Кивиыли, РАС «Ээсти Кивиыли»	Часть экспериментальных туннельных печей		1	1926	В 1930
	Туннельная печь в промышленных масштабах	75	1	1927	
	Коммерческая	250	2	1931	Последняя

	туннельная печь	350	2	1935	я была закрыта в 1975
Силламяе	Коммерческие туннельные печи	270	1	1928	В основном во время Второй Мировой войны
		500	1	1938	
Кохтла-Нымме	Горизонтально-поворотные реторты Дэвидсона	25	4	1931	1961
		25	4	1934	1961

[2]

Добыча сланца и производство масла в 1939 году

	Пр-во сланца, т	Пр-во масла, т	Пр-во бензина, т	Число работников
A/S "Esimene Eesti Põlevkivitööstus"	665 000	61 000	1500	3200
A/Ü "Eesti Kiviõli"	510 000	70 000	11 500	2000
Eestimaa Õlikonsortsium	217 000	38 500	7400	600
The New Consolidated Gold Fields Ltd.	61 000	11 500	2100	350
Сумма	1 453 000	181 000	22 500	6150

Первая эстонская туннельная печь производительностью 50 – 80 т/сут была построена в 1928 г. на заводе в Силламяэ. К моменту строительства ленинградской туннельной печи в Эстонии уже работали два таких агрегата производительностью 250 т/сут. сланца каждый. Первые конструкции таких печей принадлежат Г. Гренделю, Р. Цейдлеру, В.В. Шелоумову. Особый интерес к эстонским горючим сланцам проявляла Германия. Адмирал Erich Raeder писал в своих воспоминаниях в 1956 году «Военно-морской флот Германии заключил долгосрочный договор в 1935 году с Eesti Kiviõliga через банк Мендельсона и при технической помощи prof. Dr. Drawe. Это гарантировало поставку масла флоту.» Сланцевая промышленность использовалась одновременно как база для подготовки немецких специалистов. Осенью 1941 было учреждено

предприятие Baltische Ölgesellschaft in Estland на северо-востоке Эстонии. Руководил этим предприятием остзеец Клаус фон Курзел, которые до войны был представителем химического концерна IG Farbenindustrie. Сланцевое производство взяло под свое крыло армейская группа Норд. "Baltische Öl" GmbH получил из Берлина задание разработать план развития Эстонского сланцевого бассейна.

План развития сланцевого производства в 1941 году

Номер	Название производства и место положения	Производство сланца, т	%*	Производство масла, t	%*
1	Kiviõli	1 150 000	225	200 000	286
2	Kütteõud	145 000	99	-----	-----
3	Kohtla-Järve	1 300 000	195	156 000	256
4	Sillamäe	350 000	161	42 000	109
5	Kohtla	65 000	107	11 500	100
6	Новое производство в районе Йыхви	1 500 000	-----	240 000	-----
7	Только производство сланца	2 500 000	-----	-----	-----
	Вместе	7 010 000	438	649 500	359

*- в сравнении в предвоенным 1939 годом

Для осуществления плана развития использовали лучших ученых и проектировщиков Германии. 1942 в мае месяце начали строительство шахт и производств, но не одну из



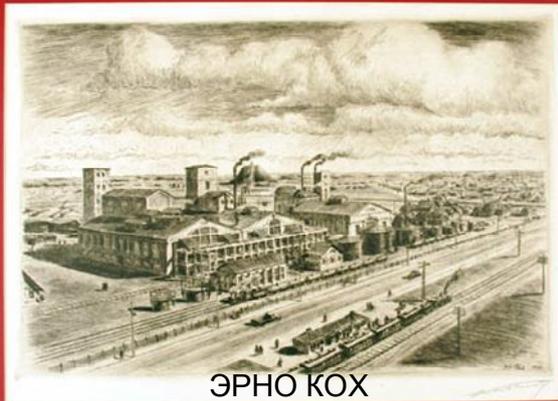
них не запустили. Но сумели восстановить большую часть бывших фабрик

Ввод мощностей производства сланцевого

масла проходил очень высокими темпами:

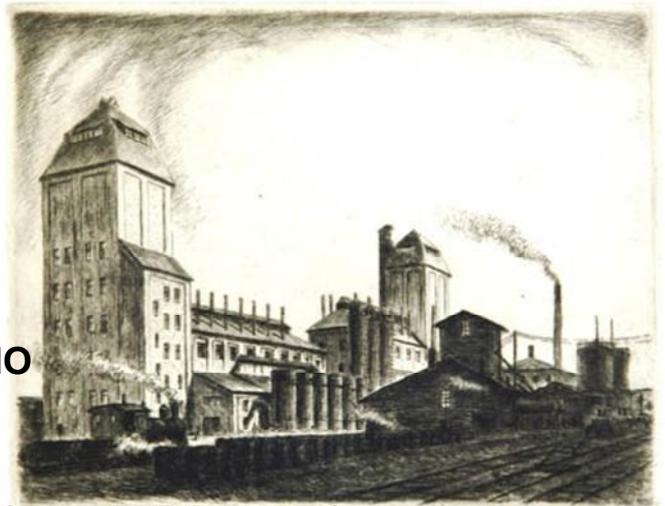
- ✓ в октябре 1941 года завод масел Кохтла-Ярве II с 8 генераторами мощностью 9900 т.
 - ✓ в декабре 1941 года завод масел Кохтла-Ярве III с 13 генераторами мощностью 25 700 т.
 - ✓ в феврале 1942 года Кохтла 1 группа реторт мощностью 5 500 т.
 - ✓ в июне 1942 года Кохтла 2 группа реторт мощностью 5 500 т
 - ✓ в августе 1942 года Кохтла-Ярве II 3 генератора мощностью 5900 т
 - ✓ Кивиыли -туннельная печь мощностью 21 600 т
 - ✓ в сентябре 1942 года Кивиыли Б туннельная печь мощностью 13 200 т
 - ✓ в ноябре 1942 года Кивиыли А туннельная печь мощностью 13 200 т
 - ✓ в феврале 1943 года Кивиыли С туннельная печь мощностью 21 600 т
- в апреле 1943 года Силламяе В туннельная печь мощностью 22 000 т





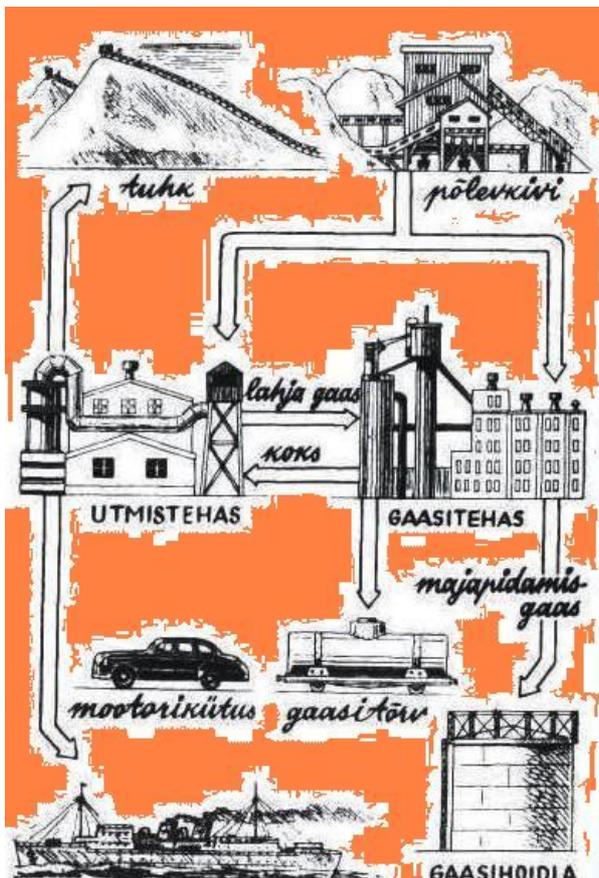
ЭРНО КОХ

Вид на Кивиыльский завод сланцевого масла
1936



ЭРНО
КОХ

A/S Esimene Eesti Põlevikivitööstus. Заводы сланцевого масла в Кохтла-
Ярве)
1936



Таким образом, в период первой Эстонской республики и германской оккупации сланцевая промышленность Северо-Востока не снижала, а наоборот наращивала свои производственные мощности, используя кредиты банков и крупные государственные заказы как военно-морского флота, так и сухопутных войск Германии.

1.5 Становление сланцевой промышленности в России

О существовании горючих сланцев в Прибалтике и Поволжье было известно в России еще в XVIII веке. Однако становление сланцедобывающей и сланцеперерабатывающей отраслей топливной промышленности связано с осложнением топливного обеспечения в годы Первой мировой войны и Революции Северо-Запада России..²

В 1916 г. в Петрограде организуется Тепловая комиссия, цель которой найти возможность промышленного использования горючих сланцев в качестве местного топлива. В 1916 г. в Эстонии, а в 1918 г. в России были заложены первые шахты для добычи сланцев.

11 декабря 1918 г. постановлением ВСНХ в целях организации добычи и переработки горючих сланцев при Главном топливном комитете был создан Главный комитет погорючим сланцам (Главный Сланцевый Комитет или «Главсланец»), который в 1919 г.



возглавил *И.М. Губкин* (будущий главный «нефтяной академик» страны был тогда очень увлечён сланцами и технологиями их газификации).

Ива́н Миха́йлович Гу́бкин (9 (21).09.1871-21.04.1939) — русский учёный-геолог, основатель советской нефтяной геологии. В 1918 вошёл в состав Главного нефтяного комитета, а с 1919 г. являлся руководителем Главсланца

Существовал тогда и Сапропелевый комитет с аналогичными задачами, но только в плане использования, в

т.ч. газификации, всех видов сапропелитов.

В 1919 г. *В.К. Вальгисом* были успешно завершены экспериментальные работы по газификации горючих сланцев, начатые им ещё в 1916 г. Полученный продукт по теплотворности не уступал традиционному для петербургских газовых заводов каменноугольному газу, а технология позволяла осуществлять перегонку сланцев без серьезных переделок уже существующего оборудования. Правда, она требовала большего расхода топлива и предъявляла повышенные требования к качеству сырья (не более 15% влаги). Эта технология была в то время новой не только для России, но и для традиционного лидера сланцепереработки Шотландии.

В связи с германской оккупацией Эстонии ещё в 1918 г., последующей войной за

² http://rogov.zwz.ru/Rosanolov,1925_bituminoux_VI.pdf

независимость (1918 ... 1920 гг.) и её обретением этой прибалтийской республикой в 1920 г. кукерские сланцы оказались недоступными. Но под ст. Веймарн в Ямбургском уезде Петроградской губернии (в настоящее время – Кингисеппский район Ленинградской области) были обнаружены и введены в разработку новые сланцевые залежи, которые оказались аналогичными кукерситу. Кроме того, горючие сланцы



были найдены в Тверской, Казанской, Самарской и Симбирской губерниях.

Губкину И.М. было поручено создать специальный технический журнал, посвящённый нефтяному и сланцевому хозяйству.

Обложка журнала «Нефтяное и сланцевое хозяйство»

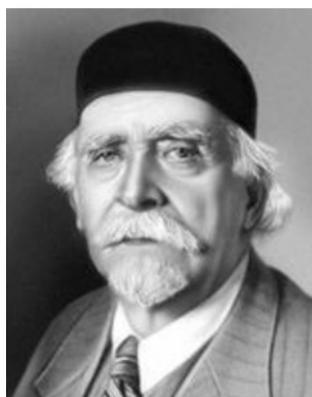
В первом номере этого журнала были, в частности, такие строки: «...Кронштадтский газовый завод все последние месяцы работает исключительно на сланцах. Сланец, поступающий для Петрограда, распределяется пока между заводами: городским газовым, газовым заводом Петербургской стороны, Путиловским и Невским судостроительным и механическим ...».

Успех сланцевого дела во многом был связан и с тем, что вокруг него объединились тогда многие из ведущих российских ученых и инженеров – П.А. Пальчинский, Н.Д. Зелинский, М.М. Тихвинский и др.



Пальчинский Петр Иоакимович (Акимович) (1875-1929).

В 1917 году - товарищ министра торговли и промышленности Временного правительства. С 1918 - председатель Русского технического общества. Занимался разведкой запасов сланцев в России. Арестован по "делу Промпартии", расстрелян без суда по приговору Коллегии ОГПУ.



Никола́й Дми́триевич Зели́нский (25 .011861- 31.07. 1953) - выдающийся русский и советский химик-органик, создатель научной школы, один из основоположников органического катализа и нефтехимии, академик АН СССР (1929).



Михаил Михайлович Тихвинский (1868 - 1921) - инженер-химик, уроженец Петербурга, управляющий лабораториями отдела Главного нефтяного комитета ВСНХ, член Сапропелевого комитета АН. Михаил Михайлович был также главным химиком "Товарищества братьев Нобель", профессором Технологического и Горного институтов. Арестован и расстрелян в 1921 по "делу Таганцева".

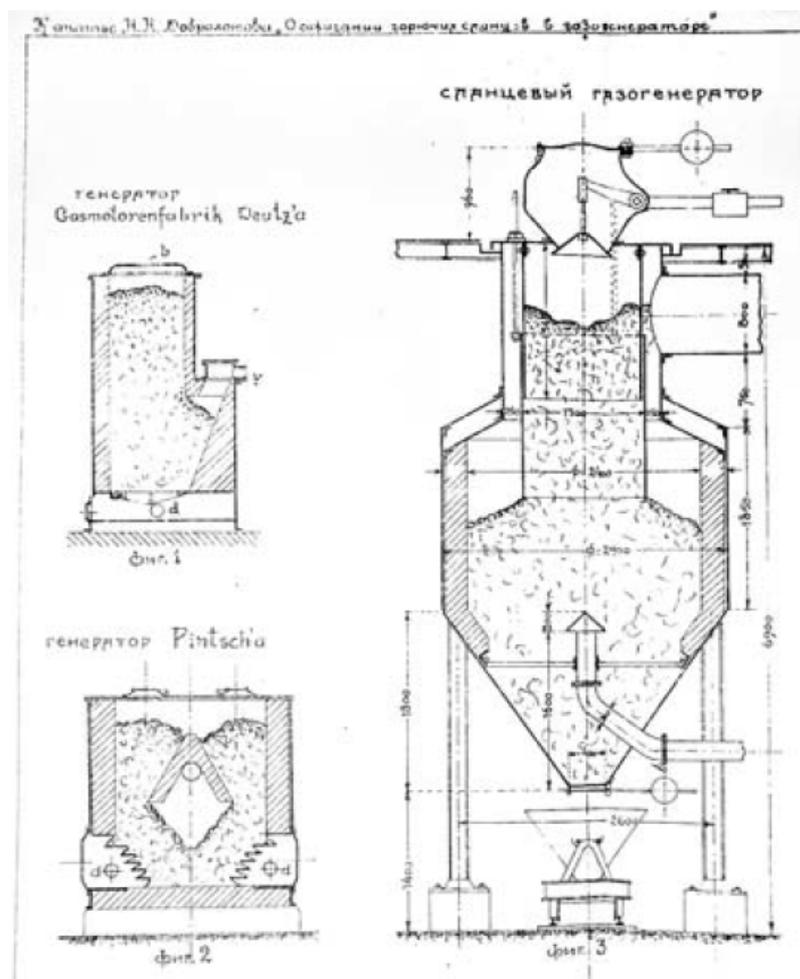


Влади́мир Григо́рьевич Шу́хов (16 (28) августа 1853 — 2 февраля 1939) — русский и советский инженер, архитектор, изобретатель, учёный; почётный член (1929) АН СССР, Герой Труда. Является автором проектов и техническим руководителем строительства первых российских нефтепроводов (1878) и нефтеперерабатывающего завода с установками крекинга нефти (1931). Внёс выдающийся вклад в технологии нефтяной промышленности и трубопроводного транспорта.

Оборудованием и технологиями переработки сланцев занимался и русский инженер *В.Г. Шухов*.

В. К. Вальгис досконально исследовал вопрос получения искусственного горючего сланцевого газа. Заместитель председателя коллегии Главсланца Б.В. Цванцигер, подводя итоги проведенных в 1918-1923 гг. исследований, писал: «Газовый процесс тщательно обследован как с технической, так и с экономической точек зрения, и в настоящее время с несомненностью можно утверждать, что такие города, как Петроград, Симбирск, Самара и Саратов, лежащие в непосредственной близости к сланцевым место рождениям, весь газ для своего освещения могут получать из сланца. С 1919 г. *В. К. Вальгис* в политехническом институте он читал курс лекций и вел практические занятия по «химической технологии каменного угля и горючих сланцев и химической технологии дерева и торфа», с 1920 г. – в Петроградском горном институте

курс по коксованию каменного угля. В 1923 г. В.К. Вальгис утвержден в звании профессора Петроградского политехнического института.



Образцы сланцевых газогенераторов, 1921 г. (из журнала «Нефтяное и сланцевое хозяйство»)

Разработка конструкций аппаратов для полукоксования началось ещё в первой половине XIX века, продолжалась до середины 40-х годов XX в., затем на 15-20 лет практически приостановилась и вновь на новом уровне продолжается уже в течении последних десятилетий.

Практически до конца XX века основными установками для переработки сланца-кукерсита в Эстонии являлись генераторные станции. Они представляют собой комплексы параллельно работающих на общую конденсационную систему сланцевых генераторов, в которых происходит полукоксование сланца. Продукты полукоксования улавливаются в конденсационной системе в виде различных фракций сланцевых смол. Первоначально для полукоксования использовались различные вертикальные и наклонные металлические камеры (реторты) с внутренним (рис.) и внешним обогревом, а также туннельные и камерные печи.

Сравнительно невысокая производительность, значительно низкий (по сравнению с лабораторным) выход смолы, малая надежность привели к отказу от этих конструкций.

Для переработки кукерситов немецкой фирмой «Ю. Пинч» в 1921 году была сооружена вертикальная реторта производительностью 7 тонн сланца в сутки. В 1921-1924 года в Кохтла-Ярве строится цех с шестью генераторами производительностью 200 тонн сланца в сутки. Опытно-промышленный газогенератор пропускной способностью 100 т сланца в сутки впервые был спроектирован и построен на заводе в Кохтла-Ярве фирмой «Ю. Пинч» в 1943-1944 гг. В дальнейшем появлялись различные газогенераторы (ГГС-2, ГГС3, ГГС4, ГГС5, ГГС6), отличавшиеся своим строением, а также пропускной способностью сланца.

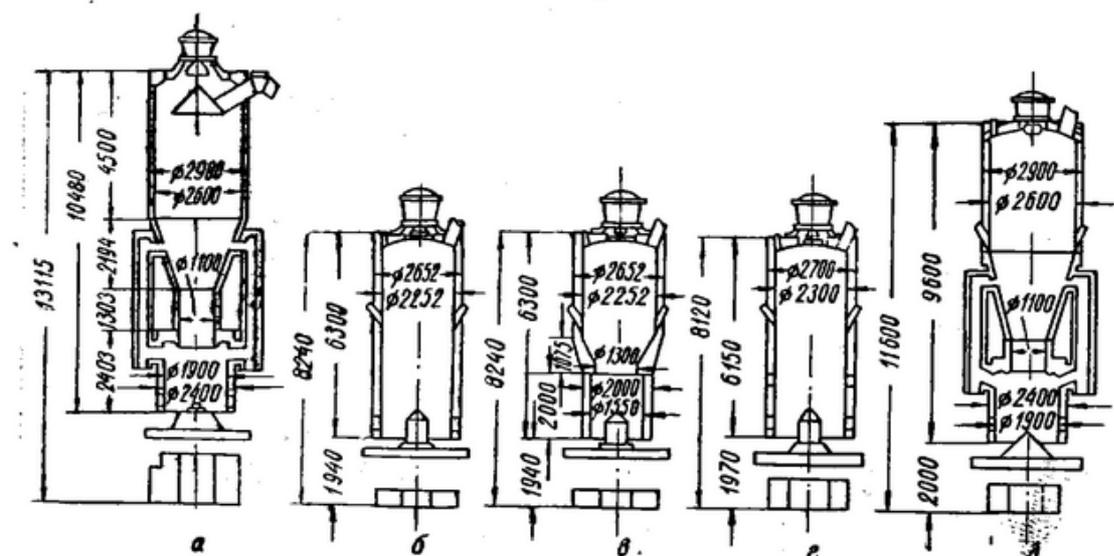


Рис. Газогенераторы различных систем производительностью по сланцу 35 - 45 т / сутки . а - системы Пинча конструкции 1924 г. . б - цилиндрический , конструкции 1936 г. . в - цилиндрический , реконструированный в 1942 г. . г - цилиндрический , конструкции 1938 г. . д - системы Пинча. из книги Барщевский М.М. Справочник по переработке горючих сланцев.

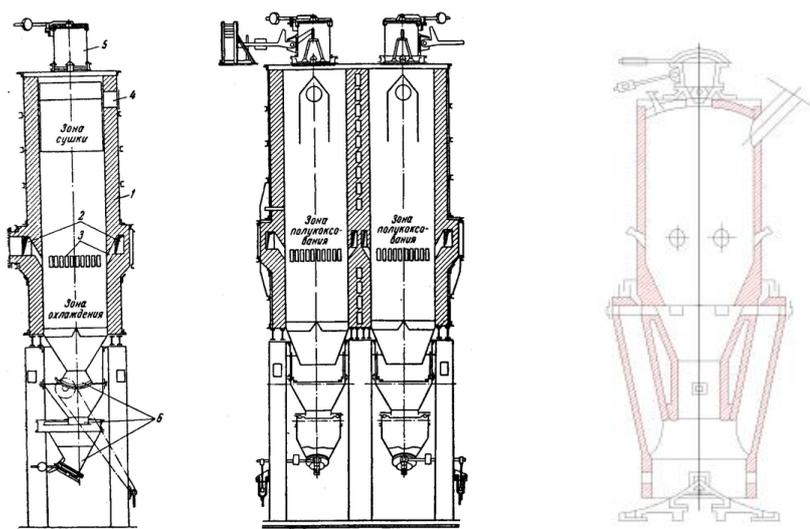


Рис. Газогенератор
Пинча ГГС-1

Литература

1 Вальгис В.К. Светильный газ и газовая смола из сланцев. Опытное исследование, произведенное на газовом заводе Петроградского политехнического института. – Петроград, 1920.

Коняев Г. Сланцы в металлургии (испытание газогенератора «Хильгера» на сланцах) // Нефтяное и сланцевое хозяйство. – 1920. – № 4–8. – С. 114.

4 Гиттис В.Ю. Сланцы в газогенераторных установках (из лаборатории тепловых двигателей 1-го Петроградского политехнического института) // Нефтяное и сланцевое хозяйство. – 1920. – № 4–8. – С. 122.

Из деятельности Главного сланцевого комитета // Нефтяное и сланцевое хозяйство. – 1920. – № 1–3. – С. 113.

6 Деятельность Главсланца за 1-ое полугодие 1921 г. и производственная программа на 1921–1922 гг. // Нефтяное и сланцевое хозяйство. – 1921. – № 5–8. – С. 290.

7 Цванцигер Б.В. Предварительные экономические расчеты основных производственных операций сланцевого дела в России // Нефтяное и сланцевое хозяйство. – 1921. – № 5–8. – С. 255.

Афонский Н.М. Сланцы. – Л.: Лениздат, 1964. – С. 14.

Матвейчук А.А., Евдошенко Ю.В. Истоки газовой отрасли России. 1811–1945 гг.: Исторические очерки. – М.: Издательская группа «Граница», 2011. – 400 с.: ил.

Основные исторические этапы его становления и развития в России в XVIII—XX вв.: [5]

1. Зарождение сланцевого дела в России в начале XVIII — конце XIX вв. связано с организацией высшего образования и науки в эпоху петровских реформ, что также совпало с присоединением в 1710 г. Эстонии к Российскому государству. На данном этапе были проведены первые геологические разведки, изучены контуры залегания горючих сланцев и даны количественные оценки запасов.

2. Становление сланцевой отрасли промышленности происходило в период Первой мировой войны (1914—1920) и Гражданской войны в России

1918-1920), когда в связи с плохим топливным обеспечением Петрограда горючим сланцам начинают уделять особое внимание. Правительством была поставлена задача найти пути использования горючих сланцев для получения из них искусственного жидкого топлива. 11 декабря 1918 г. постановлением ВСНХ был создан Главный топливный комитет по горючим сланцам при Главном топливном комитете под руководством И.М. Губкина. В 1920 г. был организован выпуск первого специализированного сланцевой тематике журнала — «Нефтяное и сланцевое хозяйство». В результате работ, организованных государственными комитетами, комиссиями и научными учреждениями Петрограда до 1917 г. были получены первые научные представления о физико-химических свойствах сланцев, начата их добыча в Эстонии (1916) и в Поволжье (1918) и организованы опытные работы по их термической переработке и изучению продуктов переработки, заложившие основу науки о сланцах и сланцеперерабатывающей промышленности.

3. Первый этап развития сланцевой отрасли (1920-1940 гг.). В этот период в СССР были развернуты всесторонние научно-исследовательские и конструкторские работы, позволившие в короткий период приступить к проектированию и вводу в эксплуатацию сланцеперерабатывающих предприятий: Московский ихтиоловый завод (1922), Осташковский сапропелеперегонный завод (1922), Кашпирский сланцеперерабатывающий завод (1932), Ленинградский сланцеперерабатывающий завод (1933). При освоении первых сланцеперерабатывающих заводов была проведена значительная и разносторонняя работа по совершенствованию технологии и аппаратуры. Были разработаны теоретические основы термической переработки горючих сланцев, сконструировано оригинальное оборудование для получения газа и смолы.

