

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Монгуш Григорий Романович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ СПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ**

2.4.6. – теоретическая и прикладная теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Баранова Марина Петровна

доктор технических наук, доцент

Красноярск–2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СПЕКАЮЩИХСЯ МАРОК УГЛЕЙ	11
1.1 Технологические особенности спекающихся марок углей	11
1.2 Основные способы переработки спекающихся марок углей	14
1.3 Процессы сжигания спекающихся марок углей в теплогенераторах .	18
1.4 Угольные ресурсы Тувы	21
1.5 Возможности и перспективы энерготехнологической переработки тувинских спекающихся марок углей.....	24
Выводы по главе 1 и постановка задач:.....	31
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕЙ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ И ВЫБОР ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Выбор основных методов исследования	34
2.2 Физико-химические особенности спекающихся марок углей.....	38
2.2.1 Температурные характеристики при сжигании	46
2.2.2 Определение выхода фазовых продуктов при пиролизе	52
Выводы по главе 2:	59
ГЛАВА 3. ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СПЕКАЮЩИХСЯ МАРОК УГЛЕЙ	61
3.1 Обогащение спекающихся марок углей	61
3.1.1 Определение показателей обогатимости.....	61
3.1.2 Физико-химические характеристики продуктов фракционного разделения угля марки ГЖ в тяжелых средах.....	66
Выводы по главе 3.1:	72
3.2 Технологические и технические особенности брикетирования спекающихся марок углей.....	73
3.2.1 Получение брикетов из углей марки ГЖ и Ж.....	74

3.2.2. Определение структурных изменений и температурных характеристик сжигания органической массы угля в ходе брикетирования	77
3.2.3 Сжигание брикетов из спекающихся марок углей.....	80
3.2.4. Разработка и технико-экономическое обоснование технологической линии производства брикетов.....	91
3.2.5 Утилизация золы, полученной после сжигания брикетов.....	95
Выводы по главе 3.2:	98
3.3 Получение углеродных сорбентов из спекающихся марок углей.....	100
3.3.1 Установление возможности получения сорбентов щелочной активацией из спекающихся марок углей	100
3.3.2 Определение влияния щелочной обработки на характеристики спекающихся марок углей	102
3.3.3. Технологические характеристики полученных сорбентов.....	106
Выводы по главе 3.3:	111
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПИРОЛИЗОМ СПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ	113
4.1 Получение углеродных материалов с использованием пиролиза спекающихся марок углей.....	113
4.2 Моделирование процесса образования углеродного материала при пиролизе углей методом Монте-Карло.....	125
Выводы по главе 4:	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	134
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования процессов энерготехнологической переработки спекающихся марок углей. В настоящее время необходимым условием для успешного развития угольной промышленности в России является преобразование отрасли из сырьевой в отрасль по добыче и глубокой переработке угля. Это приводит к необходимости получения различной продукции из угля (кокс, полукокс, брикеты, сорбенты, углеродные волокна и др.). Задачи, решаемые настоящим исследованием, являются частью проблемы энергоресурсосбережения, или энергоэффективности производств на примере угольной отрасли республики Тыва.

Основное применение угля в настоящее время – энергетическое. К тому же существует ряд значимых проблем при использовании в виде топлива спекающихся углей, которые характерны для угольных месторождений республики. В связи с этим, актуальными становятся задачи по разработке комплекса технологических решений, направленных на разработку технологий и расширение ассортимента продуктов переработки спекающихся углей. Следует отметить, что каждое угольное месторождение имеет особенности, характерные только для конкретного угледобывающего предприятия, которые необходимо учитывать при переработке этих углей.

Степень разработанности темы. Развитию направления энерготехнологической переработки посвящены работы Степанова С.Г., Исламова С.Р., Логинова Д.А. и др. В разное время вопросами использования Тувинских спекающихся углей занимались такие исследователи как Золотухин Ю.А., Кузнецов П.Н., Патраков Ю.Ф., Исмагилов З.Р. и др. Однако вопросы изменения физических свойств спекающихся марок углей (реологических, структурных, электромагнитных и др.) и их влияния (на макроуровне) на ход и результат технологических процессов на современном этапе изучены недостаточно.

Работа выполнена в рамках приоритетного направления Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента РФ от 1 декабря 2016 г. № 642) «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии» и Программы развития топливно-энергетического комплекса «О Стратегии социально-экономического развития Республики Тыва до 2030 года», Постановление правительства Республики Тыва от 24 декабря 2018 года (с изменениями на 28 июля 2020 года).

Объект исследования – спекающиеся угли марок ГЖ и Ж на примере месторождений Республики Тыва.

Предмет исследования – технология и особенности процессов энерготехнологической переработки спекающихся марок углей.

Методы исследования. Работа выполнена с использованием современных методик исследования и аналитического научного оборудования для определения технических, технологических свойств и физико-химических составов исследуемых образцов; статистическая обработка результатов исследований осуществлялась с использованием методов статистического анализа в программе Microsoft Excel 2010; математическая модель процесса образования углеродного остатка при пиролизе спекающихся углей реализована методом Монте-Карло.

Цель диссертационной работы – совершенствование процессов комплексной энерготехнологической переработки спекающихся углей с получением различных углеродных материалов, применяемых как товарный продукт в различных отраслях промышленности.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Анализ основных технологических характеристик спекающихся углей, оказывающих влияние на производство топливных брикетов, сорбентов и других товарных продуктов.

2. Установить особенности энерготехнологической переработки спекающихся углей в процессах брикетирования, сжигания, получения сорбентов.

3. Определить технологические параметры производства углеродных сорбентов для использования их в системах водоочистки.

4. Исследовать возможность получения углеродных материалов высокотемпературным пиролизом спекающихся марок углей под давлением собственных летучих продуктов.

Научная новизна работы и положения, выносимые на защиту:

1. Установлено, что угли Улуг-Хемского бассейна относятся ко 2-ой и 3-ей категориям обогатимости, что определяет их пригодность для промышленного обогащения; повышенное содержание ароматических структур в составе органической массы (по ИК структурному показателю AR1, AR2 и температурными характеристиками при термическом анализе) образцов спекающихся углей (Ж, ГЖ) по сравнению с неспекающимися углями (Д, Б) приводит к увеличению содержания в 2–4 раза полиароматических углеводородов и монооксида углерода в отходящих газах. Повышенное содержание ПАУ в исследуемых образцах подтверждено экспериментально.

2. Найдены оптимальные технологические параметры изготовления топливных брикетов из спекающегося угля марки ГЖ (количество связующего материала (монтмориллонитовая глина) 10–15 %, влажность шихты 10–15 %, давление прессования 10 т и др.) позволяющие формировать прочные брикеты. Установлено, что в процессе брикетирования уголь подвергается механоактивации и сушке в естественной среде, что приводит к частичному окислению поверхности угольных частиц, изменению температурных диапазонов процесса терморазложения (500–750 °С) и способствуют снижению его спекающей способности и, в конечном итоге, к снижению выхода канцерогенных летучих продуктов.

3. Определено влияние щелочной обработки на характеристики спекающихся марок углей. Обосновано применение высоких концентраций щелочи ($R_{\text{KOH}} = 1:4$) в процессе получения углеродных сорбентов с высокими показателями сорбционных и текстурных характеристик (с удельной поверхностью до $2300 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор $0,933 \text{ см}^3/\text{г}$), что позволяет использовать их для очистки промышленных стоков.

4. Установлено, что при пиролизе спекающихся углей под давлением (до $\approx 15,6 \text{ МПа}$) собственных летучих веществ существенно увеличивается выход углеродного материала (с $55,9$ до $75,2 \%$). С увеличением температуры до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в структуре углеродного материала проявляются различные конденсированные фазы углерода (углерод (C, JPCDS, 46-945); клифтонит (C, JPCDS, 34-567); углерод (C, JPCDS, 18-311); углерод (C, JPCDS, 47-1155); графит (C, JPCDS, 26-1076)), которые могут быть перспективным прекурсором для получения углеродных материалов различного применения; впервые методами КР-спектроскопии и РФА-анализа, обнаружено появление в составе углеродного материала молекулярных фрагментов, состоящих из атомов углерода с различным соотношением sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода, в частности алмазоподобный углерод (C, JPCDS, 47-1155) и графит (C, JPCDS, 26-1076).

5. Определена возможность применения метода Монте-Карло для прогнозирования количества пор в углеродном остатке при пиролизе спекающихся углей, что позволяет комплексно оценивать влияние управляющих воздействий (концентрация горючего вещества, температура сырья; скорость, плотность и температура потока) на режимы работы оборудования уже на стадии проектирования установок и обеспечивающие повышение точности расчетов характеристик процесса до $2-7 \%$.

Практическая значимость

Показано, что спекающиеся угли месторождений Тывы могут быть использованы в качестве местного сырья для получения из них продуктов

энергетического и химического назначения, что подтверждено актами о практическом применении результатов диссертационной работы.

Результаты работы использованы в образовательном процессе по направлению 13.03.01 – теплоэнергетика и теплотехника в ФГАОУ ВО СФУ и в проекте «Исследование ресурсосберегающих процессов углубленной переработки углей и вскрышных пород угленосных формаций и техногенных отходов» ТуВИКОПР СО РАН.

Полученные данные легли в основу формирования методики исследований термических превращений спекающихся углей для разработки технологической схемы комплексной переработки спекающихся углей месторождений Республики Тыва.

Достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и разработанных технологий основана на применении современных методов исследований и аналитического оборудования Центра коллективного пользования «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГАОУ ВО СФУ; использовании лицензионных систем обработки данных «OPUS» и ««TA Universal Analysis 2000»» при применении современного оборудования методов исследования ИК-спектроскопии и термогравиметрии; соответствии результатов исследований, полученных автором, результатам других исследователей в этой области; применением действующих нормативных документов, апробацией и внедрением результатов в работу МУП департамента городского хозяйства мэрии города Кызыла и Министерства топлива и энергетики Республики Тыва.

