

УДК 665.7.032.57 :: 66.092.041.53
66.094.3*В. М. ЕФИМОВ, Р. А. ЛЁЭПЕР, С. К. ДОЙЛОВ, Х. А. КУНДЕЛЬ***ВОЗМОЖНОСТИ УМЕНЬШЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ВЫХОД СМОЛЫ ПРИ ПОЛУКОКСОВАНИИ СЛАНЦА В ГЕНЕРАТОРАХ***V. YEFIMOV, R. LÖÖPER, S. DOILOV, H. KUNDEL***ON POSSIBILITIES TO DECREASE INFLUENCE OF OXIDATION PROCESSES ON OIL YIELD AT OIL SHALE RETORING**

Еще в ранних работах К. Лутса [1] показано, что при полукоксовании сланца кислород негативно влияет на выход смолы. В 50-х годах этому вопросу был посвящен целый ряд исследований [2—5], из которых последние два рассматривали вопросы совершенствования технологии полукоксования сланца. В этих работах установлено, что в наибольшей степени выход смолы зависит от окисления сланца, которое происходит уже на стадии его нагревания, до начала активной термической деструкции.

Эта особенность позднее была подтверждена в исследовании [6], где показано, что наиболее эффективно окисление сланца протекает в температурном интервале 200—300 °С и что решающее значение в данном случае имеет не концентрация в теплоносителе кислорода, а его абсолютное количество в расчете на переработанное технологическое сырье. Правда, в этом исследовании использовали предварительно окисленный в лабораторных условиях сланец, и поэтому промышленный процесс его полукоксования не был смоделирован полностью.

Позже, Г. В. Сиповский провел аналогичное исследование [7] уже в условиях, приближающихся к промышленным. Сланец полукоксовали в потоке газового теплоносителя с различным содержанием кислорода. Эта работа также подтвердила, что кислород влияет на выход смолы негативно. А. К. Митюрев [5] объяснял высокий выход смолы на туннельных печах, достигавший практически лабораторного уровня, главным образом небольшим количеством остаточного кислорода в циркуляционной системе печей.

Для получения дополнительной информации о влиянии кислорода на выход смолы при переработке сланца в генераторах нами был обобщен опыт эксплуатации различных агрегатов для полукоксования кускового сланца (табл. 1). Анализ полученных материалов показал, что выход смолы зависит от удельного расхода на процесс: чем он выше, тем меньше получается смолы [8]. Это означает, что при существующем техническом уровне организации того или иного процесса полукоксования с

Таблица 1. Основные показатели переработки кускового сланца в различных агрегатах
Table 1. Main Characteristics of Processing Large-Particle Oil Shale at Different Units

Конструкции агрегатов	Технологический сланец		Продук- тивная спо- собность по слан- цу, т/сут	Усреднен- ная темпе- ратура тепло- носитель- я, °С	Выход смолы, %	Удель- ный вы- ход газа, м ³ /т	Удельная теплота рас- стования рас- газа высе- шая, МДж/м ³ воздуха,	Удель- ный рас- ход кислорода в газе, %	Концентра- ция кислорода в газе, %
	пределы круп- ности, мм	влага рабочая, W, %							
Генераторы на режиме с газификацией полукокса									
"Ленгитрогаз"	25-125	9,1	23,3	700	14,5	65,0	4,40	500	0,9/5,9
Генераторы на режиме с газификацией полукокса и сжиганием газа в топочных устройствах									
С центральным вводом теплоносителя	25-125	8,6	23,1	810	15,3	72,5	3,73	390	0,6/3,3
С поперечным потоком теплоносителя	25-125	8,7	23,0	969	16,4	78,3	3,39	405	0,6/3,06
Агрегаты на режиме без газификации полукокса									
Генератор с поперечным потоком теплоносителя	25-125	8,4	23,4	960	17,8	83,1	2,93	344	0,3/1,16
Газосжигательная реторта (США)	10-76	0,7	10,5	550	9,8	94,2	4,19	109	0,2/0,36
Агрегаты с получением теплоты для процесса за счет нагревания циркулирующего теплоносителя в металлических теплообменниках									
Туннельные печи Реторта "Петросикс" (Бразилия)	15-100	8,6	23,6	480	21,2	98,0	35,2	-	1,2/0,34
	6-70	5,3	7,4	590	5,6	95,7	31,4	-	0,33/0,06

* Генератор № 7, подключенный к отдельной конденсационной системе ГГС-5 в ПО "Слансехим".

