УДК 553.983.004.14

## Э. Я. МАРЕМЯЭ

## СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА О ВОЗМОЖНОСТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭСТОНСКИХ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Выявление крупных запасов ракушечных фосфоритов в северо-восточной Эстонии привлекло внимание к вопросам использования диктионемовых сланцев\*, которые залегают в породах, перекрывающих фосфоритовый пласт. Как показал опыт разработки Маардуского месторождения фосфоритов, из-за склонности диктионемовых сланцев к самовозгоранию и выщелачиванию из них вредных веществ захоронение этих сланцев в отвалах приводит к их безвозвратной потере и загрязнению окружающей среды продуктами их гипергенного разложения [1—3]. Технологии, обеспечивающей сохранность диктионемо-

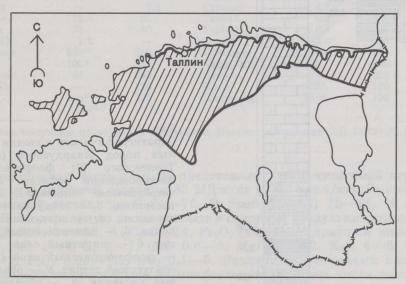


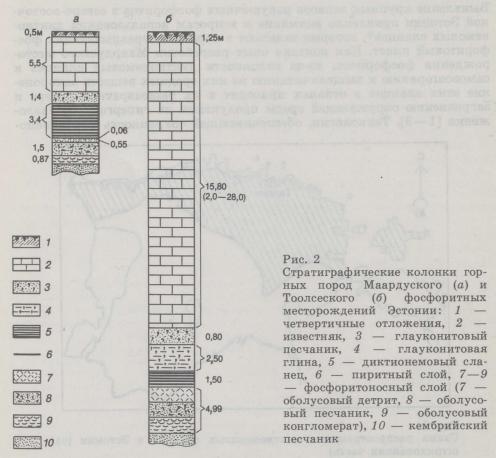
Рис. 1 Схема распространения диктионемовых сланцев в Эстонии (заштрихованная часть)

вых сланцев в отвалах для возможного использования в будущем, пока нет. (По этой причине неоднократно откладывалась открытая разработка Тоолсеского фосфоритового месторождения.) Не имеется и разработанной до конца технологии их промышленного использова-

<sup>\*</sup>В литературе диктионемовые сланцы называют по-разному: квасцовые, граптолитовые или глинистые сланцы, диктионемовые горючие сланцы, алевролит-аргиллитовые сланцы, граптолитовые аргиллиты, а также просто аргиллиты.

ния. Хотя такие разработки осуществлялись, в печати никаких сведений об этом не было. О запасах диктионемовых сланцев и возможностях их промышленного использования и пойдет речь ниже.

Диктионемовые сланцы (в дальнейшем — сланцы) Эстонии стратиграфически относятся к тюрисалуской пачке ( $O_1$ pkT) пакерортского горизонта и залегают в коренных породах Северной Эстонии на глубине от нескольких метров до нескольких сот метров в виде полосы длиной 250 км и шириной от 35 км на востоке до 70 км на западе (рис. 1) [4]. Под сланцами залегают пиритовый слой и фосфориты, над ними — глауконитовый песчаник и известняки (рис. 2) [5]. Мощность пласта сланцев максимальна (8 м) в Западной Эстонии, а в южном и восточном направлениях постепенно уменьшается (в районе между городами Кивиыли и Нарва уже 1-2 м) до полного выклинивания. Глубина залегания составляет около глинта 10-30 м, в Западной Эстонии максимально 300 м (близ пос. Ярваканди), в Центральной Эстонии 100 м (в Раквереском районе), в Восточной Эстонии около 50 м (в районе Нарвы).



