

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В МИРЕ (ОБЗОР)

© 2021 г. Guangyan Liu¹⁻⁴, Pengliang Sun¹⁻⁴, Yaxiong Ji¹⁻⁴, Yuanhao Wang^{1-4,*}, Hai Wang^{1-4,*}, Xinning You¹⁻⁴

¹ College of Civil and Architecture Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004 China

² Guangxi Engineering and Technology Center for Utilization of Industrial Waste Residue in Building Materials, Guilin, Guangxi, 541004 China

³ Guangxi Beibu Gulf Engineering Research Center for Green Marine Materials, Guilin, Guangxi, 541004 China

⁴ Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving, Guilin, Guangxi, 541004 China

*E-mail: gxyuanhao@gmail.com; hbwanghai@gmail.com

Поступила в редакцию 11 мая 2019 г.
После доработки 20 декабря 2020 г.
Принята к публикации 14 января 2021 г.

В работе представлены процессы пиролиза горючих сланцев. Также рассмотрены ключевые преимущества и недостатки печей сухой перегонки горючих сланцев, используемых в различных технологических решениях, применяемых в Китае и других странах мира. Исследована тенденция развития процессов пиролиза горючих сланцев. Представлен обзор современных существующих технологий пиролиза горючих сланцев, таких как пиролиз с применением печи типа Fushun, процессы пиролиза и декарбонизации в псевдооживленном слое, процессы добычи горючих сланцев с конвекционным нагревом, применение печей сухой перегонки АТР, ИСР и т. д. Выявлены и изучены основные проблемы, присущие данным технологическим решениям. Также представлены данные о степени извлечения сланцевой нефти.

Ключевые слова: горючие сланцы, анализ энергоэффективности, процессы пиролиза горючих сланцев, степень извлечения сланцевой нефти, процессы декарбонизации

DOI: 10.31857/S0028242121020027

Темпы роста мировой экономики привели к увеличению спроса на углеводородные энергоресурсы, что повлияло на развитие альтернативных нефтяных источников энергии. Потенциальным сырьем для получения углеводородов является сланцевая нефть, но ее запасы примерно в 5.4 раза меньше запасов горючих сланцев.

Горючий сланец – разновидность твердого ископаемого топлива с низким значением теплоты сгорания, низким содержанием масел и высоким содержанием золы [1]. В основном применяют два метода разработки и использования горючих сланцев: первый – выработка электроэнергии посредством прямого сгорания сланцев, второй – низкотемпературная сухая перегонка с целью получения сланцевой нефти.

Мировой запас и распределение ресурсов сланцев. Мировые запасы горючих сланцев колос-

сальны, посредством их переработки можно получить 400 млрд т сланцевой нефти, данная цифра на 150 млрд т выше мировых запасов сырой нефти. В связи с этим горючие сланцы выступают потенциальным ресурсом для генерирования энергии. США занимают первое место по запасам горючих сланцев, на их долю приходится 70% от общего мирового объема запасов. Степень разведки ресурсов горючих сланцев достаточно низкая, и большинство стран не приводят точных объективных данных по объемам залежи горючих сланцев. На сегодняшний день только ряд стран проводят детальную разведку ресурсов горючих сланцев, это США, Россия, Эстония, Бразилия и Австралия. В табл. 1 приведены статистические данные по запасам горючих сланцев, сведенные к запасам сланцевой нефти [2].

Введение в процессы подземного пиролиза горючих сланцев. Процессы пиролиза горючих

Таблица 1. Статистические данные по запасу горючих сланцев, сведенные к запасам сланцевой нефти по основным странам мира

№	Страна	Сланцевый резервуар (100 млн т)	Год оценки	№	Страна	Сланцевый резервуар (100 млн т)	Год оценки
1	США	3035.66	2003	6	Иордания	52.33	1999
2	Китай	476.44	2006	7	Австралия	45.31	1999
3	Россия	387.70	2002	8	Эстония	24.94	2000
4	Бразилия	117.34	1994	9	Италия	14.31	2000
5	Канада	63.00	1997	10	Франция	10.02	1978

сланцев делятся на подземный и наземный пиролиз. При подземном пиролизе, или пиролизе *in situ*, горючий сланец нагревается непосредственно в месте залежи, после чего продукты пиролиза (сланцевая нефть) извлекаются из места залежи ископаемого. Данный процесс сопровождается загрязнением подземных горных пород вследствие утечки нефти и газа, а также низкой производительности по добыче сланцевой нефти [3].

Существуют три основных способа, посредством которых генерируют энергию для процесса сухой перегонки горючих сланцев в месте залежи: первый – сжигание части донного сланца или полукоса для выработки тепла для нагрева сланца; второй – нагнетание горячего дымового газа или пара в место залежи; третий – нагревание топочно-горючего сланца посредством электроэнергии. Технологию подземного пиролиза горючих сланцев используют в США, но на данный момент технология находится на экспериментальной стадии и не имеет промышленного применения [4].

В настоящее время некоторые научно-исследовательские институты и компании изучают возможность применения альтернативных источников энергии для добычи сланца, таких как энергия ветра, солнечная и ядерная энергетика.

Использование энергии ветра. Компания PyroPhase Inc. (США) специализируется на коммерческой эксплуатации подземных запасов тяжелой нефти. В компании применяют радиочастотную технологию (РЧ) для добычи сланцевой нефти в месте залежи. Во время эксплуатации по технологии РЧ возможно не только нагревать слой с залежами сланца, но также накапливать энергию ветра и регулировать тепловой КПД посредством перераспределения воздушных потоков для достижения стабильного напряжения. Данная технология охраняется патентом [5]. Технология РЧ широко

использовалась при добыче и нагревании горючих сланцев *in situ*. Использование энергии ветра приносит очевидные экономические и экологические преимущества. Благодаря использованию энергии ветра, выбросы и дорогостоящие работы по разделению и рециркуляции CO_2 были значительно сокращены.

Использование солнечной энергии. Компания Heliosat ведет проектные исследования, связанные с системой выработки энергии из космического пространства. Heliosat применяет метод экономической эффективности для анализа стоимости сланца и экономической значимости продукта. Основная идея процесса заключается в следующем: несколько триллионов солнечных элементов размещаются на внешней поверхности батареи для генерирования солнечной энергии из космического пространства, далее посредством микроволнового излучения накопленная энергия передается в область залежи сланца. Данная технология может в значительной степени снизить стоимость используемой энергии и выступить потенциальным решением для процессов пиролиза горючих сланцев.

Ключ к решению проблемы. Недавно было завершено проектирование многофазового космического аппарата, и следующим шагом является проектирование стартовой системы [5].

Использование ядерной энергии. Исследовательский проект Национальной лаборатории Айдахо (Idaho National Laboratory) направлен на разработку и использование высокотемпературных газовых реакторов (HTGR), используемых для получения новых энергетических ресурсов. Данное исследование является частью нового поколения дизайн-проектов атомной электростанции. Применение ядерной энергии не только дает возможность генерировать достаточное количество энергии для добычи сланцевой нефти в месте залежи, но также

Таблица 2. Основные процессы пиролиза горючих сланцев в Китае

Метод теплопередачи	№	Технологический процесс	Степень внедрения в промышленность	Печь сухой перегонки	Размер частиц сырья, мм	Производительность одной печи, т/сут.	Выход явкалиптового алюминиевого масла, %	Теплоноситель
Газовый теплоноситель	1	Печь типа Fushun [6–8]	Промышленный	Вертикальный цилиндр	10–75	100–200	65–75	Газогенераторный газ
	2	Газовая квадратная печь Маоминг [9]	Неиндустриальный	Квадрат	15–75	300–400	85	Цикл
	3	Кипячение в кипящем слое и декарбонизация (Шанхай) [10]	Промышленный	Псевдоожиженный слой	Порошок	50	~100	Дым
	4	Комбинированная сухая перегонка	Промышленный	Круглый контур	–	–	–	Цикл
	5	Круглая печь Маоминг	Промышленный	Квадрат	8–65	25	80	Сухой газ
	6	Печь квадратной сухой перегонки SJ	Промышленный	Вертикальный цилиндр	–	0–50	80–85	Газ
Твердый теплоноситель	1	Газ полного цикла сланцевой перегонки	Пилотные испытания	Псевдоожиженный слой	Порошок	24	–	–
	2	Печь псевдоожиженной сухой перегонки Маоминг [11]	Пилотные испытания	Псевдоожиженный слой	Порошок	50	80	Газ
	3	Двойная псевдоожиженная сухая перегонка (Darien River) [12]	Горячее непрерывное тестирование	Вертикальный цилиндр	Порошок	0–6	90–96	Сланцевая зола
	4	Новый метод сухой перегонки DG [13]	Тестирование	–	Порошок	–	–	Сланцевая зола