Апробация работы. Основные положения и результаты исследования были представлены и обсуждены на международных, всероссийских, региональных научно-практических конференциях: на VII Международном научном конгрессе «ГЕО-Сибирь-2011» (Новосибирск, 2011); III Межрегиональной конференции с международным участием «Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций

народов Саяно-Алтая» (Кызыл, 2011); I, II и III Международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая» (Кызыл, 2012, 2014, 2015); XI Убсунурском Международном симпозиуме «Экосистемы центральной Азии: Исследование, сохранение, рациональное использование» (Кызыл, 2012); VIII Всероссийской конференции с международным участием «Горение твердого топлива» (Новосибирск, 2012); Международной научно-практической конференции «Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности» (Кемерово, 2013); II, III конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» (Кемерово, 2013, 2014); II, III Всероссийской молодежной школы-конференции с международным участием «Природные системы и экономика центрально-азиатского региона: фундаментальные проблемы, перспективы рационального использования» (Кызыл, 2015, 2017); Научно-практической конференции «Состояние атмосферного воздуха на территории Республики Тыва: проблемы загрязнения и пути их решения», посвященная Всемирному дню охраны окружающей среды (Кызыл, 2015); III Международной научно-практической конференции, посвященной 25-летию ТувИКОПР СО РАН и 45-летию академической науки в Туве «Региональная экономика: Технология, экономика, экология, и инфраструктура» (Кызыл, 2019); VI, VII, VIII, IX, X Международном Российско-Казахстанском симпозиуме «Углехимия и Экология Кузбасса» (Кемерово, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022); международной научно-практической конференции «Fundamental and applied sciences today XXIX: Proceedings of the Conference» (Bengaluru, India, 2022).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 печатных работ, в том числе 9 работ в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов диссертационных исследований, 1 работа в

международной базе Web of Science, 15 работ – в трудах международных и всероссийских научно-технических конференций и 2 работы в других изданиях.

▪

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СПЕКАЮЩИХСЯ МАРОК УГЛЕЙ

1.1 Технологические особенности спекающихся марок углей

Характеристика каменных углей

При исследовании каменного угля в нем часто обнаруживаются отпечатки листьев, стволов деревьев и т.д., на этом была обоснована теория их органического происхождения [1, 2]. Наука о генезисе твердых горючих ископаемых показала состав растений, участвующих в углеобразовании. В каменных углях содержатся лигнин, смола, жиры, воск, целлюлоза, белки, углеводы и др. Эти компоненты могут отличаться в зависимости от мест добычи, поэтому угли из разных месторождений и бассейнов различаются по генезису, элементному составу и физико-химическим свойствам [3, 4, 5].

Петрографическая характеристика каменных углей

Для установления природы исходных органических материалов, их генетики, классификации, а также для определения использования в народном хозяйстве применяют методы петрографических исследований углей (от греческого *petros* – камень, *grapho* – пишу) [3, 6]. Основными петрографическими составляющими являются витрен, фюзен, дюрен и кларен. Состав этих компонентов определяет физико-химические свойства углей. Например, содержание витрена в углях определяет их способность спекаться. Показатель отражения витринита определяется методами петрографического анализа углей по ГОСТ Р 55659-2013 (ISO 7404-5:20

Спекаемость каменных углей

Под спекаемостью понимают свойство каменного угля переходить в пластичное состояние при температуре выше 350–450°C и без доступа воздуха. Иногда эту характеристику еще называют коксуемостью, коксовой или коксующей способностью. После остывания пластическая масса становится механически твердой – образуется кокс. Спекаемость – это сложный физико-химический процесс, который зависит от петрографического состава и степени

метаморфизма угля. [3, 6] Для определения спекаемости углей существует несколько методик. Их условно можно разделить на следующие группы: 1) оценка нелетучего остатка после термической обработки угля; 2) оценка способности спекать инертные примеси; 3) оценка пластичности размягченной массы.

К первой группе относится метод Грей-Кинга (ГОСТ 16126-91 (ИСО 502-82)). Пробы тут разогревают до 600°C, а затем сравнивают их со стандартными образцами. Еще один способ определения свойства в этой группе – определение спекаемости по индексу свободного вспучивания (FSI). Эти способы широко применяются в международной классификации углей по спекаемости.

Вторую группу представляет метод Рога (ГОСТ 9318-91(ИСО 335-74)). Здесь уголь плавят с антрацитом. Затем пробу прокручивают в барабане и оценивают, насколько прочная связь образовалась между двумя компонентами.

Третья группа – это метод Сапожникова-Базилевича. Он основывается на измерении толщины спекающегося слоя. Чем выше пластические свойства угля и степень углефикации, тем больше толщина спекшегося слоя.

Генетическая классификация и виды каменных углей

Генетическую классификацию твердых горючих ископаемых основали немецкий палеоботаник Потонье и русский геолог Ю.А. Жемчужников. Эта классификация основывается на их природе и происхождении. Минералы биолиты делятся на негорючие (акаустобиолиты) и горючие (каустобиолиты). Каустобиолиты содержат в себе подгруппы: гуммиты (из многоклеточных растений), сапропелиты (из водорослей и планктона) и липтобиолиты (из устойчивых частей растений) [3, 6], позднее были разделены на гуммиты, сапропелиты и липтобиолиты [7].

В зависимости от степени метаморфизма угли в России разделяют на бурые угли, каменные угли, антрациты и графиты. Зарубежом принята

другая классификация: лигниты, суббитуминозные угли, битуминозные угли, антрациты и графиты.

Минеральная часть каменных углей

В углях всегда присутствует минеральная часть, которая состоит из силикатов и алюмосиликатов (глина, сланцы), сульфидов, карбонатов, кальция, магния и железа [4, 8, 9], а также влаги, серы (в разных видах) и соединений фосфора. Основные химические элементы, входящие в минеральную часть углей: Si, Al, Ca, Mg, Na, K, а также тяжелые металлы (Pb, Cu, Ni, Mn и пр.), редкие металлы (Be, Ge, Va, Mo, Pd, Ra, Pt, Au и пр.) и металлоиды. Минеральный состав углей предопределяет химический состав и технологические свойства золы. Зольность углей определяется по ГОСТу 11022–95 [10]. Зола имеет промышленный интерес [11, 12]. Она считается кремнистой, если количество $\text{SiO}_2 = 40\div 70\%$, глинистой – при $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30\div 45\%$, железистой – при $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 20\%$, известковой – при $\text{CaO} = 20\div 40\%$ [6, 13]. В минеральной части угля также присутствует ряд редких и рассеянных элементов, перспективных для извлечения.

Органическое вещество каменных углей

Органическое вещество углей независимо от их степени метаморфизма и особенностей углеобразования представляет собой сложную субстанцию, которая содержит от 50–98 % углерода, 1,5 до 6 % водорода и 0–25 % кислорода и малую долю серы и азота. Примерный состав некоторых марок каменных углей приведен в таблице 1 [14], в которых спекаемостью обладают определенные марки углей: Г, Ж, К, ОС. Качественный кокс получают только из марки К. Отсюда и ее название. Это разнообразие состава, как уже показано выше, определяется тем, что органическая масса углей (ОМУ) образовалась из различных исходных растительных или животных остатков, а их соотношение могло быть неодинаковым при образовании различных месторождений каменных углей. [15].

Таблица 1 – Характеристика разных марок каменных углей

Марка угля	Элементный состав, %				Выход летучих в-в, %	Уд. теплоемкость, КДж (Кг·К)	Уд. теплота сгорания, МДж/кг
	С	Н	N	O+S			
Длиннопламенные (Д)	80	5,5	1,8	12,7	43	1,30	33,28
Газовые (Г)	84	5,0	1,7	9,3	38	1,21	35,38
Жирные (Ж)	87	5,0	1,5	6,5	33	1,21	35,38
Коксовые (К)	88	4,8	1,5	5,7	24	1,11	36,00
Отощенные спекающиеся (ОС)	89	4,5	1,5	5,0	14	1,10	36,00
Тощие (Т)	91	4,0	1,0	4,0	12	1,09	3559

Молекулярное строение

В результате исследований молекулярного строения ОМУ, были выявлены органические фрагменты, которые могут влиять и на спекаемость: углеводородные – ароматические, парафиновые, нафтеновые; кислородсодержащие – эфиры гидроксильные, карбонильные и фурановые группы; азотсодержащие пиррольные и пиридиновые группы; серосодержащие сульфидные, меркаптановые, тифеновые и др. [3, 16]

1.2 Основные способы переработки спекающихся марок углей

В промышленности существует несколько способов переработки твердых горючих ископаемых (ТГИ): коксование, полукоксование, газификация, ожижение, экстракция [17, 18].

Коксование – процесс нагревания ТГИ (более 900°С) без доступа воздуха с получением твердого пористого остатка называемого коксом [19, 20, 21]. Основным потребителем кокса является доменное производство при производстве чугуна, где он играет роль углеродистого восстановителя. Есть и другие области в практике применения кокса: в агломерационном производстве, в цветной металлургии, в шахтных печах для обжига известняка и цемента – используется как энергетическое топливо. Сопутствующим продуктом процесса коксования является коксовый газ,

который используется в качестве энергетического топлива для сжигания в котлах ТЭЦ, ПЭС, ЦЭС, и как технологическое топливо для мартеновских печей и нагревательных колодцев [16, 21]. Ещё одним значимым продуктом процесса коксования является каменноугольная смола, которую применяют в качестве антисептика, в производстве сажи, а из самой смолы химическими способами получают бензол, толуол, нафталин и др. продукты [22, 23, 24].

Существует несколько категорий свойств кокса, которые предъявляются к нему [16, 25]. Качество кокса определяется техническим анализом на влажность, зольность, выход летучих веществ, на содержание серы и фосфора, а также элементным анализом на содержание углерода, водорода, кислорода и азота. К физическим свойствам кокса относят: микроструктура, истинная и кажущаяся плотности, пористость, электропроводность, структурная прочность, прочность на раздавливание, а также тепловые свойства кокса. Оцениваются также такие свойства как крупность кусков, равномерность гранулометрического состава и прочность по отношению к дробящим и истирающим усилиям, горючесть, реакционную способность, смачиваемость. [16, 26]

Полукоксование – процесс нагревания при температурах 500–550°C без доступа воздуха с получением полукокса (выход от 55 до 70 %) и парогазовой смеси. Перед процессом уголь подготавливают: дробят, сортируют, брикетируют, для равномерного прогрева угольной загрузки [32]. При охлаждении и конденсации парогазовой смеси получается газ и сырая смола. Сырая смола является сырьем для получения в виде готовой продукции бензиновой, лигроиновой и керосиновой фракций и тяжелого остатка в виде мазута или твердого пека [22, 27]. Выход первичного газа в зависимости от свойств исходных углей составляет от 55 до 110 м³/т. Этот газ отличается от других технических газов высокой теплотой сгорания, достигающих для каменных углей 8000 ккал/м³ [14]. Весьма широкое применение полукокса нашлось в быту, для газификации и в качестве химического реагента, вследствие легкой воспламеняемости, высокой

реакционной способности и бездымного горения. Как металлургическое топливо применяют в производстве ферромарганца и ферросилиция. В химической промышленности для производства карбид кальция, сероуглерода, активного угля.