Прогнозные запасы сланцев в Эстонии занимают площадь в 11 тыс. км² и составляют 64 млрд. т [4], то есть в 6—7 раз превышают запасы кукерсита. Самые качественные по мощности и удельной теплоте сгорания сланцы расположены в западной и северо-западной части Эстонии. В 1984 г. перспективная площадь обнаружена в Харьюском районе близ местечка Ристи. Она распространяется на 612 км² и характеризуется прогнозными запасами сланцев в 4 млрд. т. Средняя мощность залежи 3,6 м, удельная теплота сгорания сланца

6,1 МДж/кг (1450 ккал/кг), среднее содержание органического вещества 14-15%, выход смолы 4%. В восточном направлении одновременно с сокращением мощности пласта снижается содержание органического вещества и уменьшается теплота сгорания сланца — до 2,5-3,3 МДж/кг (600-800 ккал/кг) и менее (между дер. Сака и г. Нарва). Сланцы восточных районов содержат 11-12% органического вещества и дают выход смолы в пределах 1-2%,

Рассматриваемые сланцы на 10-20 % состоят из органической части и на 80-90 % из минеральной. Состав сланцев в течение многих лет детально изучался большим числом исследователей в Тартуском государственном университете, Таллинском политехническом институте (ТПИ), Институте химии АН ЭССР (ИХ), Управлении геологии

СМ ЭССР (УГ) и других учреждениях [6-11].

Содержание металлов в диктионемовых сланцах Маардуского месторождения Эстонской ССР и в черных сланцах месторождения Ранстад в Швеции, г/т

Металл	Маардуское Ранстад		Металл	Маардуское Ранстад	
Барий	330	500	<sup>226</sup> Радий		$9.5 \cdot 10^{-5}$
Ванадий	470	750	Редкие земли	Manage Park	410
Галлий	15*	22	Ртуть	THE DEBING	0,31
Гафний	2,1	SPEED CHEIN	Рубидий	210	110
Европий	0,94	A-49-00-000	Самарий	4,6	PRINCE OF STREET
Золото	0,004	< 0,01	Свинец	80*	14
Иттербий	2,2	_	Скандий	15	9
Иттрий	30*	40	Стронций	80*	100
Кадмий	STREET STRON	2,2	Сурьма	4,7	5
Кобальт	12	25	Тантал	0,2	or the temporal and
Лантан	37	50	Тербий	0,4	A
Лютеций	1,2	A THE PARTY OF	Торий	15,5*	10
Марганец	300*	250	Уран	40*	300
Медь	105*	110	Хром	65	320
Молибден	84	340	Церий	74	210
Мышьяк	MANAGE (BALLES	110	Цинк	105*	130
	125*	200	Цирконий	125*	100
Олово	3,3*	< 10	EDS BROKOUSE IN		

<sup>\*</sup> Данные получены от научного сотрудника Института геологии АН ЭССР Я. Яанус.

Органическая часть сланцев представляет собой типичный кероген с удельной теплотой сгорания  $35~\rm MДж/кг$  ( $8350~\rm kkan/kr$ ). Ее средний элементный состав, %: С 61-76, Н 6-8, ( $0+\rm Cl$ ) 12-25, N 1-4, S 1-5. Минеральную часть слагают в основном следующие компоненты, %:  $\rm SiO_2$  44-55,  $\rm Al_2O_3$  8-14,  $\rm Fe_2O_3$  (вместе с пиритным железом) 1-7, FeO 1-4, S, 2-7, CaO 0,6-6, MgO 0,5-3, K<sub>2</sub>O 4-8, Na<sub>2</sub>O 0,06-1, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,05-1,5, CO<sub>2</sub> 0,1-5. Различными методами анализа установлено наличие более  $30~\rm mикроэлементов$ , в том числе тяжелых металлов. Охарактеризуем содержание некоторых металлов в сланцах Тоолсеского месторождения, г/т: Мо 434, V 800, Ni 245, Cu 145, Co 23, Zr 172, Nb 12,2, Y 11,5, Rb 94,0, Sr 87,0 [9]. Аналогичные данные по Маардускому месторождению [10] и для сравнения по черным сланцам Швеции [12] приведены в таблице.

Несмотря на то, что сланцы привлекли к себе внимание уже в XVIII столетии, исследование их как полезного ископаемого началось практически только после второй мировой войны. В первое время состав и свойства сланцев изучали по обнажениям на глинте, а в 1960—1970 гг. начались детальные исследования сланцев в скважинах и по площади распространения. Работы, проведенные ИХ и Институтом геологии АН ЭССР, а также УГ, позволили сделать заключе-

ние о величине запасов сланцев и наметить перспективы их дальнейшего изучения. На повестку дня встали вопросы об использовании сланцев в народном хозяйстве в качестве топлива, строительного мате-

риала и химического сырья.

