

УДК 622.337.2

**ТЕХНОЛОГИЯ ДОБЫЧИ, ПЕРЕРАБОТКИ И ОБОГАЩЕНИЯ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КОМИ.
ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
И ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ
ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

**TECHNOLOGY OF EXTRACTION, PROCESSING
AND ENRICHMENT OF ENERGY RAW MATERIALS OF THE KOMI REPUBLIC.
BASIC PROPERTIES OF OIL SHALES AND THE INDUSTRIAL IMPORTANCE
OF THE MINERAL PART OF OIL SHALE**

Арутюнов Татос Владимирович

ведущий специалист
отдела проектирования и мониторинга
разработки месторождений Ставропольского края,
ООО «НК «Роснефть» - НТЦ»
arutyunov-tatos@mail.ru

Аннотация. Зольные остатки сжигания и термической переработки сланцев являются огромным резервом дешёвого сырья для производства разнообразного комплекса строительных материалов и, прежде всего, вяжущих веществ. Ценность горючих сланцев заключается ещё и в том, что они нередко в значительных количествах содержат некоторые сопутствующие химические элементы – алюминий, фосфор, натрий и др., а в промышленных концентрациях – уран, германий, молибден и др. Добыча горючих сланцев в большинстве случаев сопровождается извлечением сопутствующих горных пород, которые можно использовать в производстве извести, цемента, минеральной ваты, стекла, лёгких наполнителей бетона, в качестве облицовочного материала, при изготовлении щебня для строительных работ. Обогащение горючих сланцев неизбежно влечёт за собой образование хвостов – отходов горных пород. Количество таких отходов обогащения может достигать миллионов тонн в год. Полное безотходное использование всех компонентов, входящих в состав горючих сланцев, полупродуктов и отходов производства, представляет большую экономическую выгоду, так как значительно снижает стоимость добычи и переработки основного сырья, а главное, улучшает использование природных минерально-сырьевых ресурсов.

Ключевые слова: элементарный состав органического вещества; теплофизические свойства; радиоактивность сланцев; сланцезольное вяжущее; цемент на базе сланцевого полукокса; плавленный цементный клинкер; сланцезольный газозолосиликат.

Arutyunov Tatos Vladimirovich

Leading specialist
of the design and monitoring department
of the field development
of the Stavropol territory,
LLC «Oil Company «Rosneft» - Scientific
and Technical Center»
arutyunov-tatos@mail.ru

Annotation. The ash residues of incineration and thermal processing of shale are a huge reserve of cheap raw materials for the production of a diverse range of construction materials and, above all, binders. The value of oil shale is also that they often contain in considerable quantities some accompanying chemical elements – aluminum, phosphorus, sodium, etc., and in industrial concentrations - uranium, germanium, molybdenum, etc. The production of oil shale is in most cases accompanied by extraction of associated rocks that can be used in the production of lime, cement, mineral wool, glass, lightweight concrete fillers, as a lining material, in the manufacture of crushed stone for construction work. Enrichment of oil shale inevitably entails the formation of tailings – waste rock. The amount of such enrichment wastes can reach millions of tons per year. The complete non-waste use of all components that make up oil shale, intermediate products and production waste represents a great economic benefit, since it significantly reduces the cost of mining and processing of basic raw materials, and, most importantly, improves the use of natural mineral resources.

Keywords: elementary composition of organic matter; thermophysical properties; radioactivity of shales; shale-ash astringent; cement based on the shale semicoke; fused cement clinker; shale-ash gas-ash-silicate.

Горючие сланцы по сравнению с известными горючими ископаемыми занимают самостоятельное положение как по природе образования, так и по составу органического вещества (ОВ) и минеральной массы. Качество их в основном зависит от массовой доли сапропелевого вещества и степени его превращения в процессе диагенеза. На качество сланцев оказывает влияние гумусовый материал и его состав. Петрографический состав ОВ сланцев в значительной степени влияет на выход смолы и теплоту сгорания.

Основными показателями, определяющими промышленное значение горючих сланцев, являются влажность (W_p), зольность (A_c), выход летучих веществ (V_2), выход смолы на сланец и на горючую массу (T_2), теплота сгорания высшая ($Q_{\text{в}}$), низшая ($Q_{\text{н}}$), условной горючей массы ($Q_{\text{э}}$). Эти показатели определяются по методике известных государственных стандартов.

Элементарный состав ОВ

По элементарному составу ОВ, содержанию углерода, водорода, кислорода, азота и серы горючие сланцы отличаются от углей и нефти. В сапропелитах содержание углерода 55–80 %. Более «чистые» разновидности сланцев, преимущественно сапропелелевые, содержат углерода 70–80 %, а выход смолы до 30 % на сланец и до 66 % на ОВ. В сапропелитах установлено более повышенное, чем в гумусовых горючих ископаемых, содержание водорода. На эту особенность горючих сланцев указывал ещё А.Ф. Добрянский. По мере увеличения содержания гумусового материала в горючих сланцах качество их снижается как по теплоте сгорания, так и по выходу смолы.

В процессе формирования сланценосных толщ происходило накопление в различных соотношениях организмов фитобентоса, фитопланктона, зообентоса, зоопланктона, морских млекопитающих. Общая масса живого вещества за вычетом минеральных скелетных элементов, слагается преимущественно из белков и липоидов, а в составе растительного организма к ним примешиваются целлюлозный материал и инкрустирующие клетчатку нерастворимые высокомолекулярные вещества. Следовательно, кероген горючих сланцев, в основном водорослевого начала, представляет собой многокомпонентный продукт многостадийного превращения исходного живого вещества под влиянием различных факторов. Этим объясняется различие сланцев по химическому составу. Многие сланцы содержат гумусовое вещество.

Сланцы юрского периода имеют более повышенный процент серы. В них ОВ, наряду с серой содержит и большое количество кислорода. Все это позволяет допустить, что в образовании их принимали участие не только водорослевый материал, но и компоненты отмершей прибрежной растительности, лигнин и клетчатка.

По элементарному составу, отношению выхода смолы полукоксования и теплоте сгорания горючие сланцы отличаются от торфа, бурых и каменных углей и ближе всего стоят к сапропеллям.

Химический состав керогена сланценосной толщи многих месторождений изменяется по вертикали разреза за счёт неоднородности петрографического состава и различной степени метаморфизма исходного ОВ. Пласты сланцев в зависимости от положения их в разрезе толщи отличаются друг от друга по составу керогена, выходу смолы и теплоте сгорания.

По показателю С/Н горючие сланцы отличаются от других типов каустобиолитов:

• нефть	6,0–7,5
• сланец горючий	7,5–9,5
• бурые угли	11–15
• торф	9–11
• каменный уголь	13–20

Чем выше процент углерода в керогене, тем выше и выход смолы и теплота сгорания. Однако кероген, имеющий высокое содержание углерода, нередко характеризуется глубокой степенью метаморфизма. Под воздействием тектономагматических и других процессов ОВ, потеряв большую часть органогенных химических элементов (водорода, азота и кислорода), может преобразоваться в чисто углеродистый минерал типа шунгита с содержанием углерода 84,0–98,7, водорода 0,2–0,9 %.

Элементарный состав горючих сланцев, содержание углерода и водорода, теплота сгорания и выход смолы полукоксования – основной комплекс показателей, который позволяет судить о доле участия сапропелелевого и гумусового вещества в образовании горючих сланцев.

Кероген сланцев представляет собой концентрат гетероатомных полимеров, практически нерастворимых в органических растворителях, и показывает отношение водорода к углероду. Он отличается от угольного вещества по петрографическому и элементарному составу и по растворимости.

Выход смолы

На выход смолы из горючих сланцев, без учёта температурного режима переработки, основное влияние оказывают петрографический состав и степень химического превращения исходного ОВ. Процент выхода смолы на сланец не всегда остается постоянным в пределах промышленного контура месторождения. Изменения наблюдаются как по мощности промышленного пласта, так и по площади распространения сланцев.

Среди горючих сланцев можно по содержанию ОВ выделить три вида (%): богатые – свыше 20, среднего содержания – 10–20, бедные – меньше 10.

По проценту выхода смолы на сланец также можно выделить три основных вида сланцев: высоко-, средне- и низкосмоляные.

Высокосмоляной вид – самый богатый по выходу смолы на сланец (20–40, иногда до 45 % и более). Выход смолы на ОВ, как правило, превышает 40 %. Соотношение С/Н в смоле 8,0–8,5. Для получения 1 тонны сланцевой смолы потребуется переработать 4–6 тонн сланца. На базе таких сланцев могут быть организованы высокопроизводительные предприятия химического профиля.

Содержание ОВ в высокосмоляных горючих сланцах 30–45 %. В основном своей массе такие сланцы имеют сапропелевый или сапропелево-гумусовый состав.

Содержание фенолов в смоле нередко превышает 20 %. Теплота сгорания 8400–19000 кДж/кг.

Среднесмоляной вид имеет выход смолы 10–20 % на сланец. Выход смолы на ОВ 30–40 %. Характерная особенность вида – неоднородность и частая изменчивость петрографического состава как по разрезу, так и по площади сланценой толщи. В пределах одного и того же месторождения нередко залегают пласты преимущественно сапропелево-гумусового или гумусово-сапропелевого состава с заметным преобладанием одного из них. По этой причине наблюдаются резкие колебания в выходе смолы от условной органической массы.

Поскольку кероген сланцев различного химического состава, то и состав смол разнообразен. В одних смолах наблюдается повышенное содержание ароматических углеводородов, в других смолы содержат повышенный процент парафинов или сернистых соединений и т.д. Различаются смолы по выходу отдельных фракций и их составу.

Основная доля мировых запасов сланцев приходится на данный вид. Запасы отдельных месторождений обычно составляют многие миллиарды и даже сотни миллиардов тонн.

Смолы, как правило, сернистые, одни меньше, другие больше. Содержание сернистых соединений в сланцах некоторых месторождений свыше 10 %. Сераорганические соединения представлены меркаптанами, сульфидами, дисульфидами и полисульфидами, тиофеном и их гомологами, би- и полуциклическими соединениями. Некоторые смолы содержат повышенный процент парафина.

Процент азотистых соединений в сланцевых смолах от сотых долей процента до 1,5–3,0 % и выше.

Наряду с другими химическими продуктами из сланцевых смол отдельных месторождений могут быть получены сернистый аммоний, аммиак, пиридин, техническая сера и др. Практическая ценность горючих сланцев некоторых месторождений заключается ещё и в том, что в них обнаружено присутствие редких и рассеянных элементов: урана, ванадия, молибдена, германия и т.д.

Низкосмоляной вид характеризуется выходом смолы на сланец в среднем менее 10 %. Сланцы бедны ОВ (10–15 %), который в основном гумусово-сапропелевого состава.

Особенностью многих месторождений является совместное нахождение в разрезе сланценой толщи пластов сланцев и углей. Нередко наблюдается взаимопереход сланца в угли, и наоборот. Выход смолы на ОВ 15–20 % и больше, а на сланец не более 10 и, как исключение, 15 %.

Зольность

Зольный остаток от сжигания сланцев, в зависимости от их состава, составляет значительный процент (45–85 %). Процент зольности сланцев является оценочным

промышленным критерием. Сланцы с зольностью свыше 85 % в современных условиях промышленностью не используются. Чем выше процент выхода золы, тем меньше содержание ОВ, тем ниже теплота сгорания сланцев и выход смолы на сланец.

Выход золы у малозольных сланцев – менее 60 %. Теплота сгорания – выше 10400 кДж/кг, выход смолы на сланец – более 20 %. Сланцы богаты ОВ, высококалорийны, с максимальным выходом смолы и представляют основную промышленную ценность, прежде всего, для сланцехимического производства.