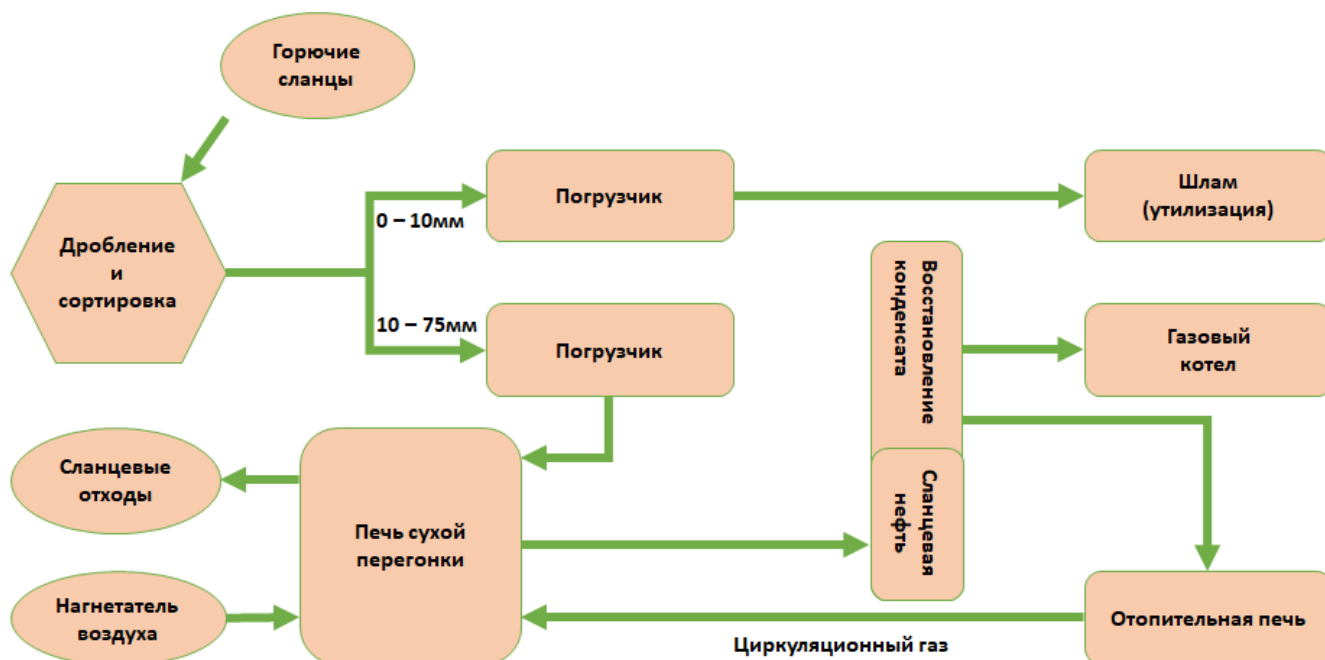


Рис. 1. Принципиальная схема технологического процесса Fushun.

позволяет избежать негативного воздействия ископаемого топлива на окружающую среду. Высокотемпературные газовые реакторы атомных электростанций применяются не только для процессов пиролиза горючих сланцев, но также и для переработки нефти [5].

Введение в процессы пиролиза горючих сланцев в Китае. Основные технологии по сухой перегонке горючих сланцев приведены в табл. 2.

Печь сухой перегонки Fushun в Китае может быть разделена на нижнюю и верхнюю части. Производственный процесс представлен на рис. 1. Горючий сланец вводят в верхнюю часть печи, после чего секция сухой перегонки в верхней части печи контактирует с газовым теплоносителем для сушки. Затем горючий сланец нагревают до температуры приблизительно 500°C для осуществления процесса сухой перегонки. Далее получившаяся нефтегазовая смесь выгружается из верхней части печи. После охлаждения полученную сланцевую нефть и полукок, образовавшийся в результате сухой перегонки, направляют в нижнюю часть печи, где продукты реакции сгорают и газифицируются с помощью воздуха и водяного пара, а образовавшаяся при этом зола выгружается со дна печи. Синтез-газ, образовавшийся в процессе полукоксования и газификации водяного пара с воздухом, по-

ступает в секцию для пиролиза в качестве газового теплоносителя для нагрева горючего сланца [14].

Квадратная печь Maoming – внутренняя блочная печь, нагреваемая газовым потоком, которая используется для нагревания сланца и осуществления процесса сухой перегонки. В печи применяется циркулирующий газ для нагрева носителя. Технология может обрабатывать горючие сланцы фракцией 15–74 мм. Блок пиролиза состоит из трех частей: подачи сырья, пиролиза и конденсации и выгрузки золы, рабочая температура составляет $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Сланцевый полукок, полученный в ходе сухой перегонки, сжигается в средней части печи для выработки тепла, а полученная сланцевая зола удаляется из корпуса печи после теплообмена в секции охлаждения. Квадратная печь Maoming имеет простую конструкцию и обеспечивает высокий выход сланцевой нефти, но из-за большого количества газа, выходящего из печи, устройство для извлечения конденсата достаточно габаритное, и процесс рециркуляции газа затруднителен.

Процесс полного цикла эксплуатации технологии. Схема полного цикла процесса приведена на рис. 2. В последние годы была представлена новая технологическая схема процесса сухой перегонки горючих сланцев. Теплоносителем выступает газ, полученный в ходе перегонки, тепло для

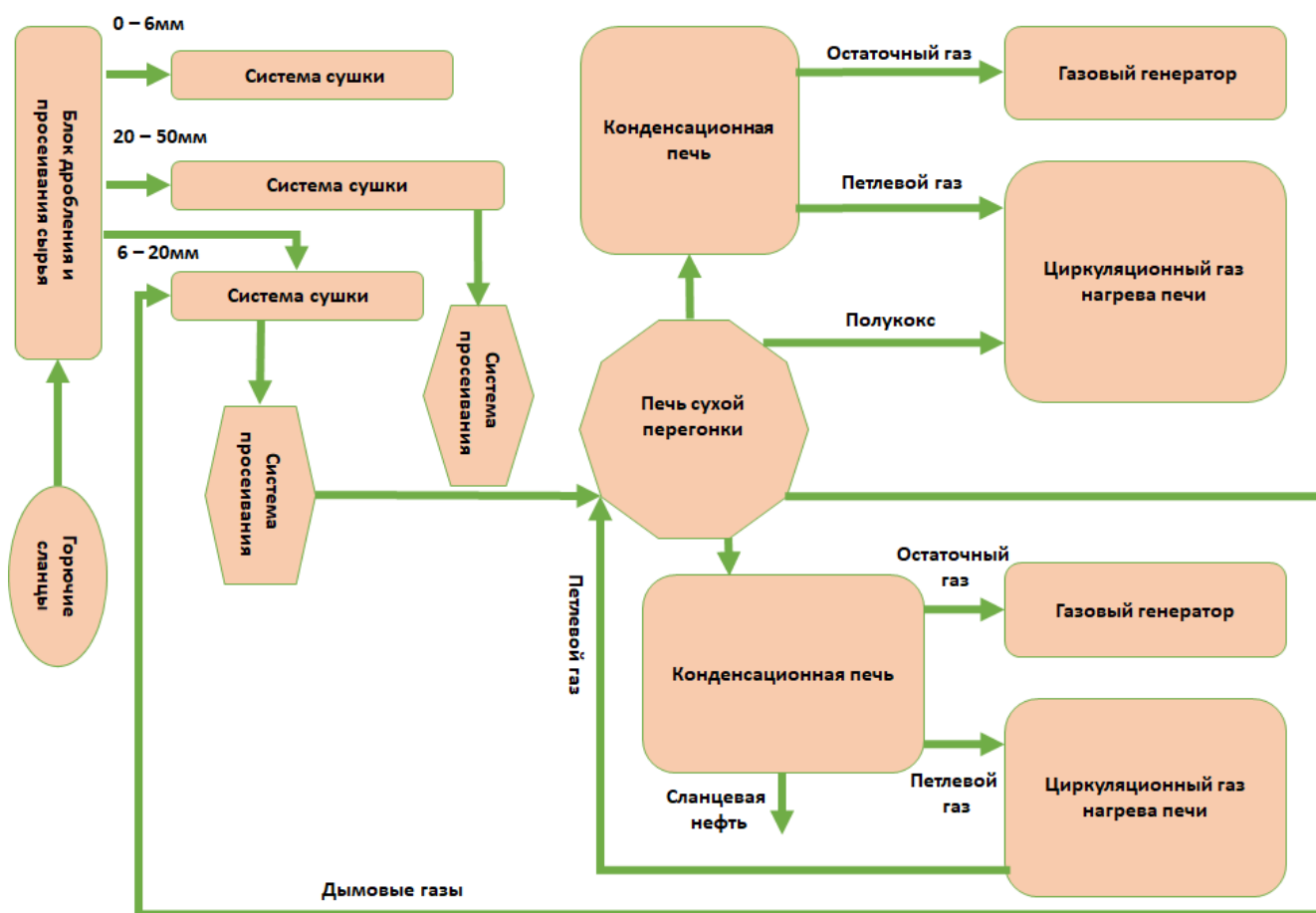


Рис. 2. Технологическая схема полного цикла переработки горючих сланцев. Принципиальная схема потоков газа.

процесса сухой перегонки также обеспечивается газовым потоком. В печи для перегонки не протекает реакция горения, поэтому печь можно адаптировать под горючие сланцы различных марок. Это обусловлено тем, что процесс не зависит от реакции горения внутри печи для пиролиза, из-за чего технология имеет широкий диапазон применения. В декабре 2007 г. в Хуадане, провинция Цзилинь (Huadian, Jilin Province), был представлен комплексный проект по переработке горючих сланцев, основанный на данной технологической схеме. Годовая мощность переработки горючего сланца с сжиженным сланцем составила 3.0×10^6 т, а ежегодная добыча сланцевой нефти составила 2.5×10^5 т. На первом этапе было сконструировано 24 блока пиролиза, а на втором этапе еще 12 блоков.

Удаление масел из псевдооживленного слоя горючих сланцев и процесс декарбонизации. Харбинский завод газификации и компания Shanghai Boshen Engineering Technology Co., Ltd. совместно

разработали технологию сухой перегонки сланцев в псевдооживленном слое и процесс декарбонизации (анализ Фишера). Теплоносителем процесса выступает высокотемпературный газ сухой перегонки. В псевдооживленном слое также поддерживается высокая температура.

Газ сухой перегонки. Горючий сланец подвергается физическому измельчению, после чего направляется на процесс сухой перегонки. Когда пылевидный горючий сланец находится в псевдооживленном состоянии, полученная в процессе пиролиза сланцевая нефть испаряется и органический конденсат может одновременно растворяться в потоке сухого перегонного газа. Таким образом, в процессе сухой перегонки в псевдооживленном слое можно удалять органический конденсат из системы. Порошкообразный полукокс, образовавшийся в процессе сухой перегонки, сжижается и подвергается горению при высокой температуре и параллельном обогащении системы кислородом.