Газификация

Газификацию угля проводят при его высокотемпературном (1000–2000°C) нагреве с окислителем (O₂, воздух, водяной пар, CO₂, и их смесь). Полученный газ называют генераторным по названию аппаратов, в которых проводится процесс – газогенераторов. При газификации протекают такие процессы как пиролиз, неполное горение, полное окисление [28, 29].

Преимущества газификации угля [30]:

- Возможность полезного использования низкокачественных бурых углей, стоимость транспортировки которых до конечного потребителя выше, чем их рыночная стоимость;
- Высокое качество и отличные экологические показатели получаемых моторных топлив (отсутствие серы и тяжёлых металлов, низкое содержание бензола и т. д.);
- Производство широкого спектра сопутствующих продуктов – серы, азота, чистого аргона и сжиженных углеводородов (СУГ), которые являются самостоятельными товарными продуктами.

Конечным остатком процесса газификации является зола и шлаки, в которых практически остается некоторое количество горючего, составляющего потери процесса [31]. Производительность одного газогенератора 7000–8000 м³/ч. Показатели генераторного газа являются его теплота сгорания, которая составляет 1200–2500 ккал/м³. Дальнейшее повышение этих показателей требует больших затрат и экономически невыгодно [14, 32].

Ожигание

Ископаемые угли состоят из высокомолекулярных органических веществ, которые представляют собой сложные полициклические

углеводороды и их кислородные производные. Расщепление этих соединений под воздействием высоких температур (400–500°C) на непредельные и ароматические углеводороды называется крекингом. В присутствии водорода и катализатора в процессе крекинга образуются жидкие насыщенные углеводороды, процесс получил название деструктивная гидрогенизация [3, 33, 34, 35]. Первые исследования этого процесса проводили в 20 веке такие ученые как Ф. Фишер, Ф. Бергиус, В.Н. Ипатьев, Н.Д. Зелинский и др. В промышленных масштабах были запущены в 30 гг. в Германии и Великобритании по получению из угля и смол бензина, дизельного топлива смазочных масел, парафинов, фенолов и т. п. В СССР гидрогенизация угля была освоена в 50-х гг. [5, 36, 37, 38, 39, 40]. Для увеличения степени конверсии из ОМУ в жидкие продукты применяют катализаторы из растворов солей в количестве до 5 % от массы угля. В промышленности применяют дешевые катализаторы (красный шлам-отход после выделения Al_2O_3 из бокситов) при которых повышают давление водорода в интервалах 30-70 МПа. При использовании сильных катализаторов из соединений молибдена, вольфрама и олова давление процесса можно снизить до 10–14 МПа [14, 41, 42, 43, 44, 45].

Экстракция

Одним из важнейших направлений изучения каменных углей является их экстракция, или растворение. В большинстве случаев более правильно использовать термин: «экстракция», а не «растворение» поскольку растворители, в зависимости от их характеристик, извлекают из углей различные количества веществ, которые отличаются по составу и структуре, как между собой, так и от нерастворившегося остатка. [1, 46]

Экстракция — это избирательное извлечение растворимых веществ (органические вещества, называемые битумом) из твердых горючих ископаемых (ТГИ) органическими или неорганическими растворителями. Количество и состав битума зависит от химической природы, как используемых растворителей, так и от состава и свойств обрабатываемых

материалов [47]. Высокотемпературная экстракция под давлением является перспективным методом переработки ТГИ. Доказано, что при сверхкритических параметрах растворителей (температура, давление, плотность, вязкость) увеличивается их растворяющая способность, такие растворители назвали сверхкритическими флюидами (СКФ). Первые работы в области изучения сверхкритических газов проведены Каньяром де ля Туром и Эндрюсом в конце 19 века [48]. Наблюдались всплеск интереса к сверхкритическим флюидам 30, 50, 60-х годах XX века. Однако широкого практического применения исследованные работы не нашли. Однако эти работы дали мощный толчок для развития исследований в самых различных областях, и, в конце концов, привели к проведению в 1978 году первого симпозиума в Эссене. Темой этого симпозиума была "Экстракция сверхкритическими газами". С тех пор симпозиумы проводятся в различных странах практически ежегодно, причем на них обсуждаются самые разнообразные физико-химические, технологические и практические аспекты. [49]

В настоящее время в литературе можно найти исследования по теоретическим и практическим применениям технологии сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в различных отраслях промышленности [50, 51, 52].

1.3 Процессы сжигания спекающихся марок углей в теплогенераторах

При сжигании каменных углей все твердые, горючие газообразные и жидкие продукты пиролиза сгорают до конечных не горючих компонентов (CO_2 , H_2O и т.д.), выделяя теплоту. При недостатке кислорода и низкой температуре сгорания могут образоваться и попадать в атмосферу вредные канцерогенные выбросы.

Американские исследователи [53, 54] исследовали процесс сжигания каменного угля воздухе и в среде кислорода (в 3-х концентрациях 28; 32; 36 %) и пришли к выводу, что выбросы элементного (ЕС) и органического углерода

(ОС) из полубитуминозных и битумных углей могут быть разными, и что контроль концентрации ввода O_2 во время сжигания угля в кислороде может использоваться для минимизации органических полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и сажи. Основные канцерогенные выбросы являются *предшественниками пиролиза угля*. Тип угля может быть важным фактором для выбросов ПАУ, что требует дальнейшего изучения.

В работе [55] авторы представили результаты исследований по измерению количества сажи и ПАУ в выбросах котельных и домовых печей при сжигании топлив. Было выявлено, что наибольший выброс по саже показал каменный уголь (89 %), по сравнению с бурый углем (67 %) и дровами (69 %), а также было установлено, что выбросы ПАУ и сажи являются *продуктами неполного сгорания летучей части топлива*, выделяющейся в начальной стадии сжигания. Особенно токсичны трех – пятиядерные углеводороды: флуорены, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(а)пирен (БП), перилен и др. [56] Наличие ПАУ было отмечено в углях с высокой стадией метаморфизма, которые в основном являются спекающимися.

Процессы образования бенз (а) пирена и сажи

Существует много работ [57, 58] по исследованию образования канцерогенных веществ при сжигании топлив в котлоагрегатах, например, выбросов ПАУ (индикатором является БП) и сажи. ПАУ и сажа образуются при недостатке кислорода и низкой температуре сгорания. При анализе выбросов различных топлив, было определено, что их количество зависит от химического состава, структуры топлива и водородного показателя, включая уровни содержания ароматических углеводородов (АУ) и особенно ПАУ. Образование и выгорание канцерогенных углеводородов при сжигании углеводородных топлив было рассмотрено в работе [59], где определено, что при горении угля реализуются условия, как для образования различных токсичных ингредиентов, так и для синтеза более тяжелых углеводородов, в том числе канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Исследователи предполагают различные схемы и механизмы синтеза

БП при горении углеводородных топлив в основе, которых лежит концентрация продуктов пиролиза исходного топлива. БП и ПАУ рассматриваются промежуточным продуктом до образования сажистых частиц.

Исследование [60] физико-химических процессов образования БП при сжигании углеводородного сырья, проводилось по двум направлениям: 1) на основе отдельных экспериментальных результатов и общих представлений о механизмах протекания химических реакций были предложены гипотетические схемы образования БП [61, 62, 63]; 2) с помощью термодинамического расчета анализировались равновесные значения концентраций отдельных компонентов продуктов сгорания, участие которых в синтезе БП считалось наиболее вероятным [64].

В работе [63] подтверждается, что БП (и другие ПАУ) могут быть рассмотрены как один из этапов образования сажи. Аналогичные схемы процессов, включающие образование ПАУ с последующей их коагуляцией в сажевые частицы, предложены в работе [65]. При мониторинге [66] выбросов БП в атмосферу при открытом и печном горении различных материалов были сделаны выводы, что удельные выбросы БП и сажи зависят от условий и материалов горения (табл. 2).

Таблица 2 – Удельный выброс вредных

Регион/Горючий материал	Удельный выброс вредного вещества, т/т			
	Б(а)П	Сажа	Б(а)П в саже, %	СО
РФ. Восточная Сибирь/ Печь – дрова (сосна)	Среднее $0,18 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,02	0,031
Печь – уголь (разный)	$8,33 \cdot 10^{-6}$	0,007	0,12	0,06
Котел – уголь (разный)	$2,24 \cdot 10^{-6}$	0,007	0,03	0,05
США/ Печь – дрова	$0,6 \cdot 10^{-6}$			
Печь – уголь антрацит	$0,03 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
Печь – уголь бурый	$0,5 \cdot 10^{-6}$			
Печь – уголь битум	$2,6 \cdot 10^{-6}$			

Печное сжигание топлива характеризуется полнотой сгорания (от 3 до

Одним из новых центров угледобычи в России в 2030 году, по прогнозам Министерства энергетики РФ, станет Республика Тыва. Принята долгосрочная программа развития угольной промышленности России на период до 2030 года, которая включает два месторождения в Республике Тыва: Элегестское и Межегейское. Одним из крупнейших в Республике является Улуг-Хемский угольный бассейн, общая площадь которого охватывает несколько кожуунов: Кызылский, Тандинский, Чеди-Хольский и Пий-Хемский [68]. Улуг-Хемский угольный бассейн включает месторождения Каа-Хем, Межегей, Эрбек, Элегест, Чихачево и Юго-Восточную угленосную область.

В 2007 году, по результатам геологоразведочных работ по угленосности Тывы были подсчитаны запасы углей: в Улуг-Хемском бассейне, это порядка 4 млрд.тонн, а так же за его пределами было обнаружено еще 68 млн.тонн угля. В запасах подсчитаны балансовые, в т.ч. по категориям А, В, С, и забалансовые, угли различных марок [68], указаны на рисунке 2. В настоящее время приводятся оценки ресурсов углей Республики Тыва до 20 млрд т [67].