4. Второй этап развития сланцевой отрасли (1940-1980-е гг.). В 3 марта 1945 году

выходят постановления Государственного Комитета обороны 7633 «О мероприятиях по обеспечению газом г. Ленинграда» и 7634 « О восстановлении сланцедобывающей и сланцеперерабатывающей промышленности Эстонской ССР» , в которых под лозунгом “Газ для Ленинграда” было объявлено о строительстве нового сланцеперерабатывающего комплекса в Кохтла-Ярве. В 1948 году сланцевый газ в качестве бытового газа стал доступен жителям Ленинграда. Позднее газопровод был сооружен как в Таллинн, так и в другие города Северной Эстонии.

Добыча сланца в Эстонии достигла пика в 1968 г. – 45 млн. тонн. Широкомасштабные опытные работы по созданию технологии и установок для термической переработки сланцев и удачное решение этих проблем обеспечили быстрое продвижение этой отрасли. За короткий срок после Великой Отечественной войны были построены два крупных сланцехимических предприятия: СХК в г. Кохтла-Ярве и СХЗ в г. Кивиыли, а также крупнейшие в мире ТЭС на сланцевом топливе — Прибалтийская (до 1 400 МВт), Эстонская (до 1 600 МВт), и ряд энергетических объектов меньшей мощности (менее 300 МВт) - Таллиннская, Ахтме и другие ТЭС. В городах Сланцы и Сызрани (Россия) также были пущены или реконструированы небольшие по сравнению с эстонскими заводы, причем Сызранский СПЗ профилировали на получение из высокосернистых сланцев Поволжья ихтиола, мастик и т.п. В 1950-е гг. для развития сланцевой промышленности характерно и существенно то, что был взят курс на комплексное применение сланцев в энергетике, химической промышленности и в производстве строительных материалов, что химиками-исследователями была осознана и пропагандировалась перспективность сланцев как химического сырья.

В 1960-70-е гг., благодаря успехам техники разведки и добычи нефти, себестоимость тонны нефти в среднем по СССР оказалась, примерно, в десять раз ниже себестоимости сырой сланцевой смолы. Для обеспечения рентабельности производства в сланцевую промышленность все больше вовлекалось несланцевое сырье (нефтяные смолы, природный газ и пр.). Остро встал вопрос о создании новых агрегатов для термической переработки горючих сланцев. Их освоение породило множество технологических и экологических проблем.

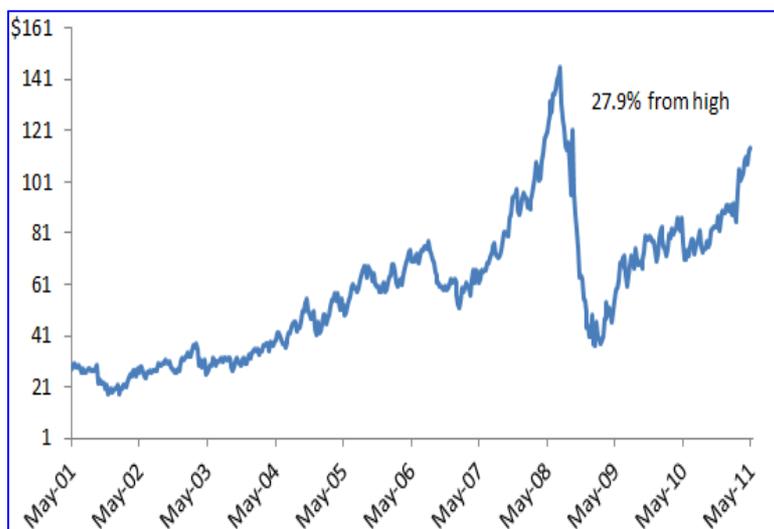
Наиболее исследован и постоянно наблюдается режим процессов добычи и переработки горючих сланцев в отношении защиты окружающей среды в Эстонии. В республике, где сланцевая промышленность является исторически национальной отраслью, делаются первые попытки снизить последствия загрязнения окружающей среды. Изучение публикаций последних лет, посвященных проблемам защиты

окружающей среды, позволило определить экологические проблемы, возникающие на всех стадиях использования горючих сланцев.

В настоящее время добыча составляет 12-13 млн. тонн, из которых 3-3,5 млн. тонн идет на термическую переработку и 9-10 млн. тонн сжигается на электростанциях для производства электроэнергии.

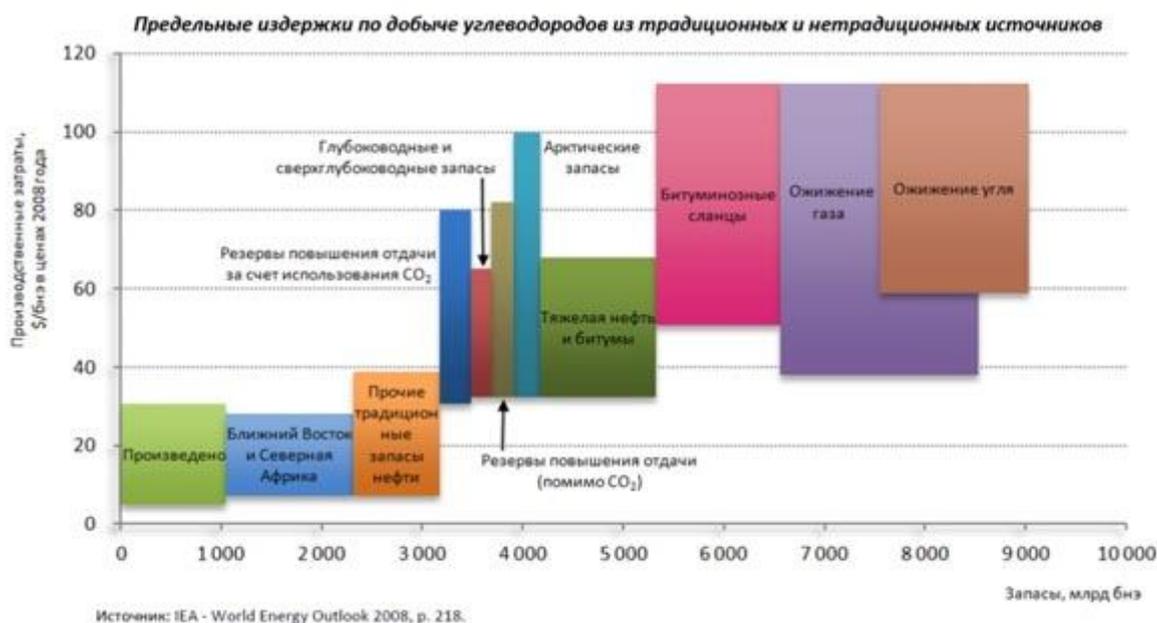
1.7 Современное значение горючих сланцев

Разведанные запасы органического углерода составляют: в нефти — 1011 т, в угле —



1013 т, в горючих сланцах — 1017 т. Что же до неорганической части горючих сланцев, то в ней преобладают карбонаты и алюмосиликаты. В небольших количествах присутствуют почти все редкие элементы. Таким образом почти все

мировые запасы горючего накоплены в твёрдых топливах, в том числе в горючих сланцах. Интерес к горючим сланцевая в качестве источника энергии значительно вырос в последние десятилетия. Как принято сейчас говорить «эра дешевой нефти закончилась» и использование альтернативных видов топлива как направление обеспечения энергетической безопасности государств от внешних поставщиков энергии. За последние 4 года цена на нефть более 70% времени была выше \$ 60/bbl , что является достаточным для более широкого использования нетрадиционных ресурсов нефти. В долгосрочной перспективе МЭА (международное энергетическое агенство) прогнозирует постоянный рост цен на сырую нефть



На диаграмме отражены производственные затраты в зависимости от источников углеводородов. Уровень предельных издержек по всему объему нефти, добытому до 2008 года, находится в диапазоне \$5-30. Оставшиеся традиционные запасы нефти (порядка 2 трлн баррелей) могут быть извлечены с затратами не более \$40 на 1 бнэ (баррель нефтяного эквивалента). Получение углеводородов из горючих сланцев требует больших технологических затрат, чем из сырой нефти. Поэтому сланцевое масло не сможет в полной мере заменить сырую нефть, как в экономическом так и в экологическом смысле. Залежи сланца находят по всему миру, в том числе в крупных месторождениях в Соединенных Штатах Америки. Оценки глобальных залежей горючих сланцев варьируются от 2,8 до 3300 млрд баррелей извлекаемой сланцевой смолы.

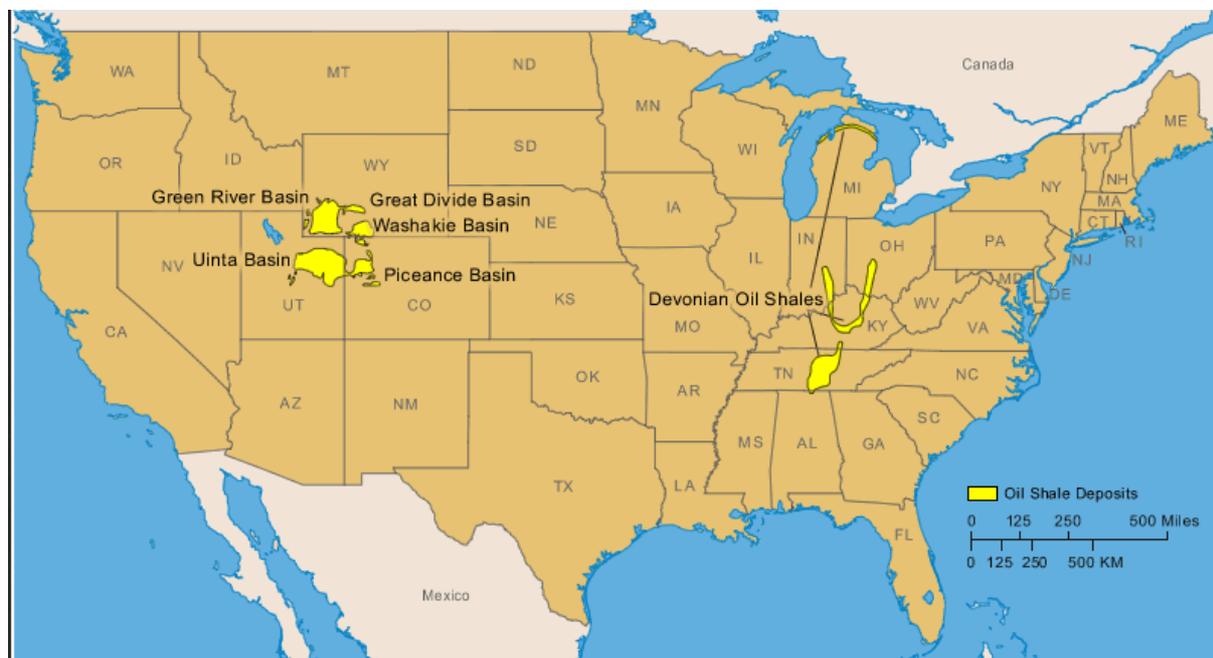
<http://geology.com/usgs/oil-shale/>

Горючие сланцы большинства регионов мира ещё плохо изучены. Нет полной и достоверной информации о многих бассейнах и месторождениях, отсутствуют единые критерии их оценки. Подсчёт запасов сланцев в разных странах производится до различной глубины, при разной минимальной мощности пластов и неодинаковом предельном содержании сланцевой смолы. В результате разные авторы дают различные трудно сопоставимые цифры ресурсов сланцев.

При изучении сланцевых месторождений обычно применяется колонковое бурение. На конце бурового снаряда имеется колонковая труба с армированной твёрдыми сплавами коронкой. Эта колонка врезается в недра земли и в трубу поступает столбик породы-керна. КERN - основной источник для изучения строения месторождения, состава и свойства пород и заключенных в них полезных ископаемых.

В каждой пробуренной скважине фиксируются встречаемые горные породы, определяют глубину их залегания, мощность и строение, берут пробы горючих сланцев и пород для изучения в специальных лабораториях. По большевесным пробам, взятым из скважин большого диаметра или из шурфов, определяют технологические свойства сланцев и наиболее рациональное направление их использования

Месторождения горючих сланцев в США



Areas underlain by the Green River Formation in Colorado, Utah, and Wyoming, United States (after Dyni, 2005) and major areas of surface minable Devonian oil shale in the eastern United States (after Matthews and others 1980). More information on [United States](#) oil shale. Спящим гигантом называют специалисты бассейн Грин- Ривер в США, и не случайно. Именно здесь сосредоточены самые большие в мире ресурсы сланцевой нефти. Месторождение Гри Ревер в штатах Колорадо, Юта и Вайоминг, США. Ресурсы сланцевого масла оцениваются в 423 млрд баррелей (61 млрд. тонн). Горючие сланцы, образовавшиеся на территории древних озер, распространены на площади 43 тысяч квадратных километров и заполняют впадины Грин- Ривер и Уошейки в штате Вайоминг, Юинта в штате Юта, Пайсенс-Крик в штате Колорадо, а также ряд других впадин, более мелких .Мощность сланценосной толщи в самой богатой впадине Пайсенс-Крик более 600 метров. Наибольшее значение имеет самая верхняя зона, называемая Мехогени, содержащая наиболее выдержанный пласт мощностью около 40 метров. Сланцы этой зоны обнажаются в краевых частях впадины, где построены экспериментальные предприятия. Выход смолы из сланцев 5-10 процентов.

Кроме горючих сланцев, здесь найдены редкие минералы: нахколит, пригодный для обессеривания дымовых газов, и давсонит, сырье для получения алюминия. Пока

гигант спит, на экспериментальных установках перерабатывается всего 1,5-2 миллиона тонн сланцев в год, однако он уже готов заявить о себе.

Месторождения горючих сланцев в Австралии



Deposits of oil shale in Australia (locations after Crisp and others, 1987; and, Cook and Sherwood 1989). More information on [Australia](#) oil shale. Месторождения горючих сланцев в Австралии Crisp , Кук и Шервуд. Австралия. В 70-х годах на Восточном побережье континента развернулись усиленные поиски сланцевых месторождений. Этому способствовали растущие цены на нефть и потребность страны в топливно-энергетических ресурсах. Поиски увенчались грандиозным успехом: было найдено не одно-два и даже не три, а целый десяток крупнейших сланцевых месторождений. Это Кондор, Стюарт, Нагурин и др. Сланцы имеют озерное происхождение, мощность сланценой толщи до 400 метров, выход смолы из сланцев 4-9 процентов. Добывать сланцы можно дешевым открытым способом. Только разведанные запасы сланцевой смолы составляют более 3 миллиардов тонн. Разрабатываются проекты эксплуатации месторождений.

Месторождения горючих сланцев в Бразилии

Deposits of oil shale in Brazil (locations after Padula, 1969). More information on [Brazil](#) oil shale .



Месторождения
горючих сланцев в
Бразилии (Padula,
1969).

Общий ресурс
оценивается в 2 млрд.
баррелей

Бразилия.

Именно так на карте
Бразилии выглядят
обнажения пород
формации Ирати,
второй в мире (после
Грин-Ривер) по

величине
содержащихся в ней

ресурсов сланцевой нефти (112 миллиардов тонн). Обнажения пород этой формации протягиваются на 1700 километров от штата Сан-Пауло до границы с Уругваем. Горючие сланцы Ирати образуют три бассейна - Сан-Габриель, Дон-Педриту и Сан-Матеус-ду-Сул. Выделяются два пласта горючих сланцев: верхний мощностью 6-8 метров и нижний мощностью 3-5 метров с выходом смолы 3-9 процентов

Месторождения горючих сланцев в Канаде



Oil-shale deposits in Canada (locations after Macauley, 1981). More information on [Canada](#) oil shale.

Ресурс сланцевого масла оценивается в 270 млн. баррелей (Маколей и др., 1984),



Сланцы Европы. Трудно назвать в Европе такую страну, где бы не были найдены залежи горючих сланцев. Наибольшими их ресурсами располагает Италия (остров Сицилия), далее следует Швеция, Франция, Румыния, ФРГ, Великобритания, Югославия. Месторождения сланцев известны давно. С конца XIX века они периодически разрабатывались. Выход смолы на сланец здесь в основном 4-10 процентов,

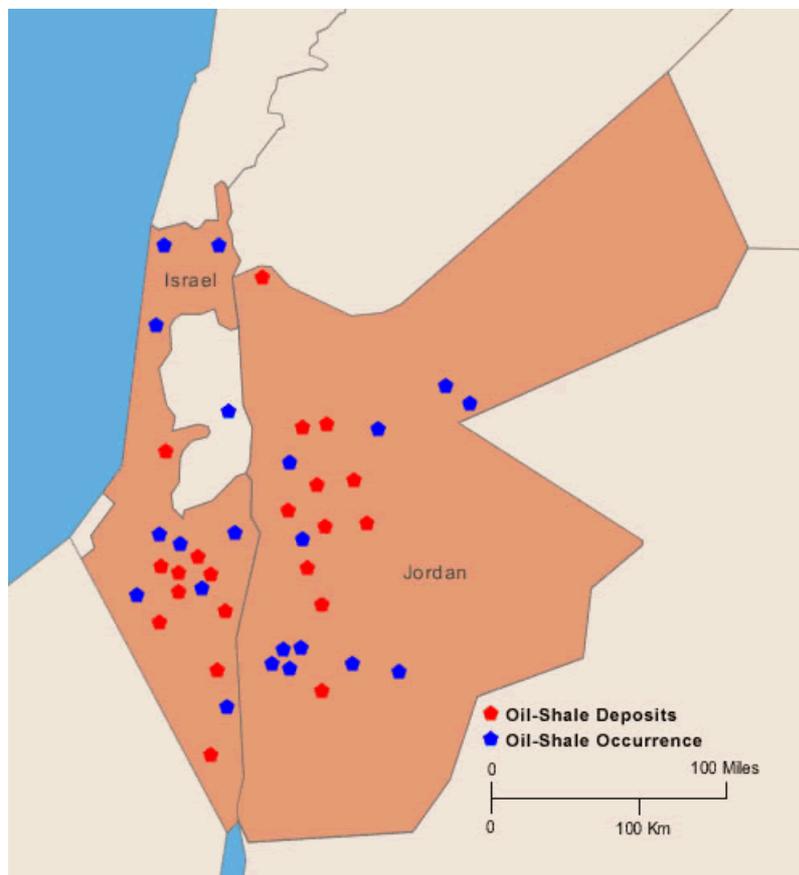
все месторождения небольшие по запасам - всего лишь миллионы - десятки миллионов тонн. Но ценность сланцевых месторождений неизмеримо возрастает при их комплексном использовании. Дело в том, что все разрабатываемые ранее месторождения - комплексные угольно-сланцевые. Это Лотианы в Англии, Пуэртольяно в Испании, Мессель в ФРГ, Отен и Оманс во Франции, а месторождение Нерке в Швеции богато редкими и рассеянными элементами. В будущем предполагается вместе с углем разрабатывать сланцы Алексиначского месторождения в Югославии, использовать в черной металлургии отходы обогащения сланцев (сидериты) месторождения Анина в Румынии. На базе месторождения Вестерготланд в Швеции планируется получать смолу, уран, ванадий, никель, магниевые соли и другую продукцию.

Таким образом, комплексное использование сланцев даже невысокого качества может оказаться экономически целесообразным и выгодным.

Месторождения Швеции и Эстонии

Location of the kukersite deposits in northern Estonia and Russia (locations after Kattai and Lokk, 1998; and Bauert, 1994). Also, areas of Alum Shale in Sweden (locations after Andersson and others, 1985). More information on [Estonia and Sweden](#) oil shale

Месторождения кукерсита в северной Эстонии и России , в области Alum Shale в Швеции.



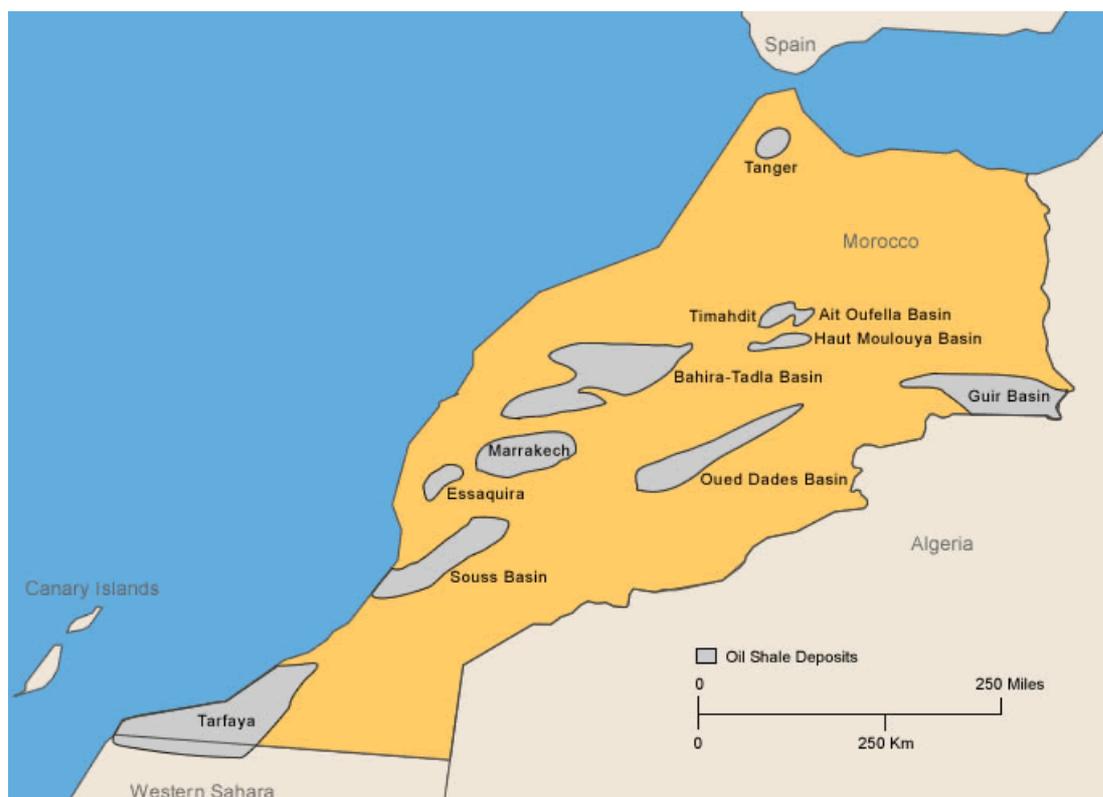
Месторождения Иордании и Израиля

Deposits of oil shale in Israel (locations after Minster, 1994). Also, oil-shale deposits in Jordan (locations after Jaber and others, 1997; and, Hamarneh, 1998). More information on [Israel and Jordan](#) oil shale

Месторождения в Иордании Джабери, Hamarneh.

Месторождения Африки. Горючие сланцы известны во многих африканских странах - Марокко, Алжире, Египте, Ливии, Тунисе, Заире, Сомали, ЮАР. Они приурочены к отложениям различного возраста и изучены очень слабо. Самыми крупными являются бассейны Кисангани (Заир) и Тарфая (Марокко), а также месторождение Тимахди (Марокко). Выход смол из сланцев Кисангани 6-10 процентов, ресурсы сланцевой смолы оцениваются здесь в десятки миллиардов тонн. Эти сланцы можно использовать для технических целей. Выход смолы из сланцев месторождения Тимахди 5-14 процентов, а из сланцев Тарфая - 5-9 процентов. Мощность сланцевых пластов 1-5 метров, количество пластов 5-9. Ресурсы сланцевой смолы Тимахди составляют около 2 миллиардов тонн, а Тарфая - 12 миллиардов тонн. Сланцы Тимахди и Тарфая содержат много серы (до 6 процентов), смолы их также высокосернистые, что делает их весьма схожими со сланцами Волжско-Печорской провинции в СССР. Предполагается, что производство синтетической нефти из сланцев этих месторождений в Марокко может составить в будущем 7 миллионов тонн в год.

Месторождения горючих сланцев в Марокко



Oil-shale deposits in Morocco (locations after Bouchta, 1984). More information on [Morocco](#) oil shale.



Качество сланцев основных месторождений мира³

Бассейн, месторождение, страна	Содержание влаги рабочей, W %	Теплота сгорания сланцев, Q МДж/ кг	Выход смолы T %	Содержание серы S %
Прибалтийский, (кукерситы), Эстония, РФ	11	8-20	12-35	1-2
Припятский, Белорусия	1-2	6-7	8-9	1-4
Кендерлыкское, Казахстан	1-6	4-13	4-17	0,4-1,7
Волжский, РФ	16-29	6-15	7-8	2-6
Болтышское, Украина	30	11	14	1,5
Грин-Ривер, США	1	4-6	5-10	0,5-1
Чаттануга, США			4-10	
Глен-Девис, Австралия	19	4-13	30-35	
Рандл, Австралия			4-13	до 3
Стюарт, Австралия		5,5	7	1
Джулия-Крик, Австралия		9	9-10	
Лотианы, Великобритания		6	8	0,7
Отен, Франция		4-9	4-10	
Фушунь, КНР	5	4-6	6-10	0,5
Маомин, КНР	12	7	7-8	1
Ирати, Бразилия	16-20	4-10	3-9	2-5
Нерке, Швеция	4-7	8-9	6-8	5-7
Пуэртольяно, Испания	8-10	12	15	0,3
Тимахди, Марокко	6	5-8	5-14	2-6
Тарфая, Марокко			5-9	
Танжер, Марокко			8-13	
Мэсот, Тайланд		7-11	6-10	0,9
Алексинач, Югославия		6	8	0,8

³ <http://www.mining-enc.ru/g/goryuchie-slanцы>, <http://www.pandia.ru/text/77/185/10326.php>

1.7.1. Основные показатели качества сланцев

Теплота сгорания. В геологоразведочной практике применяется показатель удельной теплоты сгорания сухого сланца. Этот параметр является оценочным при подсчёте запасов сланцев в недрах. Теплота сгорания горючих сланцев различных месторождения, а также различных пластов одного месторождения может колебаться от 4-5 до 20-25 МДж/кг. Наиболее высокой теплотой сгорания - более 15 МДж/кг. - обладают горючие сланцы Эстонского, Ленинградского, Болтышского месторождений, некоторые сланцы Австралии, Новой Зеландии. Однако в мире преобладают сланцы, имеющие среднюю теплоту всего 4-6 МДж/кг.