Сланцевая нефть, полученная с помощью процесса декарбонизации в псевдооживленном слое, применяется для производства органического сырья: ароматических углеводородов, легких нефтепродуктов и топлива. Таким образом, представленная технология имеет ряд преимуществ, связанных с высоким выходом сланцевой нефти, высоким коэффициентом использования сырья и низким уровнем загрязнения окружающей среды. Но в настоящее время процесс декарбонизации горючих сланцев в псевдооживленном слое не применяется в промышленности.

Круглая печь Maoming была разработана на основе печи Fushun, предназначена для решения проблем, связанных с высоким содержанием воды и деструкцией горючих сланцев при пиролизе. Как и печь Fushun, данная печь предназначена для сухой перегонки горючих сланцев, но главное отличие состоит в том, что камера смешения газовых потоков находится в средней части печи. Использование смешанных газовых потоков уменьшает чувствительность к повреждению, вызванному перепадом давлений в корпусе из-за высокого содержания воды и тепла, исходящего от сланцев. На основе данного технологического решения было реализовано промышленное производство по переработке горючих сланцев, но процесс был остановлен из-за прекращения добычи сланцев в округе Маомин (Maoming).

Процесс сухой перегонки горючих сланцев посредством горизонтального вращения. В июле 2005 г. Jiangsu Pengfei Group и филиал Китайского научно-исследовательского института по разведке и разработке нефтяных месторождений Langfang разработали первый в Китае 20-тонный горизонтальный конвертер для перегонки нефтяного песка. В августе того же года процесс был реализован на нефтяном месторождении Карамай в Синьцзяне (Karamay oil field, Xinjiang).

Монтаж и наладка. В сентябре 2005 г. в Китае успешно была реализована первая партия реакторов для работы на нефтяных песках, тем самым был восполнен пробел на внутреннем рынке по разработке и эксплуатации нефтеносных песочных месторождений. Процесс сухой перегонки состоит из пяти частей: подача сырья, сухая перегонка, охлаждение и разделение жидких и газовых продуктов, утилизация отработанной пыли и шлака,

сжигание. Мелкие частицы сырья смешиваются с потоком дымового газа и нагреваются до температуры примерно 250°C, далее поток смешивается со сланцевой золой, нагретой до 750°C, и остывает до температуры 550°C, после чего подготовленное сырье поступает в секцию сухой перегонки, на выходе из которой получают жидкие и газовые продукты. Продукты реакции поступают в секцию охлаждения и разделения, после которой сухой газ направляется на рецикл в качестве теплоносителя, шлак и зола поступают в секцию сгорания и пылеудаления, а тепло, полученное в ходе реакции горения, используется для нагрева системы в секции сухой перегонки. Часть сланцевой золы и обожжённого шлака удаляется и в ряде случаев используется для производства цемента и керамики.

Процесс сухой перегонки сланцев в псевдооживленном слое Maoming. В 1967 г. компания Maoming Petroleum разработала технологию по каталитическому крекингу в жидком слое и процесс двухтопочной псевдооживленной сухой перегонки сланцев, в котором осуществляется пиролиз сланцев и сжигание полукокса в псевдооживленном слое. В настоящее время China Coal Longhua Harbin Coal Chemical Company проводит пилотные испытания процесса сухой перегонки сланца по данной технологии в Даляньхэ в Илань, провинции Хэйлуцзян (Dalianhe oil shale, Yilan, Heilongjiang Province). В технологии используются горючие сланцы с размером частиц 15 мм. На первом этапе сырье сушат дымовыми газами. Далее порошкообразный горючий сланец подается через двухножевую систему введения сырья в центральную часть печи сухой перегонки совместно с нагретой золой при дополнительном подогреве. Сырье нагревают до температуры около 480°C для образования паров сланцевой нефти и сухого дистилляционного газа, который далее отделяется и удаляется трехступенчатым циклонным сепаратором и возвращается в систему регенерации конденсата. Полукокс и зола, полученные в процессе сухой перегонки, смешиваются и возвращаются в секцию сухой перегонки. Оставшаяся зола выгружается за пределы печи и утилизируется, а горячий дымовой газ очищается от пыли и возвращается в печь для сухой перегонки.

Процесс сухой перегонки в псевдооживленном слое в Maoming характеризуется высокой степенью превращения сырья, высоким значением по выхо-

Таблица 3. Энергоэффективность печи Fushun по производству 1 т сланцевой нефти [2]

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж·т ⁻¹
Потребление		
Горючие сланцы, т·т ⁻¹	24.5	5720
Водород, т·т ⁻¹	0.0034	209060
Уголь, т·т ⁻¹	неизвестно	24190
Сжигание угля, т·т ⁻¹	неизвестно	20900
Вода, т	6.21	–
Электроэнергия, кВт·ч ⁻¹	622.33	3.6
Продукт		
Пар, МДжт·т ⁻¹	11289	–
Суммарное потребление энергии, МДж	154380	–
Эффективность, %	55.24	–

ду сланцевой нефти и высокой суточной производительностью, но из-за сложности применяемого оборудования процесс эксплуатации достаточно дорогой и энергозатратный.

Процесс сухой перегонки DG, разработанный независимо от Даляньского технологического университета (Dalian University of Technology), представляет собой процесс сухой перегонки с применением твердого теплоносителя. Технология состоит из четырех частей: системы предварительного нагрева и сушки, системы сухой перегонки, системы сжигания полукокса и системы извлечения сланцевой нефти и газа. В качестве теплоносителя используется полукокс, который получается в результате пиролиза и перегонки сланца. Процесс сухой перегонки DG в основном предназначен для частиц горючего сланца фракцией менее 6 мм. После предварительного нагрева и сушки в камере полукоксования высокотемпературный угольный порошок подвергается смешению в камере смешения. При этом температура горючего сланца достигает 600°C. Пиролиз сланцев осуществляется в отдельном реакторе, где полученная зола выделяется и поступает на рецикл как твердый теплоноситель.

Данный процесс уже испытан в промышленности и в будущем может быть потенциальным решением для переработки сланцев. Процесс DG характеризуется высокими степенью превращения сырья, выходом сланцевой нефти, термической эффективностью и показателем по теплопроводности продукта сухой перегонки и низким уровнем воздействия на окружающую среду.

Таблица 4. Энергоэффективность газовой квадратной печи Maoming по производству 1 т сланцевой нефти [5]

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж·т ⁻¹
Потребление		
Горючие сланцы, т·т ⁻¹	–	5862
Продукт		
Сланцевая нефть, кг·т ⁻¹	50.9	2131
Легкие УВ, кг·т ⁻¹	13.1	549
Тепловой коэффициент по газу, МДж/Нм ³	–	2530
Эффективность, %	46	–

Анализ энергоэффективности сланцевой печи сухой перегонки. Для конкретного устройства преобразования тепловой энергии энергоэффективность представляет собой отношение выходной энергии, затраченной на получение продукта к энергопотреблению системы. Энергоэффективность – это основной показатель термодинамической эффективности для оценки процесса преобразования энергии. Показатель энергоэффективности – безразмерный индекс, который обычно выражается в процентах [15]. Формула расчета энергоэффективности:

$$\lambda = \frac{Ex_{\text{вх}}}{Ex_{\text{вых}}},$$

где $Ex_{\text{вх}}$ и $Ex_{\text{вых}}$ – входная и выходная энергия из системы соответственно.

Печь сухой перегонки типа Fushun. Теплота сгорания сланца: $Q_c = G \times V_c$. Основной тепловой поток: $Q = V \times C \times t$.

Показатели по потреблению энергии и энергоэффективности печи сухой перегонки типа Fushun представлены в табл. 3.

Данные по энергопотреблению и энергоэффективности газовой квадратной печи Maoming приведены в табл. 4.

Данные по энергопотреблению и энергоэффективности круглой печи Maoming в процессе пиролиза приведены в табл. 5.

Данные по энергопотреблению и энергоэффективности газовой квадратной печи типа Sanjiang SJ приведены в табл. 6.

Таблица 5. Энергоэффективность круглой печи Maoming по производству 1 т сланцевой нефти [5]

Проект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж·т ⁻¹
Потребление		
Горючие сланцы, т·т ⁻¹	263	5862
Воздух, т·т ⁻¹	489	209060
Уголь, т·т ⁻¹	2720	24190
Вода, т	218	–
Электроэнергия, кВт·ч	7060	–
Пар, МДж·т ⁻¹	21400	–
Продукт		
Сланцевая нефть, кг·т ⁻¹	45	1591
Топливо, кг·т ⁻¹	8	334
Тепловой коэффициент по газу, МДж/Нм ³	5860	–
Эффективность, %	35	–

Новый промышленный метод сухой перегонки. Данные по энергопотреблению и энергоэффективности нового промышленного метода сухой перегонки представлены в табл. 7.

Основные процессы пиролиза горючих сланцев за рубежом. Основные зарубежные технологии по пиролизу сланцев приведены в табл. 8.

Бразильский процесс сухой перегонки Petrosix. Компания Petrobras в 1972 г. инвестировала в технологию по сухой перегонке горючих сланцев Petrosix. На ранних этапах в процессе пиролиза применялся газовый теплоноситель. Ежедневно по этой технологии можно было переработать 1600 т горючего сланца. Первая печь имела диаметр 5.5 мм и была разделена на две части. Верхняя часть печи предназначалась для сухой перегонки, а нижняя для охлаждения. На первом этапе горючий сланец направлялся через печь сухой перегонки сверху вниз, а в 1991 г. была создана новая печь сухой перегонки с газовым теплоносителем. Вследствие этого диаметр дистилляционной колонны вдвое увеличился (до 11 мм) и в четыре раза увеличилась суточная производительность – до 6000 т. В модифицированном процессе большая часть дистилляционного газа, получившегося в результате крекинга горючих сланцев, накапливалась в сланцевых нефтепродуктах, после чего смесь очищалась от горючих сланцев.