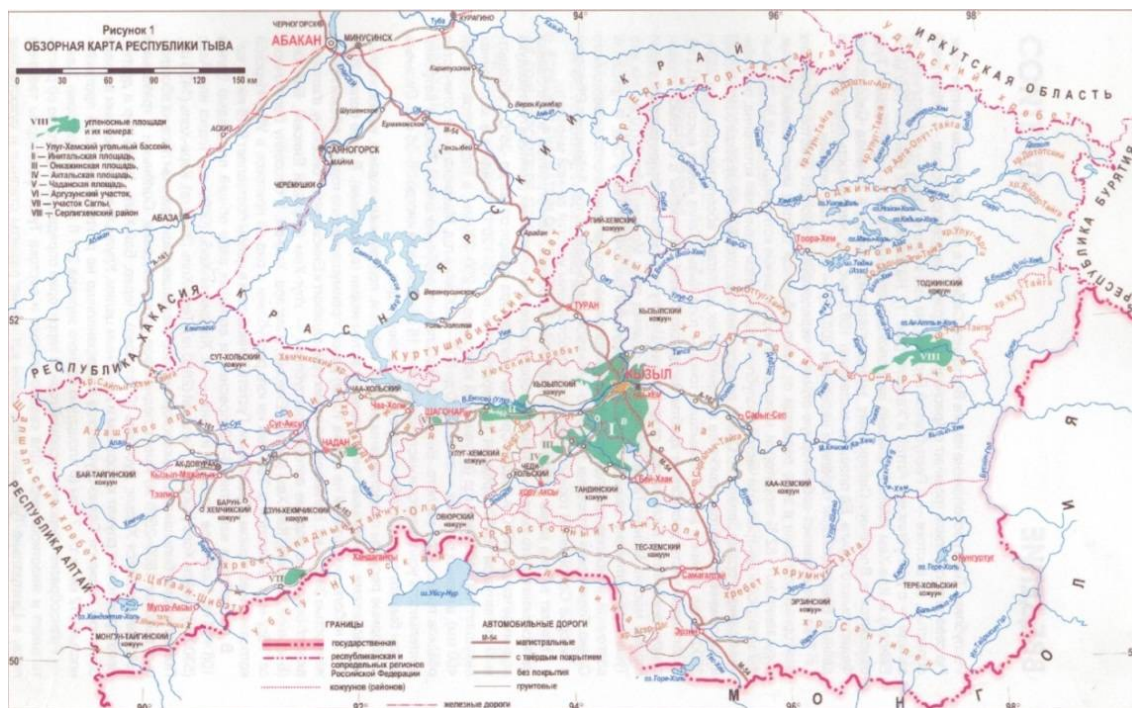


Рисунок 2 – Карта угленосных площадей Республики Тыва

В составе этих месторождений обнаружены различные марки углей: Г – газовые, ГЖ – газовые жирные, Ж – жирные, КСН – коксовые слабоспекающиеся низкометаморфизованные, СС – слабоспекающиеся (отощенные), ОКэнерг – каменные окисленные (окисленные каменные энергетические).

Каа-Хемское месторождение расположено недалеко от города Кызыл. В разрезе угленосной толщи известны три угольных пласта рабочей мощности [69]: пласт 2.2 – Улуг имеет среднюю мощность 7,38 м, пласт 3 – 1,45 м и пласт 4 – 2,2 м.

Чаданская угленосная площадь расположена недалеко от города Чадан, административного центра Дзун-Хемчикского кожууна. На территории Республики Тыва имеются и другие месторождения угля, которые в настоящее время не эксплуатируются: Онкажинская мульда (центральная часть) расположена в 94 км от города Кызыл. Актальская перспективная угленосная площадь расположена на территории Чеди-Хольского кожууна. Плановые геологические исследования в районе Актальской перспективной площади были начаты в 1947 году Тувинской экспедицией ВСЕГЕИ [70]. Инитальская перспективная площадь, наиболее перспективный участок расположенный на территории Улуг-Хемского кожууна, на обоих берегах Верхнего Енисея, Инитальская площадь в широтном направлении пересекается автодорогой А-162-161 Кызыл-Ак-Довурак-Абаза на расстоянии 83-108 км от Кызыла.

Каменные угли Улуг-Хемского бассейна известны с глубокой древности. Однако о первых угледобывающих работах исторических сведений не сохранилось. Длина основных стволов в древних горных выработках, обнаруженных на Элегестском и Межегейском месторождениях, доходила до 100 м [71]. Каменноугольные месторождения Республики Тыва начали исследовать в конце 40-х годов 20 века. Различные специалисты производили разведку, в основном сотрудники ОАО «ТГРЭ». Проводились исследования специалистами из научных центров

Красноярска, Новосибирска, Москвы, Свердловска, Ростова-на-Дону, Ленинграда, Днепропетровска. Были изучены: геологическое строение и угленосность, производился подсчет запасов, была дана оценка качества и технологических свойств, исследованы химико-технологические свойства углей различных генетических типов бассейнов Тувы [72].

1.5 Возможности и перспективы энерготехнологической переработки тувинских спекающихся марок углей

Для повышения энергоэффективности и ресурсосбережения энергетики Республики Тыва необходимы более глубокие исследования их состава, свойств и реакционной способности. Исследования тувинских углей в области обогащения и применимости в энергетических целях не достаточны и нуждаются в дальнейшем развитии. В существующих газификаторах не применимы спекающиеся угли. Из тувинских углей марок ГЖ и Ж при коксовании в промышленности получается непрочный, мягкий кокс. Все это стимулирует поиск новых, высокоэффективных методов их переработки. Вопросами переработки спекающихся марок углей занимались исследователи с XIX века, однако, в основном, исследовались узкоспециализированные процессы получения кокса. К тому же, следует отметить, что каждое угольное месторождение имеет особенности, характерные только для конкретного угледобывающего предприятия, которые необходимо учитывать при переработке этих углей. Вопросами использования Тувинских спекающихся углей занимались такие исследователи как Ю.А. Золотухин, П.Н. Кузнецов, Ю.Ф. Патраков, З.Р. Исмагилов, Н.И. Копылов, В.И. Котельников и др.

Автором [73] изучались генезис и свойства юрских углей Элегестского и Межегейского месторождений, а также представлены результаты лабораторных исследований процесса коксования с различным содержанием данных углей. Изучена возможность использования данных углей в шихтах коксохимической промышленности, но из-за транспортной изолированности они не применяются.

Авторы [74, 75] исследований затронули такие процессы с участием тувинских углей, как термическое растворение, экстракция, обогащение в сравнении с образцами углей других месторождений: Кемеровской области и Красноярского края.

Исследования тувинских углей представлены также работами ученых [76, 77, 78, 79]. Одним из перспективных направлений энерготехнологической переработки тувинских спекающихся углей может быть высокотемпературный пиролиз с получением особо ценных углеродных материалов [80]. Сопутствующий продукт - каменноугольная смола является ценным сырьем для химической промышленности, а выделяемый коксовый газ может служить источником тепло-электроэнергии. Наиболее ценным перспективным продуктом из смолы может быть каменноугольный пек – высокомолекулярный углеводород для получения анодной массы в алюминиевой промышленности и различных графитизированных углеродных материалов. Для получения битумсодержащих продуктов из тувинских углей наиболее перспективны технологии докритической и сверхкритической экстракции [81, 82, 83, 84, 85].

При модифицировании исходного угля с последующим пиролизом можно получить дешевые углеродные сорбенты с высокими сорбционными характеристиками, для очистки промышленных сточных вод [86,87].

Традиционная технология получения углеродных сорбентов из угля включает карбонизацию исходного материала (500–1000°C) и стадию активации карбонизированного остатка (в присутствии CO₂ или пара) [88, 89]. За последние 20 лет были проведены исследования, направленные на получение высокопористых углеродных сорбентов методом щелочной активации. В работах [88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95] углеродные сорбенты с развитой нанопористой структурой и высокой удельной поверхностью от 1000 до 3000 м²/г были получены путем импрегнирования твердых ископаемых видов топлива (бурый уголь, уголь и антрацит) гидроксидами

щелочных металлов. Для каждого активирующего реагента существует оптимальный температурный диапазон, при котором процесс активации протекает наиболее эффективно, например, для гидроксидов щелочных металлов это 700–900°C. Исследования авторов показали [88], что самые высокие адсорбционные свойства у углеродного сорбента появляются после щелочной активации гидроксидом калия, а также с увеличением концентрации щелочи (от $R_{\text{KOH}} = 1:0,2$ до $R_{\text{KOH}} = 1:2$) [91], соответственно, увеличивается удельная поверхность и объемы пор. Большинство авторов выдерживают образец со смесью углерода и щелочи в среднем в течение 24 часов [89,90,93,96]. Результаты работ данных авторов [92] доказали, что при повышении температуры (от 20 до 800°C) в процессе термолиза смеси бурого угля и гидроксида калия ($R_{\text{KOH}}=1:1$) увеличивается удельная площадь поверхности (от 8 до 1005 м²/г) и объемы пор (от 0,048 до 0,579 см³/г). В работе [96] также изучалось влияние температуры (от 700 до 800 °C) щелочной активации ($R_{\text{KOH}}=1:0,5; 1:1; 1:2$). Показано, что конечная температура процесса карбонизации угольно-щелочных смесей различного состава, приготовленных на основе бурого угля, влияет на текстурные характеристики сорбентов, полученных на их основе. Установлено, что при повышении температуры во всех образцах сорбента общий объем пор увеличивается в среднем в 1,3 раза. В работе [97] было установлено, что при относительно низких соотношениях R_{KOH} при тех же условиях щелочной активации сырье с более низким содержанием кислорода образует сорбент с меньшей удельной поверхностью. Эта работа [98] подтверждает, что для получения сорбентов с развитой пористой структурой и хорошими адсорбционными характеристиками ($S_{\text{ВЕТ}} > 1000$ м²/г) из природного окисленного угля Барзасского (O/C = 0,14), активированного гидроксидом калия, достаточно использовать массовое соотношение $R_{\text{KOH}} = 1:0,5$. В результате исследований [98] также было выявлено эффективность измельчения (частицы не более 0,2 мкм) исходного угля при щелочной активации на образование объемов пор, и было установлено [99], что

углеродные материалы, полученные на основе угольно-щелочных смесей, подвергнутых предварительной механической активации, имеют более развитую пористую структуру и высокую адсорбционную активность. В исследованиях авторов [99, 100] изучалась активируемость (способность образовывать высокопористые материалы) ископаемых углей метаморфического ряда ($C_{daf}=70,4-95,2\%$) в процессе щелочной активации ($R_{KOH} = 1:1$) при нагревании до $800^{\circ}C$ изотермической выдержкой 1 ч, где было доказано, что удельная площадь поверхности и объемы микропор активированных углей уменьшаются с увеличением степени метаморфизма исходного угля.