Термическое разложение сланцев в полупромышленной установке с твердым теплоносителем изучалось в ИХ в 1955-1960 гг. Было доказано, что этот метод выделения газообразных и жидких (смола) продуктов обеспечивает безотходное использование органической части исходного вещества. В результате переработки при температуре  $645\,^{\circ}\mathrm{C}$  1 т сланцев ( в пересчете на абсолютно сухое вещество) было получено: газа  $57,8\,$  нм $^3$  (в пересчете на стандартный газ) с удельной теплотой сгорания  $Q_5^d$   $16,7\,$  МДж/нм $^3$  (4000 ккал/нм $^3$ ), смолы  $15,9\,$  кг и легких бензиновых фракций  $2,1\,$  кг [13]. Были изучены и возможности получения из сланцев в горизонтальных ретортах бытового газа с высокой удельной теплотой сгорания ( $Q_5^d$   $25,1\,$  МДж/нм $^3$ , или  $6000\,$  ккал/нм $^3$ ) [14]. В результате было доказано, что производство газа и смолы из сланцев нерентабельно, так как затраты на одну условную тонну в два раза превышают сумму затрат на переработку такого же количества кукерсита [15].

Аналогичные результаты были получены в 1970 г. при полукоксовании сланцев в опытном газогенераторе в г. Кохтла-Ярве [16]. Выход смолы в пересчете на сланцы составил 1,5%. В ходе анализов, выполненных в ИХ (С. Ранг), установили, что смола, полученная из сланцев, значительно отличается от смолы, полученной из кукерсита, специфическим распределением групповых компонентов. Особо нужно отметить высокое содержание соединений серы и азота и низкое — соединений кислорода и н-алкенов. Основными компонентами смолы, полученной из сланцев, были ароматические углеводороды (45%). Низкий выход смолы и ее весьма сложный состав делают сланцы непригодными для использования в качестве химического сырья.

Результаты исследований тех лет показали, что термическая переработка сланцев при помощи упомянутых выше известных ныне технологий нецелесообразна. Поэтому встал вопрос об альтернативном варианте использования керогена сланцев непосредственно для получения тепловой и электроэнергии.

Идея использования сланцев в энергетике вызвала большой интерес. Но уже первые опыты сжигания их в топках с колосниковыми решетками показали [17, 18], что эти сланцы не пригодны для сжигания в качестве самостоятельного топлива. Однако их можно сжигать вме-

сте с кукерситом.

Дальнейшие исследования показали, что сжигать топлива со столь низкой теплотой сгорания и высоким содержанием золы, как у рассматриваемых нами сланцев, можно лишь в топках с кипящим слоем [19]. Была доказана принципиальная возможность использования сланцев в соответствующих топках паровых котлов и парогенераторов [20]. Было даже предложено для решения проблемы теплоснабжения Таллина построить на базе импортных установок фирмы «Lurgi» тепловую электростанцию в Маарду мощностью 200 МВт, потребляющую 2,44 млн. т сланцев в год [21].

Однако дальнейшие, более детальные исследования поставили под сомнение возможность сжигания сланцев со столь низким содержанием горючих веществ (особенно сланцев Тоолсеского месторождения) даже в топках с кипящим слоем. Вопрос об их использовании в качестве топлива усложняется также тем, что в горючей массе сланцев содержится много серы, что делает главной проблему предупреждения эмиссии SO<sub>2</sub> [22]. Не решены также вопросы перераспределения и извлечения при сжигании сланцев тяжелых металлов. Более точные оценки целесообразности энергетического использования сланцев

можно найти в работе Р. Ууэсоо [23]. Сжигание сланцев в кипящем слое при поддержании температуры на строго определенном уровне позволяет использовать полученную золу в различных технологических целях. Так, например, еще в 1955 г. под руководством О. Киррета (ИХ) при сжигании сланцев в кипящем слое при различных температурах получали золу разных оттенков охры. В 60-х гг. была предпринята попытка использовать сланцы вместе с кукерситом для получения минеральной ваты (М. Кийлер). В 70-х гг. сланцевую золу, полученную в кипящем слое, использовали в ИХ для технологических исследований (Р. Кох), а в НИПИсиликатобетон — для получения декоративных бетонных материалов (А. Ряни).