Сланцевая смола. Выход основного и наиболее ценного продукта переработки - сланцевой смолы может изменяться от первых процентов у сланцев Оленекского бассейна и менилитовых сланцев Карпат до 25-30 процентов у кукерситов Прибалтийского бассейна. Смолы полукоксования обладают различным фракционным составом. Бензиновая фракция (выкипающая при температуре до 200 градусов) для большей части сланцевых смол составляет 19-25 процентов и лишь в смолах Прибалтийского и Волжского бассейнов не превышает 5 процентов. Дизельная фракция (200-325 градусов) составляет основную массу смолы - 30-40 процентов, а в некоторых смолах (Кендерлыкское месторождение) - 50-60 процентов. Остаток (выше 325) составляет 25-30 процентов. По химическому составу смолы можно разделить на 3 типа: 1. парафинистые, по физико-химическим свойствам близкие к парафинистым нефтям (сланцы Грин-Ривер в США, Болтышского, Кендерлыкского месторождений, Ирати в Бразилии, Мэсот в Тайланде); 2. Высокосернистые (сланцы Волжского бассейна Средней Азии, Израиля, Иордании, Марокко); 3. С повышенным содержанием фенолов (кукеристы Прибалтийского бассейна, сланцы Припятского бассейна)

Для сланцев одного и того же месторождения теплота сгорания прямо пропорциональна выходу смолы. Сланцы разных месторождений при одинаковом выходе смол могут иметь различную теплоту сгорания, что объясняется неодинаковым исходным веществом и разными условиями его преобразования

Влажность. Это один из важных показателей, характеризующих теплотехнические свойства сланцев. Естественная влажность сланцев различных месторождений колеблется от 2-5 до 25-30 процентов. Она снижает теплоту сгорания топлива. Сланцы с содержанием влаги до 20-22 процентов могут быть использованы в промышленности без предварительной подсушки, при большой влажности их необходимо подсушить,

что увеличивает расход тепла на переработку и ведёт к её удорожанию. Большое содержание влаги (до 30) в сланцах Болтышского месторождения служат препятствием для их использования. Однако при освоении более совершенных методов переработки использование таких сланцев станет реальным.

Содержание серы в сланцах колеблется от долей процента до 10 процентов. В горючих сланцах встречается сера нескольких разновидностей : сульфатная, сульфитная и органическая. Содержание сульфатной серы, представленной сульфатами железа или гипсом, незначительное. Сульфидная сера (пирит, марказит) преобладает во многих сланцах. Она содержится в количестве 1-2 процентов, иногда до 4 процентов. В сланцах Волжского, Вычегодского, Тимано-Печерского бассейнов, сланцах Марокко, Иордании и Израиля преобладает органическая сера (до 70 процентов общего количества серы).

Сера - вредная примесь. Из-за высокого ее содержания невозможно использовать сланцы ряда бассейнов, в частности Волжского. Отметим, что для прямого сжигания сланцев допускается не более 1 процента общей серы на 4,19 мегаджоуля на килограмм теплоты сгорания. Одна из основных задач применительно к высокосернистым сланцам - это очистка от серы смол и других продуктов, получаемых при газификации и полукоксовании таких сланцев. Опытами, проведёнными на установках с твёрдым теплоносителем и в газогенераторах, доказано принципиальная возможность получения сланцевой смолы. Однако большая часть серы переходит в смолу, что делает её непригодной как для энергетических целей, так и для получения жидких топлив.

Зольность горючих сланцев изменяется от 35-40 до 80-85%. Состав золы сланцев меняется в широких пределах. Свойства золы зависят не только от минерального состава сланцев, но и от способа их сжигания и переработки. Некоторые виды золы - ценное промышленное сырьё. Золы, содержащие не менее 15 % свободной окиси кальция, обладают вяжущими свойствами и пригодны для изготовления лёгких и тяжёлых бетонов и изделий из них. Карбонатные золы находят применение в сельском хозяйстве для известкования кислых почв. Золы алюмосиликатного состава могут быть использованы в дорожном строительстве, в промышленности строительных материалов.

По материалам 27 Международного геологического конгресса (Москва, 1984) мировые ресурсы сланцевой смолы составляют 550 миллиардов тонн. Основные ресурсы сосредоточены в западном полушарии, из них 53 % в Северной Америке, и 20 % в Южной Америке.

Таблица Распределение мировых ресурсов сланцевой смолы по континентам

Континент	Ресурсы	
	млрд. т	%
Всего	550	100
Европа	26	5
Азия	67	12
Африка	28	5
Австралия	25	5
Северная Америка	292	52
Южная Америка	112	20

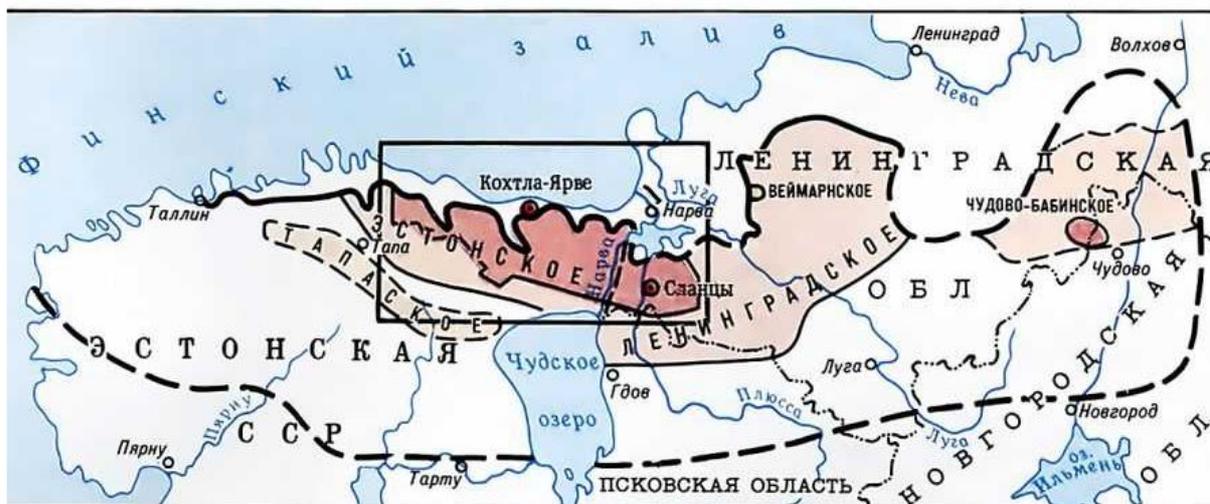
Данные о том, как ресурсы горючих сланцев распределяются по возрасту заключающих их отложения приведены в таблице 4. Здесь же для сравнения приведены сведения и по другим горючим ископаемым.

Таблица . Стратиграфическое распределение ресурсов горючих ископаемых, %

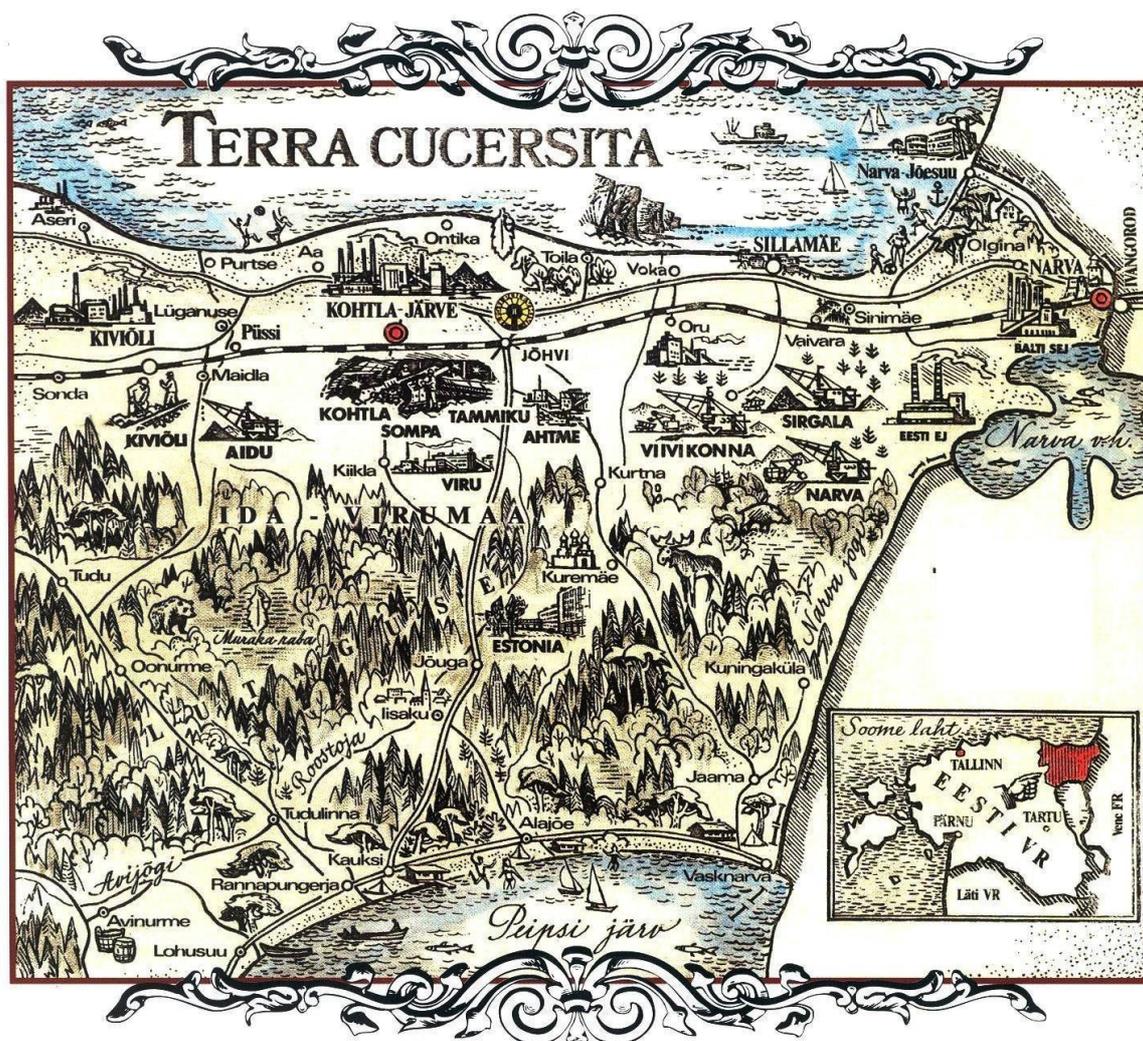
Возраст	Уголь	Горючие сланцы	Нефть	Газ
Кайнозой	27	55	25	10
Мезозой	32	9	65	62
Палеозой	41	36	10	28

Прибалтийское месторождение горючих сланцев содержит относительно много органического вещества и прошлые годы около 80% добываемых сланцев служило энергетическим топливом для электростанций Северо – Востока Эстонии.

Прибалтийский сланцевый бассейн



http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geolog/4081/Прибалтийский



Кукерситы являются лучшими в мире горючими сланцами, содержат 20-60% керогена, 20-60% карбонатов и 15-50% обломочного материала. Качество сланцев выдержано в пределах слоев и изменчиво в разрезе сланцевой толщи. Качество товарных сланцев: влажность W^T -10-13%; зольность A^d -39-52%; содержание серы S_t^d - 1,4-1,8%; теплота сгорания Q_s^d - 10,9-17,3 МДж/кг; Q^{ir} - 8,7-13,9 МДж/кг.

Характеристика прибалтийских сланцев

Показатели	Месторождение	
	Эстонское	Ленинградское
Содержание влаги, %	8-10	8-11
Содержание золы (A^C), %	45-48	48-50
Содержание минеральной двуокиси углерода, %	18-21	20-22
Содержание органического вещества в расчёте на сухую массу, %	29-38	28-32
Теплота сгорания, ккал/кг	3300-3800	2800-3300
Лабораторный выход смолы в расчёте на сухой сланец, %	19-21	18-19
Выход смолы в расчёте на органическое вещество, %	65,5	65,5

Горючие сланцы в основном расположены в кукрузенском горизонте среднего ордовика, на 15 метровую мощность которого приходится несколько десятков слоев горючих сланцев общей мощностью около 5 метров. Кукрузенский горизонт делится на два подгоризонта. Верхний (хумалаский подгоризонт) содежит тонкие слои сланца, с многочисленными включениями конкреций известняка и в границах Прибалтийского бассейна промышленного значения не предствалют.

Наиболее мощные и выдержанные по протяженности слои сланца находятся в нижней части кукрузенского горизонта (кохтлаский подгоризонт), где они образуют разрабатываемый в настоящее время промышленный пласт, состоящий из слоев А, В, С, D, E, F. Общая мощность промпласта составляет 2,7...3,0 метра, а на долю сланцевых слоев приходится 2,2...2,4 метра. Глубина залегания промпласта от 10 до 65 метров и более. [2,]

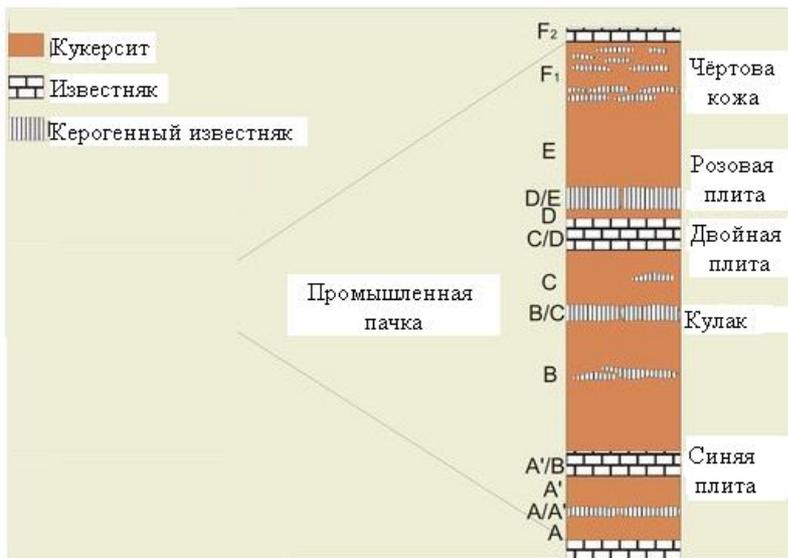


Рис. Строение промышленного пласта

Верхняя пачка сланца содержит слои G и H. Общая мощность слоя 0,4 – 0,5 м. с прослойками известняка 0,2 – 0,3 м. Слои G и H распространяются на большой территории и содержат сланец приемлемого качества, однако вследствие большого удаления от остальных слоев выемка их в настоящий момент нецелесообразна, поэтому они отнесены к забалансовым. [1, к. 6,7]

Горючие сланцы Прибалтийского бассейна, как технологическое сырьё, обладают уникальными свойствами и позволяют получать при термической переработке такие продукты, которые невозможно получать из нефти, углей или горючих сланцев других месторождений. Благодаря тому, что в органическом веществе сланца – керогене большое содержание кислорода (около 10%), при термической переработке образуется смола, большую часть которой составляют кислородосодержащие соединения, в том

числе водорастворимые фенолы. Большинство сланцевых продуктов обладают уникальными, специфическими свойствами.

Например сланцевое масло для пропитки древесины отличается низкой температурой застывания (не выше -25°C), что позволяет успешно применять его зимой. Данным свойством обладают практически все жидкие продукты сланцепереработки, кроме этого, низкое содержание серы (менее 0,8%) дает смоле заметные преимущества по отношению к некоторым видам нефтяных топлив. Сланцевый смоляной кокс - малосернистый продукт (менее 0,5%) содержит мало вольфрама и никеля.

На 2005 год оценка всех мировых ресурсов горючих сланцев составила 411 Гигатонн – из которых можно получить 2,8 до 3,3 трлн баррелей (520 км^3) сланцевой смолы. Это превышает разведанные запасы нефти в мире, которые оцениваются в 1317 млрд баррелей по состоянию на 1 января 2007 года. Крупнейшее месторождение горючих



Allikas: USDOE, 2005, Vene põlevkivivarude hinnagud erinevad, kuid peaksid jääma 7,4-15% vahele

сланцев в мире находится в США. Формирование Грин-Ривер

, который охватывает часть штатов Колорадо, Юта и Вайоминг. 70% этих ресурсов находится в собственности или управлении федерального правительства Соединенных Штатов Америки.

Запасы месторождений

горючих сланцев в США составляют 72% мировых ресурсов. Вместе, на США, Россию и Бразилию приходится 86% мировых ресурсов сланцевого масла. Две трети мировых ресурсов сланцев (67%) сосредоточены в уникальных по масштабам месторождениях с запасами более 100 млрд. тонн и 16% в крупных, с ресурсами 10-100 млрд. тонн, причем большинство из них относится к низкокалорийным сланцам - 72% с теплотой сгорания 4,2-6,3 мДж/кг и 22% - 6,3-8,4 мДж/кг. На долю высококалорийных сланцев приходится всего 6%. Горючие сланцы большинства месторождений дают от 5 до 10% смолы (72%), 22% приходится на долю сланцев с выходом смолы от 10 до 15%, две трети характеризуются низким содержанием серы (до 2%), 28% ресурсов сланцев содержат от 2 до 4% серы.

1.7.2 Типизация горючих сланцев

Различные условия образования и геологический возраст горючих сланцев осложнили его типизацию. Первые попытки классификации горючих сланцев по элементному составу и выходу смолы были сделаны в 1947 г. Добрянским А.Ф. и Кожевниковым А.В.

Позднее Шлаттер, рассматривая горючие сланцы как сырье для получения жидкого топлива, в качестве одного из основных классификационных критериев выделял выход смолы полукоксования на сухой сланец.

В 1970 г. Озеровым И.М. и Полозовым В.Я. в основу промышленной классификации были положены генетические признаки, теплотехнические и технологические свойства сланцев и выделены три промышленных класса: энергетический, энерготехнологический и технологический.

Все предложенные классификации не нашли общего практического применения в прогнозах качества и технологических свойств горючих сланцев, а также в определении направлений их промышленного использования.

В 1972 г. в НИИсланцев была разработана промышленная классификация, основанная на кодовой системе, где в качестве классификационных параметров были приняты условная минеральная масса и выход смолы на условную органическую массу. Были выделены пять классов горючих сланцев по содержанию минеральной массы, пять групп по выходу смолы и три - по составу золы. НИИ сланцев (Ефимов В.М и Дойлов С.К.) предложили рассмотреть горючие сланцы, как технологическое сырьё. Они разделили все горючие сланцы 30-ти месторождений на 3 группы по свойствам основных продукта переработки сланца - сланцевой смолы:

1-ая группа: сланцы наиболее распространённые на земном шаре (США, Бразилии, Китая, Австралии, Кендерлынского (Казахстан), Болтышском (Украина) месторождений. При термической переработке из этих сланцев используют продукты по своим свойствам близкие к нефти, поэтому возможна их переработка на оборудовании нефтеперерабатывающих заводов.

2-ая группа: сланцы, смолы которых отличаются высоким содержанием серы и сернистых соединений (Волжские и Морокканские сланцы). Для технологии переработки этих сланцев необходимо использовать методы обессеривания сланцевой смолы.

3-ья группа: сланцы прибалтийские (кукерситы) и Любанские (Белорусские). Эти горючие сланцы при полукоксовании дают продукты, которые невозможно получить

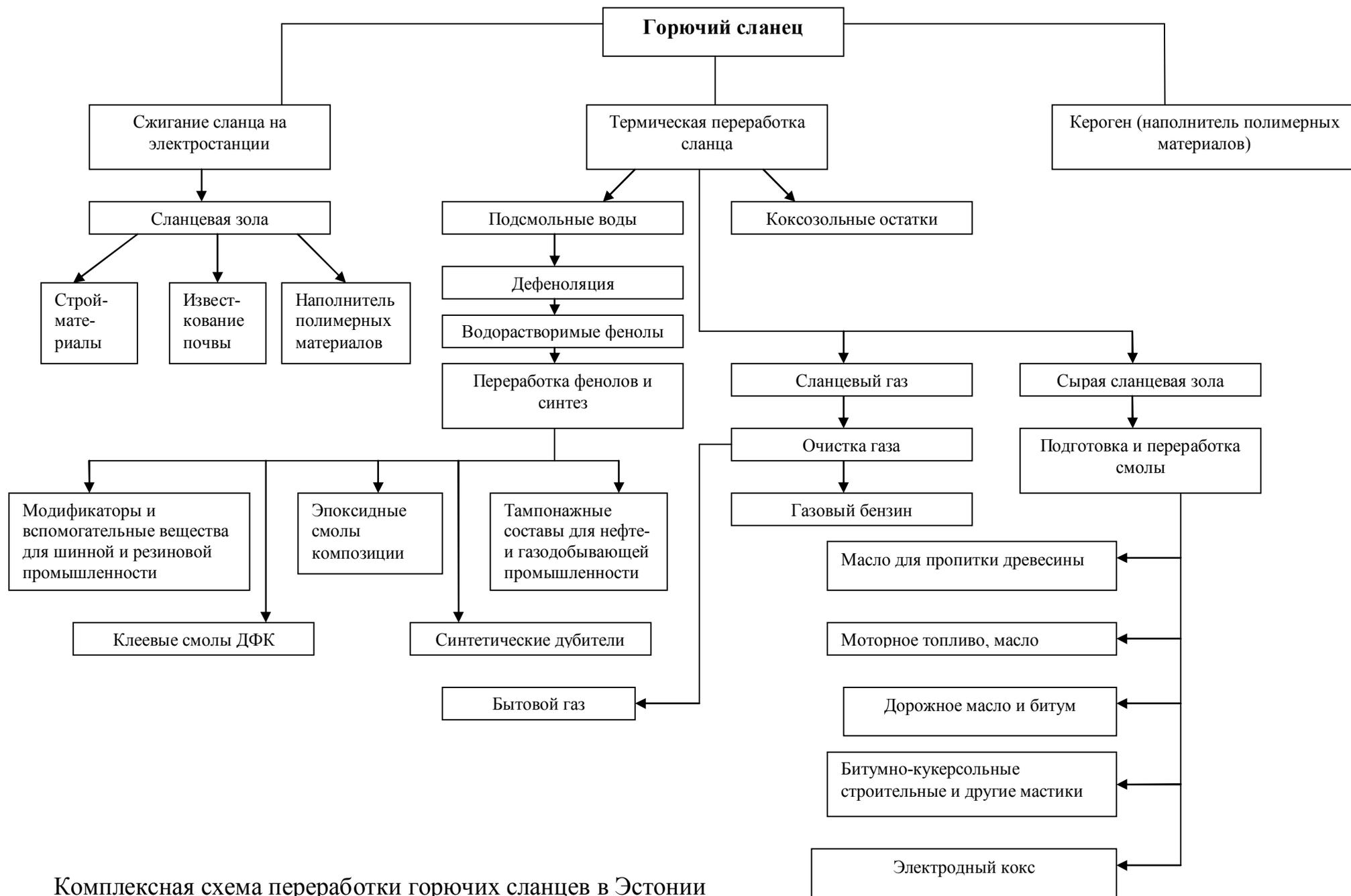
их нефти, угля и других сланцев.

Существуют и другие предложения разных авторов по классификации сланцев.

Общие направления переработки горючих сланцев:

- энергетическое – прямое сжигание,
- энерготехнологическое – высокоскоростной пиролиз с получением высококалорийного газа и смолы,
- энергохимическое – полукоксование с получением низкокалорийного газа и смолы,
- технологическое – сжигание пылевидного сланца и использование золы в качестве клинкера для производства цементов
- сланцехимическое – глубокая переработка жидких продуктов термического разложения горючих сланцев
- обогащение, флотация и выделение концентрата -керогена из органического вещества,
- термическая экстракция или экстракция в сверхкритических условиях.

По состоянию на 2009 , 80% сланца используются во всем мире добывается в Эстонии. На Эстонском месторождении имеется 3,7 миллиарда тонн балансовых запасов кукерсита (прогнозных запасов, хуже качеством, еще около 3,7 миллиарда тонн). Запасы Тапаского месторождения оценены в 2,5 миллиарда тонн. Теоретически, с учетом возможных изменений требований к параметрам качества, при мировом росте цен на газ и нефть этого хватит на многие десятки лет эксплуатации. Эти запасы Эстонии – мощный энергетический резерв, гарант энергетической независимости страны. В начале XXI века Министерство энергетики США продемонстрировало явную заинтересованность в одном из немногих национальных достояний нашей маленькой страны - в запасах эстонских сланцев. Визит министра энергетики Соединённых Штатов Билла Ричардсона, состоявшийся в феврале 2000 года, при всей своей кажущейся протокольной рутинности, на самом деле, означал, что мировая экономика нашла для Эстонии её нишу.[1] Результат использования сланца в качестве химического сырья мог бы, по ряду оценок, превратить Эстонию в «новый Кувейт». Отсюда явствует, что одной из актуальных задач сегодняшнего дня является сохранение и пропаганда знаний сланцевой науки, в том числе в педагогической практике.