Основными показателями сорбентов считаются их прочность, текстурные характеристики – удельная поверхность, объем пор и диаметр пор, а также сорбционные характеристики – адсорбционная активность, степень извлечения и емкость адсорбента по веществу, которые определяют их дальнейшее применение в промышленности. В процессах очистки от загрязняющих веществ важным параметром является адсорбционная активность; в качестве эталонных веществ часто используются йод, метиленовый голубой и бензол [92, 98, 99, 101, 102], а также сорбционная активность к тяжелым металлам.

Углеродные материалы, полученные при высокотемпературном пиролизе спекающихся углей марки ГЖ имеют уникальные свойства. Например в ходе изучения радиационно-защитных и сорбционных характеристик были рекомендованы использовать их при захоронении радиоактивных отходов (РАО), в качестве консервирующей матрицы и сорбционного барьера, а также в качестве матриц для защиты реакторов атомной энергетики [103, 104].

Спекающиеся угли тувинских месторождений нужно предварительно подготовить для сжигания в различных котлоагрегатах. Например, при сжигании в печах частного сектора и малых котельных мелких отсевах этих углей сопровождается образованием большого количества ПАУ и сажи из-за

неполного сгорания топлива. Один из методов решения является окускование, одним из направлений окускования является брикетирование.

В работе [105] отмечается, что широко развито брикетирование угля за рубежом (Германия, США, Японии, Франции, Великобритании, и другие страны). При сжигании угольных брикетов, по сравнению с сжиганием рядового угля, КПД топочных устройств повышается на 25–35 %, снижается количество выбросов сернистого газа на 15–20 %, уменьшается недожог горючих компонентов. Современные брикетные фабрики оснащаются высокопроизводительным автоматизированным оборудованием.

Брикетирование угля позволяет из отходов углеобогащения получать топливо с хорошими характеристиками [106, 107, 108, 109, 110]. В промышленности при изготовлении брикетов в качестве связующего элемента добавляют следующие вещества: нефтебитум, лигносульфонаты, меласса, жидкое стекло, цемент, каменноугольную смолу [110,111]. Ориентиром служат механические характеристики брикета, но важна также и энергетическая ценность получаемого топлива.

В технологическую схему брикетирования входят сушка, удаление летучих веществ. Одним из важных процессов является измельчение.

В процессе измельчения угля происходит увеличение удельной поверхности топлива, которое при длительном хранении окисляется кислородом воздуха. Существует много исследований по окислению углей при хранении на складах, при перевозке вагонами и автогрузами [112, 113]. Например, по данным работы [114] при полукоксовании окисленных углей было определено, что с окислением угля выход полукоксованного угля заметно увеличивается, а выход смолы уменьшается. С окислением угля на начальной стадии изменяются и его технические свойства. Сокращение выхода летучих веществ было установлено у ряда углей Д, Г, Ж и К, у которых кислород вызывает полимеризацию и конденсацию, в то же время у отощенных углей, где имеется собственное окисление, выход летучих повышается. Было отмечено уменьшение теплоты сгорания донецких углей

после хранения в течение 6 мес. Коксуюемость и спекаемость углей изменяются уже тогда, когда окисление не проявляется еще в изменении элементного состава и пластометрических показателей. Эти изменения связаны с наиболее ранней стадией окисления, т.е. с первоначальным изменением поверхностных свойств угольных частиц под влиянием кислорода воздуха.

Существует несколько технологий, позволяющих производить каменноугольные брикеты без связующих [115, 116], однако, не все марки углей подходят для этой технологии. Для низкосортных углей добавляют определенную часть сырья с высоким содержанием смол (спекающийся уголь), после чего полученную смесь разогревают до температур пластификации, немного охлаждают и затем формуют брикеты.

Золошлаковые отходы (ЗШО) после сжигания брикетов характеризуются минимальным содержанием механических и химических недожогов, поэтому они имеют перспективу использования в промышленности.

Перспективы переработки ЗШО

С химической точки зрения можно выделить, как минимум 3 типа перспективных для переработки зол:

- 1) высококальциевые золы от сжигания бурых углей (БУЗ), с высоким содержанием оксида и сульфата кальция, т. е. по составу близких к портландцементу и с высоким химическим потенциалом – запасенной энергией; Например: БУЗ, получаемая на ТЭЦ-3 в городе Новосибирске, состоит в основном из стеклянных сферических частиц с вариацией содержания кальция и железа. Эти частицы обладают вяжущими свойствами и при реакции с водой, медленнее, чем портландцемент, образуют цементный камень. В Соединенных Штатах используется в строительной продукции 23 % от общего количества производимых отходов, в первую очередь, для производства клинкера

(сырья для изготовления портландцемента), кровельных заполнителей, материала для дорожного покрытия, асфальта и наполнителя [117].

2) кислые золы от сжигания каменных углей (КУЗ), состоящих в основном из стекла, включая микросферы; Алюмосиликатные полые микросферы (АСПМ) — стеклокристаллические алюмосиликатные шарики, которые образуются при высокотемпературном факельном сжигании угля. Являются самыми ценными компонентами зольных отходов тепловых электростанций. Представляют собой полые, почти идеальной формы силикатные шарики с гладкой поверхностью, диаметром от 10 до нескольких сотен микрометров, в среднем около 100 мкм. Стенки сплошные непористые с толщиной от 2 до 10 мкм, температура плавления 1400-1500 °С, плотность 580-690 кг/м³. Внутренняя полость частиц заполнена в основном азотом и двуокисью углерода. Используется при изготовлении различных плавсредств (например, лодок), мебели, радиотехники, для изоляции теплотрасс, для изготовления дорожно-разметочных термопластиков и так далее [118].

3) золы с высоким содержанием ценных элементов:

Гигантские по масштабам золошлаковые массы углей следует рассматривать как самостоятельные комплексные промышленные рудные месторождения редкоземельных, редких и многих других металлов. Анализ проб в золошлаковых массах углей Кузбасса указывают на высокие промышленные содержания: редких и драгоценных металлов; алюминия, железа и других весьма ценных рудных элементов; прогнозируются металлы платиновой группы. Все они весьма дорогостоящие и дефицитные на российском и мировом рынке [119]. В золах углей Кузбасса содержится до 36,7 % железа [120]. Известно много способов извлечения металлов из золы, после сжигания угля, кислотами:

В Казахстане запатентован способ получения глинозема и гипса из золы [121]. При сернокислотном вскрытии золошлаковых отходов от

сжигания Экибастузских углей достигается извлечение в раствор до 98–99 % редкоземельных металлов [122].

Известен также способ сернокислотного выщелачивания радиоактивных, редких и редкоземельных элементов обработкой золы раствором серной кислоты с добавкой в раствор хлорида натрия в количестве 0,5–25 г/л для интенсификации процесса [123]. Известен способ извлечения скандия и иттрия из золошлаковых отходов соляной кислотой [124]. Наиболее эффективным извлечением редкоземельных металлов из золошлаковых отходов является процесс, совмещающий выщелачивание и сорбцию (сорбционное выщелачивание) [3, 125].

Выводы по главе 1 и постановка задач:

Установлены технологические характеристики спекающихся марок углей. Приведены результаты технического, петрографического и элементного анализа углей. Особенностью спекающихся марок углей является переход в жидкую фазу пластичного состояния при нагреве без доступа воздуха в диапазоне температур (350–450°C) – это сложный физико-химический процесс, который зависит от петрографического состава и степени метаморфизма угля. Способы определения спекаемости являются сложными и трудоемкими, что определяет поиск новых экспресс анализов. Определены основные способы переработки спекающихся марок углей: коксование, полукоксование, газификация, ожижение, экстракция.

Изучены процессы сжигания спекающихся марок углей в котлоагрегатах. Обзор исследований по данной тематике показывает, что выбросы вредных газов (CO, NO₂, SO₂) напрямую связаны с технологией сжигания и содержанием гетероатомов в исходном топливе. Эксперименты по измерению количества сажи и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в выбросах котельных и домовых печах показали, что основные канцерогенные выбросы являются результатом пиролиза угля. БП и сажа являются продуктами неполного окисления в зонах горения топлива, поэтому их количество зависит от химического состава, структуры топлива

и водородного показателя, включая уровни содержания ароматических углеводородов (АУ) и особенно ПАУ. В процессе брикетирования угля топливо окисляется кислородом воздуха, с окислением угля на начальной стадии изменяются и его технические свойства, снижается теплотворная способность топлива, но создается ряд выгодных свойств по отношению к мелкой и пыльной фракции при слоевом сжигании.

В Улуг-Хемском бассейне разведаны перспективные месторождения каменного угля различного марочного состава свыше 20 млрд тонн. Но в настоящее время так и не реализованы процессы их переработки в промышленности, из-за ряда проблем. Тувинские угли марок ГЖ, Ж являются высокоароматизированными спекающимися углями, что приводит к появлению проблем в процессе их энергетического использования.

Для повышения энергоэффективности и ресурсосбережения энергетики Республики Тыва необходимы более глубокие исследования их состава, свойств и реакционной способности. Одним из перспективных современных технологий может быть высокотемпературный пиролиз. Спекающиеся угли являются перспективным сырьем для получения более ценных углеродных материалов. Например: кокс, полукокс, углеродный сорбент, науглероживатель, и др. Угли тувинских месторождений нужно предварительно подготовить для сжигания в различных котлоагрегатах. Один из методов решения является окускование, одним из направлений окускования является брикетирование. Золошлаковые отходы после сжигания брикетов могут применяться в строительной промышленности.

На основе вышеизложенного анализа современного состояния энерготехнологической переработки спекающихся марок углей сформулированы следующие исследовательские задачи:

1. Анализ основных технологических характеристик спекающихся углей, оказывающих влияние на производство топливных брикетов, сорбентов и других товарных продуктов.