Выход золы у средnezольных сланцев – до 70 %. Теплота сгорания 8400-9600 кДж/кг, выход смолы на сланец 10–20 %. В зависимости от химического состава зольный остаток может быть использован при производстве вяжущего, минеральной ваты, легкого наполнителя бетона и других строительных материалов.

Выход золы высокзольных сланцев – до 85 %. Теплота сгорания 6300–7000 кДж/кг, выход смолы на сланец редко выше 10 %. Промышленное использование сланцев сопряжено с большими техническими трудностями. Значительная часть таких сланцев – в основном резерв будущего при истощении ресурсов нефти и угля.

Разнообразен химический состав сланцевых зол. В одном случае в них преобладают окислы кремния и алюминия, в другом – карбонатный компонент и т.д. Выделены силикатный, алюмосиликатный, алюмосиликатно-карбонатный и карбонатный виды золы.

Силикатный вид золы характеризуется высоким содержанием $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Кремнезём составляет основную часть золы (60–80 %), а Al_2O_3 занимает подчинённое положение. Зола может найти применение при производстве каменных литых изделий, минеральной ваты, при изготовлении лёгкого наполнителя бетона и пластмасс.

Алюмосиликатный вид золы по $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ близок к силикатному, но отличается от него более повышенным содержанием Al_2O_3 (20–30 %). Зола может быть использована для тех же целей, что и силикатная. При отсутствии других сырьевых источников не исключена возможность её использования для извлечения алюминия, а также получения на её основе пуццоланового цемента.

Карбонатный вид золы содержит 25–50 % окиси кальция, иногда 70. Химический состав золы позволяет рассчитывать на получение самостоятельного вяжущего. Кроме того, может быть получено высококачественное вяжущее при совместном помолё клинкера и золы. Зола пригодна для известкования кислых почв.

Концентраты керогена

Концентрат керогена представляет собой порошкообразную массу размером частиц органико-минеральной массы 0,14 мм. Состоит он из 70–90 % ОВ и 30–10 % минеральной массы. Плотность керогена 1,04–1,35, массовая доля влаги 3 %, удельная поверхность керогена-70 4,97 мг/г.

Элементарный состав ОВ (%): С – 77,10–77,80, Н – 4,49–9,82, N – 0,30–0,44, О – 0,98–0,22, S – 1,68–10,22, Cl – 0,60–0,96. Теплота сгорания 37100–37760 кДж/кг. Выход смолы 66 %.

Кероген в органических растворителях не растворяется. Окисляется перманганатом калия и щелочной среде при нагревании, а также азотной кислотой. Не изменяет состава и свойств при воздействии на него соляной, фосфорной, серной и органических кислот. Не изменяет своего состава при взаимодействии с растворами щелочей. В кипящем пиридине растворяется до 10 % керогена.

Признаки изменения внешнего вида керогена, выделение окклюзированных газов и прочее наблюдается при температурах нагревания 180–200 °С. При 200–220 °С начинается выделение углекислоты и воды. Активное разложение керогена происходит при 340–360 °С. Нагрев до 450–500 °С сопровождается образованием смолы 65–67 %, газообразных продуктов 10–15 % и твёрдого сланцезольного остатка (полукокса) 6–15 %.

Концентрат ОВ горючих сланцев обладает довольно высокими теплотой сгорания и выходом смолы. В отдельных случаях он может быть использован для получения высококачественных специфических сланцехимических продуктов.

Основная масса выпускаемого керогена (свыше 80 %) применяется в резиновой промышленности при производстве некоторых резинотехнических изделий, а также при изготовлении многих полимерных материалов.

Кероген-70 используется в производстве эбонитовых автотранспортных моноблоков, искусственной кожи, резиноподошвенных изделий. Он также пригоден в качестве наполнителя и изготовлении различных термопластичных и терморезистивных изделий пластических масс – линолеума и др.

Концентрат ОВ горючих сланцев пригоден в качестве наполнителя при производстве резинотехнических изделий (аккумуляторные баки и др.), линолеума, плит пластических масс для обшивки градилен и интерьеров служебных помещений, плит для изготовления лабораторной мебели и других целей. По своим физико-механическим и химическим свойствам, а также по экономическим показателям пластмассовые изделия, изготовленные с использованием керогена, выгодно отличаются от изделий с другими наполнителями. Облицовочные плиты и другие керогенсодержащие изделия могут быть изготовлены различных расцветок.

Влажность

Горючие сланцы в природных условиях залегания содержат воду в различных состояниях: гигроскопическая влага, вода набухания, пленки смачивания и т.д. Практический интерес представляет влажность сланца в рабочем состоянии, т.е. когда его добывают и затем подвергают переработке и сжиганию.

Сланцы одних месторождений имеют влажность рабочую не выше 20 % и перерабатываются или сжигаются без предварительной подсушки. Сланцы с более повышенной влажностью (свыше 25 %) требуют предварительной подсушки. Сланцев с такой высокой влажностью немного в природе, но они имеются, и потому этот показатель при промышленной оценке приходится учитывать на всех стадиях геологоразведочных работ и в процессе промышленного освоения месторождения.

По содержанию влаги горючие сланцы различаются: с высокой влажностью – 20–30 % и выше, со средней – 10–20 % (разрабатываются и используются без предварительной подсушки), с низкой – менее 10 %.

Крепость

Крепость горючих сланцев и вмещающих пород, прежде всего, имеет значение для выбора технологии ведения подготовительных и очистных подземных горных работ, связанных с добычей сланцев, средствами механизации добычи, дробления, размола и т.д. Физические свойства горючих сланцев наиболее изучены по Прибалтийскому бассейну, проведены специальные исследования физических свойств пород промышленного пласта Эстонского месторождения. Лучшим из методов определения коэффициента крепости пород (метод сжатия образцов правильной и неправильной формы, метод толчения и др.) является метод толчения. Его достоинством является то, что он требует меньшего объема работ при подготовке проб к испытанию.

Плотность

Плотность горючих сланцев зависит от массовой доли ОВ, его распределения в минеральной массе, от её минералого-химического состава. Чем выше содержание ОВ, тем меньше плотность. Так, плотность сланцев, содержащих свыше 30 % керогена, 0,9–1,65, а сланцев с меньшим содержанием керогена – свыше 1,80.

На показатель плотности сланцев существенно влияют и степень их метаморфизма, а также различного рода включения. Например, почти все сланцы Прибалтийского бассейна содержат известковые включения, а также многочисленные известняковые скелетные остатки колоний мшанок, раковин брахиопод, щитков трилобитов и других морских организмов. В отдельных слоях сланцев содержится до 50 % известняковых включений и окремнелых стяжений и конкреций. Поэтому в зависимости от содержания ОВ и конкреций изменяется и плотность сланца (1,50–1,99).

Плотность сланцев, содержащих 10–15 % керогена, 2,2–2,3. Сравнение данных определения плотности прибалтийских сланцев с данными теоретического расчёта показало их полную сходимость и подтвердило зависимость плотности от содержания ОВ в сланцах.

Чем меньше в сланцах ОВ, тем, естественно, выше их плотность. С повышением зольности на 1 % плотность увеличивается на 0,01.

Чем выше теплота сгорания и чем больше содержание ОВ, тем меньше плотность сланцев, и наоборот (рис. 1), чем выше процент зольного остатка, тем, естественно, больше плотность сланцев.

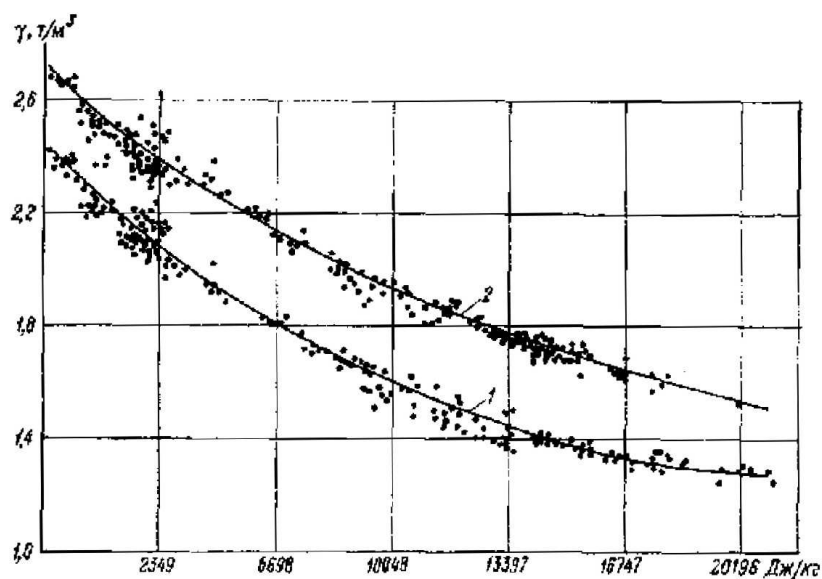


Рисунок 1 – Зависимость плотности от теплоты сгорания сланцев:
 1 – зависимость между объемной массой ОВ и теплотой сгорания;
 2 – зависимость между объемной массой и теплотой сгорания горючих сланцев

Плотность сланцев зависит от суммы содержания золы (Л) и минеральной углекислоты (СО₂): при Л + СО₂ = 44,50 % плотность сланцев 1,443, при 61,98 % – 1,713, при 63,96 % – 1,759, при 69,71 % – 1,863, при 75,14 % – 2,013, при 99,57 % – 2,698.

Пористость

Пористость – объем пор в единице объема горючих сланцев большинства известных месторождений не изучена, тогда как данный показатель имеет немаловажное значение, прежде всего, при термической переработке. Пористость сланцев в основном находится в прямой зависимости от микрокомпонентного состава ОВ и химико-минералогического состава минеральной массы, текстуры и структуры сланцев. Пористость сланцев песчано-глинистой минеральной части иная, чем силикатной или карбонатной. На неё также влияет наличие в сланцах включений различного состава. Сланцы отдельных слоев одной и той же полезной толщи могут иметь различную пористость.

Микропористость сланцев оказывает существенное влияние на скорость диффузии газов внутрь кусков сланцев полукоксования. Медленная диффузия газов и водяных паров удлинняет процесс термической переработки сланцев. С увеличением содержания ОВ в сланце пористость последнего уменьшается.

Пористость горючих сланцев зависит от степени однородности их минералогического состава, количества и состава ОВ, характера и количества различных включений. ОВ сланцев в большинстве своем имеет менее пористую структуру, чем, например, вмещающая порода известняк.

Пределы прочности

Прочностные свойства горючих сланцев так же, как и пористость, зависят от многих факторов. Предел прочности на сжатие прибалтийских сланцев 283-396 кгс/см².

Сланцы с преобладанием глинистой составляющей имеют меньший предел прочности, чем сланцы известняковые. Сrostки ОВ и известняков обладают почти такими же прочностными свойствами, как и сами известняки.

Теплофизические свойства

Выбор конструкции агрегатов и оптимального теплового режима термической переработки горючих сланцев во многом зависит от их теплофизических свойств: теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности.

Теплоёмкость зависит от содержания ОВ. Для прибалтийского сланца влажностью 1,54 % удельная теплоёмкость находится в пределах 0,992–1,109, для сланцевого кокса – 0,080–0,887 и для концентрата, содержащего 91 % керогена, – 1,310–1,03 кДж/(кг · °С). ОВ обладает более высокой теплоёмкостью, чем минеральная составляющая.

Температуропроводность сланца в образце при нестационарном тепловом режиме при 200–450 °С практически остается постоянной и затем повышается с определенной скоростью, зависящей от крупности сланца.