увеличением удельного расхода воздуха возрастает количество кислорода, попадающего в шахту полукоксования.

Одновременно выяснилось, что от удельного расхода воздуха на процесс зависит и глубина пиролиза летучих продуктов в шахте полукоксования (оценивается по удельному выходу водорода, содержащемуся в газе, в расчете на сланец или УОМ), то есть наблюдается прямая связь между количеством кислорода, попадающим в шахту полукоксования, и глубиной пиролиза летучих продуктов.

Наличие такой закономерности дает основание предполагать, что при попадании кислорода в шахту полукоксования скорее всего происходит термоокислительный пиролиз летучих продуктов в реакционном объеме, а не окисление сланца до его активной термической деструкции, как это общепринято считать. Из практики эксплуатации, например, генераторов с поперечным потоком теплоносителя (ППТ) известно, что часть водорода при переработке сланца образуется уже в самой горячей камере и именно за счет окислительного пиролиза попадающих туда в составе обратного газа паров смолы [9].

Ниже будут рассмотрены возможные источники попадания кислорода в шахту полукоксования генераторов и пути устранения этих источников или уменьшения влияния кислорода на выход смолы. В одной из своих работ А. Аарна [4] указывал на то, что в первых конструкциях генераторов (в которых необходимое для процесса тепло получалось только за счет газификации полукокса) основным источником остаточного количества кислорода в газовом теплоносителе, поступавшем в шахту полукоксования, был газификатор — вследствие неудовлетворительной организации процесса газификации полукокса, а также обратный газ.

Поступление значительных количеств кислорода из газификатора в шахту полукоксования генераторов подтверждается непосредственными анализами газов газификации. По данным [10, 11], в этих газах содержалось 6—10 % кислорода. После внедрения генераторов с центральным вводом теплоносителя (ЦВТ) и ППТ, в которых часть тепла

Таблица 2. Характеристика газа, выходящего из газификатора генераторов различной конструкции

Table 2. Characteristics of Gasifier Gases of Retorts of Different Design

Компоненты, % объемные	Генераторы с ЦВТ		Генераторы с ППТ на ГГС-5 ПО "Сланцехим"	
	СХЗ "Кивийли"	ГГС-5 ПО "Сланцехим"	без горелочного устройства	с горелочным устройством
CO ₂ + H ₂ S	22,2	23,7	14,1	17,1
C _n H _m	0,0	0,4	0,5	-
O ₂	3,3	0,8	5,8	5,4
CO	2,0	4,7	1,7	-
H ₂	2,2	7,6	0,5	-
C _n H _{2n+2}	1,1	1,0	0,8	-
N ₂	69,2	61,8	76,6	-
Удельная теплота сгорания высшая, МДж/м ³	1,09	2,22	1,05	-

для процесса получается в топочных устройствах за счет сжигания генераторного газа, удельный расход воздуха на дутье стал ниже. Как видно из табл. 2, при этом уменьшилась и концентрация кислорода в газах газификации, а следовательно, уменьшилось и абсолютное количество кислорода, поступающего из газификатора в шахту полукоксования.

В таких условиях выход смолы должен был значительно возрасти. Но на генераторах с ЦВТ он возрос не столь уж существенно — примерно с 14,5 до 15,3 %. Скорее всего это объясняется тем, что на генераторах указанной конструкции теплоноситель в слое шахте полукоксования распределялся крайне неравномерно [12, 13] и поэтому удельные расходы воздуха на процесс были явно недостаточными для полного извлечения летучих продуктов. И тем не менее, выход смолы в данном случае хотя и незначительно, но все же возрос и скорее всего потому, что эффект от снижения удельного расхода воздуха оказался более существенным, чем ухудшение равномерности распределения теплоносителя в слое.

На генераторах с ППТ, судя по значительно возросшей пропускной способности по сланцу при одновременно увеличившемся выходе смолы, равномерность распределения теплоносителя в слое, по сравнению с другими конструкциями, заметно лучше.