2. Установить особенности энерготехнологической переработки спекающихся углей в процессах брикетирования, сжигания, получения сорбентов.

3. Определить технологические параметры производства углеродных сорбентов для использования их в системах водоочистки.

4. Исследовать возможность получения углеродных материалов высокотемпературным пиролизом спекающихся марок углей под давлением собственных летучих продуктов.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕЙ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ И ВЫБОР ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор основных методов исследования

Для решения сформулированных задач важно сформировать представления о молекулярной структуре угля и его поведении в технологических процессах, научиться прогнозировать технические характеристики продуктов различных энерготехнологических процессов из исходных структур.

Используя методы оптической спектроскопии (ИК) и химические методы анализа фрагментов растворимых или летучих продуктов конверсии угля, построены различные модели средней молекулы угля, которые существенно отличаются друг от друга. Понятно, что структуру угля можно представить как комбинацию высокомолекулярной (по массе) органической решетки и различных относительно небольших молекул, расположенных в ее полостях.

ИК-спектроскопия. Для получения надежной количественной информации о строении молекул органического вещества угля на основе ИК-спектроскопии необходимо решить три основные задачи: приготовление образцов без нарушения его строения в результате окисления атмосферным кислородом, механических воздействий и т.д.; корректное отнесение полос поглощения; получение количественной информации о содержании различных групп и связей.

Некоторые характерные полосы поглощения в ИК – области спектра углей приведены в таблице 3 [126].

Таблица 3 – Отнесение инфракрасных спектров углей

Частота, см ⁻¹	Длина волны, мк	Отнесение
Больше 5000	Меньше 2,0	Электронное поглощение; обертоны колебаний (слабые полосы)
3300	3,0	Связанные водородной связью группы ОН (или NH); фенолы
3030	3,30	Ненасыщенные СН, вероятно ароматические
2950 (плечо)	3,38 (плечо)	СН ₃
2920 2860	3,42 3,50	Нафтеновые и (или) алифатические группы СН _x
2780-2350	3,6–4,25	Связанные более сильной водородной связью, чем при 3 мк, ОН группы
1900 1780	5,25 5,6	«Ароматические» полосы, характерные главным образом для 1,2-ди и 1,2,4-три замещения
1700	5,9	С=О
1610	6,2	С=О...Н-О – (и/или ароматические СС с-О – заместителем; карбоксилаты)
1590–1470	6,3–6,8	Плечо при 6,65 мк, никаких полос, за исключением лигнитов; большинство ароматических соединений имеют в этой области полосы поглощения
1450	6,9	СН ₂ ,СН ₃ ; а также ароматические СС или ионный карбонат
1375	7,27	СН ₃ -группы
1330–1110	7,5-9,0	СО в феноксиструктурах (для углей низкого класса, СО в алифатических структурах)
1040–910	9,6–11,0	Глинистые минералы, такие как каолинит, некоторые феноксиструктуры Ароматические ССН в одиночном и (или) конденсированных кольцах Возможно, замещенные фенольные и углеводородные структуры.
860	11,6	(1,2,4), (1,2,4,5), (1,2,3,4,5); т.е. изолированные ароматические атомы водорода
833 (слабая)	12,0 (слабая)	(1,4- замещение в углях высокого класса)
815	12,3	(1,2,4), (1,2,3,4), т.е. изолированный атом водорода и (или) 2 сопутствующих атома водорода
750	13,3	1,2 - замещение
700 (слабая)	14,3 (слабая)	Моно- или 1,3 – дизамещенные ароматические соединения, минералы
690–400 400–80	14,5–25 25–125	Общее поглощение, полосы минералов;

В работе [126] были исследованы структурные параметры, которые имеют влияние на спекаемость углей. Основными ИК структурными

параметрами являются степень ароматичности углей (A_1 , AR_2) и показатель конденсированности (f_c), с возрастанием которых спекаемость увеличивается. С увеличением доли кислородсодержащих фрагментов спекаемость снижается. В таблице 4 представлены пояснения и базовые расчетные уравнения.

Таблица 4. Расшифровка и формула расчета структурных параметров

Структурный параметр	Расшифровка	Формула расчета*
H_{al}/H	Доля водорода в алифатических фрагментах	$H_{al}/H = A_{3000-2800} / A_{3000-2800} + A_{900-700}$
AR_1	Индекс ароматичности 1	$AR_1 = A_{3000-3100} / A_{3000-2800}$
AR_2	Индекс ароматичности 2	$AR_2 = A_{900-700} / A_{3000-2800}$
f_c	Показатель конденсированности	$f_c = A_{3000-3100} / A_{1600}$
CH_3/CH_2	Длина алифатической цепи	$CH_3/CH_2 = I_{2960} / I_{2920}$
"C=O"	Доля кислородсодержащих фрагментов	$C=O = A_{1650-1800} / A_{1650-1800} + A_{1600}$
$CH_{al}/C=C_{ar}$	Показатель спекаемости	$CH_{al}/C=C_{ar} = A_{2920} / A_{1600}$

Примечание –* A , I – числовые значения интенсивности пиков при соответствующем волновом числе.

Термогравиметрия (ТГ) - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Существует три типа термогравиметрии:

- Изотермическая или статическая термогравиметрия: в этом методе вес образца регистрируется как функция времени при постоянной температуре.
- Квазистатическая термогравиметрия: в этом методе образец температура повышается последовательными шагами, разделенными изотермическими интервалами, в течение которых масса образца достигает стабильности перед началом следующего изменения температуры.
- Динамическая термогравиметрия: в этом методе образец нагревается в среде, температура которой изменяется.

Экспериментально полученная кривая зависимости изменения массы от температуры позволяет судить о термической стабильности и составе образца в исходном состоянии, термической стабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и составе остатка, если таковой имеется. Этот метод будет эффективен только в том случае, если образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов. За исключением данных о потере веса, информация, полученная из кривой пиролиза, носит эмпирический характер, поскольку температуры перехода также зависят от параметров измерительных приборов и образца. [127].

Методом термогравиметрического анализа широко пользуются [128, 129, 130, 131, 132, 54], в том числе и России [133, 134]. В работе [130] были исследованы характеристики горения смеси полукокса и битуминозного угля. Результаты показали, что индекс воспламеняемости и общий показатель характеристик горения смесей уменьшаются по мере увеличения доли полукокса в смеси, поэтому содержание полукокса рекомендуется добавлять не более 45 %. Благодаря высокой теплотворной способности и низкому содержанию загрязняющих элементов полукокс может использоваться как высококачественное и чистое топливо. Однако содержание летучих в полукоксе очень низкое и может привести к затруднению воспламенения и выгоранию. Совместное сжигание с высоколетучим топливом – реальный способ избежать этих недостатков. В работе [128] были исследованы поведение при горении и характеристики выбросов загрязняющих веществ при совместном сжигании каменного угля, полукокса и лигнита. Результаты показали, что добавление лигнита может снизить температуру воспламенения и выгорания, а также улучшить характеристики горения смесей. Высокая скорость нагрева может улучшить интенсивность горения и соответствующие показатели характеристик горения.

2.2 Физико-химические особенности спекающихся марок углей

Угли различаются по составу и свойствам, так как природные условия для их образования были очень специфичны. Угли могут отличаться по содержанию, составу и количеству минеральных примесей. Влажность колеблется в широком диапазоне. Органическая часть углей очень разнообразна по составу и свойствам. Для определения применения в народном хозяйстве и оценки качества углей в основном используются результаты технического анализа.

Элементный анализ и технические показатели исследуемых спекающихся и не спекающихся углей

Для проведения технического анализа были отобраны пробы углей, по общепринятым методикам (ГОСТ 9815-75) угольных месторождений: Каа-Хемское – марка угля ГЖ (ГЖ), Чаданское – марка угля ГЖ (ГЖ2), Межегейское – марка угля Ж (Ж1), Элегестское – марка угля Ж (Ж2), а также отобраны товарные пробы углей из месторождений: Балахтинское – марка угля ЗБОМ (Б), Аршановское – марка угля Д (Д).

Технический анализ аналитических проб каменных углей проводился, согласно методикам:

- ГОСТ 11022-95 – Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности;
- ГОСТ 33503-2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе;
- ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ;
- ГОСТ 30404-2013 (ISO 157:1996) Топливо твердое минеральное. Определение форм серы;
- ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009) Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания.

Элементный анализ углей проводился на универсальном элементном анализаторе Vario EL cube (ELEMENTAR, Германия), предназначенном для одновременного определения элементов CHNS. Анализ образцов проводился следующим образом: разложение образца происходило в токе кислорода при температуре печи 1200°C. Разделение газов — продуктов сгорания проводился по классической технологии «*purge&trap*», лишенной недостатков хроматографического разделения, на трех абсорбционных колонках. Продукты сгорания образца CO₂, H₂O и SO₂ поглощались каждый на отдельной колонке, тогда как N₂ поступает сразу на детектор по теплопроводности (TCD).

Подбор сырья для изготовления брикетов осуществлялся следующим образом. Были подготовлены угольные смеси в нескольких массовых соотношениях (20:80; 40:60; 60:40; 80:20) из углей тувинских месторождений (ГЖ; ГЖ2, Ж1; Ж2), которые далее измельчались до крупности фракций менее 1 мм. Перед определением технических параметров, аналитические пробы были доведены до воздушно-сухого состояния и подвергались тщательному перемешиванию [135]. Технический анализ аналитических проб каменных углей проводился, согласно стандартным методам в Отделе технического контроля Тувинской горнорудной компании.

Данные таблицы 5 показывают, что все угли малозольные (не более 10 %), кроме образца угля марки Д, зольность которого достигает 28 %. Повышенной рабочей влажностью характеризуются образцы углей марок Б и Д. Показатель выхода летучих веществ увеличивается в ряду: Ж2–Д–Ж1–ГЖ–Б. Все образцы являются мелосернистыми (менее 1 %). Теплота сгорания одна из важнейших характеристик для твердых горючих ископаемых. Она используется для теплотехнических расчетов, сопоставления теплотехнических свойств углей различных месторождений, марок углей между собой и другими видами топлива, для отделения бурых углей от каменных и установления окисленности углей. Теплота сгорания

углей изменяется при метаморфизме, т.е. увеличивается в ряду: Б–Д–ГЖ–Ж2–Ж1.