Теплофизические свойства горючих сланцев зависят не от содержания ОВ, а от формы и размера кусков. При переходе от шара и цилиндра к пластине температура разложения значительно снижается, а при тонко раздробленном слое резко возрастает. Время разложения кусков сланца размером 100 мм в рабочей части шахты полукоксования не превышает 4 часов, тогда как куски размером 200 мм за 4 часа не разлагаются, даже если начальную температуру теплоносителя поднять до 700 °С.

На полноту термического разложения горючего сланца и выход продуктов полукоксования в промышленных агрегатах оказывает влияние как процентное содержание ОВ, так и размер кусков сланца. Потери физического тепла при переработке сланца вызываются также за счёт содержания в нём воды. Чем больше в сланце влаги, тем больше затрат тепла на его подсушку.

Радиоактивность сланцев

Горючие сланцы некоторых месторождений обладают радиоактивными свойствами за счёт присутствия урана или других минералов. Повышенной радиоактивностью обладают сланцы Швеции, Грин-Ривер (США) за счёт присутствия урансодержащих минералов. Последние содержатся также в сланцах штата Монтана, Южная Дакота и других районов США.

Изучение радиоактивных свойств сланцев имеет практическое значение, прежде всего, относительно возможного извлечения из них урана, охраны здоровья лиц, занятых па добыче и переработке сланцев и при использовании продуктов переработки.

Горючие сланцы большинства известных месторождений не изучены в отношении их радиоактивных свойств, тогда как некоторые из них могут оказаться источником извлечения урана.

Промышленное значение минеральной части горючих сланцев

Горючие сланцы как комплексное органоминеральное сырьё в большинстве своём на 50–80 % состоят из неорганического вещества, называемого минеральной массой. Обычно она представляет собой тонкодисперсную смесь с ОВ и неотделима от него в процессе добычи горючих сланцев. Если и удаётся освободиться от неё, то только при применении глубокого и сложного обогащения сланцев, что значительно удорожает себестоимость продукции. Сжигание и термическая переработка горючих сланцев сопровождаются образованием зольных отходов в виде тонкозернистой циклонной золы или кусковатого не нацело разложившегося сланца при полукоксовании, так называемого полукокса камерных, газогенераторных и прочих печей термической переработки. Отходы пород образуются и в процессе добычи сланцев.

В зависимости от масштабов добычи сланцев различного рода минеральные отходы достигают значительных размеров в отвалах предприятия. Затрачиваются немалые денежные средства на их транспортирование, что удорожает себестоимость основной продукции. Наличие таких отвалов в населённых пунктах нежелательно с экологической точки зрения, поскольку это ведёт к загрязнению окружающей среды и непроизводительному использованию земельных участков.

Сланцезольное вяжущее

Сланцезольное вяжущее производится в Германии на основе золы от сжигания посидонских сланцев. Последние бедны ОВ (6–18, в среднем 12 %). Химический состав минеральной части горючих сланцев непостоянен. Особенно резкие колебания в содержании характерны для SiO₂ – 12–51 % и CaO – 18–60 %. Теплота сгорания 3700–4200 кДж/кг. Сланцы сжигаются в ретортах Лурги в псевдооживленном слое при

810–1000 °С. В результате сжигания сланцев зольный остаток имеет следующий химический состав (%): п.п.п. – 8,21, SiO₂ – 34,40, Al₂O₃ – 9,87, CaO – 32,20, MgO – 1,67, SO₃ – 9,54, S – 0,20.

Наиболее высокая экономичность разработки и переработки сланцев достигается при условии полного использования сланцезольного остатка в качестве гидравлического вяжущего. При годовой переработке горючих сланцев 246 тыс. тонн образующийся сланцезольный остаток 190 тыс. тонн полностью идёт на изготовление цемента путем совместного помола клинкера (30 %) и золы (70 %). Цемент имеет марку 400.

Сланцевая зола месторождений Прибалтийского бассейна содержит довольно высокий процент окиси кальция – 40–45 % и выше, свободной окиси кальция 10–20, в отдельных фракциях 25–30 %. Такие золы обладают вяжущими свойствами, полностью или частично могут заменить портландцемент марок 300 и 400 при производстве некоторых видов строительных изделий и материалов.

Сланцевая циклонная зола может также найти применение в качестве минерального наполнителя в пластмассах с полной или частичной заменой таких известных наполнителей, как древесная мука, барит, тальк и каолин. Кроме того, сланцевые золы соответствующего химического состава можно использовать для каменного литья, получения стеклокристаллического материала типа ситалла, а также для производства легких наполнителей бетона – аглопорита, карпазита и др.

Добыча горючих сланцев многих месторождений сопровождается попутным извлечением пород кровли или межпластовых прослоев промышленного пласта. Нередко соотношение горючих сланцев и попутно-добываемых так называемых пустых пород составляет 1 : 1 или даже 1 : 2. Эти породы в большинстве своём можно использовать в дорожном строительстве или при производстве различных строительных материалов и изделий (рис. 2).

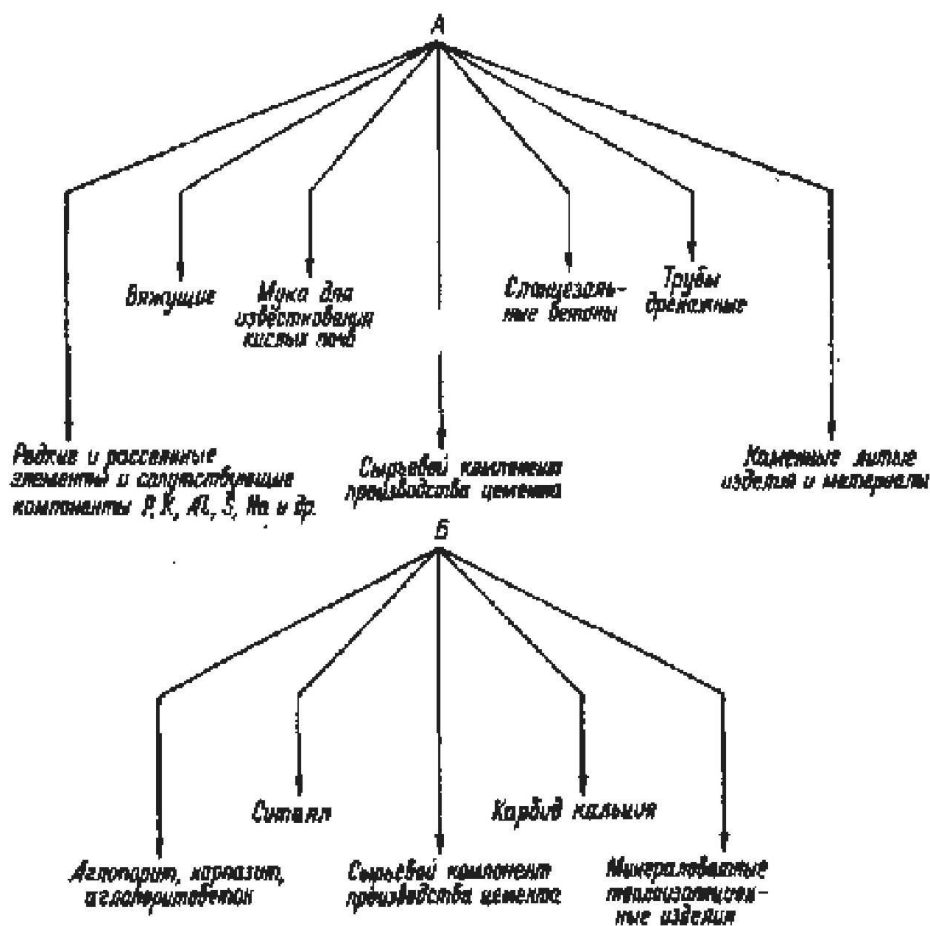


Рисунок 2 – Схема промышленного использования зольных остатков сжигания и термической переработки горючих сланцев Ленинградского месторождения Прибалтийского бассейна

На основе летучих сланцевых зол, полученных при сжигании на электростанциях прибалтийских сланцев, разработана технология получения вяжущих материалов различной активности:

- кукермит получается в результате тонкого размола мелкой фракции золы, размером частиц 15–30 мкм, до размера частиц с удельной поверхностью не менее 3500 см²/г. По своим вяжущим свойствам кукермит отвечает марке цемента 200. Расход воды для получения кукермитного теста нормальной консистенции составляет 27–32 % от массы вяжущего. Начало схватывания кукермита от 45 минут до 2 часов, конец от 2 до 6 часов;

- кукермит-цемент изготавливается при совместном размолу мелкой фракции летучей золы (65–80 %) и предварительно измельченного клинкера (35–20 %). Расход воды 26–28 %. Начало схватывания цемента 1–2, конец 2–6 часов. Кукермит-цемент отвечает требованиям марок 200–300;

- специальный портландцемент получается путём совместного помола летучей золы мельчайшей фракции размером частиц меньше 15 мкм (20–30 %) и цементного клинкера (70–80 %). Портландцемент быстротвердеющий, высокомарочный – 400–500. Начало схватывания 2,0–3,5 часа, конец 4–6 часов.

Крупная фракция золы (30–150 мкм) пригодна для изготовления ячеистого бетона и силикатных изделий, а также в сельском хозяйстве – для известкования кислых почв.

Цемент на базе сланцевого полукокса

Термическая переработка горючих сланцев в газогенераторных, камерных и других печах сопровождается образованием коксозольного остатка (сланцевого полукокса) в большом количестве. Полукоксы по химическому составу относятся к карбонатному сырью. Результаты исследования полукокса показали, что его можно применять в качестве одного из основных сырьевых компонентов при производстве цементного клинкера во вращающихся печах по мокрому способу. Марка цемента 500.

Сланцевый полукоксы валовых проб в основном характеризуются постоянством химического состава (табл. 1), кроме фракции 15 мм. Сланцевый полукоксы имеет следующий фракционный состав (%): фракция + 40 мм – 35, фракция 15–40 мм – 50 и фракция 15 мм – 15.

Таблица 1 – Химический состав сланцевого полукокса, %

Компоненты	Номер валовой пробы полукокса					Среднее
	1	2	3	4	5	
SiO ₂	14,95	15,20	17,59	16,58	15,34	16,93
Al ₂ O ₃	4,14	4,58	4,19	4,44	4,27	4,32
Fe ₂ O ₃	3,81	3,85	4,35	3,61	3,51	3,82
CaO	35,03	32,53	29,81	34,37	34,26	33,20
MgO	3,33	3,88	2,64	2,13	2,56	2,71
K ₂ O	0,86	2,10	2,58	2,13	2,21	1,96
Na ₂ O	0,05	0,05	следы	следы	0,12	0,06
SO ₃	4,10	4,04	4,90	2,82	5,15	4,00
П.п.п.	33,67	32,00	31,51	32,83	32,40	32,28
Сумма	100,58	99,87	99,63	100,04	100,88	100,20
S _{общ}	1,64	1,63	1,96	1,13	2,06	1,68

Фракция кокса 25–40 мм с теплотой сгорания 2900–5000 кДж/кг состоит из остатков неизмененного известняка и сланца. Более мелкая часть (15–25 мм) в основном состоит из остатков недоразложившегося сланца и небольшого количества кусков измененного известняка. Содержание CaO в этом коксе меньше, чем в крупном коксе, но несколько больше SiO₂, Al₂O₃, K₂O, SO₃.

Плавленный цементный клинкер (энергоклинкер)

Сжигание прибалтийского сланца в пылевидном состоянии на электростанциях сопровождается образованием летучек золы, 80 % которой проходит через весь газовый тракт котельных агрегатов. Интенсивный износ и образование плотных зольных отложений создают большие трудности в работе электростанции и удорожают стоимость выработки электроэнергии. Химический состав минеральной части сланцев и межпластовых прослоев карбонатных пород промышленного пласта позволяет сжигать сланец с жидким шлакоудалением.