Как видно из табл. 1, по мере реконструкции генераторов ГГС-5 ПО "Сланцехим", которая сопровождалась ослаблением процесса газификации полукокса (а следовательно, и уменьшением поступления кислорода в шахту полукоксования), выход смолы стал возрастать. При полной же замене паровоздушного дутья обратным циркуляционным газом необходимость в газификаторе как источнике кислорода, поступающего в шахту полукоксования, практически теряет смысл. При этом заметно сокращается удельный расход воздуха на процесс вследствие уменьшения диссоциации карбонатов и снижения потерь физического тепла с выгружаемым из генераторов полукоксом [14] (при условии, конечно, что переход на режим без газификации полукокса не сопровождается ухудшением условий нагрева сланца в шахте полукоксования). При этом, естественно, понижается удельный выход генераторного газа, а выход смолы возрастает благодаря уменьшению количества поступающего в шахту полукоксования остаточного кислорода. Таким образом, происходит перераспределение химической теплоты сланца в полезных продуктах.

Процесс газификации полукокса в нижней части действующих генераторов несовершенен, и его практически невозможно организовать таким образом, чтобы избежать поступления кислорода в шахту полукоксования, особенно при возникновении прогаров [5, 15]. Нет сомнения в том, что в генераторах основным источником поступления кислорода в шахту полукоксования является процесс газификации полукокса, и поэтому замена его на охлаждение полукокса обратным газом с точки зрения выхода смолы является оправданным мероприятием.

Из табл. 1 видно и то, что на генераторе № 7 с ППТ при переработке сланца на режиме без газификации полукокса был достигнут наиболее высокий выход смолы — 17,8 %. При этом обращает на себя внимание не только сравнительно небольшой удельный расход воздуха, но и низкая концентрация кислорода в генераторном газе — 0,3 %. И это не случайно, так как во время испытания генератора в горячей камере для получения и распределения теплоносителя были установлены два горелочных

устройства, а температура теплоносителя поддерживалась на высоком уровне (960—970 °С). Это обеспечило возможность более полно использовать кислород воздуха при сжигании газа в указанных устройствах по сравнению со случаем, когда использовалось только одно такое устройство и содержание кислорода в генераторном газе снижалось в лучшем случае лишь до 0,6 %.

Следовательно, при испытании генератора № 7 на режиме без газификации полукокса был достигнут самый низкий уровень поступления кислорода в шахту полукоксования, что и способствовало получению наиболее высокого выхода смолы. При полукоксовании сланца, например, в газосжигательной реторте [8] концентрация кислорода в газе достигала очень низкого значения — 0,2 %, что свидетельствует о возможности хорошо организовать процесс горения газа и практически полностью использовать при этом кислород воздуха, поступающий в реторту.

Таким образом, в генераторах источником кислорода, попадающего в шахту полукоксования в составе газового теплоносителя, могут быть и дымовые газы, получаемые при сжигании обратного газа в топочных устройствах. Это подтверждают непосредственные анализы газового теплоносителя, взятого из горячей камеры генераторов с ППТ. Как показано в [16], в отдельные периоды работы генераторов содержание кислорода в газовом теплоносителе достигает 3—5 %. При этом имеет место явно выраженная тенденция — с повышением температуры теплоносителя концентрация кислорода в нем понижается. Такая закономерность вполне естественна, так как при более высоких температурах в топочных устройствах условия горения газа улучшаются и кислород воздуха при этом используется полнее, чем в случае сравнительно низких температур.

Из изложенного выше следует, что наиболее эффективные средства уменьшения количества остаточного кислорода, поступающего в шахту полукоксования в составе газового теплоносителя, следующие: заменить в генераторе газификацию полукокса на охлаждение его обратным газом и совершенствовать конструкции горелочных устройств в направлении достижения более полного использования кислорода воздуха при сжигании газа. Однако здесь следует иметь в виду, что организация эффективной зоны охлаждения в нижней части генераторов при неудовлетворительной работе горелочных устройств не может заметно увеличить выход смолы. Поэтому оба мероприятия следует осуществлять одновременно.