Таблица 6. Энергоэффективность газовой квадратной печи SJ по производству 1 т сланцевой нефти [8]

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж·т ⁻¹
Потребление		
Битумный уголь Shenmu, т·т ⁻¹	50000	30
Воздух, т·т ⁻¹	489	–
Уголь, т·т ⁻¹	2720	–
Вода, т	65	–
Электроэнергия, кВт·ч	217	–
Пар, МДж·т ⁻¹	21400	–
Продукт		
Деготь, кг·т ⁻¹	3000	42.8
Газ сухой перегонки, кг·т ⁻¹	600	–
Тепловой коэффициент по газу, МДж/Нм ³	–	7500
Эффективность, %	53.6	–

Процесс Kiviter. Период развития процесса Kiviter претерпевал много трудностей, из-за чего исследовательская работа по разработке процесса продолжалась в течение долгого времени. Схема производственного процесса представлена на рис. 3. В 1921 г. в Эстонии впервые был создан экспериментальный исследовательский центр и только спустя 3 года было создано промышленное предприятие. Теория процесса основана на вертикальной реторте. В отличие от печи типа Fushun, теплоноситель вводится в централь-

Таблица 7. Энергоэффективность нового промышленного метода DJ по производству 1 т сланцевой нефти [9]

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж·т ⁻¹
Потребление		
Полукокс, т	0.4	30
Пар, т	0.44	–
Газ, м ³	200	24500
Вода, т	0.4	–
Электроэнергия, кВт·ч	64	–
Потребление тепла, кДж·т ⁻¹	2340	–
Продукт		
Деготь, кг·т ⁻¹	4000	–
Газ сухой перегонки, кг·т ⁻¹	600	–
Тепловой коэффициент по газу, МДж/Нм ³	–	4000
Эффективность, %	62.7	–

Таблица 8. Основные зарубежные технологии пиролиза горючих сланцев

Метод тепло-передачи	№	Технология	Страна раз-работчик	Реализация процесса	Печь сухой перегонки	Размер частей, мм	Пропускная способность одной печи, т/сут	Выход продуктов, %	Теплоноситель
Газовый теплоноситель	1	Petrosix [16]	Бразилия	Промышленный	Вертикальная круглая печь	6–50	6000	80–90	Циркуляционный сухой газ
	2	Kiviter [17-20]	Эстония	Промышленный	Горизонтальная круглая печь	10–125	1000	70–80	Сгорание
	3	SGR [21]	США	Неиндустриальный	Вертикальный конус	3.2–50.8	10000	85–100	Дым
	4	Mine Bureau gas-fired [22]	США	Полупромышленный	Вертикальный цилиндр	25.4–63.5	7550	86.5	Газификация синтез-газа
	5	Палладий [23]	США	Полупромышленный	Вертикальный цилиндр	12.7–76.2	9620	97	Сгорание
	6	Jasoco [24]	Япония	Технико-экономическое обоснование		6–70	300	91	Водород
Твердый теплоноситель	1	Galoter [25]	Эстония	Промышленный	Горизонтальная наклонно-поворотная печь	0–25	3000	85–90	Водород
	2	Tosco-II [26]	США	Полупромышленный	Горизонтальная наклонно-поворотная печь	0–12.7	900/1000	90	Циркулирующий газ
	3	ATP [27]	Австралия	Промышленный	Горизонтальная наклонно-поворотная печь	0–16	6000	85–90	Сланцевая зола
	4	Enefit-280 [28]	Эстония		Горизонтальная круглая печь	0–6	6700	90	Фарфоровые шары
	5	LR [29]	Германия	Пилотная установка	LR печь сухой перегонки	0–5	8/12/24	90	Сланцевая зола
	6	HRS [30]	США	Пилотная установка	Псевдооживленный слой	0–7	4	96	Сланцевая зола
	7	LLNL [31-36]	США	Лабораторные исследования	Секционный турбулентный слой				Сланцевая зола
	8	KENTORT II [37, 38]	США	Лабораторные исследования	Псевдооживленный слой				Сланцевая зола
	9	CSIRO [39]	Австралия	Лабораторные исследования	Движущийся слой				Сланцевая зола



Рис. 3. Принципиальная схема печи сухой перегонки Kiviter 1000 т/сут.

ную часть печи сухой перегонки, а нефтяной битум, полученный при пиролизе, легко агломерируется на стенках печи. Поток теплоносителя, направленный перпендикулярно сечению печи, меняет свое направление на вертикальное. Производительность одной секции Kiviter составляет 40 т в час. В верхней части печи находятся две камеры, предназначенные для сухой перегонки сырья. Горючий сланец поступает в печь сухой перегонки сверху вниз, в ходе процесса циркулирующий газ и воздух могут поступать в камеру горения. Температура на входе в печи составляет 750°C, а в камере горения 800°C. Жидкие органические продукты, полученные в процессе пиролиза, конденсируются в сланцевую нефть. В сравнении с печью типа Fushun, процесс Kiviter включает в себя блок для сбора нефти и газа, но, к сожалению, в процессе Kiviter не используется «скрытая теплота» полукочка, как в процессе Petrosix.

Процесс сухой перегонки горючих сланцев Министерства энергетики США. Более десяти лет назад администрация США по горному делу разработала процесс сухой перегонки горючих сланцев с применением газового теплоносителя.

Промышленные испытания технологии проводились с 1964 г. и в 1967 г. были успешно завершены. Схема производственного процесса представлена на рис. 4. По предварительным результатам, производительность по переработке сланцев составляет 2.5 млн т. Производительность по добыче сланцевой нефти составила около 8630 т. Диапазон размеров частиц сланца составляет ~25.4–63.5 мм, расход отработанных нефтепродуктов около 8.8%, выход по сланцевой нефти достигает 86.5%, прочность поперечного сечения печи сухой перегонки составляет 2.44 т/м². В промышленность было выпущено всего 15 комплектов печей сухой перегонки данной модели с суточной производительностью одного комплекта 7550 т.

Технология сухой перегонки United Oil SGR. США совместно с энергетической компанией SGR разработали технологию по сухой перегонке горючих сланцев, основанную на печи В-типа (Uniona “В”). Комбинированная печь сухой перегонки В-типа представляет собой вертикальную коническую печь. При помощи поршневого насоса сланцы загружаются в реакционный контур печи снизу вверх, а противотоком направляется горячий газо-

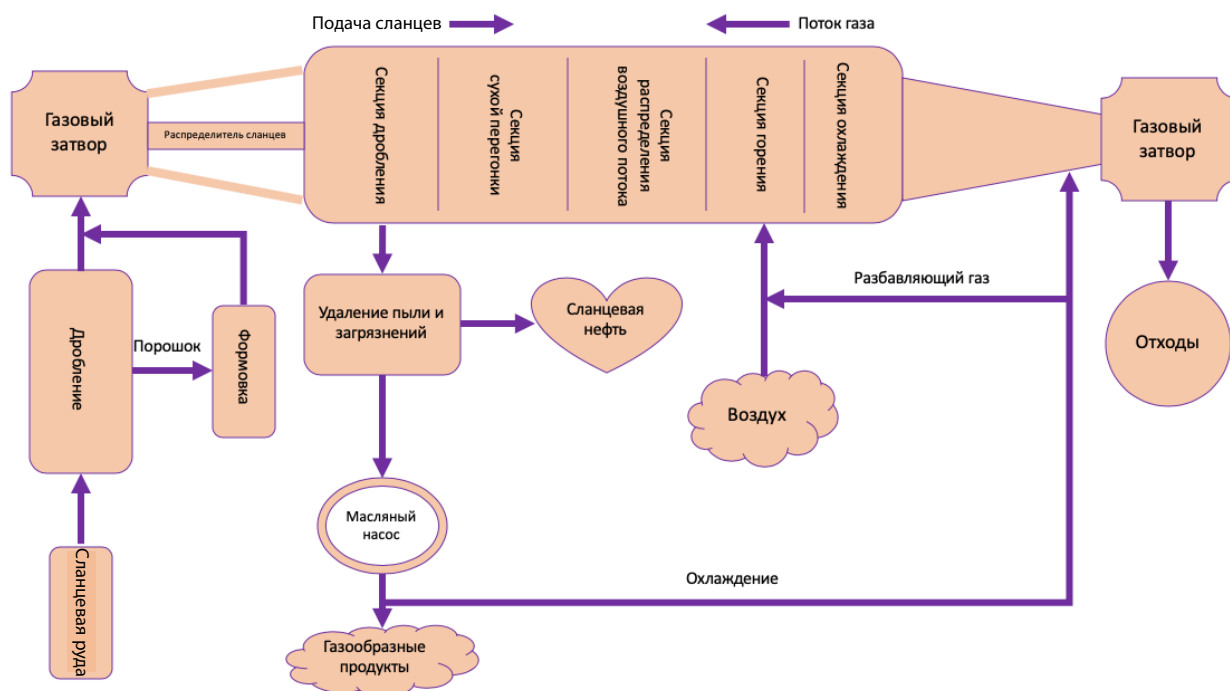


Рис. 4. Принципиальная схема процесса пиролиза горючих сланцев Министерства энергетики США.