Разработанный новый метод сжигания прибалтийского сланца, богатого окисью кальция, с жидким шлакоудалением предусматривает комплексное использование органической и минеральной частей топлива с получением энергии и плавленого клинкера. Данный метод позволяет использовать для энергетических целей сланец валовой выемки с теплотой сгорания 6280 кДж/кг. Вытекающий из топки расплав гранулируется и затем транспортируется в помольный цех. При этих условиях отпадает необходимость в золоотвалах и не загрязняется воздушное пространство.

На основе гранулированных сланцевых шлаков с содержанием стекловидной фазы 25 %, портландцементного клинкера 30–50 % и гипса 5 % получается шлакопортландцемент, отвечающий маркам 400 и 500.

Минеральная вата и изделия из неё

Минеральная вата и изделия из нее находят широкое применение в качестве теплоизоляционного материала. Для её изготовления используют различные горные породы; диабаз, базальт, гранит, сиенит, сланцы, известняки и др., а также металлургические шлаки, получаемые при выплавке металлов. Во многих случаях для получения высококачественной ваты составляется двух- или трёхкомпонентная смесь сырья. При образовании волокон наряду с целым рядом других факторов большое значение имеет вязкость расплава. Наилучшее качество ваты из горных пород и шлаков получается при вязкости расплава не более 5 пуаз при 1500 °С и 15 пуаз при 1400 °С.

Большая часть горных пород, добываемых попутно с горючими сланцами, или отходы обогащения сланцев могут найти применение в производстве минеральной ваты высокого качества. Для этих целей пригодны известняки – отходы добычи и сланцевый кокс термической переработки горючих сланцев. В качестве кислой добавки можно использовать глины, бой силикатного кирпича или керамических труб и других изделий. Химический состав сырьевых компонентов приведён в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав сырьевых компонентов минеральной ваты, %

Компоненты	Карбонатные породы, отходы добычи сланцев Ленинградского месторождения		Сланцевый кокс – отходы переработки горючего сланца в камерных печах	Глина месторождения «Большие Поля»	Бой сланцевольного кирпича Сланцевского кирпичного завода
	«плита»	«кулак»			
SiO ₂	7,38	5,11	21,42	58,92	70,55
TiO ₂	0,34	0,10	0,34	0,94	–
Al ₂ O ₃	1,93	1,44	5,70	16,96	4,37
Fe ₂ O ₃	0,92	0,84	3,87	7,22	1,92
P ₂ O ₅	0,12	0,11	0,08	0,12	–
CaO	47,4	46,56	27,26	2,42	13,57
MgO	1,29	0,72	1,50	2,77	1,32
MnO	0,03	0,03	0,01	0,08	–
Na ₂ O	0,06	0,11	0,15	1,28	0,35
K ₂ O	0,58	0,53	2,50	3,50	1,45
П.п.п.	38,79	43,32	32,28	5,65	6,82
Сумма	99,07	98,87	93,12	99,86	100,35
S _{общ} в пересчёте на SO ₃	1,13	1,22	5,09	0,21	1,17

Сланцезольный стеклокристаллический теплоноситель

Как показали исследования золы, полученной от сжигания горючих сланцев, её можно использовать в качестве основного сырья для получения стеклянных и стеклокристаллических изделий. Зола является легкоплавким сырьём.

Для получения кислотостойких изделий необходимо к сланцевой золе добавлять кислую добавку – кварцевый песок 20 %. Кислотостойкость стеклянных образцов довольно низкая (99,0 %) при сохранении свойств остальных показателей. Такое стекло по своим физико-механическим свойствам пригодно для производства различных строительных изделий, в том числе облицовочных плиток.

Кристаллизация сланцезольного стекла при соответствующих температурных режимах и времени выдержки позволяет получать стеклокристаллический материал – ситалл, обладающий высокими физико-механическими свойствами.

Сланцезольный стеклокристаллический теплоноситель представлен в основном двумя минералогическими фазами – геленитом (44 %) и волластонитом (56 %).

Схема производства гранулированного сланцезольного теплоносителя представлена на рисунке 3.

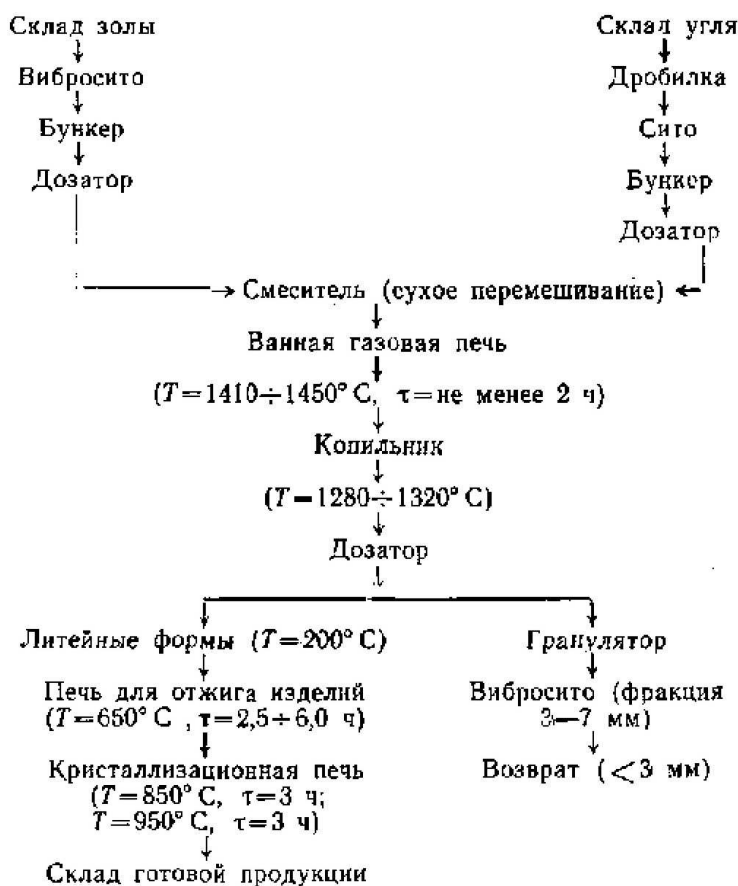


Рисунок 3 – Схема производства теплоносителя

Сланцезольный газозолосиликат

Зола пылевидного сжигания ленинградского горючего сланца центральной электростанции из мультициклонов с сухим золоудалением обладает повышенными вяжущими свойствами. Кроме того, по гранулометрическому составу она является тонкодисперсным материалом и не требует дополнительных затрат на механическую подготовку (дробление и пр.). Для изготовления конструктивного и теплоизоляционного газозолосиликата применялись вяжущее (зола), наполнитель (кварцевый песок), газообразователь (алюминиевая пудра), добавки (стабилизаторы).

Основным фактором, определяющим вяжущие свойства золы, является наличие клинкерных минералов и активной глинистой части, обладающей свойствами геленита.

При взаимодействии глинистой части со свободной известью золы при твердении сланцезольных растворов возникают гидросиликаты и гидроалюминаты. Происходит образование быстро гидратирующейся окиси кальция.

Зола молотая гашеная в автоклаве при избыточном давлении 9 кгс/см² ускоряет процесс гидратации силикатов, алюминатов, ферритов кальция и свободной извести, т.е. создаёт условия для быстреего протекания процесса твердения сланцезольных вяжущих. Прочность газозолосиликата возрастает с увеличением степени дисперсности исходных компонентов. Особенно благоприятное влияние на повышение прочности газозолосиликата оказывает совместный помол золы и песка.

Оптимальный состав масс теплоизоляционного и конструктивного газозолосиликата приведён в таблице 3.

Таблица 3 – Оптимальные составы газозолосиликатов

Компоненты	Газозолосиликат	
	теплоизоляционный с объёмной массой 500 кг/м ³	конструктивный с объёмной массой 950–1000 кг/м ³
Зола гашеная	1 часть	1 часть
Песок молотый	0,5 части	1 часть
Вода	44–48 %*	44 %*
Алюминиевая пудра	0,20 %*	0,04 %*

*От сухой массы

Технология производства газозолосиликата осуществляется по схеме, приведённой на рисунке 4.

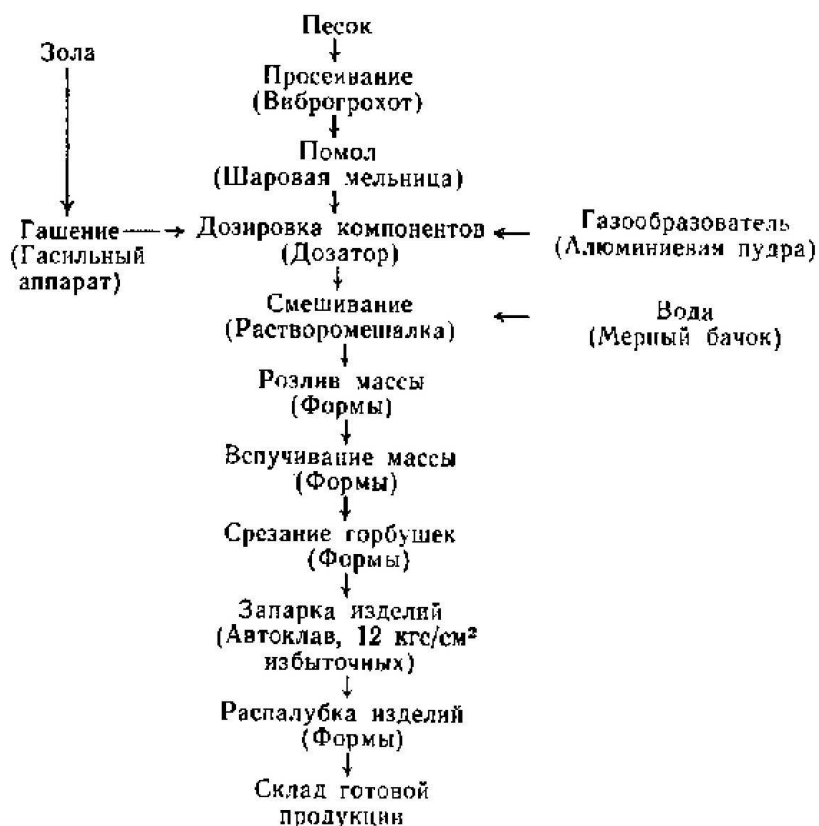


Рисунок 4 – Технология производства газозолосиликата

Производство газозолосиликата на основе сланцевой золы исключает необходимость применения при изготовлении строительных изделий такого дорогостоящего вяжущего, как портландцемент. Экономия портландцемента на 1 м³ бетона составит 300 кг.

Производство газозолосиликата выгодно отличается от производства газобетона по капиталовложениям на 1 м³ изделий и затратам на создание сырьевой базы завода.

Дренажные сланцезольные трубы

Лёгкая сланцевая зола пылевидного сжигания горючего сланца Ленинградского месторождения обладает вяжущими свойствами и по этому показателю пригодна для изготовления дренажных труб.

В процессе изготовления этих труб в качестве исходного компонента применялась негашёная зола пылевидного сжигания ЦЭС, взятая из-под мультициклонов с сухим золоудалением.

После автоклавной обработки образцы из негашёной золы увеличились в объёме, образовали глубокие трещины, а некоторые рассыпались в порошок. Это объясняется тем, что при запарке происходит процесс гашения извести, что вызывает неравномерность изменения объёма образцов. Применение же гашёной золы приводит к тому, что устраняется неравномерность изменения объёма образцов и, кроме того, увеличивается прочность изделий, так как возрастает скорость гидратации и образования гидросиликата кальция.