Что же касается обратного газа, то, по нашему мнению, он вряд ли может быть заметным источником поступления кислорода в шахту полукоксования. При испытании, например, на ГГС-5 генератора № 8 с кольцевой камерой полукоксования с повышенным содержанием кислорода в обратном газе (3—4 %) удельный расход воздуха на процесс заметно понижался — примерно с 250 до 200 м³/т. Это говорит о том, что кислород, содержащийся в обратном газе, расходовался на горение газа в топочных устройствах генераторов и вряд ли попадал в шахту полукоксования. При переработке сланца, например, в небольшом пилотном генераторе большее количество кислорода в обратном (генераторном) газе, составлявшем около 5 %, никак не препятствовало достижению высокого выхода смолы [17]. Большой опыт эксплуатации

туннельных печей подтверждает, что при многократной циркуляции парогазовой смеси через слой полукокса она постепенно обескислороживалась [5].

Таким образом, большее количество остаточного кислорода в обратном газе при переработке сланца в генераторах вряд ли может отрицательно влиять на выход смолы.

О негативном влиянии кислорода на процесс термической деструкции горючих сланцев говорится во многих работах зарубежных специалистов [18—22]. Из опыта эксплуатации известных зарубежных реторт для полукоксования кускового сланца следует, что эффективные технологические мероприятия, обеспечивающие возможность достигать высокие выходы смолы, приближающиеся к лабораторным, направлены в первую очередь на уменьшение количества остаточного кислорода в реакционном объеме шахты полукоксования за счет как уменьшения удельного расхода воздуха на процесс, так и циркуляции газового теплоносителя, нагреваемого в металлических трубчатых теплообменниках. Этот способ получения газового теплоносителя в большинстве работ зарубежных специалистов рассматривается как радикальное решение вопроса о получении теплоносителя с минимальным содержанием остаточного кислорода. Кроме того, в этом случае решается и такая важная задача, как увеличение теплоты сгорания газа.

В сообщении Р. Д. Камерона [23] даже указывалось на то, что при использовании теплообменников для нагрева циркуляционного теплоносителя процесс становится менее чувствительным к недостаткам в распределении теплоносителя. Из указанных двух факторов на выходе смолы в большей степени сказывается наличие кислорода в теплоносителе, чем равномерность его распределения в слое. Как отмечалось выше, с этой особенностью организации процесса мы тоже столкнулись на генераторах с ЦВТ.

Следует напомнить, что в промышленных условиях для полукоксования кускового сланца теплообменники (калориферы) для нагрева циркуляционного теплоносителя (парогазовой смеси, взятой до конденсационной системы) в Эстонии впервые были применены на туннельных печах и обеспечили возможность получать практически лабораторный выход смолы [5, 24]. Что же касается вертикальных реторт (генераторов), то для этого случая теплообменники (для нагрева циркуляционного теплоносителя — генераторного газа, взятого после конденсационной системы) были предложены нашими специалистами еще в 30-е годы [25], но на сланцеперерабатывающих предприятиях России и Эстонии применения так и не нашли.

И, наконец, нельзя не отметить, что отказ на генераторах от основного источника остаточного кислорода, поступающего в шахту полукоксования, то есть замена газификации полукокса на процесс его охлаждения обратным газом, с точки зрения экологии и использования углерода полукокса является не лучшим техническим решением. В этом случае содержание веществ, вредных для окружающей среды (бенз(а)пирен, водорастворимая сульфидная сера, летучие фенолы и др.), в выгружаемом полукоксе естественно больше, чем в хорошо выжженном зольном остатке, который получается при глубокой газификации полукокса. Но

организация этого процесса на действующих генераторах практически невозможна из-за того, что значительное количество остаточного кислорода будет неизбежно попадать в шахту полукоксования. Чтобы осуществить глубокую газификацию полукокса в генераторах, но в то же самое время полностью исключить негативное влияние на выход смолы, процесс необходимо организовать таким образом, чтобы газы газификации не попадали в шахту полукоксования.

Выводы

1. Обобщение результатов теоретических исследований и опыта эксплуатации генераторов показало, что на выход смолы при переработке сланца в генераторах решающим образом влияют в первую очередь абсолютное количество остаточного кислорода, поступающего в шахту полукоксования в составе газового теплоносителя, и равномерность его распределения в слое. При этом удельные затраты теплоты и расход воздуха на процесс должны быть достаточными для полного завершения процесса полукоксования сланца, а количество кислорода в составе теплоносителя должно быть минимальным, не превышая в расчете на сланец примерно $0,5 \text{ м}^3/\text{т}$.