Итак, поскольку при сжигании сланцев в больших количествах образуется зола, ее можно использовать для получения различных строительных материалов (при том условии, разумеется, что радиоактивный фон, создаваемый ими в помещениях, не будет превышать допустимых пределов). В 1960 г. в ТПИ велись работы (Э. Уус, Э. Сийрде) по использованию сланцев и их золы для изготовления сплошного и дырчатого кирпича, дренажных труб, газосиликатов, газкукермита, керамзита и т. д., позже в НИПИсиликатобетон — для

производства материалов различных цветовых оттенков [24].

Сланцы служили также сырьем для производства цемента. В 1975—1976 гг. ВНИИцемент совместно с Институтом минералогии и геохимии редких элементов и УГ проводили эксперименты на Подольском опытном заводе, в которых использовали смесь сланцев и известняка в соотношении 1:3 в объеме 4 т. После измельчения смесь сжигали в печи с окислительной средой при температуре 1400—1500 °C [25]. Полученный клинкер размалывали в шаровой мельнице. Первая проба дала цемент марки 300—400, позже была получена даже марка 600.

Однако в процессе сжигания в пылевозгонах выделялось много летучих микрокомпонентов. Их исследования не были завершены. Не до конца изученными и экспериментально не проверенными остались и вопросы извлечения тяжелых металлов из клинкера и сбора пылевозгонов. В то же самое время в эстонской цементной промышленности успешно развивалось использование золы кукерсита, которая является не просто заполнителем, но имеет также прекрасные вяжущие свойства. Поэтому вопрос о производстве строительных материалов на базе золы сланцев, можно сказать, остался открытым.

Высокое содержание в сланцах калия и некоторых биологически необходимых микроэлементов (Мо и др.) указывает на возможность их использования в качестве сельскохозяйственного удобрения. Пока что сланцы исследованы как стимулятор роста растений, но миграция ядовитых тяжелых металлов в системе почва—растение—человек до сих пор не оценена. Обзор литературы по этому вопросу опубликован Р. Вески [26].

Одно из перспективных направлений использования сланцев — химическое выделение из них тяжелых металлов. Для этого сланец разлагают растворами различных реагентов ( $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $Cl_2$ ,  $Na_2SO_4$ , ( $NH_4$ ) $_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$  и др.) в широких пределах концентраций. Гидрометаллургические исследования сланцев проводились в 1960—1975 гг. в секторе процессов обогащения ИХ под руководством Р. Коха. Выяснилось, что обычными способами гидрометаллургии сланцы разлагаются плохо. Для переноса в раствор элементов, представляющих интерес, требуются весьма высокие концентрации реагентов. Самым подходящим оказалось сернокислотное разложение (Э. Маремяэ, В. Ахелик), на основе которого была разработана схема комплексной переработки сланцев (рис. 3). Эта схема заключается в следующем.