При помоле золы (до 4700 см²/г) повышается её механическая прочность по сравнению с образцами из немолотой гашёной золы, увеличивается поверхность соприкосновения реагирующих веществ и возрастает количество освоенного кварца. Совместный помол гашёной золы и песка (по удельной поверхности 3000 см²/г) при автоклавной обработке приводит также к повышению механической прочности по сравнению с образцами из немолотой золы.

Опытные образцы дренажных труб изготавливались методом горизонтального вибрирования из шихты состава (%): гашёная немолотая зола 30–40, кварцевый песок 70–60, совместного помола; формовочная влажность 14–16 %. Размер труб (мм): внутренний диаметр – 85, наружный – 125, длина – 500. Дренажные трубы изготавливались без арматуры, канализационные – с арматурой.

Сланцевая зола пылевидного сжигания горючего сланца как материал, обладающий вяжущими свойствами, может быть использована для производства золопесчаных дренажных труб. Наиболее эффективным является способ горизонтального вибрирования с последующей гидротермической обработкой труб в автоклаве. Трубы изготавливаются по схеме, изображённой на рисунке 5.

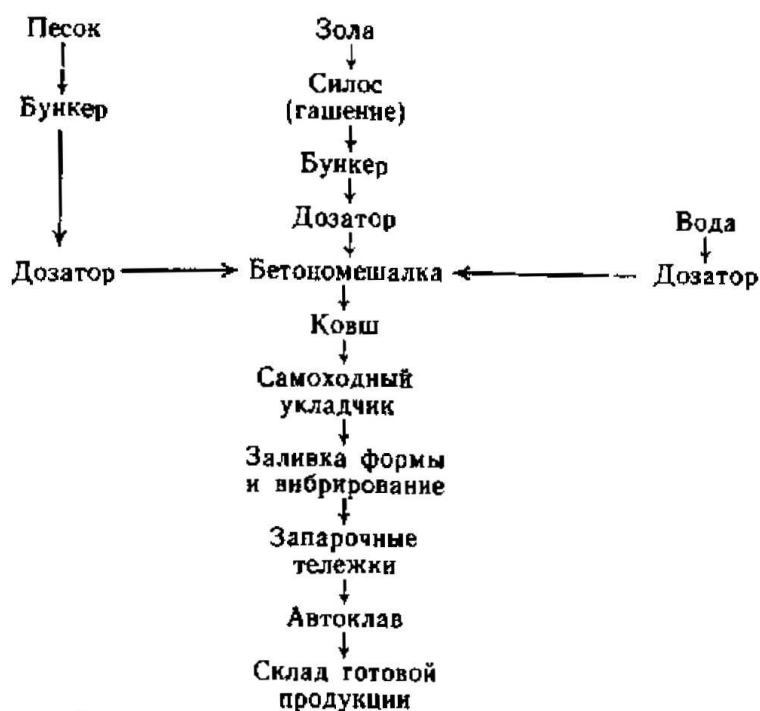


Рисунок 5 – Схема изготовления дренажных труб

Сланцезольный аглопорит

С развитием промышленного и жилищного строительства возрастает потребность в лёгких наполнителях, используемых для производства лёгкого бетона. Лёгкие бетоны, изготовленные на основе пористых наполнителей, повышают теплотехнические качества ограждающих конструкций, снижают вес здания и тем самым удешевляют стоимость их строительства. Для производства искусственных наполнителей используется природное сырьё: глина, суглинок, лессы, диатомиты и другие породы, а также различные топливные отходы.

Поисковые исследования показали, что практический интерес для производства искусственного пористого наполнителя методом агломерации представляет зола-унос от пылевидного сжигания-горючего сланца на ЦЭС сланцеперерабатывающего комбината «Сланцы». По сравнению с другими зольными остатками она обладает более постоянным минералогическим, химическим и гранулометрическим составом и не требует дополнительных денежных затрат на подсушку и помол. Единственное её отрицательное свойство – сравнительно высокое содержание окиси кальция (36,0-38,0 %), вследствие чего для производства лёгкого наполнителя требуется вводить в шихту кислую корректирующую добавку.

Многочисленными опытами был установлен следующий оптимальный состав шихты, обеспечивающий получение сланцезольного аглопорита (%): зола – 53,0, глина – 30,0, возврат – 10,0, антрацит – 7,0. Влажность шихты 18–19,5 % (рис. 6).

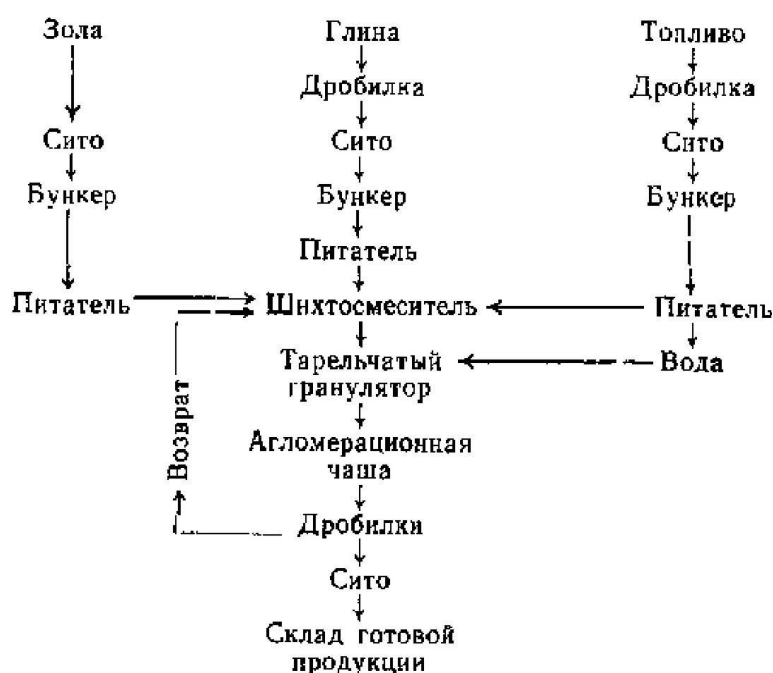


Рисунок 6 – Технологическая схема изготовления аглопорита

На физико-механические свойства и процесс производства аглопорита существенное влияние оказывают степень увлажнения шихты, количество топлива и возврата в шихту, воздушный режим спекания и др. Добавка в шихту глины и возврата заметно повышает прочностные свойства аглопорита.

Сланцезольный аглопоритобетон

Для производства сланцезольного аглопоритобетона готовится смесь из аглопорита, цемента и воды (табл. 4). Крупные фракции аглопорита, мелкий заполнитель и часть воды (2/3) предварительно перемешиваются в мешалке в течение 3–4 мин., а затем добавляются вяжущее, оставшаяся вода и проводится дальнейшее перемешивание. Далее смесь укладывается в металлические формы. Формование проводится в лабораторных условиях на вибростолу. Продолжительность вибрирования не превышает 60 с, пригруз 45–55 г/см².

Таблица 4 – Расход материала для смеси сланцезольного аглопоритобетона, кг

Марка бетона	Фракции аглопорита, мм			Цемент марки 500	Вода
	1–5	5–10	10–20		
50	450	200	400	184	240
75	470	205	410	200	235
100	480	205	40	235	225
150	495	205	430	265	240
200	495	210	440	280	230
250	480	210	440	300	240
300	475	210	435	350	240

Сланцезольный аглопоритобетон характеризуется физико-механическими свойствами, приведёнными в таблице 5. Он может найти широкое применение в жилищном строительстве.

Таблица 5 – Свойства аглопоритобетона на основе сланцезольного аглопорита

Марка бетона	Объёмная масса, кг/см ³	Предел прочности при сжатии, кгс/см ²	
		после пропаривания	после 28 суток хранения
50	1150–1180	36	54
75	1190–1200	56	84
100	1300–1340	74	113
150	1310–1360	131	157
200	1500	138	207
250	1600–1620	179	263
300	1640–1670	2218	305

Минеральные отходы для известкования кислых почв

Для известкования кислых почв могут быть использованы сланцевые золы карбонатного состава и карбонатные породы, отходы добычи и обогащения сланцев. Зерновой состав золы циклонов, полученной в результате сжигания электростанциями горючих сланцев карбонатного состава, менее 150 мкм, и потому она не требует дополнительного размола. Она содержит 11–20 % свободной извести, а также клинкерные минералы, 3,98–5,0 % окиси калия. В золе содержатся многие микроэлементы, в частности, титан, ванадий, медь, свинец, никель, гелий, иттрий, хром, цирконий, стронций, барий и другие в количествах от 0,0001 до 0,01 и даже 0,1 %.

Сланцевая зола, богатая микроэлементами (медь, молибден, кобальт, марганец и др.), оказывает благоприятное воздействие на урожай сельскохозяйственных культур. Кроме циклонной сланцевой золы для известкования кислых почв можно использовать известковую муку, приготовленную путём размола карбонатных пород – отходов добычи или отходов обогащения сланцев.

Щебень для строительных работ

Попутно добываемые со сланцами горные породы во многих случаях можно использовать в качестве щебня для строительных работ. Это относится, прежде всего, к кремнистым и карбонатным породам.

Известняки, содержащие повышенный процент ОВ, а также мергелистые породы, обладают большим водопоглощением, чем доломитизированные разновидности известняков, и меньшим коэффициентом размягчения.

Испытания прочности известняков на сжатие в сухом, насыщенном водой состоянии и после попеременного замораживания и оттаивания образцов при температуре ± 15 °С показали, что доломитизированные известняки «плита» и «кулак» обладают

более высокими качествами, чем мергелистые разновидности. Известняки по физико-механическим свойствам отвечают требованиям действующей нормативно-технической документации на щебень для дорожного строительства, строительных работ и как наполнитель для бетона. Кроме того, они пригодны в качестве бутового камня.

Переработка горючих сланцев

Горючие сланцы – трудное по своей природе технологическое сырьё. Извлечение органической составляющей сегодня возможно только за счёт термической переработки сланца, которая понимается как нагревание сырья до тех температур, когда происходят полная деструкция керогена, причём одна часть керогена превращается в кокс, другая – в летучие вещества (смолу, газ), которые за счёт физической конденсации разделяются и используются отдельно. Этот простой принцип переработки может осуществляться весьма различными методами, выбор которых определяется свойствами исходного сырья.

1. Нагреванию подвергается не только кероген, но и минеральная составляющая горючих сланцев. Известно, что чем больше этой части, тем больше тратится на её нагрев тепла и, следовательно, существует какая-то граница содержания минеральной составляющей, выше которой переработка сланца становится экономически неоправданной из-за некомпенсированных расходов тепла. Одновременно степень неорганической минерализации горючих сланцев существенным образом влияет и на выбор методов их переработки термическим способом. Таким образом, эта сторона дела является одной из причин многообразия в области сланцепереработки.

Существуют методы обогащения горючих сланцев, в том числе и такие, при которых содержание органической части может быть доведено до 90 % и выше. В этом случае мы имеем дело уже с совершенно новым видом сырья, для которого требуются свои технологические решения.

2. Вторым решающим обстоятельством является гранулометрический состав сырья. В зависимости от техники добычи сланца сырая масса добытого материала весьма разнообразна по размеру кусков – от тончайшей пыли до крупных многокилограммовых кусков.

3. Цели переработки (например, использование минеральной составляющей, извлечение ценных сопутствующих компонентов, производство медицинских препаратов и др.) определяют подбор технологии.

4. На технологию переработки горючих сланцев существенно влияют масштабы производства. Существуют способы, хорошо решающие переработку с высоким химическим и тепловым КПД, однако при увеличении масштабов переработки труднее развивать такую технологию.