Таблица 5 – Технические характеристики углей

№	Образцы	A _d	W _r ^t	V _{daf} , %	S _d , %	Q _i , ккал/кг
1	ГЖ	6,3–11	3-7	46,9–47	0,22	7399
2	Ж1	4,8–9	3,3	32,7–37,2	0,6–0,8	7683
3	Ж2	5–14	4,7	27,6–31	0,51	6862
4	Б	4–8	21	44–48	0,3–0,8	5060
5	Д	22–27	12–14	28–29	0,67–0,86	5800

Из таблицы 6 видно, что с увеличением степени увеличивается содержание углерода и водорода, однако уменьшается содержание кислорода. Особенно это заметно для углей марок Б, Д, ГЖ, в которых содержание углерода является чувствительным показателем метаморфизма. На более высоких стадиях (например, для Ж1) содержание углерода возрастает менее интенсивно, и его классификационное значение уменьшается.

Таблица 6 – Элементный состав органической массы каменных углей

№	Образец	Содержание элементов, масс. %					Атомные соотношения	
		С	Н	N	S	O*	H/C	O/C
1	ГЖ	78,9	5,5	1,63	0	13,97	0,83	0,13
2	Ж1	82,5	5,3	2,1	0	10,1	0,76	0,09
3	Ж2	75	4,7	2,7	0,3	17,57	0,75	0,17
4	Б	67,6	5	1,08	0	26,32	0,89	0,28
5	Д	57,2	3,8	1,83	0	37,17	0,81	0,49

Примечание – *Расчет по остатку.

Содержание водорода имеет тенденцию к увеличению до средней стадии метаморфизма и петрографический состав имеет большое влияние на его количество. Содержание кислорода уменьшается от 20–30 % от бурых до 10 % каменных углей. Атомные соотношения H/C примерно одинаковы, так

как в образцах углей марок Б и Д по сравнению с содержанием углерода высокое содержание водорода, при этом атомное соотношение О/С у этих образцов более высокое, чем в тувинских углях. В органической массе данных углей содержание серы низкое. Содержание общей серы один из показателей качества как технологических, так и энергетических углей и нормируется техническими условиями для большинства направлений использования. Повышенным содержанием азота в органической массе угля характеризуется образцы углей марок Ж1, Ж2, Д. Азот входит в состав ОМУ в виде сложных соединений.

Угольные смеси тувинских месторождений

При анализе таблицы 7, было выявлено, что при смешивании образцов углей все показатели закономерно усредняются, что доказывает перспективность подбора сырья для брикетирования, для определения требуемых характеристик топлива.

Таблица 7 – Технические показатели исходных углей некоторых месторождений и смесевых составов на их основе

№	Образец	A ^d	W _t ^r	W ^a	V ^{daf} , %	S ^d , %	Q _i , ккал/кг
1	ГЖ	6,8	1,8	1,6	46,6	0,32	7152
2	ГЖ2	6,9	1,9	0,7	36,4	0,7	7423
3	Ж1	8,7	1,9	0,8	39,2	0,6	7683
4	Ж2	10,2	2	0,8	35,9	0,51	6489
Угольная смесь месторождений Элегестский–Чаданский							
5	Ж2(20)-ГЖ2(80)	7,4	1,8	0,8	36,3	0,67	7264
6	Ж2(40)-ГЖ2(60)	7,9	1,8	0,8	36,1	0,64	6978
7	Ж2(50)-ГЖ2(50)	8,6	1,9	0,7	36	0,54	6970
8	Ж2(60)-ГЖ2(40)	8,6	2	0,7	36	0,53	6944
9	Ж2(80)-ГЖ2(20)	8,9	1,9	0,7	35,9	0,52	6806
Угольная смесь месторождений Межегейский–Чаданский							
10	Ж1(20)-ГЖ2(80)	6,8	1,7	0,8	36,2	0,69	7116
11	Ж1(40)-ГЖ2(60)	7,8	1,9	0,8	36,4	0,68	6755
12	Ж1(50)-ГЖ2(50)	8,2	2	0,8	36,7	0,66	6596
13	Ж1(60)-ГЖ2(40)	8,8	1,8	0,7	36,9	0,64	6418
14	Ж1(80)-ГЖ2(20)	8,7	2	0,7	38,2	0,61	5954
-							

№	Образец	A ^d	W _t ^r	W ^a	V ^{daf} , %	S ^d , %	Q _i , ккал/кг
Угольная смесь месторождений Элегестский–Каа-Хемский							
15	Ж2(20)-ГЖ(80)	6,6	1,9	1,5	44,2	0,35	6993
16	Ж2(40)-ГЖ(60)	8,5	1,7	1,4	44,1	0,4	6926
17	Ж2(50)-ГЖ(50)	7,9	1,8	1,4	44	0,43	6904
18	Ж2(60)-ГЖ(40)	8,5	1,9	1,3	43,7	0,45	6876
19	Ж2(80)-ГЖ(20)	8,8	2	1	36,1	0,5	6731
Угольная смесь месторождений Межегейский–Каа-Хемский							
20	Ж1(20)-ГЖ(80)	6,7	1,9	1,6	44,7	0,33	6982
21	Ж1(40)-ГЖ(60)	6,9	1,7	1,4	44,6	0,35	6649
22	Ж1(50)-ГЖ(50)	7,2	1,9	1,3	43,7	0,51	6406
23	Ж1(60)-ГЖ(40)	7,6	1,8	1	42,6	0,56	6273
24	Ж1(80)-ГЖ(20)	8	1,7	1	42,1	0,59	5905

Особенности молекулярного строения органического вещества спекающихся и не спекающихся углей

В представленной работе ИК спектры углей предварительно сушили при 105°C и регистрировали на Фурье-спектрометре «Tensor II» в области 400–4000 см⁻¹. Обработку ИК спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OPUS, прилагаемого к спектрометру, данные спектры изображены на рисунке 3. ИК структурные параметры были рассчитаны согласно методикам источника [126].

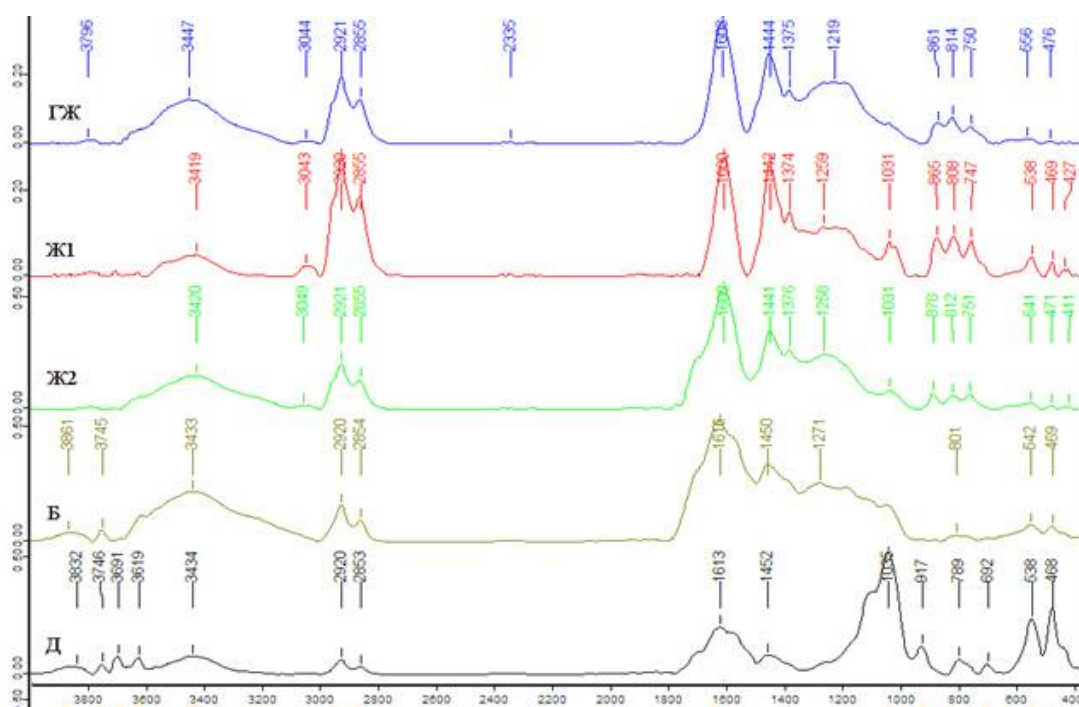


Рисунок 3 – Ик спектры образцов углей: ГЖ, Ж1, Ж2, Б, Д

Из рисунка 3 видно, что для всех углей характерными оказались следующие группы соединений в частотных областях поглощения, см^{-1} : 3600-3100 – валентные колебания О-Н групп, связанных водородными связями; 3100-3000 – валентные колебания С-Н связей в ароматических и непредельных соединениях; 2960 – ассиметричные колебания алифатических CH_3 – группы; 2920–2850 – симметричные валентные колебания алифатических CH_2 , CH_3 – групп; 1700 – валентные колебания алифатических С=О групп; 1600 – валентные колебания С=C – связей ароматического кольца; 1450 – валентные колебания ароматических С=C – связей; 1373 – CH_3 - группы в алифатических цепях; 1275–1034 – С-С скелетные колебания; 900-700 – внеплоскостные деформационные колебания ароматических С-Н – связей; 870 – деформационные колебания metha – дизамещенных ароматических циклов; 815 – деформационные колебания para – дизамещенных ароматических циклов.

Для сравнения углей были выбраны структурные параметры, приведенные в таблице 8, рассчитанные на основе метода ИК-спектроскопии. В образцах углей марок Ж1, Ж2, ГЖ было выявлено наиболее высокое содержание ароматического углерода (индекс ароматичности AR1), что говорит о высокой ароматичности, это также подтверждается высоким показателем конденсированности (f_c) в углях, по сравнению неспекающимися углями. Показатель AR2 характеризует наличие внеплоскостных деформационных колебаний ароматических С-Н – связей в соотношении симметричным валентным колебаниям алифатических CH_2 , CH_3 – групп в образцах, и они почти одинаковы для всех тувинских месторождений. Высокий показатель AR2 замечен для образца Д, и низок для образца Б. Уменьшение количества ароматического водорода (для образцов углей марок Ж2, Б, Д) происходит за счет увеличения кислородсодержащих групп «С=О» (1700 см^{-1}) и ОН фенольных групп ($3600-3100 \text{ см}^{-1}$), это подтверждается увеличением структурного параметра С=О (увеличение кислородсодержащих фрагментов). Увеличение доли водорода в

алифатических фрагментах (H_{al}/H) для образцов углей показывает структурный параметр длины алифатической цепи (CH_3/CH_2).