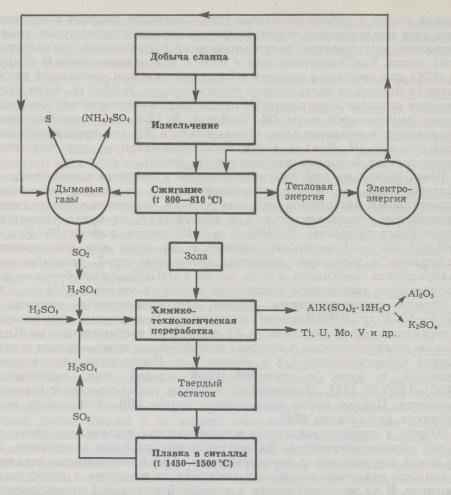


Рис. 3 Схема комплексной переработки диктионемовых сланцев

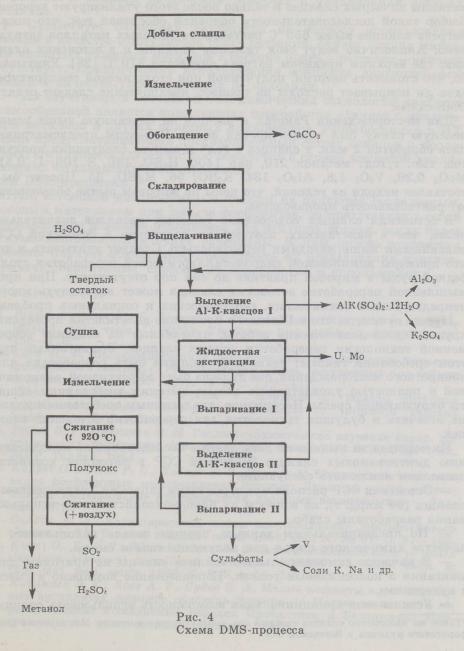
Добытые в карьерах сланцы после крупного дробления измельчаются до крупности 5 мм и направляются в первый технологический узел, где их сжигают при температуре 800—810 °C в топках с кипящим слоем до полного выгорания органической части. При сжигании образуются дымовые газы, содержащие до 2 % SO<sub>2</sub>. Газы очищают, а получаемый при этом сернистый ангидрид перерабатывают в серную кислоту. В качестве дополнительных продуктов получают элементарную серу и сернокислый аммоний. Тепловую энергию, полученную при сжигании сланцев в кипящем слое, преобразуют в электроэнергию, которая практически полностью расходуется на ведение технологических процессов комплексной переработки сланцев.

Продукт, полученный в топке с кипящим слоем, — термически обработанная зола — направляется в следующий технологический узел. Здесь осуществляется многоступенчатый сернокислотный процесс переработки золы, в результате которого выделяются алюминиево-калиевые квасцы и тяжелые металлы (Ті, Мо, V, U и др.). При этом достигается следующее извлечение металлов в раствор, %: U и V 85, Мо 70, Ті и Fe 65, Al 45 и К 25. Алюминиево-калиевые квасцы перерабатываются в  $Al_2O_3$  и  $K_2SO_4$ . Твердые остатки, полученные во втором узле переработки, используют для производства строи-

тельных материалов, уже безопасных в радиационном отношении, например ситаллов.

Выработанная в ИХ сернокислотная схема переработки диктионемовых сланцев близка к DMS-процессу, разработанному шведскими фирмами для черных сланцев месторождения Ранстад в Южной Швеции (рис. 4) [27].

Содержание керогена в ранстадских сланцах такое же, как в эстонских, а тяжелых металлов там несколько больше. Отличие DMS-процесса от процесса, разработанного в ИХ, заключается в том, что в первом сланцы подвергаются выщелачиванию без предварительного обжига. Для выщелачивания металлов в DMS-процессе используются растворы серной кислоты с концентрацией  $300-500~\mathrm{F}~\mathrm{H_2SO_4/n}$ . Выщелачивание происходит в течение  $3-4~\mathrm{cyr}$ , при этом выделяются



металлы, %: U 85, V 65, Mo 20, Al 55, Fe 15, K 35 и Mg 70. Из сернокислотной вытяжки выкристаллизовываются прежде всего алюминиево-калиевые квасцы (в вакууме при t 30 °C). В ходе дальнейшей переработки из квасцов получают  $Al_2O_3$  и  $K_2SO_4$ . Из остаточных маточных растворов квасцов экстрагированием выделяют чистые соединения U, Мо и V. Твердый влажный остаток сушат, измельчают, а затем газифицируют в кипящем слое при температуре 920 °C в смеси кислорода и водяного пара. Состав полученного газа, %:  $H_2$  54,8, CO 19,4,  $CH_4$  2,1,  $CO_2$  19,4,  $C_2H_4$  0,5,  $H_2S$  3,8. После очистки газа от серы его используют для синтеза метанола. Образующийся в газогенераторах полукокс сжигают в топках котлов для выработки пара. Из дымовых газов извлекают  $SO_2$  для получения серной кислоты.

Как видно, в отличие от схемы ИХ в Швеции сначала извлекают металлы из сырых сланцев и только после этого утилизируют кероген. Выбор такой последовательности операций обоснован тем, что после нагрева сланцев выше 650 °C растворение тяжелых металлов затруднено. Аналогично ведут себя тяжелые металлы и в эстонских сланцах, где верхним пределом нагрева считается 810 °C [28]. Учитывая то, что стоимость энергии, полученной при столь низкой температуре, едва ли покрывает расходы на процесс, предпочтение следует отдать DMS-схеме.