вый теплоноситель. Нагрев и непосредственно реакция пиролиза осуществляются в средней части печи, а извлечение жидких и газовых продуктов реакции – в нижней секции. Фактически, технология сухой перегонки SRG – это печь В-типа с блоком газификации сланцевого полукокса. В комбинированной технологии используются частицы горючего сланца размером от 3.2 до 50.8 мм, температура процесса сухой перегонки варьируется в диапазоне от 500 до 520°C. После пиролиза жидкие органические продукты реакции направляются в нижнюю часть печи, где происходит процесс удаления примесей, таких как мышьяк. Твердые примеси удаляются в ходе двухэтапной промывки продуктов реакции водой, в результате которой твердый горючий сланец в виде порошка накапливается в водном резервуаре. Жидкие органические продукты содержат около 50×10^{-6} соединений мышьяка, концентрацию примесей мышьяка снижают до 2×10^{-6} посредством комбинации методов, характерных для нефтехимической отрасли, далее продукты реакции направляют в адсорбер, где удаляются еще 80% примесей. После этого полученная сланцевая нефть направляется на дальнейшую

обработку. Вода после сепарации используется для охлаждения системы, удаления аммиака и охлаждения сланцевой золы. После охлаждения 20 мас. % сланцевой золы прессуется до 1.44 т/м^3 и направляется на подземное захоронение.

United Petroleum Corporation впервые разработала процесс пиролиза А-типа в конце 1940-х годов. Процесс аналогичен процессу пиролиза В-типа, за исключением того, что верхняя часть печи открыта, поэтому воздух может естественным образом поступать в печь, в результате чего в верхней части печи образуется полукокс из сланца. После сгорания полукокса горячий газовый поток нагревает сланцы для осуществления процесса пиролиза. Испытания процесса А-типа, проводились при относительно небольших мощностях (2 и 50 т/сут.). В 1954 г. в Колорадо был введен в эксплуатацию полупромышленный завод мощностью 350 т/сут. Мощность одной усовершенствованной печи составила 1200 т/сут. В течение шести недель выход сланцевой нефти составлял 85% от продуктивности по алюминию и стронцию, и только в 1958 г. на основе печи сухой перегонки В-типа была представлена экспериментальная установка в Кали-

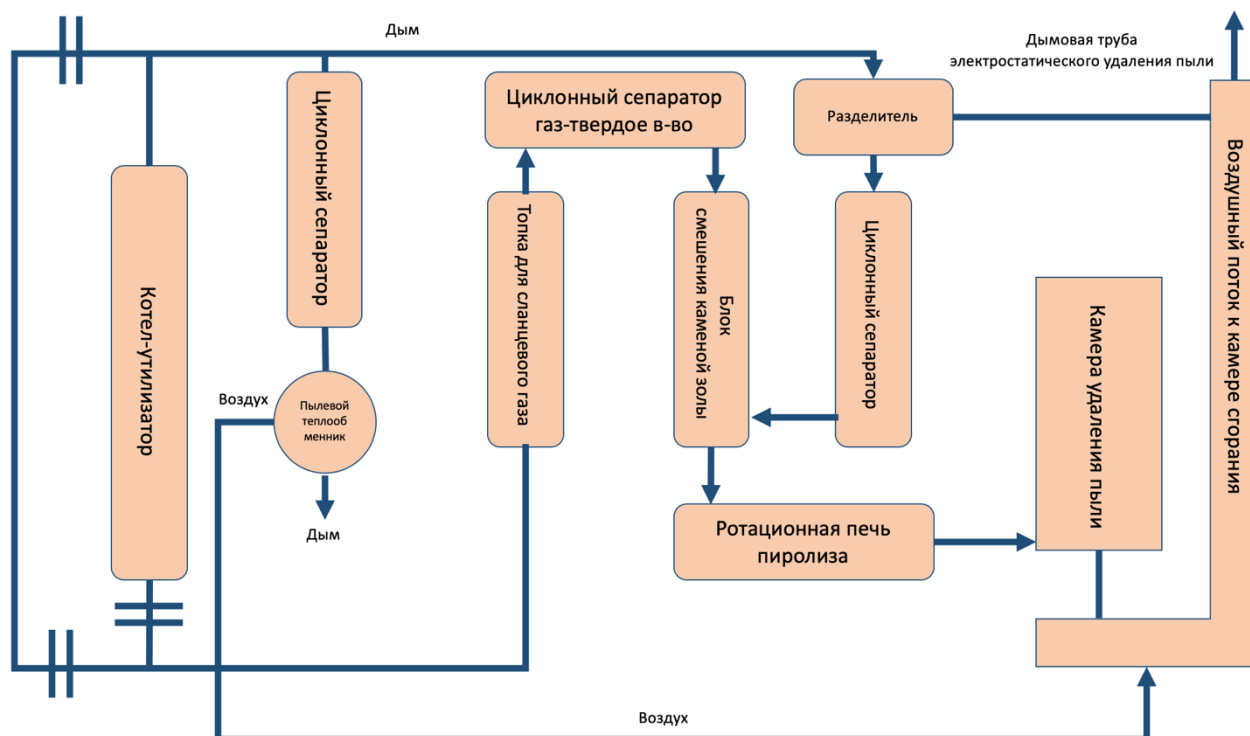


Рис. 5. Схема процесса пиролиза горючих сланцев Galoter.

форнии. В 1973 г. в Калифорнии был введен в эксплуатацию процесс SRG с производительностью 3 т/сут. В данном процессе выход сланцевой нефти составил практически 100% от выхода по алюминию и стронцию, что позволило добывать сланцы с производительностью до 82%. Тепловую энергию преобразуют в сланцевую нефть и газ, из которых можно производить топливо с низкой и высокой теплотой сгорания для выработки электроэнергии или дополнительного топлива. Позднее United Oil Company ввела в эксплуатацию процесс, основанный на печи В-типа мощностью 10000 т/сут в Колорадо, но из-за экономических проблем процесс был заморожен после периода пробной эксплуатации. В отчете сказано, что блок перегонки работал нормально и выход по сланцевой нефти был достаточно высоким, но в оборудовании для удаления золы были выявлены некоторые проблемы.

Процесс сухой перегонки Galoter. В процессе Galoter применяется вращающаяся печь в отличие от аналогичных процессов, где применяется вертикальная печь. Горячая сланцевая зола выступает в качестве твердого теплоносителя. В ходе процесса к горючим сланцам поступает тепло от золы для

производства сланцевой нефти. Продукт сухой перегонки, такой как полукокк, поступает в камеру сгорания, а продукт сухой перегонки, такой как сланцевая зола, частично рециркулирует в качестве теплоносителя.

Технологическая схема эстонского процесса Galoter представлена на рис. 5. На первом этапе горючий сланец измельчается до частиц размером менее 25 мм. Частицы горючего сланца сначала нагревают до 110–140°C с помощью системы сухого предварительного нагрева, а затем направляют в циклонный сепаратор для разделения. Далее горючие сланцы смешивают с высокотемпературным теплоносителем из сланцевой золы в массовом соотношении 1:3. Во вращающемся реакционном блоке температура составляет 470–490°C, время пребывания составляет около 14–16 мин. Полукокк, сланцевая зола и сухой перегонный газ, полученные в процессе сухой перегонки, направляются в систему очистки, а сланцевая нефть направляется на переработку.

Технология Tosco II – это технология пиролиза горючих сланцев, разработанная частной компанией Tosco, США, в которой используются горючие

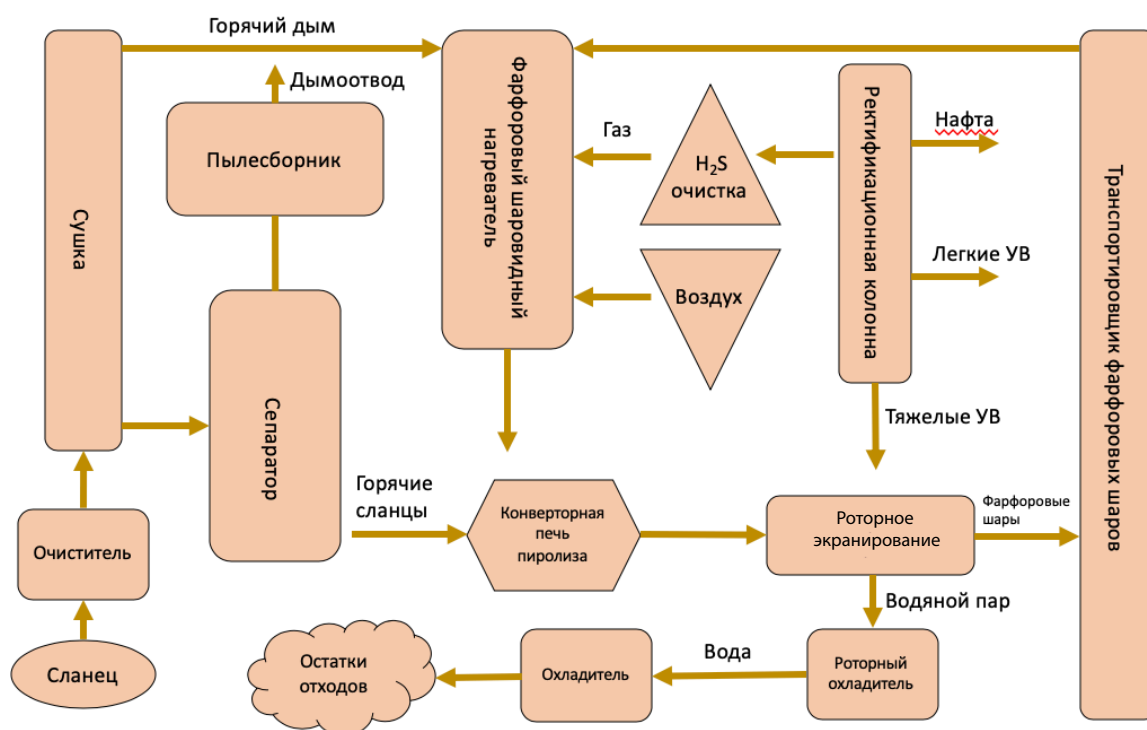


Рис. 6. Схема процесса пиролиза горячих сланцев Tosco-II.