2. Основным источником кислорода, поступающего в шахту полукоксования при переработке сланца в генераторах, является процесс газификации полукокса. При ослаблении этого процесса и уменьшении удельного расхода воздуха в газификаторе количество кислорода, поступающего в шахту полукоксования, уменьшается. Другим возможным источником поступления кислорода в шахту являются дымовые газы, получаемые при сжигании генераторного газа в топочных устройствах, расположенных внутри генераторов.

3. Условия, обеспечивающие минимальное поступление в шахту полукоксования остаточного кислорода в составе газового теплоносителя при существующей организации процесса переработки сланца в генераторах, сводятся к осуществлению в первую очередь следующих мероприятий:

- замена газификации полукокса на охлаждение его обратным газом с получением теплоносителя только за счет сжигания газа в топочных устройствах;

- совершенствование конструкции горелочных устройств и увеличение их количества;

- повышение температуры теплоносителя до уровня $900\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

При этом замена процесса газификации полукокса в нижней части генераторов на охлаждение его обратным газом и совершенствование конструкции горелочных устройств должны осуществляться одновременно. В противном случае заметного увеличения выхода смолы достичь не удастся.

4. Эффективным средством, также направленным на уменьшение количества остаточного кислорода, поступающего в шахту полукоксования, является снижение удельного расхода воздуха на процесс.

Наряду с организацией в нижней части генераторов зоны охлаждения, уменьшение расхода воздуха достигается за счет:

- понижения температуры парогазовой смеси в газоотводах (например, путем увеличения толщины слоя в шахте полукоксования и улучшения распределения теплоносителя в слое);

- снижения степени диссоциации карбонатов (этому способствуют уменьшение времени пребывания сланца в шахте полукоксования, улучшение равномерности ввода теплоносителя в слой сланца, улучшение условий горения газа в топочных устройствах с целью увеличить в газовом теплоносителе концентрацию диоксида углерода).

5. Радикальным техническим решением, обеспечивающим уменьшение количества остаточного кислорода, поступающего в шахту полукоксования в составе газового теплоносителя, является использование циркуляционного теплоносителя, который нагревается в расположенных рядом с генераторами теплообменниках.

Чтобы сохранить в данном случае и возможность глубоко газифицировать полукокк, необходимо обеспечить условия, которые исключали бы попадание газов газификации в шахту полукоксования.

V. YEFIMOV, R. LÖÖPER, S. DOILOV, H. KUNDEL

ON POSSIBILITIES TO DECREASE INFLUENCE OF OXIDATION PROCESSES ON OIL YIELD AT OIL SHALE RETORTING

Summary

Negative influence of oxygen in the heat carrier on oil yield at retorting oil shale has been established in a number of papers [1—5]. In the paper [6] it is stated that oxidation runs most efficiently in the temperature range of 200-300 °C, and that decisive is the absolute amount of oxygen per processed shale, not its concentration in the heat carrier. The former value should be minimal not exceeding approximately 0.5 m³/t oil shale.

To get additional information about the influence of oxygen on oil yield at processing oil shale in retorts we have tried to summarize the experience obtained at retorting lump oil shale in different types of units (see Table 1). This analysis showed that the oil yield depends on the specific air consumption in the process: the higher this value, the less oil is formed [8]. It means that at the present technical level retorting is carried out so that an increase in specific air consumption results in an increase of oxygen ingress into the semicoking shaft.

At the same time a direct relationship between the degree of volatiles pyrolysis and specific air consumption, i. e. the amount of oxygen ingressed into the semicoking shaft was observed. This regularity enables to assume that within the reaction volume there occurs most likely the thermooxidative pyrolysis of volatile products, not the oxidation of oil shale as it is considered traditionally.

The main source of oxygen ingressed into the semicoking shaft at processing oil shale in retorts is the process of spent shale (semicoke) gasification (Table 2). This process is not fully elaborated for utilization in commercial scale and can not be arranged so that the ingress of oxygen into the semicoking chamber could be eliminated, particularly when burn-outs occur (during these periods oxygen concentration in gasification gases may increase up to 10 %). In case of a slower semicoke gasification process and reduced specific air consumption for gasification the absolute amount of oxygen ingressed into the semicoking shaft also decreases.