Комплексная схема переработки горючих сланцев в Эстонии

2. Определимся с терминологией



С учётом расширения международных контактов однозначное толкование терминов технологии горючих сланцев становится всё более актуальной. В работе [10] авторы пытаются внести системность и упорядочить терминологию, что должно привести более корректному её применению.

2.1 Аппараты термического разложения горючих сланцев

В понятии «реакции термической деструкции» (используется также термин «пиролиз» и «термолиз») объединяются представления о двух основных группах последовательных и параллельных химических процессов – термическом разложении (термоспад) и термосинтезе (причем подразумевается, что реакция синтеза протекают как между исходными веществами, так и между продуктами распада). Поэтому понятия «термическая деструкция» и «термическое разложение» не тождественны.

«Термолиз»- обычно термин свободного пользования, который используется как синоним термина термическая деструкция и подходит ко всему диапазону температур применяющихся процессов. Но иногда этим термином обозначают только относительно низкотемпературную деструкцию.

Термин «пиролиз», наоборот, используют преимущественно случае деструкции при более высоких температурах (начиная с режима среднетемпературного коксования). Обычно эти три термина носят научный (непроизводственный) оттенок.

К процессам термической переработки твердого топлива, в том числе и горючих сланцев, обычно относят полукоксование (сухую перегонку, швелевание), коксование и газификацию.

Для обозначения низкотемпературной (до 500-550°C) переработки наиболее приемлем термин «полукоксование». Содержание этого термина подразумевает его употребление и в научной (непроизводственной) сфере. Например, именно его целесообразно использовать, когда характеризуют выход первичной смолы (суммарного жидкого пиролизата) из сланца в стандартной лабораторной (алюминиевой) реторте (в иностранной литературе этот метод называют «по Фишеру»).

В отечественной сланцеперерабатывающей промышленности полукоксование ныне остается единственным процессом, целевое назначение которого - производство смолы.

Частичную газификацию при этом используют только как дополнительную стадию обработки полукокса.

Агрегаты среднетемпературной переработки сланца - камерные печи, предназначавшиеся для получения бытового газа, а также смолы, уже не применяются.

Агрегаты термической переработки сланцев – это промышленные печи (реторты) с внутренним и внешним подводом тепла (обогревом) для крупного (крупнокускового, крупномерного) и мелкого сланца (мелочи). В состав одной промышленной установки может входить несколько однотипных агрегатов или технологических ниток.

Название всех прежних и эксплуатируемых ныне агрегатов термической переработки никак нельзя считать удачными. Однозначно именуется только «туннельная печь» (агрегаты со смешанным обогревом) и «горизонтальная вращающаяся реторта Дэвидсона» (агрегат с внешним обогревом). Несколько громоздкие, но зато адекватные содержанию названия имеют агрегаты для переработки мелкозернистого сланца- «установка (устройство) с твёрдым теплоносителем» (УТТ) и «установка полукоксования с псевдоожиженным слоем» (процесс КС).

Иначе обстоит дело с наиболее распространённым названием основного агрегата по переработке сланца- «сланцевый (газо)генератор». В литературе встречаются также следующие названия: «сланцеперегонный генератор», «шахтный генератор», «сланцевый генератор (смолы)», «шахтная печь», «вертикальный ретортный генератор», «сланцеперегонная вертикальная печь» и др. В производстве его называют просто «генератор».

Название «газогенератор» применительно к этому агрегату является неверным. Это название – чисто традиционное, которое обусловлено сходством первых промышленных агрегатов с аппаратами для газификации твердого топлива. Любой альтернативный вариант – «сланцеперегонный генератор», «генератор смолы», «смологенератор», "генератор полукоксования», «вертикальная установка полукоксования», «шпель-генератор», «шахтный генератор» и т.п. более точен. Наиболее точно отражающий назначение этого агрегата является термин «сланцевый генератор (смолы)».

Ныне существуют сланцевые генераторы с поперечным потоком (поперечно продуваемым слоем) теплоносителя, с центральным вводом (газового) теплоносителя, с радиально-поперечным потоком (генераторы с кольцевой камерой полукоксования, точнее – с кольцевым сечением камеры). В зависимости от использования полукокса различают агрегаты с частичной его газификацией и без газификации. Все эти агрегаты можно применять при энерготехнологической схеме полукоксования сланца

(крупнокускового или мелкого), чтобы наиболее полно использовать энергетический и химический потенциал сырья. В качестве целевого продукта получают сланцевую смолу, а очищенный газ утилизируют на энергоустановках.

Мощность агрегата или всей установки (станции) (обычно суточную или годовую) приводят двояко: по сланцу или по вырабатываемой смоле. В первом случае говорят о пропускной способности, во втором – о производительности.

Эффективность процесса обычно характеризуется химическим, термическим или энергетическим (общим) КПД. Первый равен отношению потенциальной теплоты в полезных продуктах к теплоте сгорания исходного сланца. При определении второго учитывается и расход тепла непосредственно на ведение технологического процесса. Энергетический КПД учитывает также эквивалентные затраты электроэнергии и пара, то есть характеризует эффективность использования всего тепла.

Важным показателем процесса является удельный выход первичной (или сырой смолы) на рабочий сланец, а также относительный выход смолы – от её лабораторного выхода (то есть в сравнении с потенциалом). Эффективность процесса характеризует и содержание остаточного углерода в коксозольном остатке.

2.2 Продукты термической переработки сланцев

Смесь выделившихся при термической переработке сланцев летучих веществ и газов носит название «парогазовые продукты» или «парогазовая смесь ПГС». Парогазовые продукты термолабильны и склонны к дальнейшим термическим превращениям. Поэтому первичными называют продукты, не претерпевшие дополнительного (вторичного) термического воздействия.

В зависимости от типа агрегатов различают генераторную, туннельную, камерную смолы. Суммарную сланцевую смолу составляют её широкие фракции, которые выделяются в системе конденсации. Для данного продукта не рекомендуются термины «сланцево масло», «цельная смола», «синтетическая нефть», «дёготь».

Для обозначения сырых фракций смолы используют условные наименования – «лёгкая, легкосредняя, средняя и тяжёлая смола». Эти фракции иногда называют маслами. Однако термин масло лучше использовать по отношению к товарному (готовому) продукту – «сланцевое топливное масло», «масло для пропитки древесины», «масляный антисептик», «дорожное масло» и др.

В случае сырых фракций возможны термины типа – «фракция газотурбинного масла (топлива)», «дизельная фракция».

Неочищенные лёгкие фракции сланцевой смолы часто называют бензинами, например «печной, газовый, камерный бензин». Их логичнее называть фракциями, например - «фракция газового бензина».

Содержащиеся в сланцевой смоле химические соединения могут быть нейтральными, кислыми и основными (последние не характерны для смолы сланца-кукерсита). В смоле кукерсита преобладают кислород(о)-содержащие (кислородные) и серосодержащие (сернистые, сераорганические) соединения. Среди кислородсодержащих соединений важными являются гидроксильные (фенолы), карбоксильные (карбоновые кислоты) и карбонильные (кетоны) соединения.

Сланцевый генераторный газ кроме собственного газа полукоксования содержит и газ-теплоноситель, который в свою очередь состоит из обратного газа и газов горения и газификации.

Твёрдый остаток термической деструкции горючих сланцев – это полукокк, 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.

К отходам сланцепереработки относятся и так называемые фусы. Это водная смесь твёрдых сланцевых, коксозольных и других частиц со смолой, которая накапливается на дне отстойников тяжелой смолы.

Вода, отделяемая от смолы в смолоотстойниках, носит название смольная (подсмольная или надсмольная) вода. Её составляют влага топлива и газа носителя, вода разложения (так называемая пирогенная вода) и конденсат пара, подаваемого в агрегат. Вода содержит растворенные в ней фенолы, поэтому её называют фенольной. Другая часть фенольных (так называемых промывных) вод образуется при дополнительной водной обработке смолы и её отдельных фракций. Эти воды смольными обычно не называют.

Сточными водами сланцепереработки называют любые водные стоки, направляемые в природные водоёмы, например сток золоотвалов, дефенолированную фенольную воду и др.

Сланцевые фенолы, образующиеся в термической переработке сланца-кукерсита, в конденсационной системе распределяются между двумя несмешивающимися жидкостями - смолой и смольной водой. Поэтому под суммарными сланцевыми

фенолами следует понимать все фенолы, растворённые как в воде (водорастворимые), так и в смоле (маслорастворимые, смоляные). Основную массу выделяемых из фенольных вод водорастворимых фенолов составляют алкилпроизводные резорцина (алкилрезорцины). Поэтому их называют двухосновными, двухатомными. Первые два термина адекватно отражают химическую природу основной массы продукта, но применительно ко всей смеси все же неточны..

Маслорастворимые (смоляные) фенолы, которые содержатся в смоле или её фракциях или остаются в них после промывки также состоят из представителей одно и двухатомных фенолов.

Для очистки смол (их подготовки к дальнейшей переработке) предусмотрено ряд методов. Обеззоливание (освобождение от механических примесей и золы) и обессоливание (освобождение от минеральных солей) осуществляют в термоотстойниках после разбавления смолы легкими фракциями и обработки её водой при повышенных температуре и давлении.

Основным многотоннажным продуктом является «сланцевое топливное масло» (жидкое котельное топливо) иногда называют «топочным маслом» или «сланцевым мазутом».

Сланцевое топливное масло относится к искусственным жидким топливам. Называть его синтетическим неверно.

Представленный в данной главе терминологический аппарат технологии переработки сланца поможет избежать методологических неточностей и ошибок.

2.3 Термическое разложение горючих сланцев.

Выход смолы зависит от двух основных факторов – содержания в сланце органического вещества и смолоотдачи. Этот показатель для горючих сланцев разных месторождений колеблется от 15-20 до 70-75%. Наибольшая часть органического вещества сланцев при термической деструкции переходит в смолу полукоксования: кукерситов (60-70%), припятских (50-55%), кендерлыкских (48%), Мэсот (64%), Грин-Ривер (65-75%). Для большинства месторождений этот показатель составляет 30- 45%. Теплота сгорания горючих сланцев может колебаться в широких пределах: от 4-5 до 20-25 МДж/кг. Наиболее высокой теплотой сгорания – более 15 МДж/кг – характеризуются горючие сланцы отдельных слоев и пластов Эстонского, Ленинградского, Рубежинского, Болтышского месторождений, некоторые сланцы Австралии, Новой Зеландии. Большинство горючих сланцев мира имеют среднюю 8-12 МДж/кг или низкую – 5-8 МДж/кг теплоту сгорания.

Содержание серы в горючих сланцах колеблется от долей процента до 8-12%. Сера содержится в виде сульфидов (пирит, марказит), сульфатов (гипс, сульфаты железа) и органических соединений. Зольный остаток от сжигания сланцев может составлять 45 - 85%.

2.3.1 Основные показатели качества ГС:

Характеристики	Значения показателей
Плотность	
✓ керогена	1,1
✓ сланца	1,5-1,7
✓ минеральной части	2,5-2,8
✓ полукокса	1,0-1,1
Насыпная плотность сланца (25-125), $кг/м^3$	1000-1008
Пористость сланца, %	13-15
Пористость полукокса, %	50-60
Газопроницаемость сланца, <i>мдарси</i>	0,0035-3,0
Средняя теплоёмкость сланца для диапазона температур 20-500°C, <i>ккал/кг·град</i>	0,40
Теплота полукоксования керогена, <i>ккал/кг</i>	125
Теплота полукоксования сланца, <i>ккал/кг</i>	79
Эффективная теплопроводность сланца для диапазона температур 200-700°C, λ <i>ккал/м·ч·град</i>	0,4-0,55
Диалектическая постоянная керогена	2,0
Удельное сопротивление, <i>ом/см</i>	
✓ сухого сланца	10^{10}
✓ влажного сланца	10^4
✓ керогена	10^{14}
Радиоактивность сланца, <i>кюри/кг</i>	
✓ α -излучение	$2,2 \cdot 10^{-8}$
✓ β -излучение	$1,5 \cdot 10^{-8}$

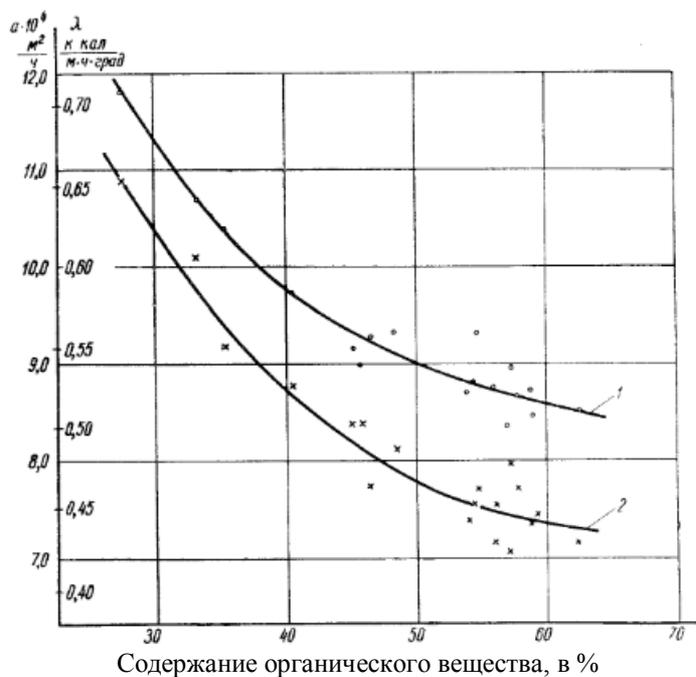


Рис. Зависимость коэффициентов теплопроводности (1) и теплопроводности (2) влажного сланца от содержания в нём органического вещества.
<http://www.ngpedia.ru/cgi-in/getimg.exe?usid=10&num=0>

Движение водяных паров через покровный слой сухого сланца в период сушки усиливает теплопередачу конвекцией внутри куска. В результате эффективная теплопроводность сланца в интервале температур 100-350°C оказывается примерно равной теплопроводности сухого сланца в температурном интервале 250-450 °C, когда такое движение отсутствует.

Минералогический состав минеральной части сланца в %

Минеральный состав	Содержание , в %
Карбонат кальция CaCO ₃	56,8
Карбонат магния MgCO ₃	5.2
Кварц SiO ₂	14.7
Гидрослюда	11.4
Ортоклаз K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	4.7
Лимонит 2Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	2.7
Марказит FeS ₂	4.5

Химический состав сланцевой золы , в %

Состав	Содержание, в %	Состав	Содержание, в %
SiO ₂	33.8	MgO	3.1
Al ₂ O ₃	9.4	K ₂ O	4.5
Fe ₂ O ₃	4.9	Na ₂ O	0.1

CaO _{Общая}	37.0	SO ₃	3.5
CaO _{Свободная}	15.0	Прочие	3.6

Сланцевая зола применяется производства строительных материалов и раскисления почв в сельском хозяйстве..

Температура плавления золы (начала спекания — 1220° С, начала деформации — 1400° С, перехода в жидкое состояние — 1430° С) 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.

Не весь кероген превращается в сланцевую смолу. Основной составной частью керогена является углерод (77-78%). Основным элементом, с которым углерод образует жидкие (или газообразные) соединения - углеводороды, является водород. Если в керогене было бы больше водорода, твердый остаток при термическом разложении не образовался бы. Но водорода не хватает.

Таким образом получается, что часть керогена превращается неизбежно в полукокс, состоящий в основном из углерода. Можно заключить, что водород, которого в керогене содержится (9-10%), значительно меньше чем углерода, определяет выход смолы.

Крупные куски сланца мгновенно не удаётся прогреть до температур разложения. Кусковой сланец неоднороден по составу и в процессе нагрева и разложения :поверхностный слой его состоит из твёрдого остатка разложения. Под ним - на небольшом участке протекают реакции распада, а в центре находится неразложившийся «сырой» сланец. Переходить в полужидкое состояние, то есть **битуминизироваться**, способен лишь мелкозернистый сланец 10-15мм.

Битуминизация создаёт следующие технологические проблемы:

- ✓ Куски сланца слипаются между собой
- ✓ прилипают к стенкам агрегата

Явление битуминизация объясняется тем, что в интервале 320-380⁰С образуется

основная масса сланцевой смолы, однако такой температуры недостаточно для её испарения образовавшейся смолы.

Основным способом борьбы с битуминизацией является увеличение скорости нагрева сланца. Быстрое увеличение температуры заставляет образовавшуюся смолу испаряться - смола уходит в виде пара, не давая кускам сланца превратиться в жидкую массу.

При температуре до 400°C происходит ещё образование некоторого количества смолы, но уже при температуре 450°C выделение смолы прекращаются. Сланец превращается в полукокс.

При температуре около 500°C этот полукокс ещё не полностью разложился и содержит, кроме углерода, незначительное количество H_2 , O_2 и S (и минеральное вещество). Поэтому его называют полукоксом.

При дальнейшем нагревании полукокса больше 500°C из него выделяется небольшое количество газа. Далее, в результате разложения карбонатов, начинается выделение CO_2 . Полукокс превращается в кокс. Но такой кокс экономической ценности не представляет.

Процесс нагрева крупного куска сланца идёт по следующему механизму:

✓ Первоначально при повышении температуры на поверхности куска образуется микрозона полукоксования толщиной 25-30 мм, которая передвигается от периферии к центру куска со скоростью 20-30мм/ч.

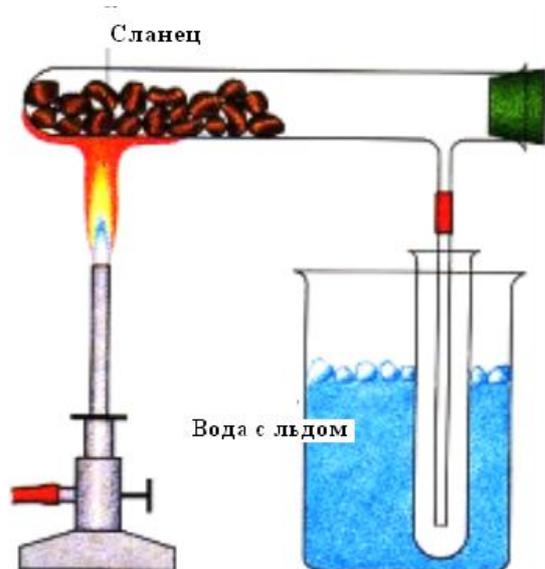
✓ кусковой сланец неоднороден по структуре и составу и в процессе термического разложения: часть его состоит из неразложившегося сланца и часть из твёрдого остатка термического разложения - полукокса на небольшом участке куска толщиной 2-3 мм, в котором протекают реакции разложения.

Вот почему целиком и одновременно в пластическое состояние - термобитум способен переходить лишь мелкозернистый сланец, поэтому такой сланец в генераторах агрегатах не перерабатывается.

Основным фактором влияющим на технический выход смолы T_{sk}^d является скорость эвакуации образующейся паро-газовой смеси из реакционного объёма шахты полукоксования, то есть, чем выше скорость удаления парогазовой смеси из зоны высоких температур, тем больше вероятность сохранения первичные продукты разложения и снижение вероятности возникновения вторичных реакций разложения первичных продуктов.

Следует отметить, что образование сланцевой смолы происходит за счет водорода

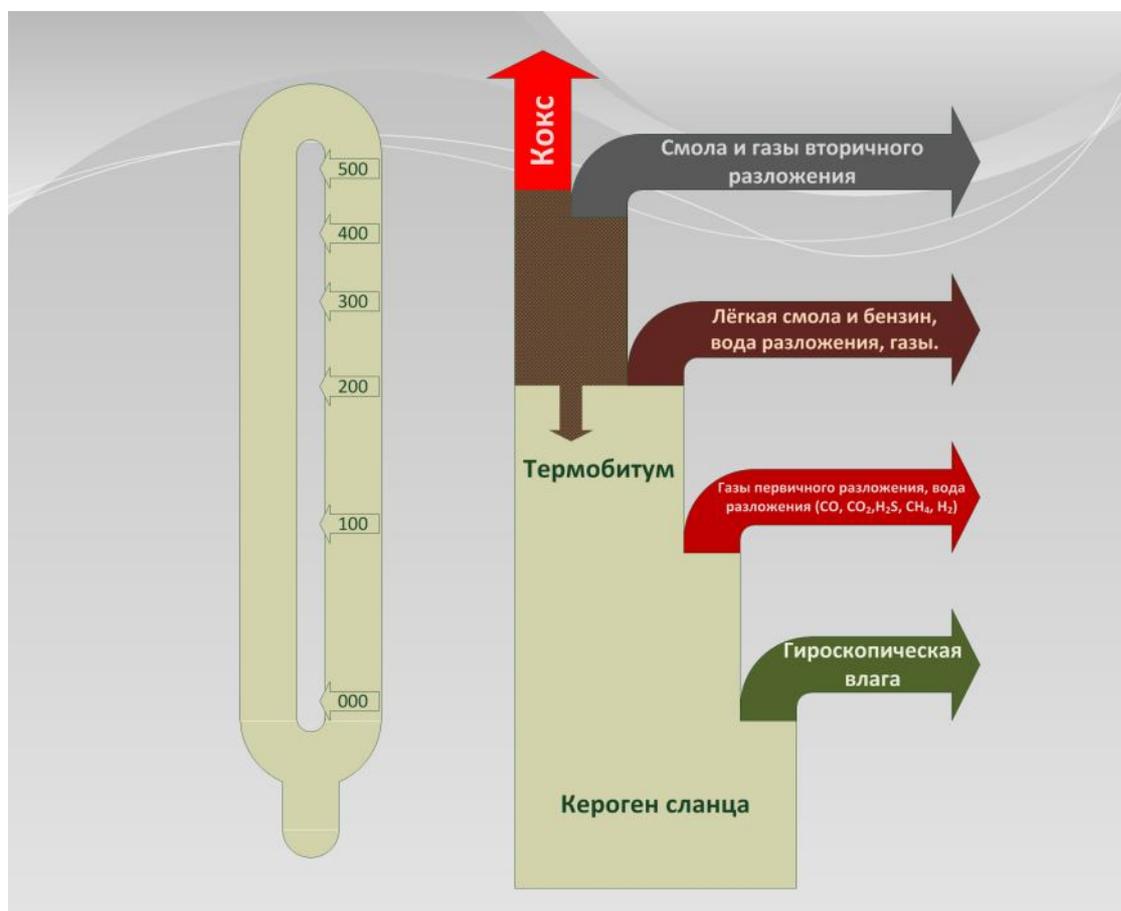
органической массы, которого в сырье недостаточно и выход смолы по сравнению с выходом полукокса невелик: 10-20% от органической массы в случае углей и 50-70% в случае сланцев только 6-22% от их массы..



Под действием высокой температуры из молекул органического вещества сланцев (керогена) выделяются в первую очередь наиболее слабо связанные - газообразные вещества, в основном диоксид углерода и сероводород.

Начало термического разложения сланца с изменением внешнего вида (потемнением окраски) и появлением запаха наблюдается уже при 200°C. При 270-290 °C начинается активное выделение так называемой

пирогенной воды.



Дальнейшее нагревание кусков сланца приводит к более глубоким изменениям. При

325-350°C появляется смола. Часть сланца при температурах 350-380°C переходит в полужидкое состояние. Повторим, что это явление называется битуминизацией. Быстрое повышение температуры заставляет образовавшуюся смолу, испаряться, смола уходит в виде пара, не давая кускам сланца превратиться в жидкую массу. Это обстоятельство имеет огромное значение при термической переработке сланца, и его непременно следует учитывать.

При повышении температуры до 450°C выделение смолы практически прекращается. Сланец превращается в полукокс.

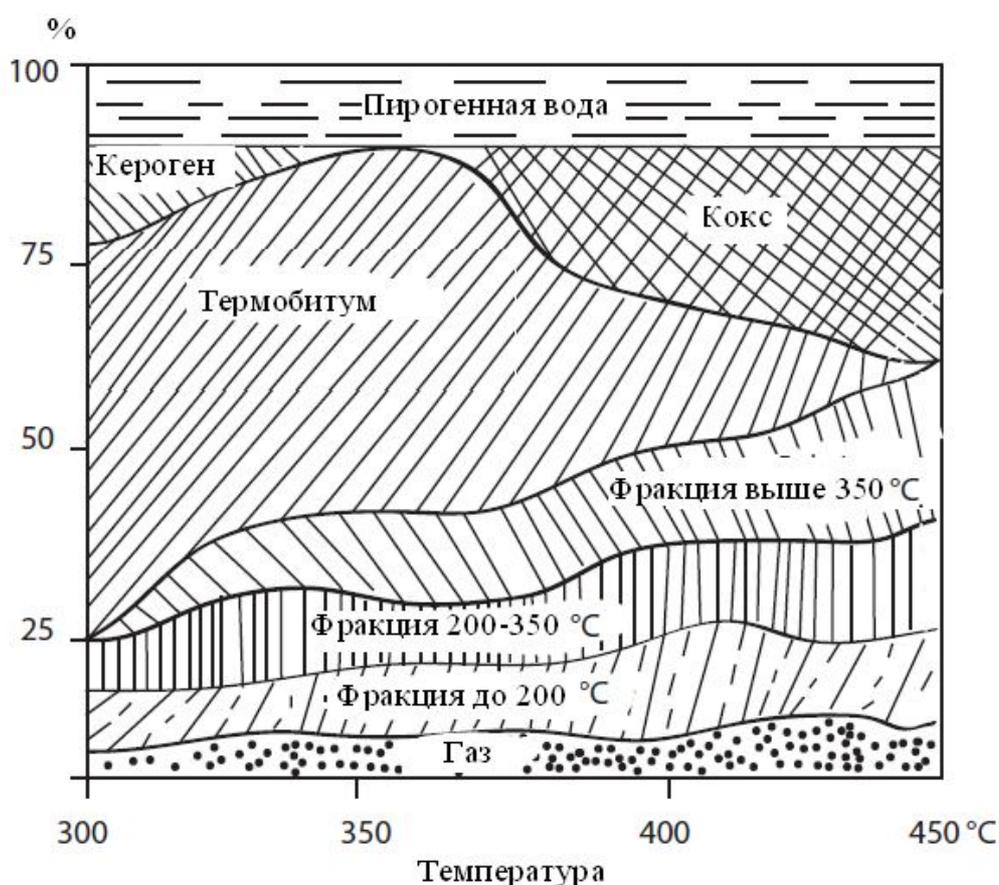
При дальнейшем нагревании полукокса (выше 550°C) из него выделяется небольшое количество газа. Газ образуется мало, так как запасы водорода и кислорода в полукоксе невелики. Смола почти не выделяется. Далее, в результате разложения карбонатов, содержащихся в минеральной части сланца, начинается выделение диоксида углерода. Полукокс превращается в кокс. Пользы от прокаливания полукокса до 800-1000°C мало, так как количество получаемого газа не покрывает расхода теплоты на процесс, а кокс ценности не представляет.