сланцы с малым размером частиц. В 1955 г. компания Tosco, базирующаяся в Денвере, штат Колорадо (Denver, Colorado), в институте спроектировала установку мощностью 23 т/сут. В 1965 г. на основе представленной технологии в Парашуте, штат Колорадо (Parachut, Colorado), был построен полупромышленный завод, производящий 900 тонн сланцевой нефти в сутки, но предприятие было закрыто после испытаний.

Процесс сухой перегонки Tosco II представляет собой вращающийся барабан с керамическим шаровидным теплоносителем. Технологическая схема процесса представлена на рис. 6. В процессе в основном применяются частицы горячих сланцев размером 12,7 мм. Температура предварительного нагрева сырья составляет 260°C, смешение частиц сырья с теплоносителем осуществляется при температуре 680°C. Диаметр керамического шарика также составляет 12,7 мм. Далее горячие сланцы поступают в печь для сухой перегонки, где после предварительного нагрева до 480°C осуществляется процесс пиролиза.

Технология ATP (Alberta Taciuk Process). Технология ATP существенно отличается от техноло-

гии Galoter. Технологическая схема процесса представлена на рис. 7. Горючие сланцы предварительно нагревают и сушат в печи, предназначенной для сухой перегонки, далее осуществляется пиролиз сланцев, после чего протекает процесс сжигания полукокса. Корпус печи разделен на четыре секции: сгорания, сухой перегонки, предварительного нагрева и охлаждения. В технологии используются горючие сланцы с размером частиц менее 16 мм. Измельченные частицы горячих сланцев поступают в печь сухой перегонки, где горючие сланцы нагреваются и сушатся в секции предварительного нагрева (нагрев обеспечивается горячим дымовым газом). После этого частицы сланцев направляются в секцию сухой перегонки. Нагретые до температуры 500°C горючие сланцы смешиваются с сырьем. На выходе из секции сухой перегонки получают сланцевая нефть, сухой перегонный газ и полукокс, который поступает в камеру сгорания и там сгорает до образования золы.

Процесс сухой дистилляции Joseco – это новая технология дистилляции сланца, независимо разработанная Японской сланцевой инженеринговой компанией (Japanese Oil Shale Engineering

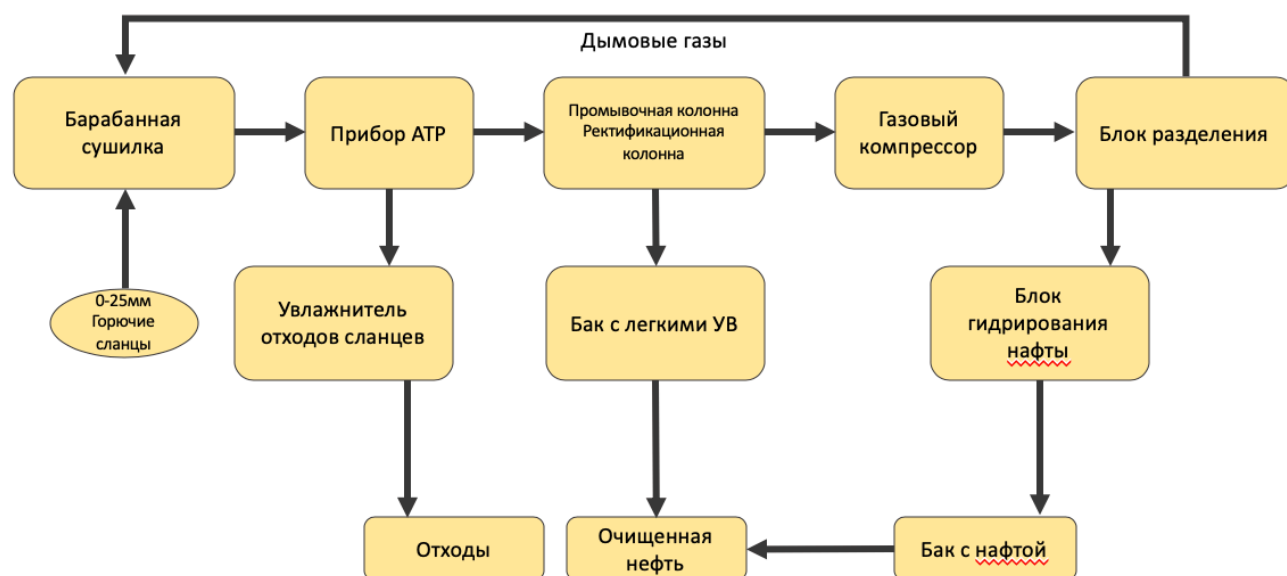


Рис. 7. Схема процесса ATP.

Company), включающая дробление и сортировку сланца, процессы сушки сланца, сухой дистилляции и газификации сланца, получение порошкового сланца и полукокса сухой дистилляции. Предполагается, что шесть японских компаний (Kobe Steel Corporation, Mitsubishi Heavy Industries, Japan Nippon Steel Co., Ltd., Japan Steel Pipe Company, Chiyoda Heavy Industry Construction Co., Ltd., Mitsui Shipbuilding Co., Ltd.) займутся процессами горения в кипящем слое и очистки выхлопных газов, а также комплексом общественных работ.

Процесс сухой перегонки Enefit-280. В 2008 г. Estonian Energy и Altota из Германии совместно разработали процесс сухой перегонки горючих сланцев Enefit-280, также известный как процесс Enefit. Процесс модернизируется в основном за счет сочетания технологии Galoter и технологии с циркулирующим псевдоожиженным слоем. Фронтальный процесс дробления, сушки, предварительного нагрева сланцев идентичны традиционному процессу Galoter, но различие заключается в процессе сжигания полукокса. Одно из отличий состоит в том, что сжигание полукокса и сухих дистилляционных газов происходит в циркулирующем кипящем слое. Другое отличие состоит в том, что сланцы подвергаются пиролизу в другом положении (в реторте

барабанного типа), и процесс заканчивается в камере разделения полукокса.

Технология LR (Lurgi-Ruhrgas). LR – это технология сухой перегонки с применением твердого теплоносителя, совместно разработанная компаниями Lurgi и Rourgas в Германии. По этой технологии можно перерабатывать уголь, горючий сланец, нефтеносный песок и другое сырье в жидкие углеводороды. Процесс сухой перегонки LR состоит из четырех частей: разделительная колонна, сборник теплоносителя, спиральный смеситель и блок сухой перегонки. Основным оборудованием является двухшнековый смеситель. Размер частиц горючего сланца в процессе сухой перегонки LR составляет ~0–5 мм. Высокотемпературный твердый теплоноситель (720°C) смешивается с частицами горючих сланцев в двухшнековом смесителе, после чего смесь поступает в реактор для сухой перегонки, где температура может достигать 520°C. Из сланцевой нефти, полученной сухой перегонкой, вымывают тяжелые нефтепродукты, дизельную фракцию и легкие углеводороды через промывочную колонну, а затем подают ее в разделительную колонну для извлечения легких углеводородов и несконденсированного газа, т. е. газа сухой перегонки с высокой теплотворной способностью.

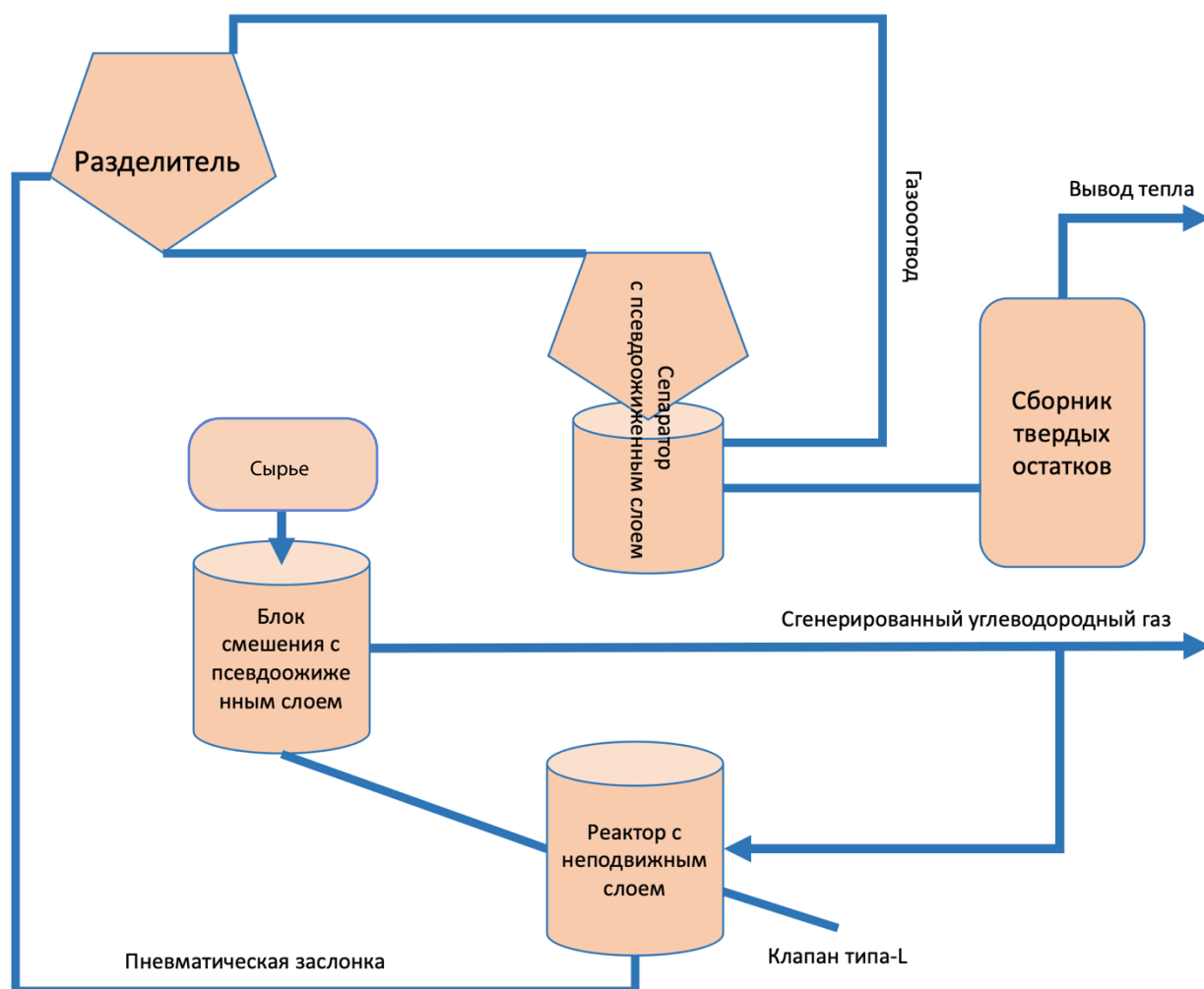


Рис. 8. Принципиальная схема процесса HRNL LLNL.