One of the efficient methods to decrease specific air consumption is to build furnaces into the semicoking chamber to obtain additional amount of heat carrier by combusting generator gas. The maximum effect is reached when steam-and-air blow is completely replaced by recycle gas: specific air consumption is reduced whereas recycle gas is deoxygenated in the cooling zone while passing through spent shale bed which has the temperature of about 500 °C.

Another possible source of oxygen to the semicoking shaft with heat carrier is production of flue gases by combusting recycle gas in burners built in retorts. During some periods of their operating, particularly, when gaseous heat carrier is of low temperature [14], its oxygen content is as high as 3 to 5 %. However, the experience from operating retorts shows that concentration of oxygen in gaseous heat carrier may be reduced to a very low value — 0.2—0.3 %, whereas absolute amount of oxygen ingressed into the semicoking shaft may be kept as low as 0.3—0.4 m³ per tonne of oil shale.

Measures which enable to obtain minimum ingress of residual oxygen with heat carrier into the semicoking shaft of retorts may be summarized as follows:

- replacing the semicoke gasification with its cooling by recycle gas when heat carrier is produced by combusting gas in furnaces;
- improving the design of burners and increasing their number;
- increasing the heat carrier temperature up to 900—1000 °C.

Another effective measure for reducing the amount of oxygen ingressed into the semicoking shaft with gaseous heat carrier, is to decrease the specific air consumption in the process. Besides spent shale cooling in the lower part of the retort by recycle gas, the following factors facilitate the reduction in air consumption for oil shale processing:

- lowering the temperature of the oil vapours in gas ducts (e.g. by increasing the thickness of the shale bed in semicoking shaft and improving distribution of the heat carrier across the bed);
- lowering the degree of carbonate dissociation (e.g. by reducing the time oil shale stays in the semicoking shaft; ensuring even input of heat carrier into the shale bed; improving conditions of gas combustion in burners so that the concentration of carbon dioxide in heat carrier increases etc.).

The radical technical solution of this problem would involve the employment of recycled heat carrier heated in separate heat exchangers located near the generator. In this case the deep gasification of semicoke within the lower part of retort may be maintained but it is necessary to provide conditions which enable to eliminate the ingress of gasification gases into the semicoking shaft.

We consider the recycle gas employed upon processing oil shale in retorts hardly to be an appreciable source of the oxygen ingress into the semicoking shaft. Additional amounts of residual oxygen containing in recycle gas fed into both cooling zone and furnaces are practically totally consumed at gas combusting and passing across the bed of semicoke heated up to approximately 500 °C. Subsequently, in this case the increased amount of residual oxygen in the recycle gas should have no negative influence upon oil yield.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Luts K.* Der estländische Brennschiefer - Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. - Tartu, 1934.
2. *Полозов В. Ф.* Окисление керогена прибалтийских сланцев // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки: Тр./ ВНИИПС. 1954. Вып. 2. С. 5-14.
3. *Алумяэ Т. Е.* Окисление прибалтийских сланцев молекулярным кислородом // Горючие сланцы. Химия и технология : Тр. / Ин-т химии АН ЭССР. 1956. Вып. 2. С. 7-15.
4. *Аарна А. Я.* О влиянии кислорода воздуха при термическом разложении