Таким образом кероген горючего сланца проходит следующие этапы термической деструкции (независимо от используемого теплоносителя и скорости процесса пиролиза)

Температура, °C	Процесс
100...105	Выделение механически связанной воды
170...180	Выделяются газы адсорбированные в сланце
270...290	Выделение пирогенетической воды, CO ₂ и SO ₂
325...350	Начало выделения смолы и углеводородных газов
325...390	Образование термобитума
420...450	Активная точка термического разложения
450...500	Полукоксования заканчивается, остаётся полукокс
>500	Вторичные процессы пиролиза продуктов полукоксования

Баланс продуктов термического разложения сухого сланца.

Продукты	В расчёте на сланец		В расчёте на кероген	
	кг/кг	%	кг/кг	%
Смола	0,214	21,4	0,67	67,0
Газ	0,032	3,2	0,10	10,0
Пирогенная вода	0,016	1,6	0,05	5,0
Твердый остаток	0,738	73,8	0,18	18,0
Итого	1,000	100,0	1,000	100,0



Смола - основной продукт термического разложения сланца, смола весьма чувствительна к действию тепла, и способна разлагаться при нагревании.

Поскольку горючие сланцы рассматриваются как перспективный источник получения энергии и химических продуктов, практический интерес представляют такие свойства сланцев, как теплота сгорания и выход смолы при полукоксовании, которые являются определяющими характеристиками при выборе направления их переработки – получение сланцевой смолы или газификация. В работе (31) предпринята попытка моделирования этих свойств в зависимости от химического состава сланцев.

В качестве объектов исследования был использован массив литературных данных по

составам горючих сланцев волжского, кендерлыкского, новодмитриевского, болтышского, вычегодского, байсунского, оленекского кукерского, туровского и других месторождений, отличных по петрографическому типу, составу минеральной матрицы, содержанию органического вещества и основных элементов в нем.

Учитывались данные по содержанию С, Н, N, S и органических веществ.

Результаты моделирования теплот сгорания приведены на рис.4. Квадрат коэффициента корреляции этой модели равен 0,962, среднеквадратичное отклонение – 0,9 МДж/кг и максимальное отклонение – 1,7 МДж/кг. Итоговая формула расчёта теплоты сгорания имеет следующий вид:

$$Q = 0,153n_1 + 0,376n_2 - 0,037n_3 + 0,626n_4 - 1,15n_5 - 1,55$$

где n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 – содержание серы, органического вещества, углерода, водорода и азота, соответственно, % общ.

Результаты моделирования выхода смолы при полукоксовании горючих сланцев представлены на рис.5. Квадрат коэффициента корреляции равен 0,956, среднеквадратичное отклонение – 1,7 %, максимальное отклонение – 3,6 %, что вполне приемлемо для подобных расчетов. Математическое выражение для расчёта выхода смолы при полукоксовании горючих сланцев в результате моделирования имеет следующий вид:

$$Y = 0,119n_1 + 0,347n_2 + 0,076n_3 + 4,59n_4 - 12,3n_5 - 6,15 ,$$

где n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5 – содержание серы, органического вещества, углерода, водорода и азота, соответственно, % общ.

Рассмотренные объекты представляют собой только малую часть известных, но недостаточно исследованных месторождений сланцев. Тем не менее, результаты моделирования, позволяют сделать вывод о том, что найденные математические выражения позволяют оперативно определить прогнозные теплоту сгорания и выход смолы при полукоксовании сланцев различных месторождений по их химическому составу, а затем с учетом полученных результатов наметить наиболее рациональные пути их практического применения.

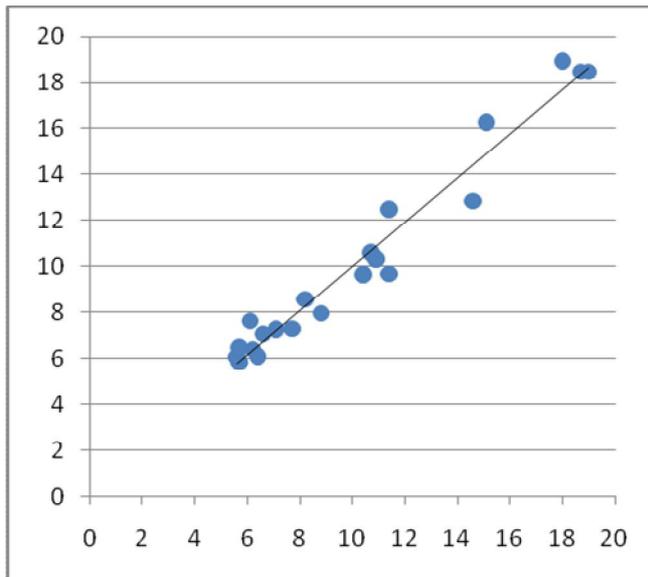


Рис 4. Моделирование теплоты сгорания (мДж/кг) горючих сланцев (по оси абсцисс – литературные данные, по оси ординат – результаты расчета)

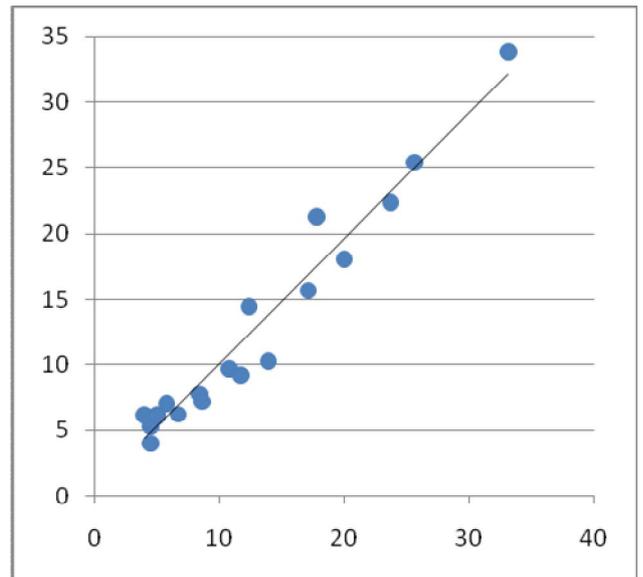


Рис 5. Моделирование выхода смолы (%) при полукоксовании горючих сланцев (по оси абсцисс – литературные данные, по оси ординат – результаты расчета)

➤ теплота сгорания (Q_b^d , мДж/кг) и s-сухой, Q_s^d характеризует качество энергетических сланцев

для эстонских сланцев $Q_b^d \sim 13000 \text{ кДж/кг} \sim 13 \text{ МДж/кг}$

➤ выход смолы по Фишеру, %, является показателем качества для технологических сланцев T_{sk}^d

Пример.

Производительность установки по рабочему сланцу $G_{сл}^p = 1000 \text{ т/сут.}$, влажность сланца 12%, производительность установки по смоле $G_{см} = 160 \text{ т/сут.}$ Влажность сланцевой смолы 5%. Определить выход смолы T_{sk}^d .

1. Определим производительность установки по сухому сланцу.

$$G_{сл}^c = G_{сл}^p - G_{вл} = 1000 - 120 = 880 \text{ т/сут}$$

$$G_{вл} = 1000 \cdot 0,12 = 120 \text{ т/сут}$$

2. Определим производительность установки по «сухой» смоле

$$G_{см}^d = G_{см} - G_{сл} = 160 - 160 \cdot 0,05 = 152 \text{ т/сут}$$

3. Составим пропорцию

Из 100 тонн горючих сланцев – X тонн смолы

из 880 тонн горючих сланцев -152 тонн смолы

практический выход $X=17,3\%$

Практический выход смолы из эстонских сланцев 15-18% лабораторный выход до 22%.

Характеристика готовой продукции.



Генераторная смола – это жидкость темного цвета со своеобразным запахом, представляющая собой смесь различных органических соединений. Среди них около 60% кислородных соединений, в том числе 25% фенолов.

В состав генераторной смолы входит (по объему) 83 % углерода, 9,7% водорода, 6,4 кислорода, 0,9% серы.

Эти показатели определены в основном природой сланца, конструкцией генератора и характером процесса переработки. Некоторые технические показатели качества

генераторной смолы – содержание воды и механических примесей, зольность – зависят в значительной мере от работы генератора. Эти показатели нормируются технологическими регламентами. С генераторных установок тяжелую и среднюю смолы обычно откачивают отдельно.



Характеристика побочных продуктов:

Побочными продуктами является генераторный газ и фенольная вода. Генераторный газ идет на ТЭЦ, а фенольная вода поступает на дефеноляцию.

Генераторный газ относится к категории газов с низкой теплотой сгорания. Его выход и теплота сгорания зависят от технологического режима переработки сланца (на режиме без газификации полукокса генераторного газа получается меньше). С ростом теплоты сгорания перерабатываемого сланца выход газа немного увеличивается.

Генераторный процесс в целом подчинен единой цели – получению смолы с высоким выходом. Поэтому в интересах качества газа процесс не регулируют. Тем более, что повышение теплоты сгорания газа служит, как правило, признаком разложения (пиролиза) смолы в генераторе.

Относительно высокое содержание диоксида углерода при режиме с газификации полукокса объясняется высокой степенью разложения карбонатов минеральной составляющей сланца. При режиме без газификации карбонаты разлагаются меньше и, кроме того, в зоне теплообменника диоксид углерода и сероводород, будучи кислыми компонентами газа, связываются частично с коксозольным остатком, содержащим щелочные. В генераторном газе содержание кислорода не превышает 1%. Газ малых генераторов, работающих без принудительного дутья, содержит обычно около 1,5% кислорода. Содержание кислорода нормировано технологическими регламентами генераторных установок: кислорода в газе не должно быть < 2%.

В генераторном газе содержится и газбензин, представляющий собой смесь парообразных углеводородов с низкой температурой кипения. Содержание газбензина колеблется в пределах 15-25 г/м³.

Генераторный газ используется внутри предприятия как топливо для котельных и технологических печей. В топках котлов, благодаря подогреву воздуха и наличию больших нагретых поверхностей, генераторный газ горит неплохо. Все же для повышения устойчивости горения в топку дается дополнительно около 10% (по объему) газа с более высокой теплотой сгорания – так называемого газа подсветки.

Подсмольная вода генераторных установок содержит заметное количество растворенных органических соединений, основную массу и ценность которых составляют фенолы. Поэтому подсмольную воду часто называют фенольной водой. Чем дольше в аппаратах отделений конденсации вода находится в контакте со смолой, тем больше фенолов переходит в воду. Кроме фенолов в подсмольных водах обнаруживается немного (0,1-0,5 г/л) уксусной кислоты, кетонов, аммиака и других химических соединений.

К подсмольным водам генераторных установок предъявляют требования по резкому ограничению содержания смолы. Наличие смолы в воде плохо и для самой генераторной установки (потеря основной генераторной продукции), но оно мешает и процессу обесфеноливания воды, портит качество получаемых фенолов в воде.

2.4 Полукоксование горючих сланцев

Для термической переработки горючих сланцев используют промышленные печи, учитывающие своеобразие термодеструкции этого топлива.

Промышленные печи для переработки твёрдых топлив разделяются по способу передачи тепла на печи внутреннего обогрева, внешнего обогрева и комбинированного.

В печах **внутреннего обогрева** теплоносителем являются отопительные газы, проходящие непосредственно сквозь слой топлива. Достоинство такого метода нагрева - высокие коэффициенты теплопередачи, обеспечивающие значительную интенсивность процесса. При этом, однако, паро-газовая смесь разбавляется теплоносителем, что требует громоздких конденсационных систем и снижает теплоту сгорания газа.

В печах **внешнего обогрева** тепло передается слою топлива через стенку. В таких печах можно получить газ высокой теплоты сгорания, но интенсивность процесса невелика.

В печах **комбинированного обогрева** выделяющаяся паро-газовая смесь подвергается внешнему обогреву через стенки перегревателей и служит затем внутренним теплоносителем для нагрева топлива. Комбинированный обогрев объединяет преимущества внутреннего и внешнего обогрева и в технологическом отношении является наиболее совершенным. Однако он требует сложного конструктивного решения и более высоких эксплуатационных затрат.

Для переработки кускового сланца нашли применение печи всех трех типов: с внешним обогревом (камерные), с внутренним (генераторы) и комбинированным (тунельные). Разработаны оригинальные схемы установок для переработки мелкозернистого сланца «твердым теплоносителем». Все эти агрегаты, кроме камерных печей, предназначены для полукоксования сланца. Процессы же, протекающие в камерной печи, ближе к среднетемпературному коксованию, что определяет особые свойства камерной смолы и заставляет выделить ее в отдельную группу.

Под полукоксованием понимают нагревание твердого топлива без доступа воздуха. При этом органическое вещество топлива разделяется на парообразные углеводороды, способные при охлаждении конденсироваться в смолу, и на газообразные неконденсирующиеся соединения. Кроме того, образуется вода и получается полукокк. В технической литературе приводятся разные температуры полукоксования (450-500, 500-600°C), которые размещаются в интервале 450-700°C. Поскольку сланцевые полукокк и кокс являются не целевыми продуктами, а отходами производства, то четкое разграничение этих понятий не имеет существенного значения. С учетом особенностей поведения сланца при термическом разложении будем считать процессом полукоксования нагревание без доступа воздуха при температурах 450-550°C.

Полукокк образуется в сланцевых генераторах и установках с твердым теплоносителем.

2.5 Коксование горючих сланцев

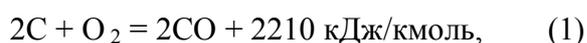
Коксованием твердого топлива принято называть нагревание без доступа воздуха при температурах выше 700°C. Коксование сланца происходит в камерной печи, предназначенной для получения газа. Сланцевый кокс из-за высокого содержания минерального вещества находит весьма ограниченное применение (лишь в производстве цемента и ваты), основная масса вывозится в отвал. Продукты полукоксования называются в отличие от продуктов коксования первичными, так как они меньше изменяются в процессе термического разложения сланца. С ростом температуры этих изменений становится больше. Часть жидких углеводородов – смолы - разлагается, причем не только увеличивается выход газа, но и меняется его состав. В газе становится больше водорода, оксида углерода и легких углеводородов, являющихся конечными продуктами разложения более тяжелых углеводородов. Самыми устойчивыми к воздействию высоких температур (700-800°C и выше) являются метан, этан – наиболее легкие углеводороды. Чем выше температура переработки сланца, тем больше можно обнаружить в газе метана и этилена. При мягких условиях полукоксования в газе относительно меньше метана, этилена и больше пропана, бутана, бутилена.

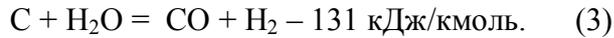
Целевой продукт процесса полукоксования – смола, глубокое разложение углеводородов здесь нежелательно. При полукоксовании необходимо избегать высоких температур или, по крайней мере, сократить время пребывания сланца и продуктов термического разложения в зоне высоких температур.

2.6 Газификация горючих сланцев

Под газификацией твердого топлива понимают превращение органического вещества топлива с помощью газифицирующих агентов в газ (смесь газов). В качестве газифицирующих агентов применяют обычно воздух, кислород, водяной пар и диоксид углерода.

Газификация самого сланца промышленного применения не нашла. Зато немалое практическое значение имеет газификация сланцевого полукокса, содержащего до 15% углерода. При подаче в слой раскаленного полукокса паровоздушной смеси углерод вступает в реакции газификации:





Реакция (1), протекающая в условиях недостатка кислорода, - основная реакция газификации сланцевого полукокса. В результате ее в газификаторе получается оксид углерода (угарный газ), относящийся к горючим компонентам генераторного газа.

Реакция (2), имеющая также большое значение, протекает при достаточном содержании кислорода; она идет в тех участках слоя полукокса, которые находятся вблизи мест подвода воздуха или паровоздушной смеси. В результате реакции (2) выделяется относительно больше тепла, но получается диоксид углерода – негорючий (балластный) компонент генераторного газа.

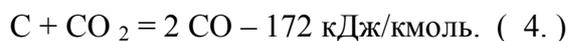
Газификация – это обычные реакции неполного (1) и полного (2) сгорания топлива. А горение сопровождается, как известно, выделением тепла.

Знак плюс перед цифрами в уравнениях реакции означает, что реакция экзотермическая, то есть идет с выделением тепла, а знак минус – что реакция эндотермическая, то есть с поглощением тепла.

Тепловой эффект реакции выражается обычно в килоджоулях в расчете на киломоль исходного вещества – в данном случае углерода.

Реакция (3) относится к эндотермическим. Для ее протекания необходима температура примерно 1000°C. Исследованиями состава газа из газификатора показано, что в современных сланцевых генераторах разложение водяного пара углеродом горячего полукокса происходит в малом количестве.

В условиях отсутствия кислорода с углеродом полукокса может реагировать и диоксид углерода:



Реакция (4) протекает и в случае применения для газификации полукокса горячего дымового газа, состоящего в основном из диоксида углерода. Как видно по уравнению (4), эта реакция эндотермическая, значит, может идти лишь с подводом тепла извне.

Органическое вещество полукокса содержит, помимо углерода, также немного водорода. Под действием кислорода паровоздушного дутья водород сгорает:



В результате реакции (5) образуется водяной пар и выделяется относительно много тепла.

3. Факторы, влияющие на процесс полукоксования

Полукоксование процесс термического разложения твердого топлива без доступа воздуха при 500—600°- сложный физико-химический процесс, при котором протекает ряд последовательных и параллельных реакций с различными энергиями активации.

На процесс термической переработки твердых топлив оказывают влияние следующие факторы:

- природа топлива;
- температура процесса;
- скорость нагрева частиц топлива;
- размер частиц топлива;
- давление.

3.1 Влияние природы топлива на процесс полукоксования

Природа топлива оказывает влияние на выход и качество продуктов полукоксования. Содержание отдельных элементов в топливе способствует образованию тех или иных продуктов полукоксования.

Топлива, содержащие в своем составе больше кислорода, образуют при полукоксовании больше газа. Чем больше содержится в топливе водорода, тем выше выход смолы при полукоксовании. От природы топлива, от его химического состава зависит начало термического разложения топлива. Чем моложе топливо, чем больше в нем кислорода, тем легче идет процесс термического распада, тем ниже температура, при которой начинается выделение газа и смолы, и тем ниже лежит так называемая активная точка термического разложения топлива.

Активной точкой термического разложения твердого топлива называют начало интервала температур, в котором органическая масса угля претерпевает бурный распад. Природа топлива оказывает влияние также на состав продуктов полукоксования

3.2 Влияние органической масса на процесс полукоксования

С понижением содержания в перерабатываемом сланце органической массы при всех прочих равных условиях доля суммарных фенолов в генераторных смолах уменьшается.

Одновременно несколько возрастает степень ароматизации легкосредних фракций и понижается выход смолы в расчете на органическую массу сланца.

Эта закономерность установлена на основе математической обработки большого практического материала промышленной эксплуатации генераторов. Она имеет место и при полукоксовании мелкозернистого сланца в установках с твердым теплоносителем.

Такие изменения можно объяснить усилением процесса пиролиза летучих продуктов : по мере снижения содержания в сланце органической массы длительность контакта этих продуктов с нагретой минеральной частью в реакционной зоне увеличивается.

3.3 Влияние размера кусков сланца и свободной окиси кальция на процесс полукоксования

Более глубоко пиролиз летучих продуктов протекает в установках с твердым теплоносителем, поэтому легкосредние смолы более ароматизированы и выход легкокипящих фенолов(выкипающих до 300°C) оказывается также повышенным. Это не удивительно, так как полукоксование проходит в потоке большого количества зольного теплоносителя (на одну часть сланца приходится около двух частей золы).

При полукоксовании мелкозернистого сланца в установках с твердым теплоносителем большое влияние на выход и свойство смолы оказывает содержащая в зольном остатке свободная окись кальция, которая активно сорбирует из летучих продуктов фенолы, сероводород и углекислый газ. Количество ее зависит от температуры в аэрофонтанной топке :

с повышением температуры , содержание свободной окиси кальция в зольном теплоносителе возрастает.

Поэтому естественно, что на установках с твердым теплоносителем выход и свойства смолы в наибольшей степени зависят от этой температуры. Анализ особенности полукоксования сланца в установках с твердым теплоносителем показал, что для улучшения показателей процесса температуру в топке следует понизить. Так, при содержании ее с 825 до 780 - 790°C содержание суммарных фенолов в смоле возрастает с 15 до 23% .

Среди сланцевых фенолов наибольший практический интерес представляют алкилпроизводные резорцина, являющиеся сырьем для клеевых смол, эпоксидных композиций, синтетических дубителей, тампонажных составов, модификаторов резин и т.д.

Доля фенольных продуктов в общей стоимости продукции переработки сланца достигала 30% и в перспективе возрастает еще больше.

Наиболее благоприятные условия для высокого выхода алкилрезорцинов при термической обработке кукурсита обеспечиваются в генераторах. Повышению выхода алкилрезорцинов способствует при этом сокращение времени контакта летучих продуктов с твердым материалом в реакционной зоне, например, в случае переработки более богатого (обогащенного) органической массы сланца. При наличии же в твердом остатке свободной окиси кальция, как это имеет место на установках с твердым теплоносителем, а так же при глубоком пиролизе летучих продуктов, выход алкилрезорцинов резко понижается

3.4 Влияние содержание влаги в сланце на процесс

На практике обычно приходится иметь дело с термической переработкой влажных топлив. Кукурсит, например, поступает на переработку с влажностью 10 - 12%. Общеизвестным является мнение о необходимости предварительной подсушки технологического сланца. При влажности технологического сланца 9—12% расход тепла на его подсушку составляет до 35% общего расхода тепла на переработку. Снижение влажности до 2—3% могло бы привести к увеличению производительности агрегатов в 1,5 раза, но удовлетворительные в техническом и экономическом отношении методы сушки сланца еще не найдены.

В туннельных печах и установках с твердым теплоносителем узел подсушки сланца был конструктивно выделен в отдельный аппарат. Его отсутствие на генераторах рассматривалось как серьезный недостаток.

Водные пары увеличивают объем парогазовых продуктов, ускоряя их выход из реакционной зоны. Это уменьшает глубину пиролиза продуктов и способствует увеличению выхода смолы.

С повышением влаги сланца выход смолы возрастает. Причем в случае более богатого органической массы сланца (более высокой удельной теплоты сгорания), это влияние влаги сказывается сильнее.

В случае влажного сланца в смоле заметно возрастает содержание суммарных фенолов (почти на 30%), а удельный выход газа полукоксования понижается при одновременном некотором повышении его теплоты сгорания. При этом происходит перераспределение химического тепла сланца между смолой и газом. Судя по изменениям в физико-химических свойствах продуктов полукоксования, наличие влаги при разложении сланца в алюминиевой реторте ослабляет реакции пиролитических превращений и способствует получению продуктов более первичного характера. Выход смолы при этом возрос исключительно за счет увеличения выхода фенолов.

Следовательно, положительное влияние влаги на процесс при полукоксовании кукурсита обусловлено прежде всего его специфическими свойствами - скорее всего наличие в составе летучих продуктов большого количества термически нестабильных кислородных соединений, в том числе фенолов. При контакте с поверхностью твердого материала эти соединения как наиболее полярные легко сорбируются на активных ее центрах и задерживаются в системе, подвергаясь разложению и уплотнению.

Исследования на генераторе, показали что при повышении влажности перерабатываемого сланца с 1,1 до 7,7% содержание суммарных фенолов в смоле возросло с 21,5 до 27,9 %, т.е. на 30 %. Эта закономерность хорошо дополняется показателями промышленной обработки сланца в генераторах, где при его влажности 9 - 10% получается смола с содержанием суммарных фенолов уже на уровне 28 - 32%.

Таким образом, с точки зрения выработки сланцевых фенолов, специфичного и ценного продукта, автономная подсушка кукурсита, во всяком случае до полного удаления влаги, нежелательна. Действительно, в смолах установок с твердым теплоносителем суммарных фенолов оказывалось меньше по сравнению с их содержанием в генераторной смоле.

3.5 Влияние температуры на динамику разложения твердого топлива

Выход и качество продуктов полукоксования в значительной степени зависят от температуры нагрева топлива. При данной продолжительности опыта с увеличением температуры наблюдается больший выход парогазовых продуктов полукоксования.

Уменьшение выхода смолы при переходе от температуры полукоксования к температуре коксования объясняется тем, что при более высоких температурах происходит пиролиз части жидких продуктов. В связи с этим наблюдается увеличение

выхода газа.

По мере повышения температуры нагрева топлива увеличивается степень его термического разложения. Поэтому определенной температуре нагрева топлива соответствуют продукты термического разложения определенного состава, различного для каждого вида топлива.