Для месторождения Ранстад в расчете на описанную выше комплексную схему был спроектирован завод. Проектом предусматривалась обработка 2 млн. т сланцев в год\* и выпуск следующих продуктов, тыс. т/год: метанол 210, пар 1400,  $\rm H_2SO_4$  120, S 100, U 0,51,  $\rm MoO_3$  0,20,  $\rm V_2O_5$  1,8,  $\rm Al_2O_3$  134,  $\rm K_2SO_4$  56, MgSO<sub>4</sub> 35. Проект был составлен исходя из условий, что цены на мировом рынке обеспечивают рентабельность производства.

В эстонских сланцах содержание тяжелых металлов значительно ниже, чем в ранстадских, поэтому их получение в Эстонской ССР описанными выше методами нерентабельно. Следует учитывать и то, что примеры комплексной гидрометаллургической переработки столь бедной руды в мировой практике до сих пор отсутствуют. При промышленной переработке эстонских сланцев может возникнуть много непредвиденных технических, экологических и социальных проблем.

Нужно отметить, что в Швеции в последние десятилетия проведены крупные исследовательские работы, нацеленные на создание современной технологии переработки черных сланцев. Выдвигаемые при этом требования таковы: технология должна быть разработана для конкретного месторождения, она должна быть эффективной, экономичной и полностью удовлетворять весьма высоким требованиям защиты окружающей среды. Несомненно, аналогичным требованиям должна отвечать и будущая технология для переработки эстонских сланцев.

Имеющиеся на нынешний день данные исследований по использованию диктионемовых сланцев Эстонской ССР в народном хозяйстве позволяют заключить следующее.

- Эстонская ССР располагает огромными запасами диктионемовых сланцев (64 млрд. т), но вопросы их народнохозяйственного использования разработаны слабо.
- По предварительным данным, сланцы нельзя использовать в качестве химического сырья для получения газа и смолы.
- В качестве самостоятельного топлива сланцы не пригодны для сжигания в колосниковых топках. Использование возможно в смеси с кукерситом.
  - Установлена принципиальная возможность использовать сланцы

<sup>\*</sup>Такое же количество сланцев каждый год выбрасывается в отвалы Маардуского фосфоритового рудника в Эстонской ССР.

в топках с кипящим слоем. При этом возникают проблемы очистки отходящих газов от серы и летучих металлов.

— Обжиг сланцев в кипящем слое при строго определенных температурах позволяет получать различно окрашенные цьетные добавки

к бетону для выработки декоративных материалов.

— Сланцы и их зола могут быть использованы для изготовления кирпича, дренажных труб, газосиликатов, газкукермита, керамзита и других строительных материалов, если создаваемый содержащимися в них радиоактивными компонентами уровень радиации соответствует нормам, предусмотренным правилами.

 Сланцы в смеси с известняком могут быть использованы для изготовления цементного клинкера средних и высоких марок. Однако разработка технологии производства цемента не доведена до конца, не решены и вопросы извлечения тяжелых и улавливания летучих

металлов.

— Существует обширная литература по вопросу использования сланцев в качестве стимулятора роста растений, однако оценка миграции ядовитых тяжелых металлов в системе почва-растение-человек отсутствует. Практического использования эстонские диктионемовые

сланцы в качестве удобрения пока не находили.

 Из изученных в Эстонской ССР химических технологий наиболее целесообразной является комплексная переработка сланцев с извлечением металлов и других полезных компонентов. Разработанная в ИХ схема, предусматривающая предварительный обжиг сланцев и последующую гидрометаллургическую обработку с серной кислотой вполне сравнима со шведским DMS-процессом. ским DMS-процессом.

Итак, эстонские диктионемовые сланцы не являются бесполезным, бросовым материалом при добыче фосфоритов, но представляют собой потенциальное полезное ископаемое для будущих времен, когда более богатые месторождения будут исчерпаны. К ним нужно относиться бережно. Следует обязательно продолжать их исследования и разрабатывать современные способы их переработки и использования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pihlak A., Maremäe E., Lippmaa E. Maardu fosforiidikarjääri puistangute saastav mõju veele // ENSV TA Toim. Biol. 1984. K. 33, N 3. Lk. 166 - 170.