Процесс системы рекуперации тепла (HRS) LLNL. В 1980 г. Tamm с коллегами [40] из Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (LLNL), США, разработали сегментированную технологию пиролиза горючих сланцев с турбулентным потоком. На основе данной технологии в сочетании с вертикальной горелкой был разработан процесс пиролиза термотвердого цикла, рис. 8. В этом процессе перемешанные исходный сланец с золой сланца подвергаются сушке и пиролизу, сухой газ, содержащий пыль и псевдооживленную газовую смесь, выходит и пыль удаляется, полукокс и пыль вместе с предварительно нагретым воздухом поступают в горелку, нефть и газ охлаждаются и разделяются для получения конденсированного газа и сланцевой нефти, а часть несконденсировав-

шегося газа возвращается в псевдооживленное сухое дистилляционное устройство.

В 1984 г. Diaz и др. [35] построили математическую модель, предназначенную для вышеупомянутого процесса. Блок риформинга был смоделирован математически с использованием серии реакторов с мешалкой периодического действия. Для численного моделирования горелки использовался метод конечных разностных сосредоточенных параметров. В процессе расчета имеется допущение, что рабочее состояние всей системы является стационарным, при этом учитываются химические и физические процессы, протекающие в дистилляторе, горелке и вспомогательном оборудовании. Математическая модель использовалась для моделирова-

ния процесса производительностью 30 галлонов/т горючих сланцев с суточным выходом 50000 баррелей нефтяного эквивалента для промышленных установок. Несмотря на то, что модель не была проверена, результаты расчета кажутся правдоподобными. В 1999 г. Eden с соавт. [41] на основе исследований Diaz, с применением предложенных математических моделей (используемых для расчета конверсии и температуры преобразования сланцевого керогена) и режима работы (при заданном масштабе реактора и влиянии основных параметров процесса при промышленной реализации (30 галлонов/т с производительностью 63100 т/сут.), была изучена система сухой перегонки сланцев с пост-цикловым расчетом температуры конверсии сланцевого керогена. Данные исследования послужили ориентиром для практической реализации технологии. В 1984 г. Vasalos с соавт. [36] смоделировали технологию, чтобы доказать, что печь сухой перегонки с псевдооживленным слоем производительностью 1.5 т/сут. может быть создана посредством преобразования установки каталитического крекинга и успешно реализована в промышленности. Модель включает в себя смеситель для быстрого нагрева частиц горючих сланцев при физическом контакте с теплоносителем.

Процесс сухой перегонки KENTORT II, США. В 1986 г. в восточной части США была разработана концепция многоступенчатой переработки нефтяных сланцев KENTORT II, включающая пиролиз, стадию газификации и сжигания в псевдооживленном слое с твердым теплоносителем. Диаметр псевдооживленного слоя составляет 76 мм. Углеродный остаток и серосодержащее соединение генерируют газ, обогащенный H_2S , в зоне газификации. Полукокс с низким содержанием серы, полученный при газификации, направляется на сжигание. Горячая сланцевая зола обеспечивает теплом секцию газификации. Горячие газы и циркулирующие твердые частицы, образующиеся в результате газификации, обеспечивают теплом процесс пиролиза. В технологии KENTORT II применяется газовое отопление и два режима теплопередачи. Температура пиролиза в режиме газообразного теплообмена регулируется в секции пиролиза скоростью потока пара, температура пиролиза в режиме теплообмена с твердым теплоносителем регулируется скоростью потока теплоносителя из

секции газификации в секцию пиролиза. Carter с коллегами [38] использовали процесс дистилляции KENTORT II для создания демонстрационной лабораторной установки производительностью 2.27 кг/ч, в которой оптимизированы температура сухой перегонки и время контакта. Из результатов исследований следует, что превращение углеродных и серосодержащих соединений в мягких условиях газификации протекает достаточно быстро, коксование и сопутствующие неблагоприятные реакции протекают в меньшей степени, а агломерация частиц наблюдается только во время горения. Позже данный процесс был применен для пиролиза бразильских горючих сланцев, технологическое решение продемонстрировало очень хорошие результаты по производительности.

Австралийский процесс сухой перегонки CSIRO. В 1990 г. Научно-исследовательский отдел Австралийской федерации научных и промышленных исследований (CSIRO) в Научно-исследовательской лаборатории угольной и энергетической технологии Lukas Heights создали циклический процесс сухой перегонки горючих сланцев с интегрированным блоком сухой перегонки/сжигания, со скоростью подачи сырья 2 кг/ч. Технологическая схема процесса состоит из секций смешения и циркуляции сланцев, пиролиза и разделения продуктов. При пиролизе применяется движущийся псевдооживленный слой. На первом этапе сырье предварительно нагревается до температуры реакции пиролиза, после чего часть сырья поступает в секцию хранения, а оставшаяся часть направляется в секцию пиролиза с псевдооживленным слоем (температура 700~900°C). Нагрев системы осуществляется воздухом, разбавленным азотом, образовавшаяся в процессе зола утилизируется, а попутные дымовые газы направляются в секцию хранения сланцев для поддержания температуры.

Анализ энергетической эффективности печи сухой перегонки горючих сланцев. Бразильская печь *Petrohex*. Характеристики по потреблению энергии печью *Petrohex* представлены в табл. 9.

Эстония, печь Kvitt. КПД печи Kvitt:

$$\lambda = \frac{Ex_{\text{ВЫХ}}}{Ex_{\text{ВХ}}} = 72\%.$$

Таблица 9. Потребление энергии на переработку 1 т горючих сланцев и производства 1 т сланцевой нефти в печи Retoxes в Бразилии

Объект	1 т горючих сланцев	1 т сланцевой нефти
Вода, т	1.5	20
Электроэнергия, кВт·ч·т ⁻¹	3	40
Пар, кг·т ⁻¹	150	1900
Потребление энергии, МДж·т ⁻¹	358	4542
Тепловой коэффициент, МДж·кг ⁻¹	6.28	42.7
Потребление энергии, %	5.7	10.6
Эффективность, %	–	60

Table 10. Потребление энергии на переработку 1 т горючих сланцев и производства 1 т сланцевой нефти в печи Kvitt

Объект	1 т горючих сланцев	1 т сланцевой нефти
Вода, т	0.2	1.2
Электроэнергия, кВт·ч	14	84
Пар, кг	15	90
Потребление энергии, МДж·т ⁻¹	100	600
Тепловой коэффициент, МДж·т ⁻¹	13800	42700
Потребление энергии, %	0.7	1.4

Таблица 11. Потребление энергии на переработку 1 т горючих сланцев и производства 1 т сланцевой нефти в печи Galoter

Объект	1 т горючих сланцев	1 т сланцевой нефти
Вода, т	6	40
Электроэнергия, кВт·ч·т ⁻¹	30	200
Пар, кг·т ⁻¹	10	66
Потребление энергии, МДж·т ⁻¹	130	870
Тепловой коэффициент, МДж·кг ⁻¹	13.8	42.7
Потребление энергии, %	0.9	2.0
Эффективность, %	73	–

Характеристики по потреблению энергии для печи Kvitt представлены в табл. 10.

Процесс сухой перегонки Galoter. Характеристики по потреблению энергии и энергоэффективности процесса Galoter представлены в табл. 11.

Таким образом, история разработки и использования горючих сланцев насчитывает почти 200 лет. Китай имеет хорошую базу и богатый опыт по производству и переработке сланцевой нефти. Горючие сланцы применимы не только при производстве сланцевой нефти, но и при очистке синтез-газа и других продуктов химической промышленности. Побочные продукты переработки горючих сланцев используются при производстве строительного кирпича и цемента.

В основе переработки и использования горючих сланцев лежит процесс сухой перегонки. Несмотря на то, что процесс перегонки применяется достаточно давно, в нем присутствуют некоторые недостатки: дефекты при сушке сланцев, отсутствие полезного использования полукокса и отрицательное воздействие на окружающую среду. Однако мы считаем, что в ближайшем будущем будут разработаны экологически чистые, энергосберегающие и эффективные технологии перегонки горючего сланца.

На сегодняшний день ведется активная дискуссия о промышленных технологиях сухой перегонки горючих сланцев и о проблемах, связанных с их применением. С одной стороны, международный и внутренний рынок Китая ориентирован на комплексное использования горючих сланцев с целью увеличения объемов добычи сланцевой нефти; с другой стороны, активно развиваются процессы выработки энергии для сжигания полукокса, комбинированные процессы сухой перегонки с применением твердого и газового теплоносителя, комбинированные процессы с применением твердого теплоносителя и циркулирующего псевдоожиженного слоя, процессы совместной переработки и производства сланцев и процессы выработки энергии при сторании. Т. е. необходимо активно содействовать всестороннему использованию и глубокой переработке горючих сланцев.