3.6 Влияние скорости нагрева частиц топлива на выход и качество продуктов полукоксования

Скорость нагрева топлива является одним из решающих факторов, влияющих на выход и качество продуктов полукоксования. Скорость нагрева топлива оказывает существенное влияние на процесс физико-химического изменения органической части топлива.

При медленном нагревании частиц топлива до определенной температуры количественный выход продуктов термического разложения будет всегда больше, чем при быстром нагревании.

Суммарный процесс термического разложения топлива можно представить себе состоящим из двух основных процессов, протекающих одновременно: а) нагрев топлива и б) физико-химический процесс изменения массы топлива. Нагрев топлива обуславливает протекание реакций разложения органической части топлива.

Например, при большой скорости нагрева топлива реакции разложения органической части топлива не успевают полностью завершиться, поэтому с повышением скорости нагрева до определенной температуры выход продуктов термического разложения снижается.

Скорость нагрева влияет также и на качество образующихся продуктов. В процессе разложения органической массы топлива идут последовательно-параллельные химические реакции, энергия активации которых различна. В связи с этим изменение скорости реакций от температуры будет иметь разный характер.

Скорость нагрева оказывает особенно сильное воздействие на вторичные реакции.

Быстрый нагрев частиц топлива способствует протеканию вторичных реакций, т. е. разложению первичных продуктов полукоксования с образованием более ценных жидких и газообразных продуктов, при более высоких температурах и больших скоростях (доли секунд), что сделает процесс более управляемым.

Следовательно, интенсивность нагрева топлива является средством управления

процессом термической переработки твердого топлива.

3.7 Влияние на процесс полукоксования размера частиц топлива

Время, потребное на полукоксование, определяется главным образом временем прогрева частиц топлива до заданной температуры (500—600°). При переработке мелкозернистого топлива время полукоксования сокращается в 10—20 раз по сравнению с полукоксованием крупного куска топлива.

Из фракции сланца 0,25-1,0 и 1—2 мм выделение летучих продуктов за определенное время происходит полностью, для фракций 10—13 мм за это же время полукоксования выделение продуктов меньше чем 50%.

Помимо влияния на время полукоксования, размер кусков твердого топлива оказывает существенное влияние на выход продуктов полукоксования и их качество. При полукоксовании мелкозернистого топлива наблюдаются увеличение выхода смолы и уменьшение выхода твердого остатка — полукокса. Так как топливо характеризуется малыми значениями коэффициента теплопроводности (0,16—0,18 кал/м час °С), то при нагреве отдельных кусков топлива наружная часть их нагревается до более высокой температуры, чем внутренняя, и чем больше размер куска, тем больше разница в температуре нагрева.

Продукты термического разложения топлива, выделяясь из внутренней части куска, вынуждены проходить через нагретую до более высокой температуры наружную часть его. Поэтому некоторое количество их разлагается с образованием газа, легких потоков смолы и смоляного кокса, который увеличивает выход полукокса. Вторичные процессы протекают также и на поверхности частиц топлива при прохождении через слой парогазовой смеси.

Процессы, протекающие при термической переработке топлива, в пространстве можно разделить на две области:

- 1) процессы, протекающие внутри зерна топлива, в результате которых происходят выделение парогазовой смеси и образование полукокса, и
- 2) процессы, протекающие в межкусковом пространстве.

Поэтому, чтобы сохранить «первичный» характер получаемых продуктов, необходимо вести процесс с быстрым удалением их из межкускового пространства. Практически скорости термического разложения топлива невелики и первичные продукты полукоксования от поверхности зерна совершают продолжительный путь но

межкусковому пространству, неизбежно претерпевая вторичные физико-химические изменения.

Кроме того, более глубокому физико-химическому изменению первичных продуктов способствует их неустойчивый характер в момент образования и большая активность поверхности твердой фазы. Исследования микроструктуры полукокса и кокса показывают, что поверхностная зона по своей микроструктуре отличается от остальной части зерна. Глубина превращения продуктов полукоксования в межкусковом пространстве в значительной степени зависит от высоты слоя и размера частиц топлива. Чем больше высота слоя и чем меньше размер частиц топлива, тем глубже идет процесс вторичных превращений, так как с увеличением слоя топлива увеличивается время контакта парогазовых продуктов с реакционной поверхностью кусков топлива.

3.8 Влияние давления на процесс полукоксования твердого топлива

Влияние давления в процессе термического разложения твердого топлива необходимо рассматривать отдельно на каждую стадию процесса — распад органического вещества угля (первичные реакции) и вторичные реакции между выделившимися первичными продуктами, которые могут взаимодействовать также и с твердой фазой (с твердым остатком).

Установлено, что давление не оказывает влияния на первую стадию процесса — основной распад органического вещества.

Изменение давления оказывает влияние на вторичные реакции, протекающие в газовом объеме. С термодинамической точки зрения повышение давления будет стимулировать реакции синтеза и тормозить реакции, связанные с распадом первичных продуктов. Кроме того, протеканию реакций синтеза будет способствовать увеличение времени пребывания первичных продуктов в зоне высоких температур, связанное с повышением давления.

При повышении давления выход продуктов не изменяется, но изменяется их качество. Содержание в газе и смоле непредельных соединений уменьшается, в смоле уменьшается количество легких фракции.

С увеличением времени пребывания первичных продуктов в зоне высоких температур под давлением вторичные реакции протекают настолько глубоко, что наблюдается не только качественное изменение парогазовых продуктов, но изменяется их количественный выход. Экспериментально установлено, что с увеличением времени

пребывания увеличивается выход полукокса и газа, вместе с этим уменьшается выход смолы. В газе увеличивается содержание метана и уменьшается содержание непредельных соединений. В смоле увеличивается содержание легких фракций и нейтральных соединений и уменьшается количество фенолов.

4. Свойства горючего сланца.

Теплофизические свойства

Теплоемкость горючих сланцев зависит от содержания органического вещества и характеристика минеральной части, а тепло- и температуропроводность также от размера кусков и пористости сланца.

У кукурсита при комнатной температуре теплоемкость органического вещества оставляет 1,50, а минеральной части – около 0,75 кДж/(кг.К). Определяемая в ходе термического разложения эффективная теплоемкость сланца складывается из суммы истинных теплоемкостей его органической и минеральной частей при данной температуре и тепловых эффектов процессов термодеструкции. Значительно более заметный рост эффективной теплопроводности по мере дальнейшего повышения температуры обусловлен началом разложения органического вещества, а замедление роста при температуре выше 600⁰С связано с разложением карбонатов минеральной части. Эффективная температуропроводность по мере протекания разложения органического вещества снижается, достигая минимального значения при температуре около 450⁰С, а затем начинает быстро расти. В изменении истинной температуропроводности такого максимума не наблюдается.

Основные показатели качества горючего сланца-кукурсита:

Характеристики	Значения показателей
Плотность	
✓ керогена	1,1
✓ сланца	1,5-1,7
✓ минеральной части	2,5-2,8
✓ полукокса	1,0-1,1
Насыпная плотность сланца (25-125), кг/м ³	1000-1008
Пористость сланца,%	13-15
Пористость полукокса,%	50-60

Газопроницаемость сланца, <i>мдарси</i>	0,0035-3,0
Средняя теплоёмкость сланца для диапазона температур 20-500°C, <i>ккал/кг·град</i>	0,40
Теплота полукоксования керогена, <i>ккал/кг</i>	125
Теплота полукоксования сланца, <i>ккал/кг</i>	79
Эффективная теплопроводность сланца для диапазона температур 200-700°C, λ <i>ккал/м·ч·град</i>	0,4-0,55
Диалектическая постоянная керогена	2,0
Удельное сопротивление, <i>ом/см</i>	
✓ сухого сланца	10^{10}
✓ влажного сланца	10^4
✓ керогена	10^{14}
Радиоактивность сланца, <i>кюри/кг</i>	
✓ α -излучение	$2,2 \cdot 10^{-8}$
✓ β -излучение	$1,5 \cdot 10^{-8}$

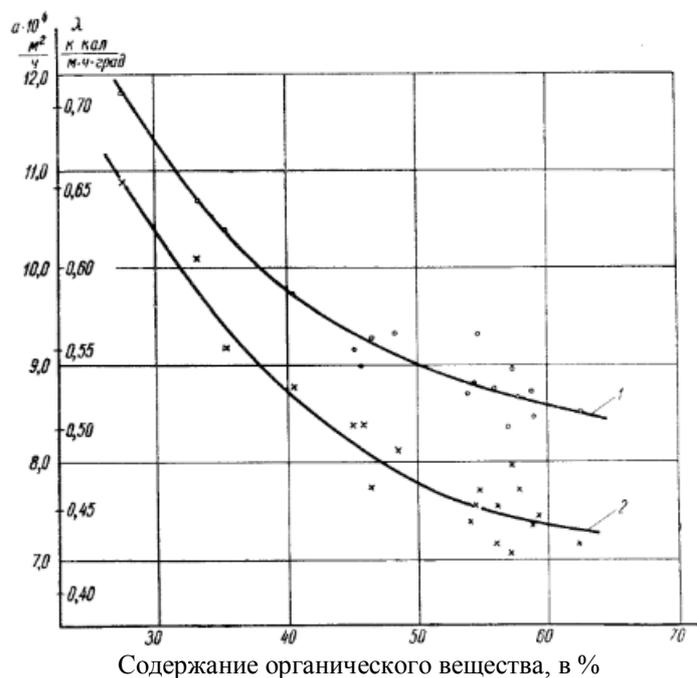


Рис. Зависимость коэффициентов температуропроводности (1) и теплопроводности (2) влажного сланца от содержания в нём органического вещества.
<http://www.ngpedia.ru/cgi-in/getimg.exe?usid=10&num=0>

Движение водяных паров через покровный слой сухого сланца в период сушки усиливает теплопередачу конвекцией внутри куска. В результате эффективная теплопроводность сланца в интервале температур 100-350°C оказывается примерно равной теплопроводности сухого сланца в температурном интервале 250-450 °C, когда такое движение отсутствует.

5. Технология переработки горючих сланцев

Основной целью переработки сланца в генераторах является не производство газа, а получение смолы, и основным процессом — не газификация, а полукоксование сланца.

Все газогенераторы представляют собой цилиндрическую вертикальную печь, разделенную по высоте на две зоны. В верхней зоне происходит сушка и полукоксование сланца, в нижней — газификация и сжигание полукокса. Таким образом, в печи одновременно идут два совершенно разных процесса, требующие разных условий для их нормального течения. Напряженности сечений, температура, состав твердой и газовой фазы и т. д. в шахтах полукоксования и газификации отличны друг от друга, что требует:

во-первых, разного конструктивного решения этих зон,
во-вторых, четкого технологического отграничения одной зоны от другой.

Сочетание двух разнородных процессов в одном аппарате страдает рядом недостатков. В силу специфических особенностей сланцевого полукокса процесс его газификации имеет ряд существенных отличий от классических.

Таковыми особенностями сланцевого полукокса являются.

1. Малое содержание углерода, составляющее, как правило, всего 6—7%. Такая высокая зольность топлива обуславливает малую скорость газификации углерода вследствие медленной диффузии кислорода к центру куска.

2. Низкая температура плавления золы. Это обстоятельство вынуждает вести процесс при температурах не выше 1000° С. Для снижения температуры необходимо уменьшение концентрации кислорода в дутье, для чего к воздуху добавляется водяной пар.

В этих условиях протекание реакции газификации углерода (т. е. образование СО и Н₂) должно быть ограничено. Горючие компоненты генераторного газа образуются, главным образом при полукоксовании сланца, а также, частично, при термическом разложении органической массы полукокса в газификаторе. Процессы же газификации играют незначительную роль, и газификатор по существу представляет собой топку для сжигания полукокса.

3. Малая механическая прочность полукокса. Прочность сланцевого кокса в десятки раз меньше, чем у исходного сланца, что в условиях промышленной

переработки ведет к его повышенному истиранию и пылеобразованию. Накопление мелочи в газификаторе вызывает повышенное гидравлическое сопротивление генератора и унос пыли с дутьем.

4. Высокое содержание карбонатов. Полукокк содержит около 90% минеральной части, в том числе 20% двуокиси углерода. Около 75% карбонатов подвергается в газификаторе разложению, что требует значительных затрат тепла и находит соответствующее отражение в составе генераторного газа.

Таким образом, малое содержание органического вещества в полукоксе, низкая температура плавления золы и пылеобразование служат серьезной помехой для интенсификации работы газификатора и, следовательно, всего генератора в целом. Именно в газификаторе особенно часто наблюдаются явления шлакования, застоя топлива, механические неполадки и т. д. Поэтому в некоторых случаях целесообразно вообще отказаться от газификации и сжигания полукокса и использовать лишь его физическое тепло. Для этого вместо паро-воздушной смеси через дутьевую головку подается обратный генераторный газ для охлаждения полукокса. Шлакование топлива вследствие более мягкого температурного режима при этом не наблюдается, а меньшая напряженность газового потока и отсутствие золы приводит к снижению уноса пыли. Недостатком схемы является то, что она не предусматривает использования органического вещества полукокса.

Шахта газификации отделена в технологическом отношении от шахты полукоксования, но не изолирована от нее. Между обеими зонами происходит интенсивный массо- и теплообмен. В частности, физическое тепло газа, получаемого при газификации полукокса, используется для нагрева сланца в зоне полукоксования. Поскольку сланец получает тепло непосредственно от газа, температура, состав и способ распределения газового теплоносителя имеют первостепенное значение для рациональной организации процесса полукоксования. Поэтому важнейшей в технологическом отношении частью шахты полукоксования является узел приготовления и распределения газового теплоносителя. Этот узел выполняет следующие функции.

- Подведение в зону полукоксования дополнительного тепла. Для сушки и разложения сланца требуется около 540 ккал/кг, а при газификации полукокса получается всего 220 ккал/кг сланца. Поэтому в шахте полукоксования сжигается некоторое количество подводимого извне генераторного газа.
- Охлаждение и регулирование температуры теплоносителя. Температура газа на выходе из газификатора составляет примерно 900—1000°C, тогда как максимальная температура теплоносителя в зоне полукоксования не должна быть выше 700—800° С.

Поэтому к горячим дымовым газам подмешивается регулируемое количество холодного генераторного газа.

- Снижение содержания кислорода в теплоносителе. Вследствие нарушений нормальной работы газификатора содержание кислорода в отходящем из него газе может достигать в отдельных случаях 10% и выше. Высокие локальные концентрации кислорода в теплоносителе вызывают горение и спекание сланца, в швельшахте, нарушение нормального схода топлива и снижение выхода смолы. Благодаря избытку обратного газа в узле приготовления теплоносителя, происходит «дожигание» кислорода, в результате чего содержание его в газе сжигается до 1 %.
- Усреднение температуры и состава теплоносителя. Вследствие неравномерности работы отдельных участков газификатора («перекосы»), температура газа на выходе из него в разных точках горизонтального сечения может заметно различаться. В узле приготовления теплоносителя происходит перемешивание всех газовых потоков и выравнивание температуры.
- Осаждение пыли из теплоносителя. Узел приготовления теплоносителя представляет собой полую камеру относительно большого сечения, скорости газа в которой невелики. Благодаря этому происходит оседание большей части увлеченной из газификатора пыли, что имеет большое значение для качества смолы.
- Равномерное распределение теплоносителя в слое топлива.

Характерные свойства сланца-кукерсита, а именно, способность к битуминизации при медленном нагревании в интервале температур 320-380⁰С, высокое содержание легкоплавкой золы, наличие карбонатов, на разложение которых расходуется значительное количество тепла, переход до 65 % органической массы керогена в жидкие продукты, обуславливают специфическую технологию переработки горючего сланца.

5.1 Принцип действия и конструкция сланцевых генераторы смолы

Сланцевыми генераторами называют агрегаты для термической переработки сланца с целью получения в качестве основного продукта сланцевой смолы и низкокалорийного газа. Данные агрегаты имеют относительно простую конструкцию и надёжны в работе.

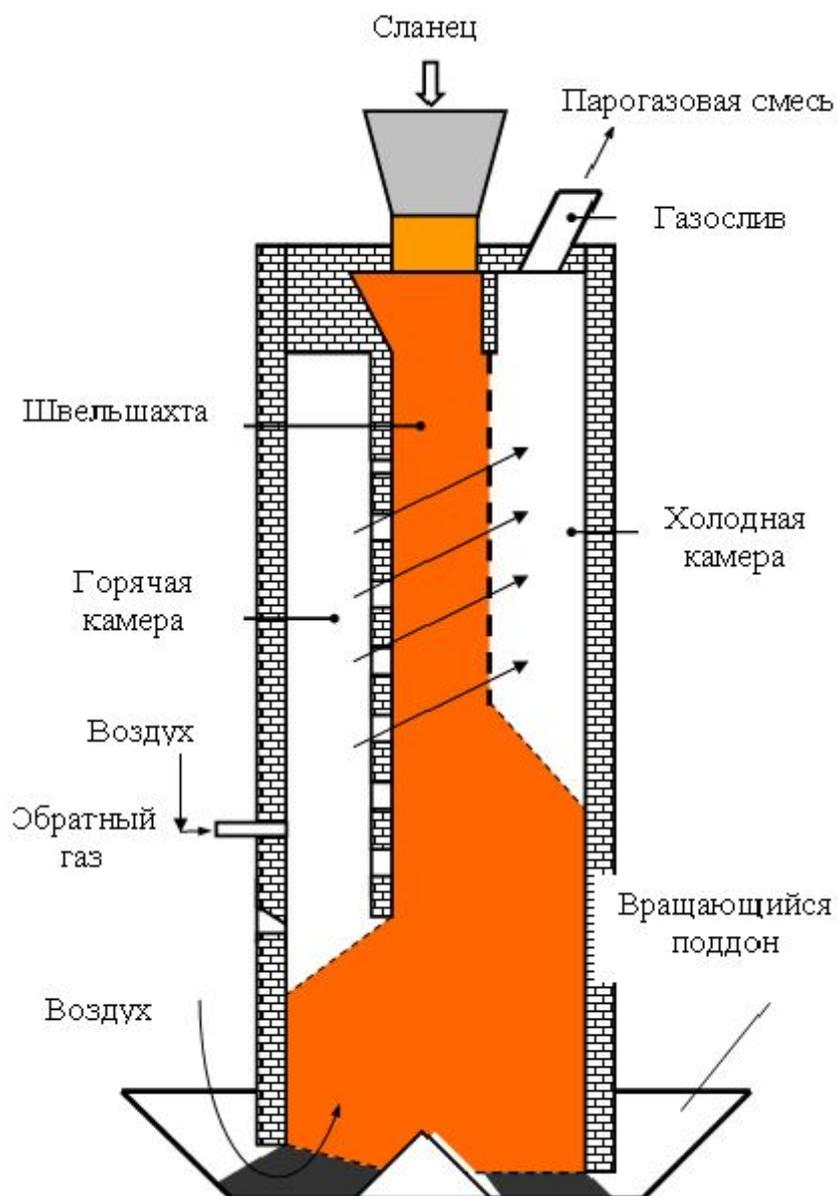
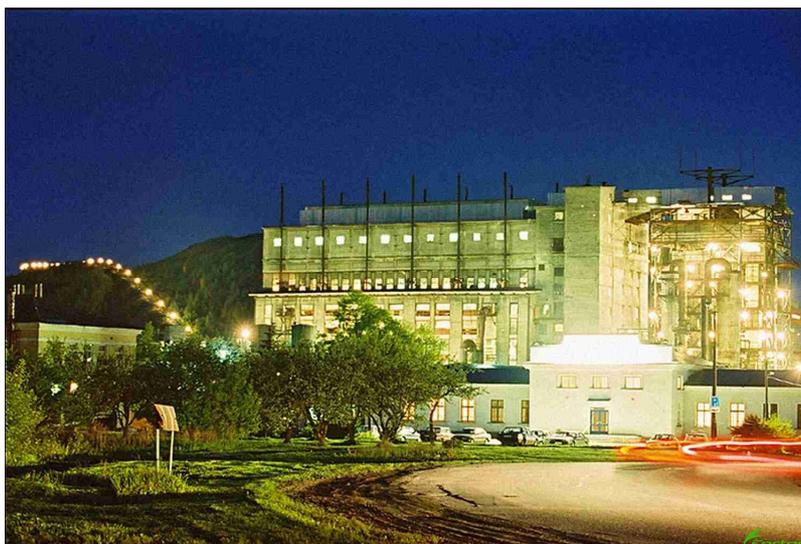


Рис Принципиальная схема 200-тонного генератора

Все современные сланцевые генераторы представляют собой вертикальную печь в металлическом цилиндрическом корпусе, внутри футерованном огнеупорным кирпичом и разделенный на три части вертикальными решетками горячую камеру, швельшахту и холодную камеру. Сверху швельшахты находится загрузочное устройство, внизу – механизм выгрузки полукокса. Генератор загружается периодически через загрузочный конус, выгрузка полукокса идет непрерывно.

Рассмотрим конструкцию наиболее распространенного сланцевого генератора с поперечным потоком теплоносителя в составе генераторной станции - ГГС-5.

Сланец выгружается из железнодорожных вагонов в приемные бункеры. Из приемных бункеров сланец подается на транспортные ленты двумя лопастными питателями.



Между транспортерами установлены четыре грохота, работающие по два на каждую нитку сланцеподачи. На грохотах отсеивается сланцевая мелочь (третьего сорта), которая поступает в железнодорожные вагоны и отгружается потребителям. По

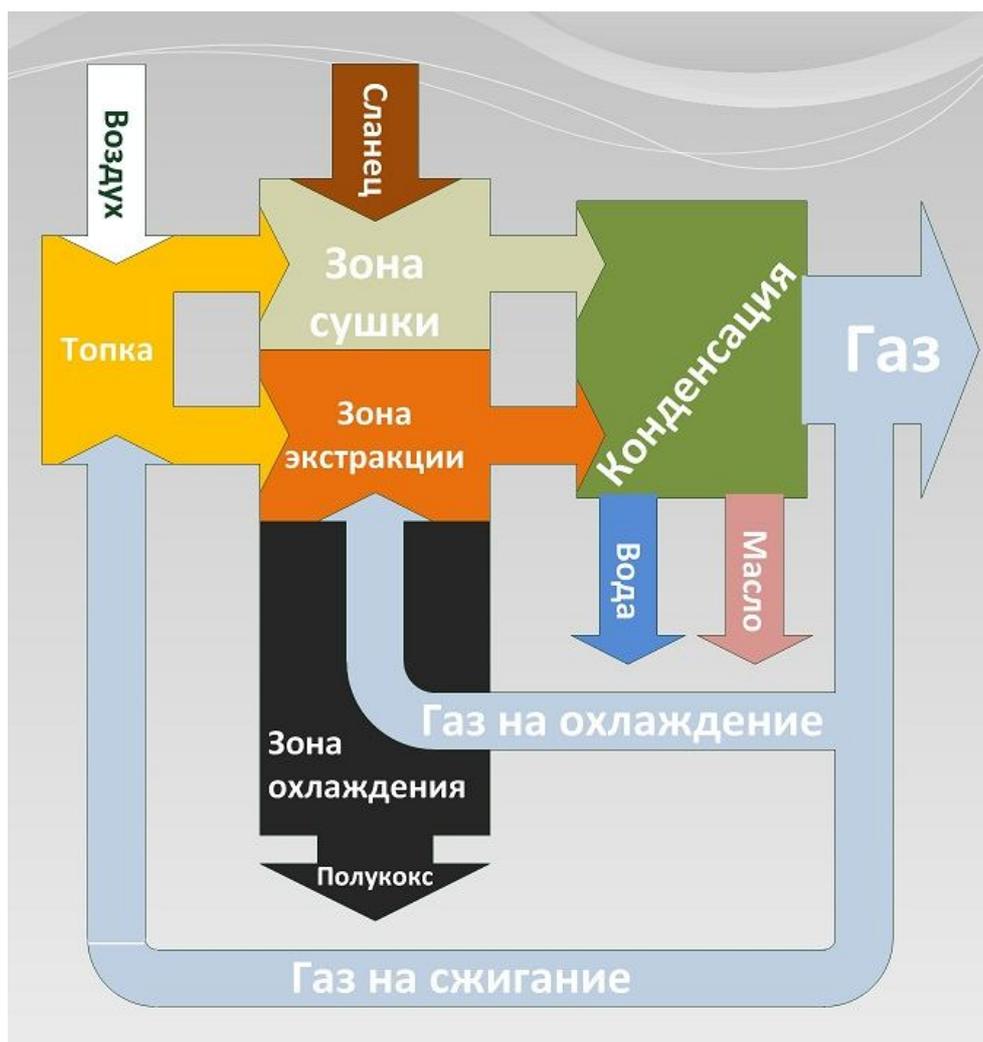
транспортным лентам сланец подается в накопительные бункеры генераторов ГГС - 5.