2. Сарв И. Ф. Лесохозяйственная рекультивация отработанных карьеров

фосфоритов в Маарду // Рекультивация земель, нарушенных при добыче полезных ископаемых. Тарту, 1975. С. 112—117.

3. Pihlak A., Maremäe E., Pikkov V., Lippmaa E. Maardu piirkonna rekultiveeritud alade ökoloogilisest seisundist // Inimmõju Tallinna keskkonnale. Tallinn, 1986. Lk. 87-90.

4. Рухко В. Г., Пукконен Э. М. Геолого-геохимическое изучение пород, покрывающих фосфориты (диктионемовые сланцы) // НТО/Упр. геол.

ЭССР. Таллин, 1984.

- 5. Киррет О. Г., Кох Р. П., Хабихт К. Э., Пунг Э. М. Комплексное использование фосфоритных месторождений Эстонии: Докл. на совещ. «Комплексное использование месторождений полезных ископаемых». — Таллин, 1970.
- 6. Сийрде А. К. Характеристика смолы полукоксования диктионемового сланца // Тр. Таллин. политех. ин-та. 1958. Сер. А. № 97. С. 91—103.
- 7. Kirret O., Koch R., Ründel L. Maardu leiukoha diktüoneemakilda ja temas sisalduva kerogeeni keemilisest koostisest // ENSV TA Toim. Tehn. ja füüs.-mat. tead. seeria. 1959. K. 8, N 4. Lk. 243-253.
- 8. Кивимяги Э. К., Лоог А. Р., Судов Б. А. Малые элементы в диктионемовых аргиллитах нижнего ордовика Эстонии // Малые элементы и их распределение в осадочных породах Прибалтики и Белоруссии: Программа и тез. докл. семинара. Вильнюс, 1970.

9. Халдна Ю. Л., Палвадре Р. Ю., Ахелик В. Р. и др. Корреляционные связи между химическими элементами в диктионемовых сланцах // Химия тв. топлива. 1984. № 4. С. 23—27.

10. Пелекис Л., Пелекис З., Тауре И. и др. Инструментальный нейтронно-активационный анализ диктионемового сланца Маардуского месторожде-

ния // Изв. АН ЭССР. Хим. 1985. Т. 34, № 3. С. 161—164.

11. Kirret O., Koch R., Ründal L. et al. Valkla-Tsitre ja Toolse leiukohtade diktüoneemakilda omadustest ja keemilisest koostisest // Ibid. 1986. K. 35, N 4. Lk. 237-243.

12. Andersson A., Dailman B., Gee D. G. Kerogen and uranium resources in the Cambrian alum shales of the Billingen-Falbygden and Närke areas, Sweden. // Geologiska Föreningens i Stockholm Fördhandlingar. Stockholm, 1983. V. 104, Pt. 31 (for 1982). P. 197-209.

13. Кылль А. Т., Лаус Т. Н., Эленурм А. А. Термическая переработка диктионемового сланца с применением твердого теплоносителя // Горючие

сланцы / ЭстНИИНТИ. 1959. № 3. С. 69 75.

- 14. Степанов И. И., Риккен В. А. Высококалорийный газ из диктионемового сланца // Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук. 1957. Т. 6, № 2. C. 184—189.
- 15. Habicht K. Eesti NSV Maardu fosforiidileiukoha maavarade kasutamise võimalusi ja majanduslik efektiivsus // Tööstuse ja ehituse ökonoomika küsimusi. 3. / ENSV TA Maj. Inst. Tallinn, 1962. С. 106—160. 16. Кивимяги Э. К. Комплексное использование месторождения Тоолсе //

HTO. Т. 1 / Упр. геол. CM ЭССР. Таллин, 1975.

- 17. Ots J., Truu H. Protokoll (7. okt. 1938. a.) põletismaterjaliga «diktüoneema» toimetatud proovikütmise kohta a/s «Telliskivi Tehastes». - Tallinn, 1938.
- 18. Truu H., Tikk A. Diktüoneema kiltkivi kasutamise võimalusi // TTA, ETTUK. Tallinn, 1945.
- 19. Лээне Р. И., Ууэсоо Р. Н. Экспериментальное исследование процесса горения диктионемового сланца в кипящем слое // Сланцевая и хим. промышленность. 1966. № 5. С. 19-23.