5. Генетический тип сланца также в значительной степени влияет на выбор технологии. Так, например, ордовикские сланцы Прибалтийского бассейна с высоким выходом летучих, с высоким содержанием кислородных соединений потребовали для переработки своеобразной технологии и техники.

Методы переработки

Реторты

Основные недостатки – малая производительность и внешний (через металлическую стенку) обогрев. Этот тип сланцеперерабатывающих устройств вырос на опыте каменноугольных газовых заводов, где, правда, применялись реторты горизонтальные и огнеупорные из-за высоких температур газификации. Расположение реторт, собранных в блоки, вертикальное, загрузка и выгрузка практически непрерывная – отдельными порциями.

Сланец поступает сверху вниз, обогрев – через стенки. Реторты чугунные, производительность 8–12 тонн/сут.

Интересна по замыслу реторта Давидсона. Она была обстоятельно опробована для прибалтийского сланца в Эстонии. Производительность реторт 25–50 тонн/сут., использовался сланец рядовой с выходом смолы до 25 % на сухой сланец. Реторты Дэвидсона давали лучшую по качеству сланцевую смолу с максимальным по сравнению с другими агрегатным выходом.

Туннельные печи

Наиболее интересными по переработке сланцев являлись туннельные печи. Эти достаточно мощные агрегаты производительностью до 500 тонн/сут. работали на довольно широких гранулометрических фракциях, практически используя весь добытый сланец. Туннельные печи вобрали в себя весь накопленный опыт переработки горючих сланцев в прошлом. Конструкция печей, их принципы работы могут подойти к любому типу сланцев и к любому гранулометрическому составу. Имея несколько печей, можно комбинировать и подбирать режимы для всевозможных случаев переработки.

Электроёмкость туннельных печей остаётся во всех случаях чрезмерно высокой, в то время как другие методы, имея уже лучшие экономические показатели, продолжают развиваться и совершенствоваться за счёт простоты обслуживания, меньших затрат на энергию и т.д.

Шахтные генераторы

Зародились на базе широко распространенных газогенераторов – агрегатов для производства низкокалорийного отопительного газа. Сочетание газогенератора с шахтой полукоксования оказалось весьма плодотворным для переработки сланцев. В шахте полукоксования за счёт тепла газогенераторного газа, идущего на шахты газификации полукокса, в свою очередь поступающего из шахты полукоксования, происходит деструкция керогена. Таким образом, при очень простом конструктивном решении используется тепло сжигания углерода полукокса, с сохранением физического тепла нагретой минеральной части, на частичный подогрев воздуха в шахте газификации

На рисунке 7 представлены генераторы, изготовленные фирмой «Пинч» для Эстонии (Кохтла-Ярве) в 1925 году. Подача воздуха – за счёт разрежения на выходе продуктов полукоксования. Производительность 35 тонн/сут. Материал генератора – кладка огнеупорная в стальном кожухе. Между шахтами полукоксования и газификации – пережим для регулирования подачи теплоносителя на шахты газификации и в шахту полукоксования. Вращающийся поддон, на который непрерывно поступает из шахты полукоксования зола («огарок»), заполнен водой и разгружается в вагонетки. Газы полукоксования и пары смолы, разбавленные газом газификации, следуют в систему конденсации.

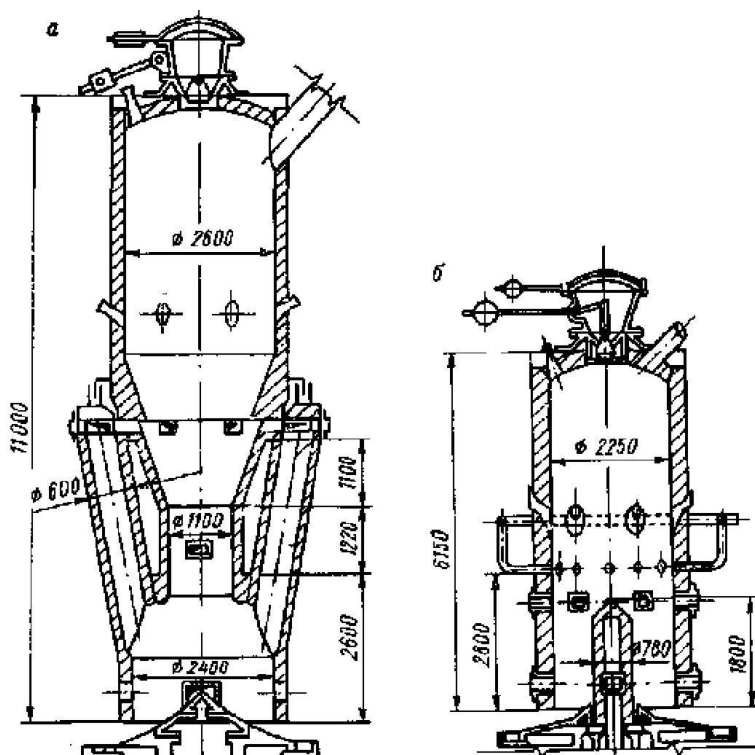


Рисунок 7 – Генераторы:
а – пережимные, типа «Пинч»; б – цилиндрические, типа «Кохтла-Ярве»

Шахтный генератор является наиболее перспективным агрегатом для развития основного направления сланцеперерабатывающей промышленности – получения жидкого топлива, тем более что наряду с целевым продуктом – смолой – в генераторах получается 1000 м³/т газообразного топлива (около 10 % в расчёте на исходное потенциальное тепло), что вполне обеспечивает энергетические потребности предприятий по переработке горючих сланцев.

Однако генераторы не решают другой неизбежно возникающей проблемы: использование сланцевой мелочи и минеральной массы сланцев. Даже в самых оптимальных условиях подбора гранулометрического состава для переработки в газогенераторах более 50 % добытых из недр сланцев нельзя переработать с помощью существующей в настоящее время техники полукоксования топлив. До сих пор мелочь используется как топливо для электростанций, что является вынужденным решением. При сжигании таких топлив образуется огромное количество пыли, засоряющей атмосферу, и плавкие шлаки, затрудняющие работу тепловых установок.

Появление в технологических схемах современной химии процессов «кипящего» и «псевдооживленного» слоев повлекло за собой многочисленные исследования по применению аналогичных методов переработки мелкозернистого сланца. В этих случаях в качестве теплоносителей применялись либо горючие топочные газы, либо чаще всего воздух – активный компонент газификации и сжигания части сланца в слое теплоносителя в целях их полукоксования. Все эти многочисленные исследования и испытания на полупромышленных установках не получили дальнейшего развития, слишком очевидно было их несоответствие задачам переработки сырья (бедного по содержанию углерода) теплоносителем (бедным по содержанию кислорода). В этих условиях мелкие фракции горючего сланца переходили в поток теплоносителя, унося с собой и образовавшуюся при этом смолу. Дальнейшее разделение их было невозможно, и сам процесс был не оправдан. Переработка же сланцевой мелочи на газ при повышенных температурах (чистая газификация) дает бедный и очень запыленный газ.

Решающим показателем процесса является температура смеси в реакторе. Повышение или понижение температуры в реакторе может быть достигнуто соотношением теплоноситель – зола или форсированием подогрева теплоносителя в аэрофонтанной топке. Так, были разработаны «смоляной» и «газовый» режимы. Выяснилось, что форсировать подогрев теплоносителя можно только в пределах 100–150 °С, поэтому основным способом изменения режима является соотношение теплоносителя и сланца. Основной смоляной режим проводится при температуре 480–485 °С. Кроме того, серьезным препятствием для форсирования температур в топке является шлакование теплоносителя, что практически начинается уже при 850 °С, в то время как при температуре ниже 750 °С снижается выжигание углерода в полукоксе, что ведёт к ухудшению КПД процесса в целом.

Газосжигательный процесс

Газосжигательная схема является модификацией советских смоляных генераторов, применяемых на комбинате в г. Кохтла-Ярве. Если генераторы работают на определенной фракции по крупности сланца, то газосжигательные реторты потребляют рядовой раздробленный сланец.

Схема процесса «Юпион-Ойл» является оригинальной и не имеет аналогов в практике какой-либо страны. Это единственная схема, где подача сланца идёт снизу вверх, а теплоноситель – сверху вниз. Раскалённая зола разгружается сверху, а проходящий через неё воздух нагревается сначала за счёт тепла золы, а затем за счёт дожигания углерода в полукоксе. Схема предложена в начале 50-х годов, неоднократно испытывалась, в том числе на установке 1200 тонн/сут.

Подземная газификация сланцев

Идея переработки сланца в слое весьма привлекательна. В этом случае нет необходимости извлекать из недр зольные компоненты сланца, особенно если их состав не позволяет квалифицированно их использовать. Отпадает большой объём горных, практически бесполезных работ. Сланцевые месторождения работают как нефтяная скважина. К сожалению, большой опыт такой переработки в условиях прибалтийских сланцев был совершенно бесполезным. Сланцы залегают относительно неглубоко, и прикрывающие их породы не герметичны. Идея эта после долгих бесполезных усилий была окончательно отброшена.

Все рассмотренные выше способы переработки горючих сланцев предусматривали только одно направление: получение смолы – заменителя нефти. В то же время в широком плане горючие сланцы – энергетическое сырьё и как таковые должны быть использованы и по другим направлениям. Одно из таких направлений – производство газов для энергетического использования. Любой метод термической переработки сланцев связан с получением горючих газов, поэтому любой метод производства смолы является одновременно и методом производства газа.

Следует сказать и о специальных методах производства газа из сланцев как целевого процесса. Ещё до Великой Отечественной войны в СССР был разработан процесс производства бытового газа для газоснабжения городов. Этот метод был реализован в 1948 году на двух крупных предприятиях – в ЭССР (Кохтла-Ярве) и в Ленинградской области (г. Сланцы). Метод камерных печей основан на нагревании непрерывно движущегося сверху вниз сланца крупностью 25–125 мм в специальных камерных печах, объединенных в батареи и блоки аналогично коксовым печам. Обогрев внешний. Конструкция печей, система обогрева аналогичны коксовым печам. Основное отличие камерных печей от коксовых – непрерывность работы.

Конструкция печей приведена на рисунке 8. Коксование сланца происходит в камере, высота которой около 10, длина 4, ширина сверху 4,6, внизу 5,1 м. Обогревательные простенки разделены на девять вертикальных каналов, в которых горит газ, полученный в сланцевых генераторных установках. Таким образом, камерные печи и сланцевые смоляные генераторы составляют единый комплекс. Камеры объединены в батареи, в каждой батарее 23 камеры. Две батареи составляют полублок, являющийся самостоятельной единицей. Два полублока объединяются в блоке, имеющем общий бункер сланца и приемные питатели коксозольного остатка.