Заполнение бункеров генераторов ГГС-5 осуществляется поочередно. Выбор бункера для заполнения осуществляется передвижением загрузочной тележки. Из накопительных бункеров сланец поступает в 16 генераторов в которых осуществляется процесс термического разложения (полукоксования) сланца. Из накопительного бункера сланец поступает в загрузочную коробку,

откуда подается дозированными порциями (приблизительно 2,3 тонны) автоматическим загрузочным устройством в промежуточную коробку. Далее сланец движется вертикально вниз по промежуточной коробке и швельшахте. Контролируется уровень сланца в промежуточной коробке, и по мере его снижения до заданного уровня автоматическое загрузочное устройство подает очередную дозированную порцию сланца. Каждый генератор оснащен автоматическим загрузочным устройством, которое предназначено для автоматического поддержания постоянного, в заданных пределах, уровня сланца, что способствует поддержанию нормального температурного режима в газогенераторе. ко при закрытом колоколе. Этим достигается шлюзование шахты газогенератора, находящегося под небольшим вакуумом. При достижении щупа



нижнего уровня срабатывает конечный выключатель и подается импульс на включение конвейера и одновременно на подъем клапана. При достижении клапана крайнего верхнего положения включается лотковый питатель. Время работы лоткового питателя задает реле времени, за это время на движущуюся ленту поступает объем сланца, необходимый для загрузки одной коробки. После достижения клапаном крайнего нижнего положения, открывается колокол, сланец поступает в газогенератор, время задает реле, затем колокол закрывается. Этой операцией цикл загрузки завершается. Система устанавливается в первоначальное исходное состояние, ожидая очереди сигнала на загрузку. Загружаемый сланец проходит по шахте полукоксования (швельшахте) сверху вниз и через него в поперечном направлении проходит теплоноситель вследствие разницы давлений в горячей и холодной камерах. Теплоноситель представляет собой смесь продуктов горения в горячей камере обратного генераторного газа вместе с воздухом, а также газа, который идет на подмешивание. При влажности технологического сланца 9-12% расход тепла на его подсушку составляет до 35 % общего расхода тепла на переработку.



Снижение влажности до 2-3% могло бы привести к увеличению производительности

агрегатов в 1,5 раза, но удовлетворительные в техническом и экономическом отношении методы сушки сланца еще не найдены. В верхней части швельшахты идет процесс сушки. Далее по мере своего движения сверху вниз органическая часть сланца разлагается в потоке теплоносителя и продукты термического разложения вместе с теплоносителем выносятся в холодную камеру и через газослив в конденсационную систему, где происходит конденсация сланцевой смолы и подсмольной воды. Неконденсируемая часть - генераторный газ – используется как топливо на нужды других установок, причем часть его (обратный газ) подается снова в газогенераторы для сжигания. Образовавшийся в результате термической переработки сланца полукокс, который содержит еще некоторое количество органических веществ, газифицируется потоком воздуха на дутье и в результате получается дополнительное количество теплоносителя, которое также поступает в горячую камеру.

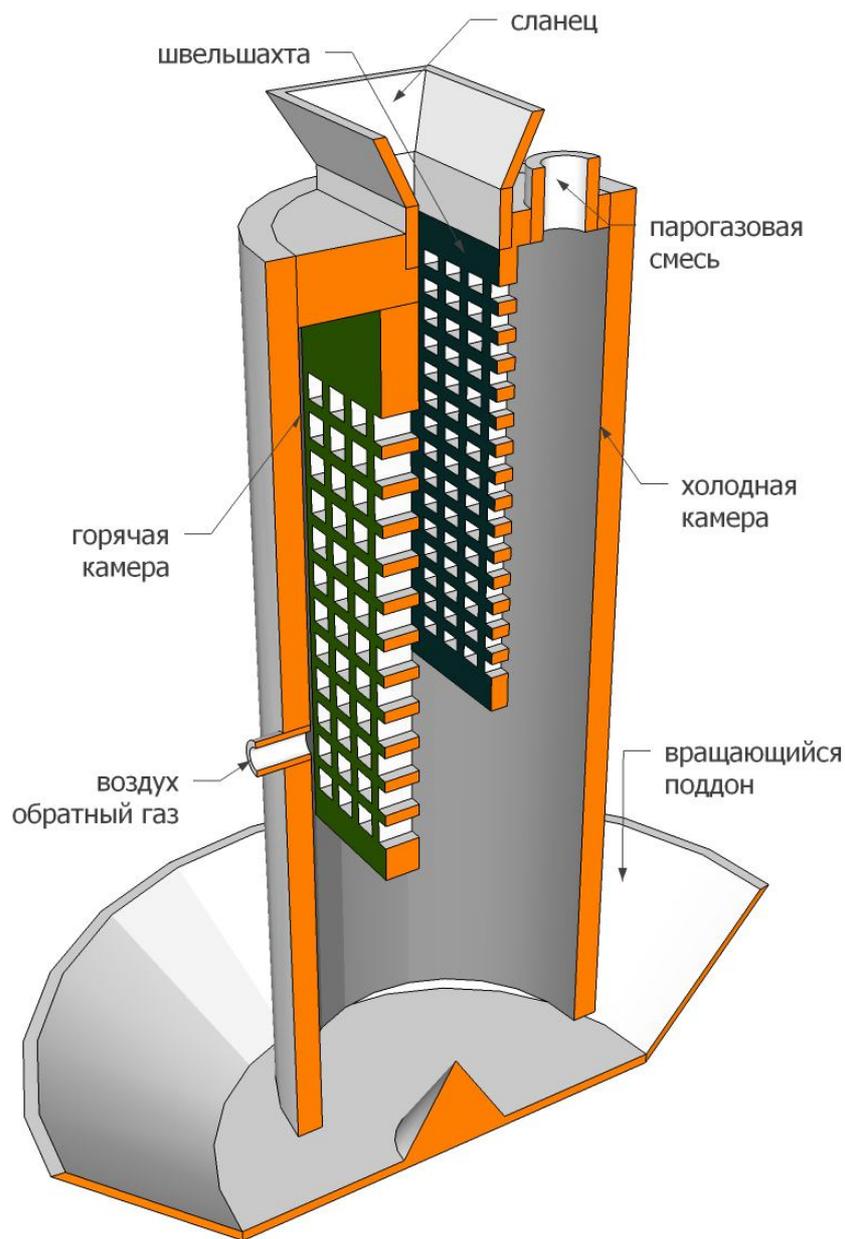


Рис Объемная модель 200-тонного генератора

Существуют конструкции генераторов , в которых газификация проводится дымовыми газами, образовавшимися в результате сжигания обратного газа в боковой топке. В таких генераторах в нижнюю часть нагнетается обратный газ, который нагревается за счёт теплообмена с горячим полукоксом. Нагретый таким образом обратный газ также поступает в горячую камеру , сокращая тем самым тепловые потери. Таким образом используют два варианта переработки сланца в генераторе: с частичной газификацией полукокса и зоной теплообмена, в которой происходит охлаждение твердого остатка обратным

газом.

Твердый остаток- полукокс при помощи вращающегося поддона выгребается из газификатора и через систему золоудаления вывозится в отвал. Для ликвидации образования пыли зола на поддоне газогенератора увлажняется, уровень воды в поддоне автоматически регулируется. Излишки воды вытекают вдоль транспортной ленты, а оттуда – в производственную канализацию. Образующийся водяной пар подсасывается вместе с воздухом в газогенератор, снижая тем самым температуру горения полукокса.

Из газификатора охлажденный полукокс поступает в поддон. При вращении поддона полукокс выгружается на транспортеры золоудаления. Привод вращения поддона работает циклами, включающими в себя пуск и остановку двигателя. Изменением числа циклов пуск - остановка привода поддона осуществляется регулирование скорости выгрузки полукокса, что позволяет регулировать интервал между поступлением дозированных порций сланца в газогенератор и, следовательно, производительность газогенератора по сланцу.

Чтобы избежать выбросов газа при выгрузке полукокса, в поддон газогенератора подается слабая фенольная вода из отделения конденсации. Заданный уровень воды в поддоне каждого газогенератора поддерживается автоматически регулирующим клапаном, установленным на линии заполнения поддона.

Шахта полукоксования (швельшахта) генератора с поперечным потоком теплоносителя имеет прямоугольное сечение и отделена от горячей камеры горячим простенком- стенкой из шамотного кирпича, в которой находится 8-10 рядов сквозных дюз. Общее свободное сечение дюз составляет 3-3,5 м². Через эти дюзы в швельшахту поступает горячий теплоноситель.

Толщина слоя сланца в шахте полукоксования должна быть какой , чтобы последствия от битуминизации сланца его термической переработке не отражались на показателях работы генератора, то есть толщина слоя должна быть оптимальной. При работе на пониженном слое топлива ухудшаются условия теплопередачи, повышается температура газа на выходе из аппарата, возрастает унос пыли из-за уменьшения фильтрующей способности слоя. Конструкция генераторов с поперечным потоком теплоносителя имеет , по сравнению с другими, при переработке кукерситов важное преимущество в том , что при сохранении оптимальной толщины слоя можно увеличить объём шахты полукоксования. В работе (Ефимов В.М., Пийк Э.Э, Раппу Л.И. О некоторых особенностях термической переработки богатых битуминизирующихся сланцев. В сб. Химия и технология горючих сланцев . Тр.вып

19. «Валгус», Таллинн 1973, с.36) для сланца с теплотой сгорания 3000-3200 ккал/кг (12600-13400 кДж/кг) толщина слоя рекомендуется от 1.2 до 1.5 м. Так на генераторах ГГС-5 при толщине слоя в 1.3 м. объем шахты полукоксования может быть увеличен до 29 м³, а в случае 1,5 – до 33 м³. Это означает, что при необходимой мощности эксгаустеров за счет увеличения объема швельшахты довести производительность соответственно до 230 или до 270 тонн сланца в сутки.

На прогрев кусков сланца до температуры разложения необходимо определенное время. В зоне полукоксования кусковой сланец должен находиться 3 часа. Конструкция генератора может быть удачной в том случае, если куски сланца – кукурсита проходят интервал температур 300-400⁰С, при котором проходит битуминизация, за минимальное время. Добавим, что при низкой скорости нагревания куски сланца идет процесс битуминизации. В результате повышается сопротивление слоя.

На основании этой нормы и заданной производительности рассчитывают ёмкость шахты полукоксования. Идеальная конструкция генератора должна обеспечивать равномерность распределения теплоносителя и схода сланца по всему сечению, минимальный вынос пыли и быструю эвакуацию парогазовой смеси из генератора. В зонах газификации и теплообмена процессы тепло и массопередачи идут значительно медленнее, поэтому принято, что объём этой части генератора должен быть в 2-3 раза больше, чем ёмкость швельшахты. Со стороны холодной камеры швельшахту отделяет металлическая решётка, изготовленная из труб. Решётка выполнена ступенчато для более равномерного распределения теплоносителя по высоте шахты полукоксования. Данная конструкция применяется в генераторах с поперечным потоком теплоносителя без боковой топки. Считается, что при прямой решетке теплоноситель проходит преимущественно через нижнюю часть швельшахты, а увеличение толщины слоя в швель шахте на 10-15 см. выравнивает гидравлическое сопротивление слоя по высоте.

5.2 Технология «Кивитер»

Так называется технология переработки сланца в 1000-тонном генераторе. Полукоксование сланца происходит в двух параллельно расположенных шахтах, отделённых друг от друга центральной горячей камерой для приготовления и распределения теплоносителя. Если бы пришлось проектировать генератор с одной шахтой, как у 200-тонных генераторов, то его высота составила бы около 60 метров. В двухшахтном генераторе по технологии «Кивитер» сохранена нужная толщина слоя в обеих шахтах при умеренной высоте агрегата. Генератор включает загрузочное устройство, две шахты полукоксования, центральную горячую камеру для

приготовления и распределения теплоносителя и и две холодные камеры сбора и отвода парогазовой смеси. Ниже шахт полукоксования расположена шахта с боковыми топочными устройствами, снабжёнными газовыми горелками и вводами обратного газа, для дополнительного нагрева полукокса и частичной его газификации. В нижней части находятся шахта охлаждения твёрдого остатка с вводами обратного газа и экстракторы полукокса. 1000-тонный генератор расположен на открытой площадке и подключён к существующей системе сланцеподачи и золоудаления ГГС-5.

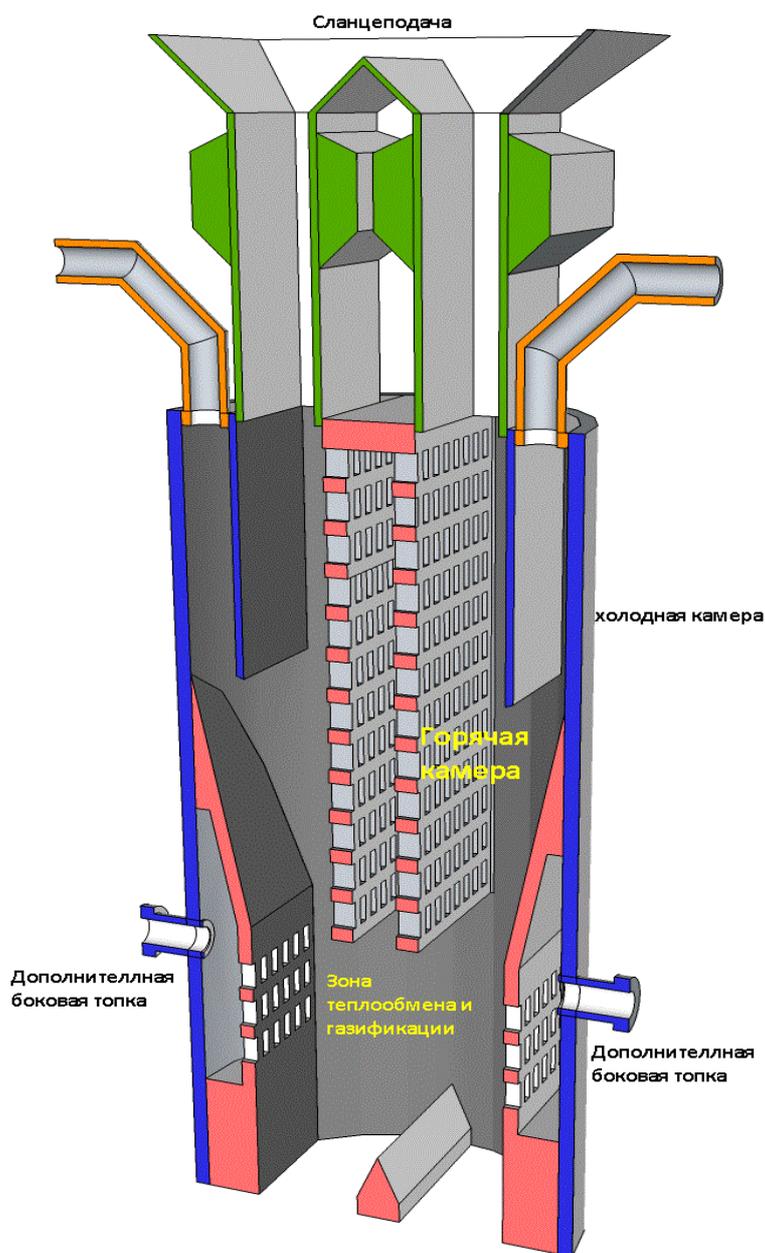


Рис Объёмная модель 1000- тонного генератора

Внешний диаметр цилиндрического корпуса- 9,6 м, а высота – 21 м. Общая высота агрегата, включая сланцевый бункер, - 35м.

Температура теплоносителя поддерживается на уровне 800-900 °С, а парогазовой смеси в газосливах – 200-250 °С. Удельный расход воздуха в расчёте на исходный сланец составляет около 0,350 м³/кг, а обратного газа на охлаждении твёрдого остатка – в пределах 0,100-0,200 м³/кг. Переработки сланца в агрегате ведётся с помощью автоматизированной системы управления.

Выход смолы в 1000-тонном газогенераторе достигает 17,0% на рабочий сланец или 80% от лабораторного потенциала (по Фишеру), а удельный выход генераторного газа составляет около 0,450 м³/кг. Для каждой технологической установки разработаны нормы технологического режима, которые зафиксированы в технологическом регламенте – основном нормативно-техническом документе. Технологический регламент устанавливает, как правило, не оптимальные, а допустимые пределы, обеспечивающие устойчивую и безаварийную эксплуатацию установки.

Температура в горячей камере генератора должна быть в пределах 800-900°С. На горение поступает обратный газ и воздух. Между расходом газа и воздуха должно автоматически поддерживаться определённое соотношение. Избыточное количество воздуха приводит к увеличению количества тепла, росту температуры и как следствие увеличение вероятности вторичного пиролиза смолы в зоне полужокования. Избыточное количество воздуха, а, следовательно, и кислорода воздуха может вызвать горение сланцевой смолы в швельшахте. При температуре 1200-1300°С начинается плавление минеральной части, то есть шлакование и жидкий шлак при контакте с менее нагретыми поверхностями швельшахты застывает, затрудняя сход твёрдого материала.

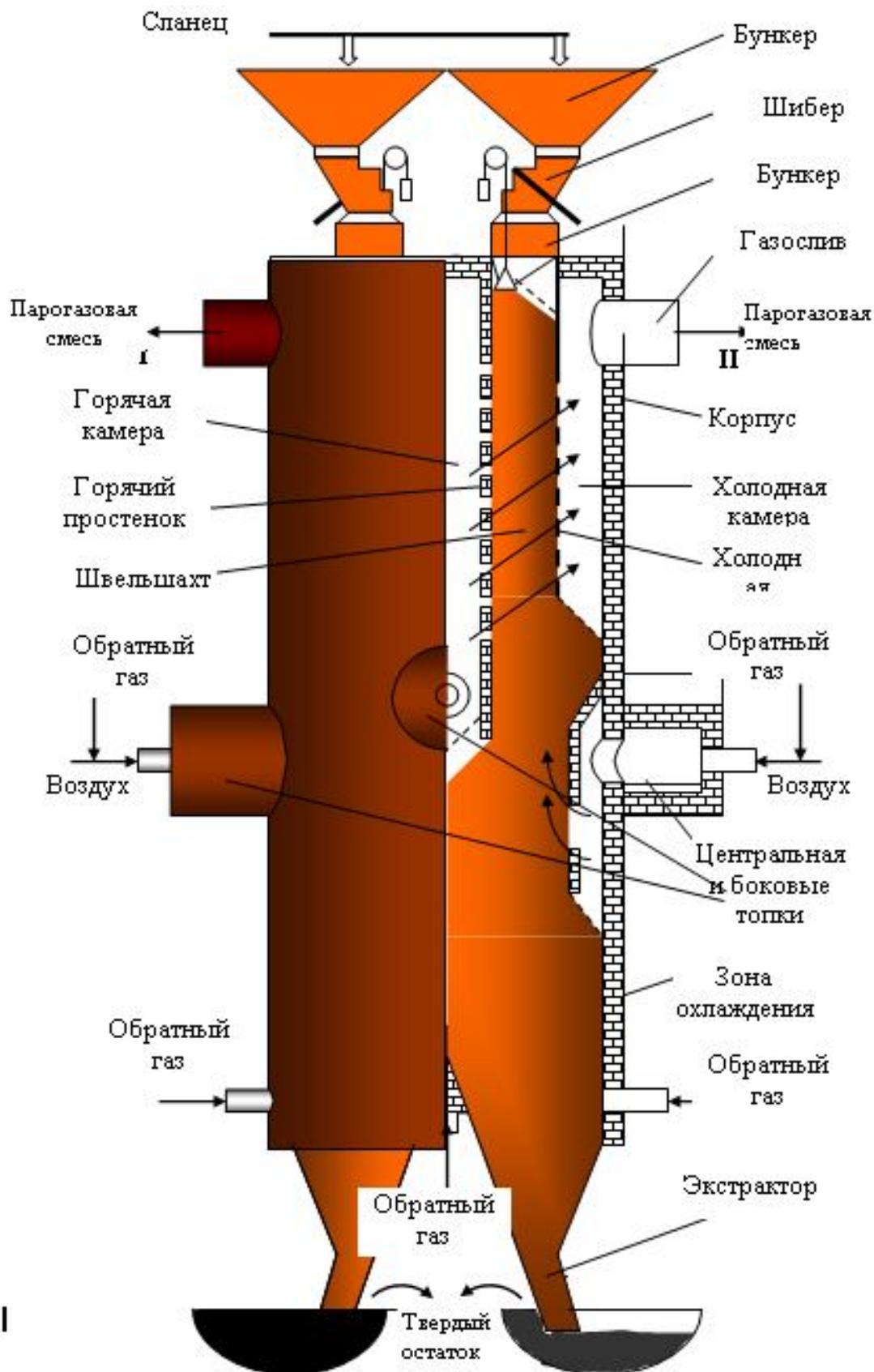


Рис. Принципиальная конструкция 1000- тонного генератора смолы

Следует отметить, что генераторный газ горит при температуре выше 800°C , при $700-800^{\circ}\text{C}$ горение неустойчивое, а при $500-600^{\circ}\text{C}$ вообще не загорается. Это связано с его

составом

Состав генераторного газа

Компоненты газа	Объёмный %
CO ₂ +H ₂ S	18,6
C _n H _{2n}	0,8
O ₂	0,5
CO	5,7
H ₂	4,4
C _n H _{2n+2}	2,3
N ₂	67,7
Содержание H ₂ S, г/м ³	6,5

Теплота сгорания генераторного газа (без учёта газбензина)

Q_{b,кДж/м³} 3070

Q_{n,кДж/м³} 2810

Q_{b,ккал/м³} 735

Q_{n ккал/м³} 670

Компоненты газа	Генераторный газ	Газ камерных печей	Газ УГТ
Алканы, %	3,8	17,1	33,5
Алкены, %	0,7	6,3	29,4
H ₂ , %	5,3	28,6	13,3
CO, %	4,6	10,6	9,5
CO ₂ + H ₂ S, %	23,3	17	14,3

Для получения дополнительного количества теплоносителя проводят газификацию полукокса подачей воздуха на дутьё в нижнюю часть генератора. Однако увеличение подачи воздуха сопровождается не только процессом газификации полукокса, но процессом его шлакования. Кроме этого повышением температуры в газификаторе усиливается разложение карбонатов минеральной части и, в конечном итоге, нерационально расходуется часть тепла газификации. Для уменьшения опасности шлакования и снижения температуры газификации к воздуху на дутьё подмешивают водяной пар. А с целью экономии его получают непосредственно в газификаторе путём подачи воды в чашу поддона через периферийные дюзы газификатора. Важным условием, снижающим вероятность шлакования, является выгрузка коксозольного

остатка , то есть непрерывная работа поддона.

Как уже отмечалось, скорость выгрузки коксозольного остатка (золоудаления), является важным управляющим воздействием, которое определяет не только производительность генератора, но технологические и качественные показатели процесса. Например при высокой скорости выгрузки время нахождения куска сланца в генераторе сокращается и он не успевает нагреться до температуры разложения . В результате коксозольный остаток становится «сырым», то есть в нем присутствуют неразложившиеся куски сланца , при этом температура парогазовой смеси в газосливе уменьшается.

Температуру в газосливе регулируют изменением скорости и выгрузки и слишком высокая температура приводит к потерям смолы в результате вторичного пиролиза, образованию кокса в газосливе и увеличению тепловой нагрузки на отделение конденсации. Оптимальный уровень температуры на газосливе зависит от качества сланца. Более калорийный сланец требует большего времени пребывания сланца в генераторе , а следовательно и более высокой температуры парогазовой смеси на газосливе, как показателя температурного режима разложения.

Однако при плохой работе генератора, то есть, когда в швельшахте есть пустоты или прогары, часть теплоносителя проходит зону полукоксования без теплообмена со сланцем . Это приводит также к увеличению температуры на газосливах и требует увеличения скорости выгрузки, что приводит к еще большему ухудшению процесса.

Условия разложения можно характеризовать удельным расходом тепла на процесс или на тонну сланца. Для полукоксования сланца в генераторах удельный расход тепла составляет 1050-1130 кДж на кг. Расход тепла косвенно можно оценить удельным расходом воздуха, подаваемого на процесс, который составляет на основе опытных данных 400 м³ на тонну перерабатываемого сланца.

При полукоксовании сланца в генераторе без газификации полукокса воздух расходуется только на сжигание газа, поэтому его удельный расход ниже около 300 м³ на тонну и опасности шлакования коксозольного остатка нет, что упрощает управление технологическим процессом.

Показатель разрежения в барильете для 200-тонного генератора составляет 1500 Па или 150 мм вод.ст. При более низком разрежении генератор начинает «газить», при увеличении разрежения увеличивается скорость теплоносителя, увеличивается унос пыли, а также подсос воздуха через неплотности, что также увеличивает нагрузку на конденсационную систему. Для снижения выбросов уменьшают расходы газа и воздуха в генератор.

Следует отметить, что генераторный процесс является сложным взаимосвязанным процессом, когда в одном аппарате со сланцем последовательно проходят процессы нагревания, сушки, термического разложения (полукоксования), газификации, теплообмена, охлаждения.

5.4 Общая характеристика генераторной станции

Наиболее крупная установка для термической переработки сланца с целью получения сланцевой смолы-генераторная станция ГГС-5 VKG Oil AS представляет собой сложный технологический комплекс, включающий 4 отделения; генераторное, конденсационное, сланцеподачи и золоудаления.

Основным является генераторное отделение, в которое входит 16 однотипных, параллельно работающих на общую конденсационную систему генераторов.

Конденсационное отделение начинается с четырех барильетов, на каждый из которых параллельно работают несколько генераторов. Все четыре барильета работают параллельно на один общий коллектор. Газовый режим характеризуется значениями расходов, давлений и разрежений в различных точках генераторов и конденсационной системы и определяется количеством подаваемого в генераторы теплоносителя, а также степенью потребления генераторного газа другими установками. Газовый режим установки подвержен значительным возмущениям.

Основным возмущением является неравномерное потребление побочного продукта - генераторного газа.

При снижении потребления генераторного газа при неизменной подаче теплоносителя в генераторы происходит повышение давления во всей системе. Больше всего это обстоятельство неблагоприятно сказывается на генераторах. Количество подаваемого теплоносителя может превысить по объему количество выходящей из газослива парогазовой смеси. В этом случае в шахте полукоксования и в газификаторе начинает расти давление. Если теперь не снизить подачу теплоносителя в газогенератор, то избыток парогазовой смеси выделяется в атмосферу через загрузочное устройство или через гидрозатвор поддона газогенератора. В результате происходит загрязнение атмосферы в рабочих помещениях установки, а также потери полезных органических веществ.