20. Эпик И. П. Проблемы и перспективы энергетического использования диктионемовых сланцев: Тез. докл. / ТПИ. — Таллин, 1966.

21. Öpik I., Toomaspoeg J. Keemia ja energia peavad liituma // «Rahva

Hääl». 1964. N 184 (6601).

- 22. Ууэсоо Р. Н., Калласте Э. И., Сааре Л. Л., Кох Р. П. О возможностях уменьшения содержания двуокиси серы в продуктах сгорания сернистых малокалорийных сланцев // Сжигание топлив с минимальными вредными выбросами. Таллин, 1978. С. 32-34.
- 23. Ууэсоо Р. Н. Об эффективности использования горючего вещества многозольных эстонских сланцев в энергетических котлах // Влияние минеральной части энергетических топлив на условия работы паровых котлов: Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. Таллин, 1986. Т. 2. С. 49-55.
- 24. Ряни А., Сывастьянова А., Теаро А., Отсманн Э. Разработка технологии производства объемноокрашенных силикатных бетонов с использованием глауконитового песчаника и диктионемового сланца // Материалы все-
- союзной научной конференции. Белгород, 1973. С. 70—72. 25. Пихлак А. А., Петерселль В. К., Лийвранд Х. И. Подготовка материалов для проектирования опытной установки по переработке аргиллитов месторождений фосфоритов Эстонской ССР // НТО / Упр. геол. СМ ЭССР. Кейла, 1977.

26. Вески Р. Э. Использование горючих сланцев в качестве удобрений и мелиорантов // Горючие сланцы. 1986. Т. 3, № 4. С. 337—350.

27. Methanol production in Sweden with alum shales as feedstock // Lecture presented at the 5th International Automotive Propulsion Systems Symposium. Dearborn, Michigan, USA. April 14-18, 1980.

28. Альтгаузен М., Маремяэ Э., Иоханнес Э., Липпмаа Э. Гипергенное разложение черных металлоносных сланцев // Изв. АН ЭССР. Хим. 1980.

T. 29, № 3. C. 165—169.

Институт химической и биологической физики Академии наук Эстонской ССР г. Таллин

Представил А. Я. Аарна Поступила в редакцию 3.12.1987

## UTILIZATION OF ESTONIAN ALUM SHALE IN THE NATIONAL ECONOMY

Investigation of the possibilities of utilizing Estonian alum shale in the national economy allows the following conclusions to be made.

- There are very large alum shale deposits in the Estonian SSR (64 billions of tons) but their utilization in the national economy has been investigated only insufficiently.
- Experiments have shown that alum shale is not a suitable raw material for producing gas and oil.
- Alum shale alone is not suitable for grate combustion, it may be used together with Estonian oil shale.
- It is possible to burn alum shale in the fluidized bed. In this case cleaning of flue gases from sulphur and volatile metals is necessary.
- Alum shale and its ashes may be used to produce building materials such as bricks, drain-pipes, gas concrete, expanded-clay aggregates, coloured decorative plates, etc. However these products should be of limited use only because of radon emission and radioactivity.
- Alum shale in admixture with limestone may be used to produce cement clinker. However, the technology for producing cement has not jet been developed and problems of catching volatile metals and extracting heavy metals have not jet been solved.
- There exists a large body of literature about using alum shale as fertilizer and plant growth stimulant, but the effect of leaching toxic heavy metals on soil-plant-man interrelation has not been investigated. So far alum shale has not been used as fertilizer.
- Of all the chemical technologies under study, complex processing of alum shale with extraction of metals and other useful components seems to be most advantageous. For this purpose, combustion of alum shale and its subsequents hydrometallurgical processing with sulphuric acid has been developed in the Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Estonian SSR. The technology is quite similar to the Swedish DMS procedure developed mainly for uranium extraction.

In conclusion, Estonian alum shale is a perspective raw material for the national economy. Further study is neccesary with respect to its processing and utilization.

Academy of Sciences of the Estonian SSR, Institute of Chemical and Biological Physics Tallinn