В результате проведенных исследований выявлено, что печь для перегонки гранулированного сланца с твердым теплоносителем является наиболее перспективной, так как она характеризуется высокой степенью переработки сланцев, высоким выходом сланцевой нефти, системой регенерации холодной энергии, высокой энергоэффективностью и низким уровнем загрязнения окружающей среды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа была поддержана National Natural Science Foundation of China (№ 51468014), Guangxi Natural Science Foundation (№ 2018GXNSFAA138199, № 2015GXNSFCA139018) и Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving (№ 17-J-21-7 и 17-J-21-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Yuanhao Wang, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3797-1746>

Hai Wang, ORCID – <https://orcid.org/0000-0001-8099-7725>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han X., Lu G., Sun Z., Wang Z., Geng W. Progress in research and development of oil shale dry distillation process abroad // *Sino-Global Energy*. 2011. V. 16. № 4. P. 69–74. <https://doi.org/CNKI:SUN:SYZW.0.2011-04-014>
2. Qian J., Wang J., Li S. Trends in the development and utilization of oil shale in the world. A record of the 27th Int. Oil Shale Conf. in the United States // *Sino-Global Energy*. 2008. V. 13. № 1. P. 11–15. <https://doi.org/CNKI:SUN:SYZW.0.2008-01-004>
3. De Almeida P., Silva P.D. The peak of oil production – Timings and market recognition // *Energy Policy*. 2009. V. 37. № 4, P. 1267–1276. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.11.016>
4. Borisova L.S. The origin of asphaltenes and main trends in evolution of their composition during lithogenesis // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 10. P. 1118–1123. <https://doi.org/10.1134/s0965544119100037>
5. Feng X., Cheng C., Cheng D. New development of oil shale in situ technology // *China Mining Magazine*. 2011. V. 20. № 6. P. 84–87. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-4051.2011.06.023>
6. Zhang Q., Guan X., He D. Several typical dry distillation techniques of oil shale // *Jilin University (Global Science Edition)*. 2006. V. 36. № 6. P. 1019–1026. <https://doi.org/CNKI:SUN:CCDZ.0.2006-06-026>
7. Han X.X., Jiang X.M., Cui Z.G. Studies of the effect of retorting factors on the yield of shale oil for a new comprehensive utilization technology of oil shale // *Applied Energy*. 2009. V. 86. № 11 P. 2381–2385. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.014>
8. He Y.G. Mining and utilization of Chinese Fushun oil shale // *Oil Shale*. 2004. V. 21. № 3. P. 259–264.
9. Xu M., Chen D., Xiao S., Xie M., Hao L. Experimental study on denitrification process of Daqing shale oil // *J. of Petroleum (Petroleum processing)*. 2012. V. 28. № 1. P. 55–59. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2012.01.010>
10. Niu M., Wang S., Han X., Jiang X. Yield and characteristics of shale oil from the retorting of oil shale and fine oil-shale ash mixtures // *Applied Energy*. 2013. V. 111, P. 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.089>
11. Qian J., Wang J., Li S. Oil shale development in China // *Oil shale*. 2003. V. 20. № 3. P. 356–359.
12. Wang W.D., Zhou C.Y. Retorting of pulverized oil shale in fluidized-bed pilot plant // *Oil Shale*. 2009. V. 26. № 2. P. 108–113. <https://doi.org/10.3176/oil.2009.2.03>
13. Stahnke C., Silva M.K., Rosa L.M., Noriler D., Martignoni W.P., Bastos J.C.S.C., Meier H.F. Oil shale reactor: Process analysis and design by CFD // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. V. 152. P. 180–192. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.09.043>
14. Wang J., Feng L., Steve M., Tang X., Gail T.E., Mikael H. China's unconventional oil: A review of its resources and outlook for long-term production // *Energy*. 2015. V. 82. P. 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.12.042>
15. Jiang X.M., Han X.X., Cui Z.G. New technology for the comprehensive utilization of Chinese oil shale resources // *Energy*. 2007. V. 32, № 5, P. 772–777. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.05.001>
16. Na J.G., Im C.H., Chung S.H., Lee K. B. Effect of oil shale retorting temperature on shale oil yield and properties // *Fuel*. 2012. V. 95. P. 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.029>
17. Muhammad A.F., El Salmawy M.S., Abdelaala A.M., Sameah S. El-Nakheil oil shale: Material characterization and effect of acid leaching // *Oil Shale*. 2011. V. 28. № 4. P. 528–547. <https://doi.org/10.3176/oil.2011.4.06>
18. Kók M.V. Heating rate effect on the DSC kinetics of oil shales // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007. V. 90. № 3. P. 817–821. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8240-3>
19. Soone J., Doilov S. Sustainable utilization of oil shale resources and comparison of contemporary technologies used for oil shale processing // *Oil Shale*. 2003. V. 20. № 3. P. 311–323.
20. Sheng J.J., Chen K. Evaluation of the EOR potential of gas and water injection in shale oil reservoirs // *J. of Unconventional Oil and Gas Resources*. 2014. V. 5. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.juogr.2013.12.001>
21. Zeng P., Du X., Wei Y., Cai T. Present situation of shale oil industry and development of shale distillation process // *Modern Chemical Industry*. 2006. V. 35. № 3. P. 190–193. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-0460.2006.03.014>

22. *Grady, D.E., Kipp M.E.* Continuum modelling of explosive fracture in oil shale // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*. 1980. V. 17. № 3. P. 147–157. [https://doi.org/10.1016/0148-9062\(80\)91361-3](https://doi.org/10.1016/0148-9062(80)91361-3)
23. *Harada K.* Research and development of oil shale in Japan // *Fuel*. 1991. V. 70. № 11. P. 1330–1335. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(91\)90224-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(91)90224-X)
24. *Golubev N.* Solid oil shale heat carrier technology for oil shale retorting // *Oil Shale*. 2003. V. 20. P. № 3. P. 324–332.
25. *Opik I., Golubev N., Kaidalov A.* Current status of oil shale processing in solid heat carrier UTT (Galoter) retorts in Estonia // *Oil Shale*. 2001. V. 18. № 2. P. 99–108.
26. *Fainberg V., Garbar A., Hetsroni G.* Secondary pyrolysis of the products of the thermal destruction of high-sulfur oil shale // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. № 4. P. 915–919. <https://doi.org/10.1021/EF9601733>
27. *Taciuk W., Turner L.R.* Development status of Australian oil shale processing utilizing the Taciuk processor // *Fuel*. 1988. V. 67. № 10. P. 1405–1407. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90132-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90132-9)
28. *Dung N.V.* A New concept for retorting oil shales // *Fuel*. 1987. V. 66. № 3. P. 377–383. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90098-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90098-6)
29. *Schmidt S.J.* New directions for shale oil: Path to a secure new oil supply well into this century: On the example of Australia // *Oil Shale*. 2003. V. 20. № 3. P. 333–346. https://kirj.ee/public/oilshale/7_schmidt_2003_3s.pdf
30. *Fainberg V., Garbar A., Hetsroni G.* Integrated oil shale processing into energy and chemicals using combined-cycle technology // *Energy Sources*. 1998. V. 20. № 6. P. 465–481. <https://doi.org/10.1080/00908319808970072>
31. *Raja M.A., Zhao Y., Zhang X., Li C., Zhang S.* Practices for modeling oil shale pyrolysis and kinetics // *Rev. Chem. Eng.* 2017. V. 34. № 1. P. 21–42. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0038>
32. *Loo L., Maaten B., Siirde A., Pihu T., Konist A.* Experimental analysis of the combustion characteristics of Estonian oil shale in air and oxy-fuel atmospheres // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 134. P. 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.051>
33. *Yan J., Jiang X., Han X.* Study on the characteristics of the oil shale and shale char mixture pyrolysis // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. № 12. P. 5792–5797. <https://doi.org/10.1021/ef9008345>
34. *Gao G.M., Zou H.F., Gan S.C., Liu Z.J., An B.C., Xu J.J., Li G.H.* Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash // *Powder technology*. 2009. Vol. 191. № 1–2. P. 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.09.006>
35. *Braun R.L., Christiansen D.E., Diaz J.C., Lewis A.E.* Results of mathematical modeling of oil shale retorting in an aboveground, internal combustion retort // *Fuel Process. Technol.* 1984. V. 9. № 2. P. 125–138. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(84\)90026-2](https://doi.org/10.1016/0378-3820(84)90026-2)
36. *Vasalos I.A., Tattersson D.F., Furlong M.W.* Application of a cold flow model in testing the feasibility of an oil shale retorting process // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1984. V. 30. № 6. P. 1200–1204. <https://doi.org/10.1021/ie00054a020>
37. *Carter S.D., Taulbee D.N.* Fluidized bed steam retorting of Kentucky oil shale // *Fuel Process. Technol.* 1985. V. 11. № 3. P. 251–272. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(85\)90004-9](https://doi.org/10.1016/0378-3820(85)90004-9)
38. *Carter S.D., Robl T.L., Rubel A.M., Taulbee D.N.* Processing of eastern US oil shale in a multistaged fluidized bed system // *Fuel*. 1990. V. 69. № 9. P. 1124–1128. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90067-Z](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90067-Z)
39. *Al-Ayed O.S., Matouq M., Anbar Z., Khaleel A.M., Abu-Nameh E.* Oil shale pyrolysis kinetics and variable activation energy principle // *Appl. Energy*. 2010. V. 87. № 4. P. 1269–1272. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.06.020>
40. *Tamm P.W., Langlois G.E.* US Patent. 1980. № 4199432. <https://patents.google.com/patent/US4199432A/en>
41. *Eden A.H., Gil J.Y., Hirshfeld Y., Yehudai A.* Towards a mathematical foundation for design patterns (1999). <http://www.math.tau.ac.il/~eden/bibliography.html>