Следовательно, при уменьшении потребления генераторного газа необходимо сразу же снижать расходы теплоносителя на газогенераторы, чтобы установить новое соотношение между входами и выходом установки. Это соотношение определяется

новым значением выхода (потребления генераторного газа) и технологическими регламентными нормами на величину параметров газового режима – давлений и разрежений в системе.

Другое важное возмущение, влияющее на газовый режим установки – это изменение сопротивления слоя сланца в генераторе. Указанное сопротивление зависит от крупности, влажности сланца, от состояния решеток шахты полукоксования, то есть от факторов, которые являются неконтролируемыми. Чрезмерное увеличение сопротивления слоя сланца и решеток шахты полукоксования также приводит к повышению давления в генераторе и к выделению в атмосферу парогазовой смеси.

Наряду с газовым важное значение имеет температурный режим установки, который определяется температурными режимами генераторов и конденсационного отделения. Температурный режим генераторов характеризуется температурой теплоносителя, температурой в шахте полукоксования, температурой парогазовой смеси на выходе из газогенератора (температура в газосливе) и определяет тепловые условия полукоксования сланца.

Он зависит от соотношения расходов теплоносителя и сланца и от действия возмущений. В качестве возмущений выступают: остановка системы золоудаления, отказ загрузочного устройства, изменение характеристик сланца. В случае первого возмущения прекращается выгрузка золы из генератора; если в этом случае не снизить расход теплоносителя, то возможны значительные перегревы в шахте полукоксования. При отказе загрузочного устройства сланец не поступает в генератор. В этом случае необходимо прекращать выгрузку полукокса, иначе горячий теплоноситель пойдет в конденсационную систему. Изменение характеристик сланца (калорийность, крупность, влажность) приводит к изменению теплового режима шахты полукоксования, однако значительного воздействия на процесс это возмущение не оказывает. Температурный режим конденсационного отделения складывается из температур парогазовой смеси на входах и выходах аппаратов, он характеризует тепловые условия конденсации.

5.5 Характеристика основного оборудования

Генератор: генераторы отличаются простотой конструкции и надежностью в работе. Все современные генераторы представляют собой вертикальную печь в цилиндрическом металлическом корпусе, футерованном изнутри огнеупорным кирпичом. Сверху находится загрузочное устройство, снизу – механизм выгрузки.

Генератор загружается периодически порциями до 2,5 т. зависимости от уровня сланца в нем. Выгрузка происходит непрерывно.

Вертикального водяной холодильник: Предназначен для охлаждения ГГС и подогрева воздуха в системе вентиляции для подачи в генераторное отделение в холодное время года. Воздух подается в трубное пространство, а газ – в межтрубное пространство.

Горизонтальный водяной холодильник: Трубчатые противоточные теплообменные аппараты предназначены для охлаждения газа за счет отвода тепла с помощью оборотной воды. Охлаждающая оборотная вода подается в трубное пространство, а газ – в межтрубное пространство.

Скруббер: Скруббер представляет собой вертикальный цилиндр, с устройством для каплеотбоя. Высота – 13,8 м, диаметр-3,5 м, предназначенный для охлаждения ПГС и конденсации из нее легко-средней смолы.



Барильет: Барильет представляет собой горизонтальный аппарат с форсунками для орошения, имеет рабочий и аварийный стоки. При забивании рабочего смока, смола из барильета стекает по аварийному. В барильетах происходит конденсация и улавливание из ПГС тяжелой фракции смолы. Конденсирующая смола захватывает механические примеси, содержащиеся в ПГС.

Воздушный холодильник: Представляет собой вертикальный пустотелый цилиндр высотой 11 м, диаметром 3,5 м, с помощью охлаждения 120 м³ и 160м³, имеющий форсунки орошения. Предназначен для охлаждения ПГС и конденсации из нее легко средней смолы.



Отстойник тяжелой смолы: Отстойник представляет собой ящик прямоугольного сечения с объемом 100 м³. Используется в качестве промежуточной циркуляционной емкости.

Отстойник легко-средней смолы: Представляет собой ящик прямоугольного сечения, 3х секционный, с объемом 135м³.

Декантер: Представляет собой двух секционную емкость прямоугольного сечения, разделенная сплошной вертикальной перегородкой со скатным днищем, объемом 145 м³. Декантер предназначен для отделения смолы от крупных механических примесей. Одна секция декантера является рабочей, вторая резервной.

Нагнетатель: Предназначен для создания необходимого гидравлического режима в газогенераторах установки, подачи генераторного газа в общецеховой коллектор.

5.6 Расчёты материальный баланс генераторного процесса

Рассчитаем количество исходных веществ и конечных продуктов 40-тонного генератора, работающего со следующими расходными показателями:

Производительность по сланцу, т/сут	40
Расход воздуха, м ³ /ч	250
Расход обратного газа, м ³ /ч	1000

При расчёте материального баланса за единицу измерения принимаем кг/ч.

Следовательно, производительность генератора по сланцу:

$$40 \cdot 1000 / 24 = 1667 \text{ кг/ч}$$

Влагосодержание сланца принимаем за 10%. Тогда расход сухого сланца равняется:

$$1667 - 0,1 \cdot 1667 = 1500 \text{ кг/ч}$$

Расход влаги – 167 кг/ч

Расход воздуха и газа дан в кубометрах при нормальных условиях (при 0⁰С и давления 101,325 кПа, или 760 мм рт. ст.). Для перевода расходов в единицы массы необходимо знать плотность воздуха при нормальных условиях- 1,29 кг/м³. Таким образом:

$$250 \cdot 1,29 = 323 \text{ кг/ч}$$

Плотность генераторного газа весьма близка к плотности воздуха. Плотность генераторного газа примерно 1,3 кг/м³. Отсюда расход обратного газа:

$$1000 \cdot 1,3 = 1300 \text{ кг/ч}$$

Обратный газ имеет температуру 32⁰С. Он насыщен водяными парами.

Влагосодержание газа при такой температуре равняется 33,4 г/м³ (находится по таблицам влагосодержания воздуха). Таким образом, с обратным газом вводится в генератор влаги:

$$\frac{1000 \cdot (273 + 32) \cdot 33,4}{273 \cdot 1000} = 37 \text{ кг/ч}$$

Вместе с обратным газом в генератор поступает и газовый бензин, которого содержится в газе около 25 г/м³. Расход газового бензина составит:

$$\frac{1000 \cdot 25}{1000} = 25 \text{ кг/ч}$$

Воздух на дутьё подаётся вместе с водяным паром. При температуре 200С воздух содержит 0,03036 кг/м³ пара. Следовательно, с дутьевым воздухом вводится в

газогенератор:

$$250 \cdot 0,03036 = 8 \text{ кг/ч}$$

В результате расчётов определено, что в генератор поступает исходного вещества в количестве:

$$G_{\text{исход}} = 1500 + 167 + 323 + 1300 + 25 + 8 + 37 = 3360 \text{ кг/ч}$$

В процессе полукоксования выход смолы составляет 180 кг/т и выход газа 470 м³/т сланца.

В составе парогазовой смеси, выходящей из генератора через газослив, расход газа с учётом циркулирующего обратного газа будет равен:

$$470 \cdot 1,3 \cdot 1,7 + 1300 = 2340 \text{ кг/ч}$$

где, 1,7 производительность генератора по сланцу, т/ч; 1,3 плотность газа, кг/м³.

Газ-бензина выходит с газом:

$$\frac{(470 \cdot 1,7 + 1000) \cdot 25}{1000} = 45 \text{ кг/ч}$$

Количество паров смолы с учётом принятого выхода смолы:

$$1,7 \cdot 1000 \cdot 0,18 = 306 \text{ кг/ч}$$

Масса водяного пара, выходящего через газослив, складывается из влаги, вводимой в генератор со сланцем, газом и паровоздушной смесью, и из влаги, образуемой при термическом разложении сланца – пирогенетической влаги. Выход этой влаги достигает по данным лабораторных исследований 2% (в расчёте на сланец). Таким образом, общее количество водяного пара будет равно:

$$167 + 8 + 37 + 1,7 \cdot 1000 \cdot 0,02 = 246 \text{ кг/ч}$$

Массу коксозольного остатка можно определить по разнице суммы масс исходных веществ и суммы масс конечных продуктов, выходящих через газослив:

$$3360 - (2340 + 306 + 45 + 246) = 423 \text{ кг/ч}$$

Материальный баланс 40-тонного генератора в расчёте на 1 ч работы

Приход		Расход	
Исходный вещества	Масса, кг	Конечные продукты	Масса, кг
Сланец сухой	1500	Газ сухой	2340
Влага сланца	167	Газбензин	45
Воздух на дутьё	323	Пары смолы	306

Водяной пар на дутьё	8	Коксозольный остаток сухой	423
Обратный газ сухой	1300	Водяной пар	246
Газбензин	25		
Влага газа	37		
Всего	3360	Всего	3360

Принципиальные конструкции генераторов сланцевой смолы

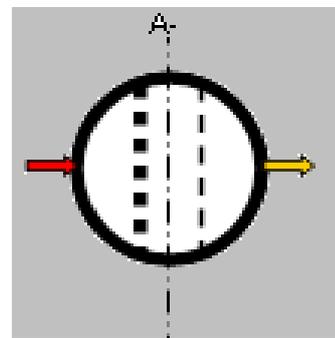
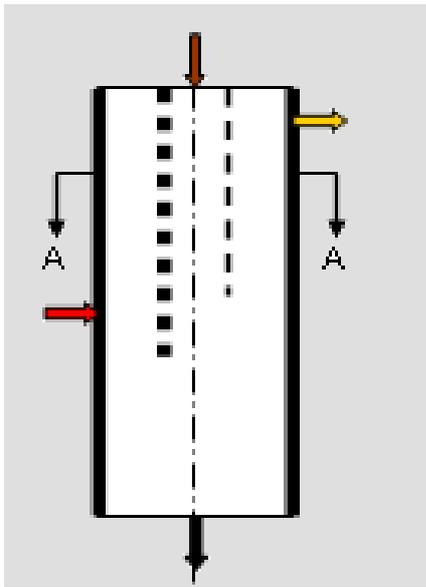


Рис. Одношахтный генератор сланцевой смолы

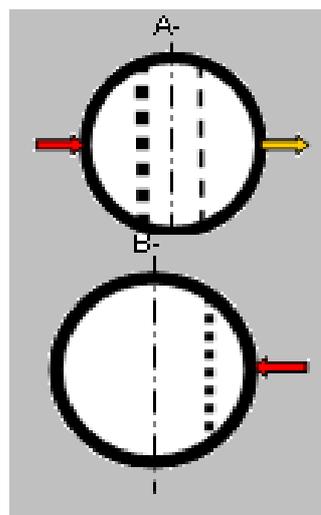
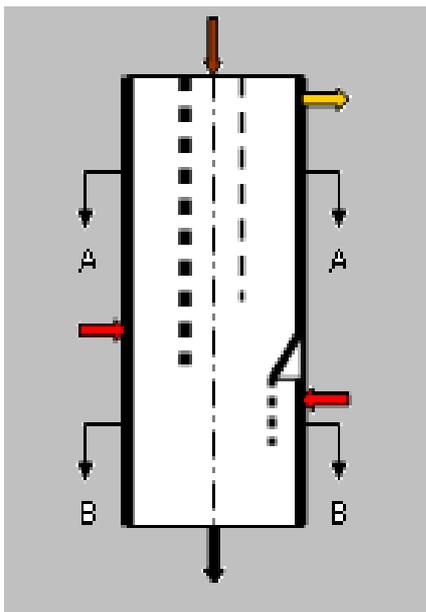


Рис.

Одношахтный генератор сланцевой смолы с боковой топкой

с боковой топкой

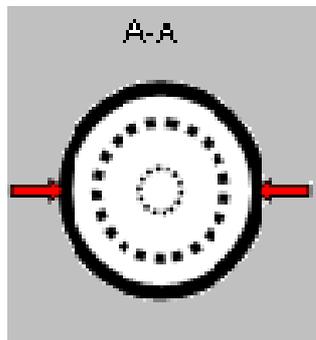
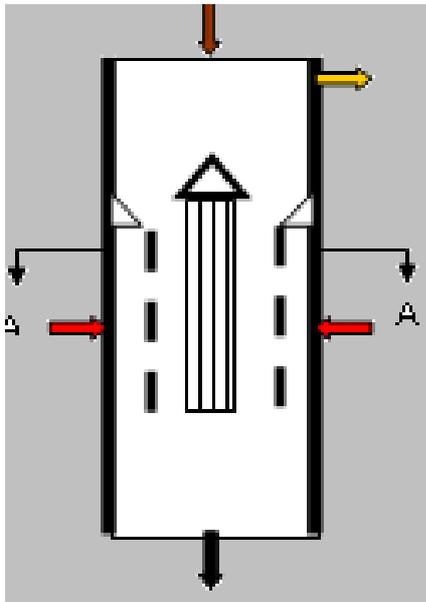


Рис. Генератор сланцевой смолы с кольцевой шахтой
полукоксования

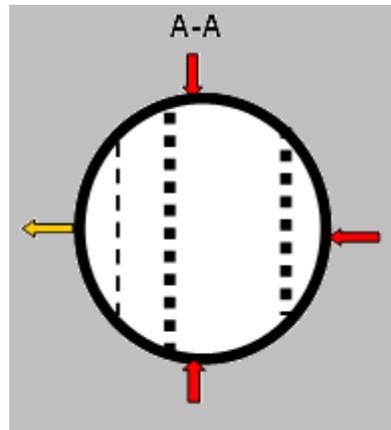
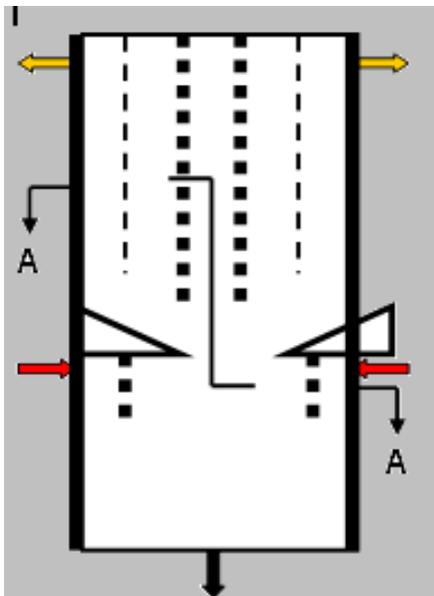


Рис. Двухшахтный генератор сланцевой смолы
«Kiviter»

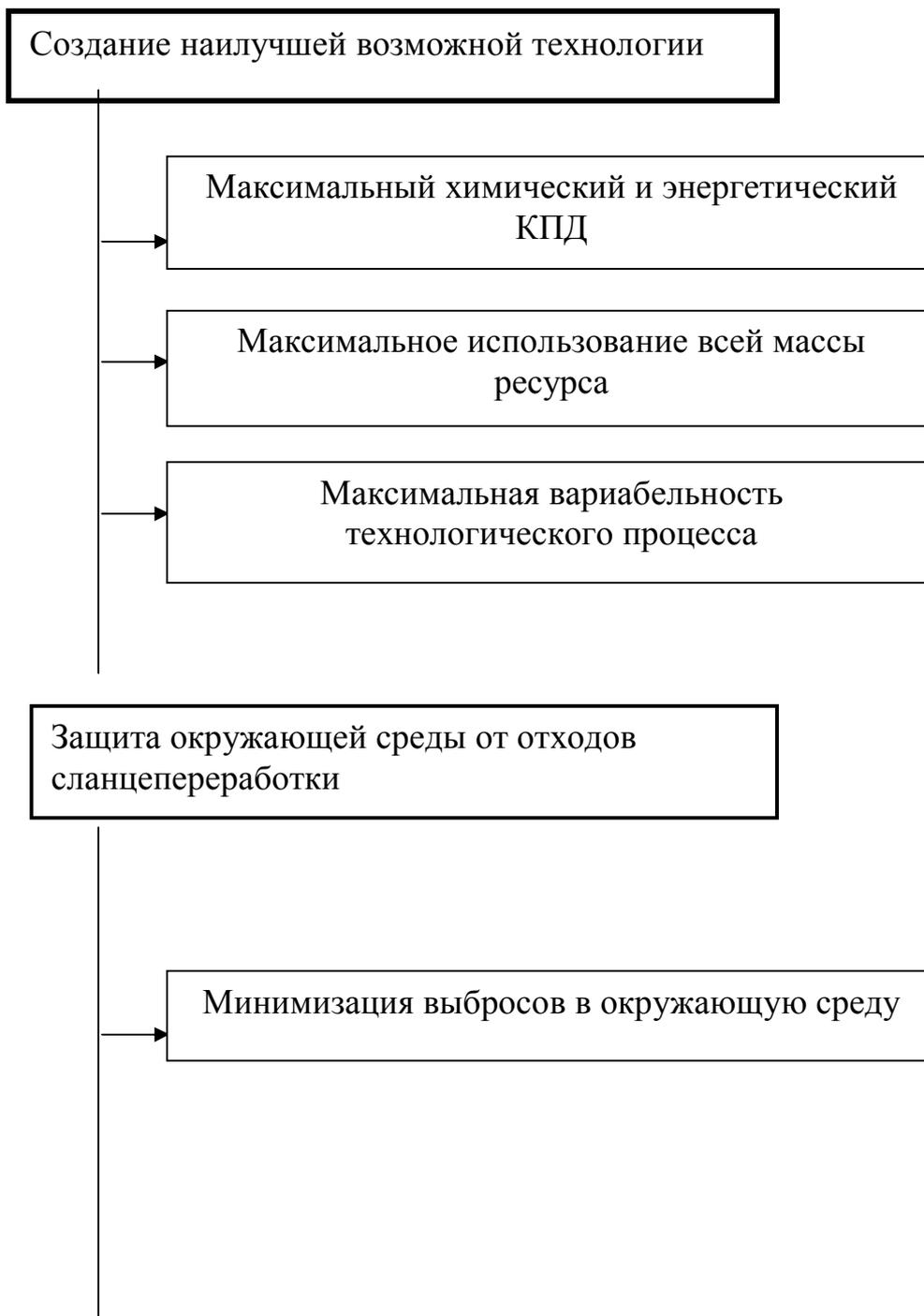
5.5 Перспективы развития технологии переработки горючих сланцев

Концепция экологически допустимой технологии термической переработки сланцев сводится к следующим основным положениям:

1. Сланец должен перерабатываться комплексно, то есть должны быть максимально эффективно использованы его органическая и минеральная составляющие.
2. Технологии переработки сланца должны быть достаточно гибкими в отношении качества перерабатываемого сырья
3. Отходы переработки сланцев не должны вызывать ни краткосрочного ни пролонгированного загрязнения окружающей среды.
4. Расход природных ресурсов (вода, воздух, почва), связанных с переработкой сланца должен быть минимизирован.

Представленная концепция имеет следующую иерархию экологических приоритетов:

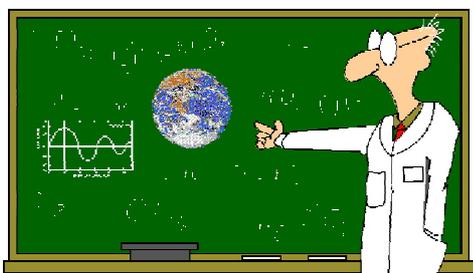
Иерархия экологических приоритетов в области сланцепереработки



→ Минимизация использования природных ресурсов на переработку

→ Очистка отходов до уровня, не вызывающего экодеградацию территории

Вопросы самоконтроля



1. Существуют ли разница между понятиями сланец и горючий сланец.

- A. Да.
- B. Нет

2.

3. *Горючие сланцы* - это плотная слоистая порода осадочного происхождения,

- A. Да
- B. Нет

4. «*Горючие сланцы*» это - каустобиолиты

- A. Да
- B. Нет

5. «*Горючие сланцы*» это - акаустобиолиты

- A. Да
- B. Нет

6. «*Горючие сланцы*» это –

- A. Высококалорийное топливо
- B. Низкокалорийное топливо

7. Как называется порода сланца , добываемая в Эстонии.

- A. Пылевкиви
- B. Кукерсит
- C. Кероген

8. Органическая часть сланца называется

- A. Пылевкиви

В. Кукерсит

С. Кероген

9. Извлекаемые из горючих сланцев потенциальные запасы сланцевой смолы в мире

А. Превышают разведанные запасы нефти

В. Не превосходят разведанные запасы нефти

С. Сопоставимы с разведанными запасами нефти

10. Почему агрегат термической переработки сланца неверно называют «газогенератором»?

А. Потому что целевым продуктом процесса является сланцевая смола.

В. Сланцевые генераторы по конструкции принципиально отличаются от конструкции аппаратов газификации твердого топлива.

С. В сланцевых генераторах нельзя организовать процесс газификации топлива.

11. Явление битуминизации сланца при его нагревании происходит в следующем диапазоне температур.

А. 200-209°C

В. 320-380°C

С. Более 380°C

12. Какие технологические узлы не входят в сланцевой генератор

А. Узел подачи сланца

В. Горячая камера

С. Шахта полукоксования

Д. Холодная камера

Е. Зона газификации или теплообмена

Ф. Зона выгрузки полукокса

Г. Зона выпаривания воды

13. В чем отличительная особенность технологии «Кивитер»?

А. Можно использовать сланец без предварительного обогащения.

В. Наличие двух параллельных шахт полукоксования и одной центральной горячей камеры подготовки теплоносителя.

С. Наличием дополнительных боковых топок.

14. Генераторный газ горит при температуре

А. выше 800°C,

В. при 700-800°C

С. при 500-600 °C

15. Для полукоксования сланца в генераторах удельный расход тепла составляет

А. 950- 1050 кДж на кг

В. 1050-1130 кДж на кг

С. 1150-1200 кДж на кг

16. Что является опасным отходом производства в технологии «Кивитер»

А. Все продукты генераторного процесса

В. Генераторный газ

С. Сланцевый полукокс.

Литература.

1. Аарна, А. Эстонские горючие сланцы. Эстонское государственное издательство. Таллин, 1956
2. «Полезные ископаемые Эстонской ССР и их добыча» Лаурингсон, Альфред Рейер. Таллинн «Периодика» 1981. 95 с.
3. Yefimov, V. Oil shale processing in Estonia and Russia // Oil Shale. 2000. Vol.17, No. 4. P. 367–385.
4. <http://www.ruspred.ru/arh/02/14.php>
5. www.smjinstituut.ee/failid/19.doc
6. http://en.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropsch_process
7. Процессы переработки горючих сланцев. История развития. Технологии / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова ; под. ред. А.Л. Лapidуса. М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. — 120 с.
8. Стрижакова, Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2008. - 192 с.
9. Стрижакова, Ю.А. Современные направления пиролиза горючих сланцев / Ю.А. Стрижакова, Т.В. Усова // Химия твердого топлива. 2009. №4. - С. 8-13
10. Петухов, Е., Мёлдер, Л. Термины в химии и технологии горючих сланцев., Горючие сланцы. Oil Shel 5/3, 1988 с. 314-322
11. Барщевский М.М., Безмозгин Э.С., Шапиро Р.Н. Справочник по переработке горючих сланцев. Гостехиздат, 1963.
12. Ефимов В.М., Пийк Э.Э., Роокс И.Х. Обзор развития газогенераторов для термической переработки сланцев Прибалтийского бассейна. Кохтла-Ярве: №194, 1970.
13. Глезин И.Л. и др. Справочник сланцепереработчика. Ленинград: Химия, 1988.
14. Н.И.Зеленин, В.С.Файнберг, К.Б.Чернышева, «Химия и технология сланцевой

смолы», Издательство «Химия», 1968г.

15. В.В.Васильев, «Антикоррозийные, гидроизоляционные материалы на основе нетрадиционного сырья – сланцевых смол и окисленных нефтяных битумов», Инжекон, Санкт-Петербург, 2007г.

16. Горючий сланец (WWW) <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/152052>

17. Горючие сланцы (WWW) <http://bse.sci-lib.com/article012052.html>

18. История города (WWW) <http://sillamae.biz/index.php?cat=hi&link=str5>

19. Химическая энциклопедия (WWW)

http://www.chemport.ru/chemical_encyclopedia_article_954.html

20. Энергетика (WWW) <http://www.ida->

[virumaa.ee/index.php?tab=blocks/energetics.php&lang=rus§ion=2&sub=4](http://www.ida-virumaa.ee/index.php?tab=blocks/energetics.php&lang=rus§ion=2&sub=4)

21. Академия наук Эстонской ССР. Горючие сланцы, химия и технология, 1956

22. Роокс И.Х. Технология переработки горючих сланцев.- Л.: Химия , 1987 .-96.

23. А.Л.Лапидус, Ю.А.Стрижакова, «Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии», Вестник Российской Академии Наук, том 74, №9, стр.823-829, 2004г.

24. Рапопорт И. Б., Искусственное жидкое топливо, 2 изд., М., 1955;

25. Химические вещества из угля, под ред. Ю. Фальбе, пер. с нем., М., 1980;

26. "Горючие сланцы", т. 1, № 1, 1984, с. 104-06; Уайтхерст Д. Д., Митчелл Т.О., Фаркаши М.

27. Ожижение угля, пёр. с англ., М., 1986;

28. Химия и переработка угля, М., 1988. И. В. Калечиц.

29. <http://langenberglivejournal.com/3294.html>

30. <http://www.lomonosov-fund.ru/enc/ru/encyclopedia:0133757>

31. <http://do.gendocs.ru/docs/index-14826.html?page=3>

32. В.В. Савельев, А.К. Головкин. Механодеструкция органического вещества горючих сланцев в среде воды и этанола. Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 3 с.153-156

33.