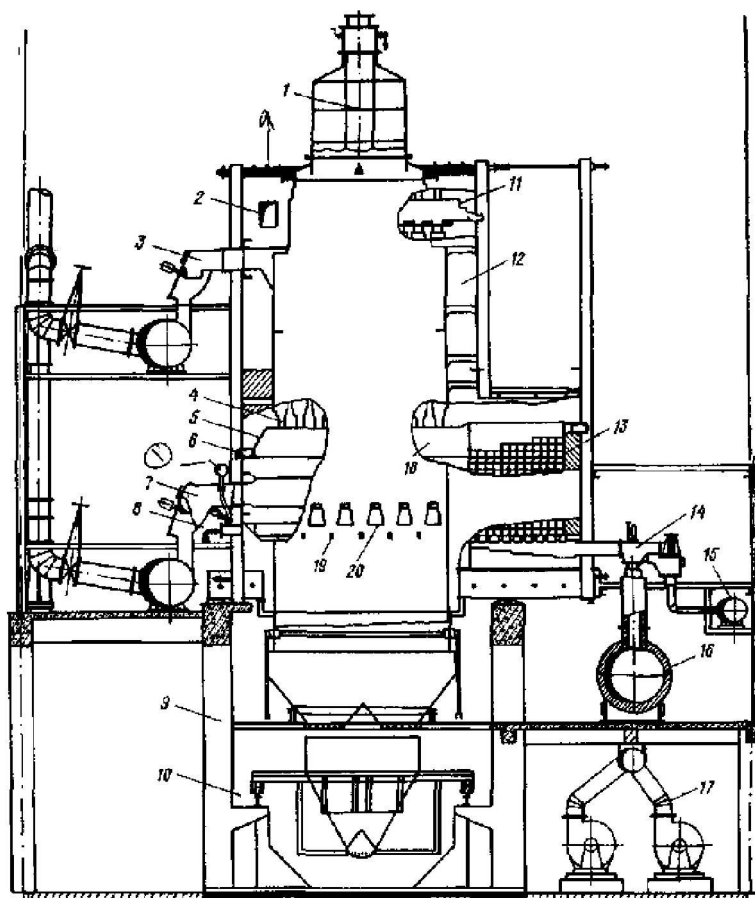


Рисунок 8 – Камерная печь типа VIII:

- 1 – загрузочное устройство, гидрозатвор и бункер; 2 – отводный дымовой канал; 3 – верхний газоотвод;
- 4 – вертикальные огневые каналы; 5 – распределительный канал; 6 – газосборочный канал; 7 – газоотвод;
- 8 – ввод пара, воздуха или кислорода; 9 – экстрактор; 10 – стол камеры; 11 – верхний дымовой канал;
- 12 – камера; 13 – регенератор; 14 – газозоудушный канал; 15 – коллектор отопительного газа; 16 – боров;
- 17 – воздушный вентилятор; 18 – газовые каналы; 19 – дутьевой коллектор; 20 – дутьевые каналы

Технология обогащения горючих сланцев

Засорение в процессе добычи горючих сланцев вмещающими породами, прослойками известняков и глины свидетельствует о целесообразности развития комплексного использования сланцев на основе их предварительного обогащения.

На рисунке 9 представлена технологическая качественно-количественная схема обогащения прибалтийских сланцев.

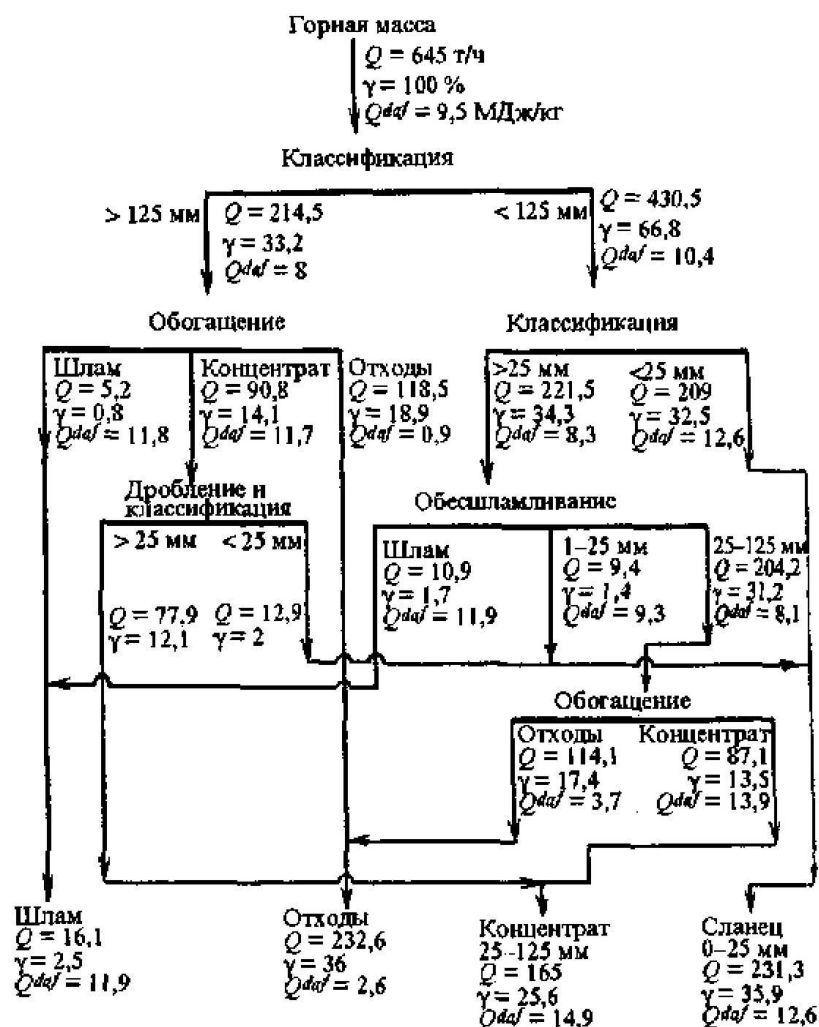


Рисунок 9 – Качественно-количественная схема обогащения горючих сланцев

Исходные сланцы, поступающие на обогащение, имеют зольность около 45 %, плотность от 1300 до 1800 кг/м³ и теплоту сгорания $Q = 9500 \text{ кДж/кг}$. Они подвергаются классификации с выделением класса более 125 мм, который поступает на тяжелосреднее обогащение в магнетитовой суспензии при плотности разделения 2130 кг/м³. Класс менее 125 мм повторно классифицируется на грохоте с отверстиями размером 25 мм. Крупный класс (25–125 мм) после обесшламливания обогащается в тяжелосреднем сепараторе СКВС32 при плотности разделения 2130 кг/м³. Класс менее 25 мм является конечным продуктом обогащения. Концентрат класса более 125 мм дробится и затем классифицируется по граничной крупности 25 мм. Класс более 25 мм объединяется с классом 25–125 мм и является конечным продуктом для технологической переработки при $Q = 14900 \text{ кДж/кг}$. Класс менее 25 мм объединяется с отсевом 0–25 мм и направляется на тепловую электростанцию в качестве энергетического топлива с $Q = 12600 \text{ кДж/кг}$. Положительные результаты получены при использовании для обогащения сланцев радиометрического метода на исходном продукте крупностью 50–200 мм с $Q = 590 \text{ кДж/кг}$, получен концентрат с выходом $\gamma_k = 35,8 \%$ и $Q = 1240 \text{ кДж/кг}$ и отходы с выходом $\gamma_k = 64,2 \%$ и $Q = 230 \text{ кДж/кг}$.

Комплексность использования горючих сланцев

Перспективным является использование горючих сланцев для получения из них концентратов с высоким (до 90 %) содержанием керогена. Получение такого концентрата может быть осуществлено флотацией исходного сланца, измельченного до крупности 90–95 % класса – 0,074 мм.

Недостатком действующих сланцеобогащительных фабрик является несовершенство водно-шламовых схем, в результате чего ежегодно в наружные шламовые отстойники (НШО) сбрасывается большое количество (600 тыс. тонн) сланцевых шламов с теплотой сгорания 2,56 МДж/кг. Осаждение, осветление, уплотнение и обезвоживание шламов в НШО осуществляются в течение 3–5 лет. При этом в связи с окислением горючей массы сланца под влиянием природных факторов значительно снижается его теплота сгорания. Кроме того, сточные воды обогащительных фабрик при длительном контакте со шламом приобретают повышенную кислотность (рН до 4), а дренажная вода заболачивает прилегающие к НШО земли. Поэтому при реконструкции действующих и строительстве новых фабрик предусматривается организация замкнутого водооборота с применением радиальных сгустителей, флокуляции шламов и их обезвоживанием в осадительных центрифугах.

Кероген-70 является ценным сырьём для получения различных химических продуктов. Он находит все более широкое применение в качестве наполнителя при производстве кислотоупорных и щелочеупорных пластических масс, для получения специальных сортов эбонита, резинотехнических изделий, полностью или частично заменяет дорогостоящие наполнители (древесную муку, полевой шпат, асбест). Применение керогена позволяет уменьшить расход дефицитных фенолформальдегидных смол, не ухудшая качества изделий, снизить расход материалов и их себестоимость при производстве пластмасс и резинотехнических изделий. Разработана технология получения из керогена жирных дикарбонатных кислот. Эти кислоты находят широкое применение в качестве исходного сырья для производства пластификаторов и полиэфирных смол. Кроме того, разработана технология термопластификации керогена. Получаемый продукт – термобитум – может заменить формальдегидные смолы в производстве пенопластов и антикоррозионных лаков.

Разработана технологическая схема глубокого обогащения горючих сланцев для получения керогена-70. По этой схеме обогащаются сланцы крупностью 0–30 мм с содержанием в них 30–36 % керогена. Конечный концентрат должен содержать 70–75 % керогена.

Получение керогена возможно также с помощью центробежного разделения горючих сланцев в тяжёлых жидкостях. Применение этого метода целесообразно при сооружении обогащительной установки в едином комплексе с установкой по окислению керогена азотной кислотой. В этом случае отходы химического цеха могут быть использованы для получения водных растворов нитрита кальция, применяемого в качестве тяжёлой жидкости при центробежном тяжелосреднем обогащении горючих сланцев.

Практика эксплуатации такой установки и многочисленные исследовательские работы по флотации сланцев различных слоёв и месторождений показывают, что во всех случаях могут быть достигнуты хорошие технологические показатели обогащения. При этом разработаны эффективные режимы получения высококонцентрированного керогена марки 80, 90 и 92, его обезвоживания и доведения до нужной крупности.

Литература:

1. Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. – М. : Издательство Недра, 1983. – 248 с.
2. Старостин В.И., Игнатов П.А. Геология полезных ископаемых. – М. : Издательство Академический Проект, 2004. – 512 с.
3. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твёрдых полезных ископаемых. – М. : Издательство МГГУ, 2004. – Том II. – 512 с.
4. Минералы : справочник. – М. : Издательство Академии наук СССР, 1963. – Том II: Галогениды. – 296 с.

5. Технология добычи, переработки и обогащения энергетического сырья (горючих сланцев) Республики Коми с использованием кернов. – URL : http://knowledge.allbest.ru/geology/3c0a65625a3bc78a5c53a88421316c26_0.html

6. Антониади Д.Г., Савенок О.В., Шостак Н.А. Теоретические основы разработки нефтяных и газовых месторождений : учебное пособие. – Краснодар : Просвещение-Юг, 2011. – 203 с.

7. Попов В.В., Богуш И.А., Третьяк А.Я., Лаврентьев А.В. Поиски, разведка и эксплуатация месторождений нефти и газа : учебное пособие. – Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2015. – 322 с.

8. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Состояние, тенденции и перспективы выработки запасов углеводородов из сланцевых отложений // Научный журнал НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИИ (политехнический вестник). – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2014. – № 4. – С. 39–51.

9. Арутюнов Т.В., Арутюнов А.А., Савенок О.В. Перспективы разработки месторождений сланцевых отложений // Фундаментальные проблемы науки : сборник статей Международной научно-практической конференции (23 января 2015 года). – Уфа : РИО МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2015. – С. 126–135.

10. Арутюнов Т.В., Арутюнов А.А., Савенок О.В., Моллаев З.Х. Методология оценки ресурсов сланцевых отложений // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – М. : Издательство Горная книга, 2015. – № 3. – С. 266–271.

11. Арутюнов Т.В., Арутюнов А.А., Савенок О.В. Постановка задачи физико-химического моделирования сланцевых пород // Научно-технический журнал «Инженер-нефтяник». – М. : Издательство Ай Ди Эс Дриллинг, 2015. – № 1. – С. 42–47.

12. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Исследование сланцевых пород и природы сланцевой нефтеносности баженовской свиты и формации Баккен // Научный журнал НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИИ (политехнический вестник). – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2015. – № 1. – С. 28–46.

13. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Особенности строения месторождений сланцевых отложений // Проблемы геологии и освоения недр : Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвящённого 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией (6–10 апреля 2015 года). – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – Том II. – С. 385–387.

14. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Анализ характеристик геологического строения и коллекторских свойств сланцевых отложений // Научно-технический журнал «Нефть. Газ. Новации». – Редакция журнала «Нефть. Газ. Новации», 2015. – № 4/2015. – С. 72–76.

15. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Принципы моделирования поровой структуры сланцевых пород : XIII Международная научно-практическая конференция «Современные концепции научных исследований» (Россия, г. Москва, 29–30 апреля 2015 года) // Ежемесячный научный журнал № 4 (13) / 2015. – М. : Евразийский союз учёных, 2015. – Часть 11. – С. 103–109.

16. Арутюнов Т.В. Условия накопления и нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири // Современные тенденции развития науки и технологий : сборник научных трудов по материалам III Международной научно-практической конференции (30 июня 2015 года) : в 6 ч. / Под общей редакцией Е.П. Ткачёвой. – Белгород : ИП Ткачёва Е.П., 2015. – Часть IV. – С. 117–126.

17. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Моделирование глинистых пород с колломорфным кремнезёмом // Научно-технический журнал «Инженер-нефтяник». – М. : Издательство Ай Ди Эс Дриллинг, 2015. – № 2. – С. 18–21.

18. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Оценка параметров порового пространства глинистых пород с целью моделирования поровой структуры сланцевых отложений // Фундаментальные и прикладные проблемы науки : Материалы X Международного симпозиума, посвящённого 70-летию Победы. – М. : РАН, 2015. Том 2. – С. 88–100.

19. Арутюнов Т.В. Сланцевый газ как перспективный вид ископаемого топлива // Научный журнал НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИИ (политехнический вестник). – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2015. – № 2. – С. 27–35.

20. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Экологические проблемы при разработке месторождений сланцевых углеводородов // Научно-технический журнал Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – М. : ВНИИОЭНГ, 2015. – № 9. – С. 39–42.

21. Арутюнов Т.В., Савенок О.В., Кошелев А.Т. Разработка методологии приготовления образцов глинисто-кремнистых пород с учётом факторов неоднородности и неопределённости // Научно-технический журнал Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – М. : ВНИИОЭНГ, 2015. – № 10. – С. 25–28.

22. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Технология добычи сланцевого газа и влияние на экологию // Проблемы геологии и освоения недр : Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвящённого 120-летию со дня основания Томского политехнического университета (4–8 апреля 2016 года). – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – Том II. – С. 68–70.

23. Арутюнов Т.В., Савенок О.В., Шляховой Д.С. Постановка задачи экспериментальных исследований глинисто-кремнистых сланцевых пород // Научно-технический журнал Наука и техника в газовой промышленности. – М. : Издательство ОАО «Газпром промгаз», 2016. – № 2/2016. – С. 3–10.

24. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Экспериментальные исследования глинисто-кремнистых сланцевых пород с точки зрения способности создания новых поверхностей // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – М. : Издательство Нефтяное хозяйство, 2016. – № 2. – С. 38–41.

25. Арутюнов Т.В., Савенок О.В., Шляховой Д.С. Теоретическое исследование процесса формирования искусственных образцов глинисто-кремнистых сланцевых пород // Научно-технический журнал «Инженер-нефтяник». – М. : Издательство Ай Ди Эс Дриллинг, 2016. – № 3. – С. 34–39.

26. Арутюнов Т.В., Савенок О.В. Характеристика пород-коллекторов сланцевого газа // Технические и технологические системы : Материалы восьмой международной научной конференции «ТТС-16» (24–26 ноября 2016 года) / ФГБОУ ВО «КубГТУ», КВВАУЛ им. А.К. Серова; под общей редакцией Б.Х. Гайтова. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2016. – С. 253–261.

27. Арутюнов Т.В. Что такое сланцевый газ // Научный журнал НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИИ (политехнический вестник). – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2016. – № 4. – С. 19–37.

28. Арутюнов Т.В. Горючие сланцы. Сравнительный анализ // Вестник студенческой науки кафедры информационных систем и программирования. – 2017. – № 02. – URL : vsn.esrae.ru/2-10 (дата обращения: 06.12.2017).

References:

1. Zelenin N.I., Ozerov I.M. Reference book on combustible slates. – М. : Publishing house Nedra, 1983. – 248 p.

2. Starostin V.I., Ignatov P.A. Geologiya of minerals. – М. : Publishing house Academic Project, 2004. – 512 p.

3. Abramov A.A. Processing, enrichment and complex use of solid minerals. – М. : MGGU publishing house, 2004. – Volume II. – 512 p.

4. Minerals: reference book. – М. : Publishing house of Academy of Sciences of the USSR, 1963. – Volume II: Halogenides. – 296 p.

5. Technology of production, processing and enrichment of power raw materials (combustible slates) of the Komi Republic with use of cores. – URL : http://knowledge.allbest.ru/geology/3c0a65625a3bc78a5c53a88421316c26_0.html

6. Antoniadi D.G., Savenok O.V., Shostak N.A. Theoretical bases of development of oil and gas fields : manual. – Krasnodar : Education South, 2011. – 203 p.

7. Priests V.V., Bogush I.A., Tretiak A.Ya., Lavrentyev A.V. Search, investigation and operation of oil and gas fields : manual. – Novocherkassk : YuRGPU (NPI), 2015. – 322 p.

8. Arutyunov T.V., Savenok O.V. A state, tendencies and the prospects of development of reserves of hydrocarbons from slate deposits // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – Krasnodar : Izdatelsky Dom – Yug, 2014. – No. 4. – P. 39–51.

9. Arutyunov T.V., Arutyunov A.A., Savenok O.V. Prospects of development of fields of slate deposits // Fundamental problems of science: collection of articles of the International scientific and practical conference (on January 23, 2015). – Ufa : RIO MTsII OMEGA SAYNS, 2015. – P. 126–135.

10. Arutyunov T.V., Arutyunov A.A., Savenok O.V., Mollayev Z.H. Metodologiya of assessment of resources of slate deposits // Mountain information and analytical bulletin (scientific and technical magazine). – M. : Publishing house Mountain book, 2015. – No. 3. – P. 266–271.

11. Arutyunov T.V., Arutyunov A.A., Savenok O.V. Problem definition of physical and chemical modeling of slate breeds // Scientific and technical magazine «Inzhe-ner-neftyanik». – M. : Publishing house Ai Di Es Drilling, 2015. – No. 1. – P. 42–47.

12. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Research of slate breeds and nature of slate oil-bearing capacity of the Bazhenov shale and formation Bakken // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – Krasnodar : Izdatelsky Dom – Yug, 2015. – No. 1. – P. 28–46.

13. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Features of a structure of fields of slate deposits // Problems of geology and development of a subsoil : Works XIX of the International symposium of a name of the academician M.A. Usov of students and young scientists devoted to 70-year anniversary of the Victory of the Soviet people over fascist Germany (on April 6–10, 2015). – Tomsk : Publishing house of the Tomsk Polytechnic University, 2015. – Volume II. – P. 385–387.

14. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Analysis of characteristics of a geological structure and collection properties of slate deposits // Scientific and technical magazine «Oil. Gas. Innovations». – Editorial office of the magazine «Oil. Gas. Innovations», 2015. – No. 4/2015. – P. 72–76.

15. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Principles of modeling of steam structure of slate breeds: XIII International scientific and practical conference «Modern Concepts of Scientific Research» (Russia, Moscow, on April 29-30, 2015) // Monthly scientific magazine No. 4 (13)/2015. – M. : Euroasian union of scientists, 2015. – Part 11. – P. 103–109.

16. Arutyunov T.V. Conditions of accumulation and oil-bearing capacity of the Bazhenov shale of Western Siberia // Current trends of development of science and technologies : the collection of scientific works on materials III of the International scientific and practical conference (on June 30, 2015) : in 6 h / Under the general editorial office E.P. Tkachyovoy. – Belgorod : IP Tkachyova E.P., 2015. – Part IV. – P. 117–126.

17. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Modeling of clay breeds with kollomorf-ny silicon dioxide // the Scientific and technical magazine «Inzhener-neftyanik». – M. : Publishing house Ai Di Es Drilling, 2015. – No. 2. – P. 18–21.

18. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Assessment of parameters of pore space of clay breeds for the purpose of modeling of steam structure of slate deposits // Fundamental and applied problems of science : Materials X of the International symposium devoted to the 70 anniversary of the Victory. – M. : RAS, 2015. Volume 2. – P. 88–100.

19. Arutyunov T.V. Slate gas as perspective view of fossil fuel // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – Krasnodar : Izdatelsky Dom – Yug, 2015. – No. 2. – P. 27–35.

20. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Environmental problems when developing fields of slate hydrocarbons // the Scientific and technical Protection of the Environment magazine in an oil and gas complex. – M. : VNIOENG, 2015. – No. 9. – P. 39–42.

21. Arutyunov T.V., Savenok O.V., Koshelev A.T. Development of methodology of preparation of examples of clay and siliceous breeds taking into account factors of heterogeneity and uncertainty // the Scientific and technical Construction of Oil and Gas Wells magazine by land and by sea. – M. : VNIOENG, 2015. – No. 10. – P. 25–28.

22. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Technology of extraction of slate gas and influence on ecology // Problems of geology and development of a subsoil : Works XX of the International symposium of a name of the academician M.A. Usov of students and young scientists devoted to the 120 anniversary from the date of foundation of the Tomsk Polytechnic University (on April 4–8, 2016). – Tomsk : Publishing house of the Tomsk Polytechnic University, 2016. – Volume II. – P. 68–70.

23. Arutyunov T.V., Savenok O.V., Shlyakhovoy D.S. Problem definition of pilot studies of clay and siliceous slate breeds // the Scientific and technical Science and technology magazine in the gas industry. – M. : JSC Gazprom promgaz publishing house, 2016. – No. 2/2016. – P. 3–10.

24. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Pilot studies of clay and siliceous slate breeds from the point of view of ability of creation of new surfaces // the Scientific and technical bulletin of JSC Rosneft. – M. : Publishing house Oil economy, 2016. – No. 2. – P. 38–41.

25. Arutyunov T.V., Savenok O.V., Shlyakhovoy D.S. Theoretical research of process of formation of artificial examples of clay and siliceous slate breeds // Scientific and technical magazine «Inzhener-neftyanik». – M. : Publishing house Ai Di Es Drilling, 2016. – No. 3. – P. 34–39.

26. Arutyunov T.V., Savenok O.V. Characteristic of breeds collectors of slate gas // Technical and technological systems: Materials of the eighth international scientific TTS-16 conference (on November 24–26, 2016) / FGBOOU WAUGH of «KUBGTU», KVVAUL of A.K. Serov; under the general editorial office B.H. Gaytova. – Krasnodar : Izdatelsky Dom – Yug, 2016. – P. 253–261.

27. Arutyunov T.V. What is slate gas // Science. Engineering. Technology (polytechnical bulletin). – Krasnodar : Izdatelsky Dom – Yug, 2016. – No. 4. – P. 19–37.

28. Arutyunov T.V. Combustible slates. Comparative analysis // Messenger of student's science of department of information systems and programming. – 2017. – No. 02. – URL : vs.n.esrae.ru/2-10 (date of the address: 12/6/2017).