- горючего сланца // Сб. ст. по химии и химической технологии горючего сланца Тр. / Таллинн политех. ин-т. 1958. 5. С. 3-9.
5. Митюрев А. К. Кинетика окисления сланца Прибалтийского месторождения // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. 1956. Вып. 5. С. 79-87.
 6. Влияние окислительной газовой среды при полукоксовании горючих сланцев на выход и качество получаемой смолы / Х. А. Кундель, Э. Э.-В. Айтсен, Н. М. Передкова // Проблемы эффективности и качества в сланцеперерабатывающей промышленности. Тр. // НИИсланцев. 1984. Вып. 23. С. 25-38.
 7. Сиповский Г. В. Полукоксование горючего сланца в потоке теплоносителя, содержащего кислород // Сланцевая пром-сть. 1987. № 12. С. 6-9.
 8. Ефимов В. М., Кундель Х. А., Дойлов С. К. Влияние вторичных пиролитических процессов на выход и свойства продуктов термической деструкции горючего сланца // Горючие сланцы. 1990. Т. 7, № 3-4. С. 275-285.
 9. Пийк Э. Э., Ефимов В. М. О некоторых особенностях образования генераторного газа // Добыча и переработка горючих сланцев. Тр. / НИИсланцев. 1968. Вып. 17. С. 66-70.
 10. К вопросу о рациональной организации процесса в сланцевых газогенераторах / М. М. Барцевский, Э. С. Безмозгин, Л. С. Загладин, А. С. Синельников // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. 1958. Вып. 6. С. 39-50.
 11. Безмозгин Э. С., Синельников А. С. Сланцевые газогенераторы повышенной производительности // Там же. 1955. Вып. 4. С. 63-84.
 12. Пиллер П. Ю. О температурном режиме сланцевых генераторов с центральным вводом теплоносителя // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки Тр. / НИИсланцев. 1968. Вып. 10. С. 135-138.
 13. Файнберг В. С. Характеристика гидродинамического режима сланцевого шахтного газогенератора с центральным вводом теплоносителя // Горючие сланцы. / ЭстНИИТИ. 1961. № 1. С. 27-32.
 14. Ефимов В. М., Лёэпер Р. А., Раад Х. Э. Эффективность зоны охлаждения генераторов при переработке сланца-кукерсита // Проблемы создания мощных генераторов для полукоксования горючих сланцев: Тр. / НИИсланцев. 1991. Вып. 25. С. 17-28.
 15. Губергриц М. Я. К совершенствованию технологии термической переработки кускового сланца // Горючие сланцы. Химия и технология: Тр. / Ин-т химии АН ЭССР. 1959. Вып. 3. С. 88-04.
 16. Особенности температурного режима переработки сланца-кукерсита в генераторах / В. М. Ефимов, Э. Э. Пийк, Р. А. Лёэпер, Ю. П. Жураковский // Горючие сланцы. 1993. Т. 10, № 2-3. С. 195-204.
 17. Результаты термической переработки эстонского сланца на малом опытном газогенераторе / В. М. Ефимов, Ю. Лилле, Э. Пийк и др. // Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки: Тр. / НИИсланцев. 1963. Вып. 12. С. 90-105.
 18. Smith J. W., Johnson D. R. Mechanisms helping to heat oil shale blocks // Symp. on oil shale, tar sands, and related materials production and utilization of synfuels. Aug. 29-Sept. 3. San Francisco, 1976. P. 25-33.
 19. Пат. 336144 США, МПК С 10 В. Shale retorting process.
 20. Пат. 3887453 США, МКИ С 10 В 53/06. Process for obtaining oil, gas and byproducts from pyrobituminous shale or other solid materials impregnated with hydrocarbons.
 21. Пат. 3972801 США, МКИ С 10 G 1/02. Oil shale retorting.
 22. Сухая перегонка сланцев на трехзонных печах фушунского типа // Shiyou lianzhi. 1960. N 10. С. 18-19.
 23. Камерон Р. Д., Пайпер Е. М., Бруни К. Е. Опытная установка по переработке горючих сланцев месторождения Ирати // Разработка и использование запасов

- горючих сланцев: Тр. 1-го Симп. ООН по разраб. и использ. запасов горючих сланцев, 26 авг. - 4. сент. 1968, г. Таллинн. Таллинн, 1970. С. 309.
24. Ефимов В. М., Кундель Х. А. Особенности полукоксуования сланца-кукерсита в лабораторных и промышленных условиях // Горючие сланцы. 1991. Т. 8, № 2. С. 158-168.
25. Жунко В., Заглодин Л., Лазебник Л. Опытные установки по перегонке сланцев на Кашпирском сланцерегонном заводе // Горючие сланцы. 1935. № 1. С. 17-23.

Научно-исследовательский
Институт сланцев
г. Кохтла-Ярве, Эстония

Oil Shale Research Institute,
Kohila-Järve, Estonia

Поступила в редакцию
2.06.1992

Received June 2, 1992