Таблица 8 – Структурные параметры, рассчитанные на основе метода ИК-спектроскопии

№	Образец	Структурные параметры, рассчитанные на основе метода ИК-спектроскопии						
		H_{al}/H	AR1	AR2	f_c	CH_3/CH_2	"C=O"	$CH_{al}/C=C_{AR}$
1	ГЖ	0,664	0,043	0,506	0,024	1,562	0,505	0,549
2	Ж1	0,638	0,080	0,566	0,074	1,515	0,502	0,920
3	Ж2	0,649	0,073	0,541	0,024	1,574	0,574	0,331
4	Б	0,841	0,000	0,188	0,000	1,680	0,616	0,324
5	Д	0,473	0,000	1,112	0,000	1,800	0,568	0,330

В образце угля марки Б валентные колебания С-Н связей в ароматических и непредельных соединениях ($3100-3000\text{ см}^{-1}$) образуют плечо с пиком валентных колебаний О-Н групп, что говорит об их молекулярном соединении (рис. 3). В ИК спектре высокозольного образца угля марки Д отмечается полоса 1035 см^{-1} с наибольшей интенсивностью. Это может быть объяснено тем, что при $1275-1034\text{ см}^{-1}$ – присутствуют колебания С-С скелетных связей и колебания связи Si – O именно при 1035 см^{-1} [137]. Таким образом, для качественной оценки данным методом высокозольных углей лучше всего предварительно проводить их деминерализацию.

Параметр $CH_{al}/C=C_{AR}$ позволяет выявить отличия в спекаемости [126] сравниваемых углей различных месторождений: он всегда выше и лучше у спекающихся углей, а при окислении симметрично снижается со спекаемостью. Согласно данному параметру спекаемость углей в ряду Ж1–ГЖ–Ж2–Д–Б снижается. Наибольшей спекающей способностью выделяются угли Межегейского и Каа-Хемского месторождения. В образцах углей марки Ж2, Б, Д наблюдаются плечи в области $\approx 1730\text{ см}^{-1}$, которые относятся к С=О

валентным колебаниям (рис. 3), что может свидетельствовать о некоторой природной окисленности данных углей.

Результаты исследований ИК структурных параметров углей во взаимосвязи с физико-химическими свойствами, изображенные на рисунке 4, показали значимую зависимость и перспективность экспресс-анализа требуемых характеристик топлив, в том числе смесового состава, для определения направления применения углей, что требует дальнейшего изучения [138].

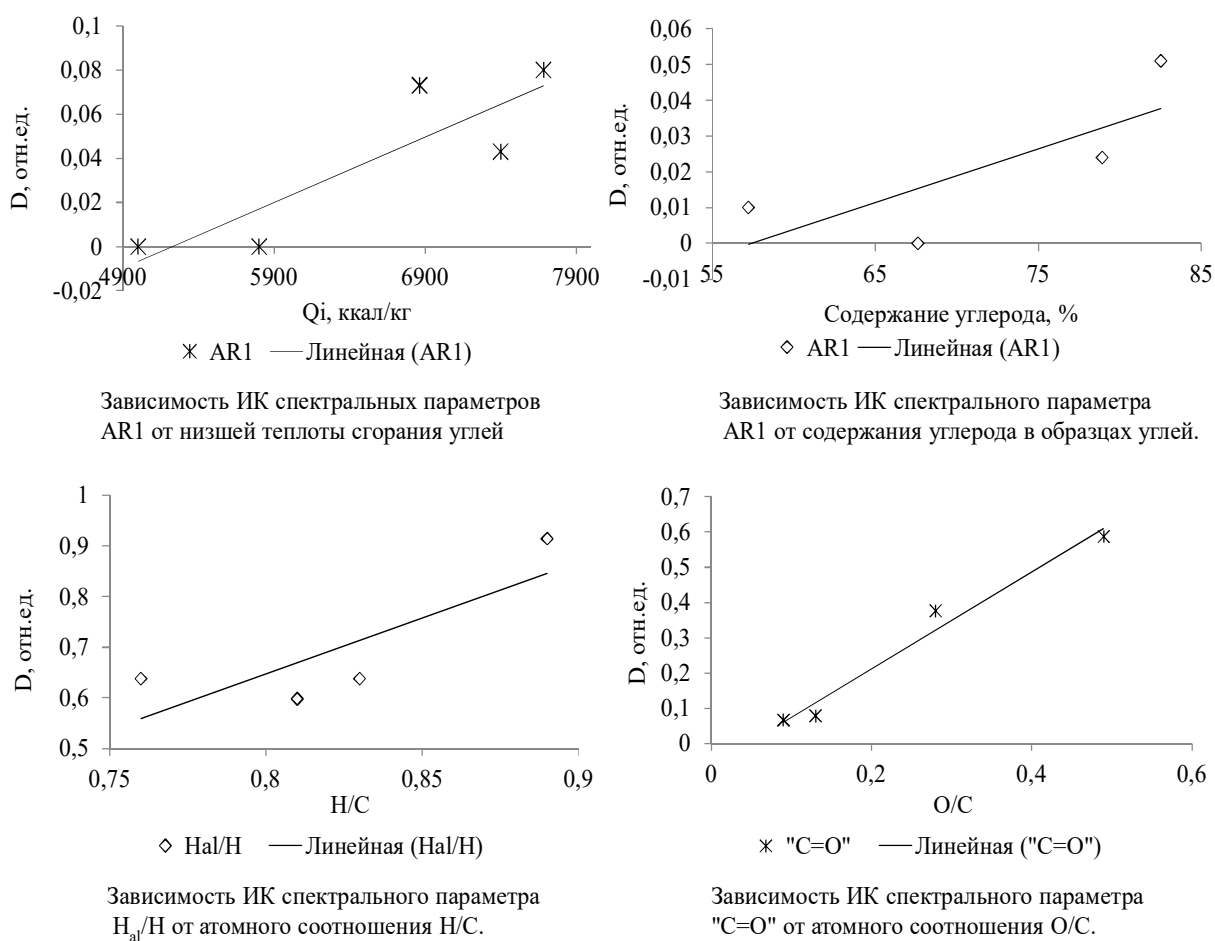


Рисунок 4 – Корреляция ИК структурных параметров с показателями химического состава и теплотой сгорания углей

Особенностью данного экспресс метода является возможность определения показателей теплоты сгорания по ИК степени ароматичности углей. При повышении степени ароматичности повышается и теплота сгорания углей.

2.2.1 Температурные характеристики при сжигании

Комплексный термический анализ топливных образцов был проведен с применением синхронного термоанализатора «SDT Q600», результаты приведены на рисунках 6, 7, 8 [139, 140]. Нагревание проводилось в интервале температур от 0°C до 1000°C со скоростью 20°C/мин в воздушной среде, с одновременной регистрацией летучих веществ (CO, CO₂, C_nH_{n+2}, H₂O и т.д.), выделяющихся при нагревании топливных образцов при помощи ИК приставки «Nikolet 380» с программным обеспечением «OMNIC». Построение и расшифровка термограмм осуществлялись при использовании специального программного обеспечения «TA Universal Analysis 2000», где регистрировались линии термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На термограммах также определялись температуры основных пиков: максимальная температура (T_{max}) основного пика дифференциально-термического анализа (ДТГ), при которой достигается максимальная скорость убыли (ДТГ_{max}), температура воспламенения (T_{вспл}) и выгорания коксового остатка (T_{вг}) (рис. 5), согласно литературе [141, 142, 143] (см. табл. 8).

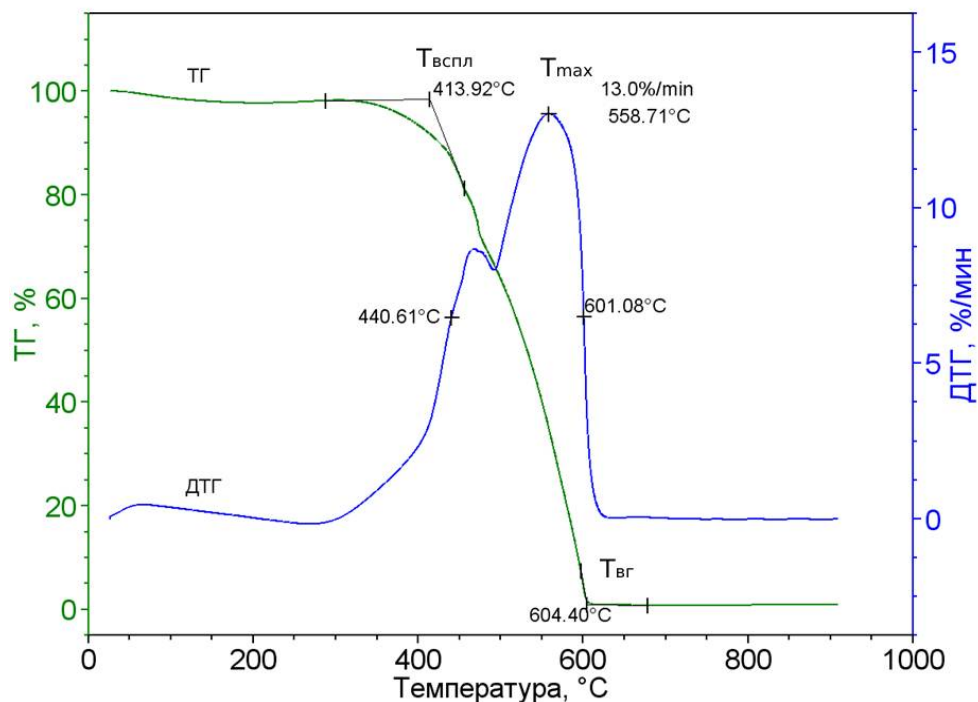


Рисунок 5 – Определение основных характеристик сжигания по кривым ТГ и ДТГ

Из рисунка 5 видно, что все образцы характеризуются различными кривыми убыли массы, которые главным образом зависят от характеристик самого топлива: от влажности, содержания минеральной части, углерода, водорода в алифатических и ароматических фрагментах, кислорода и т.д.

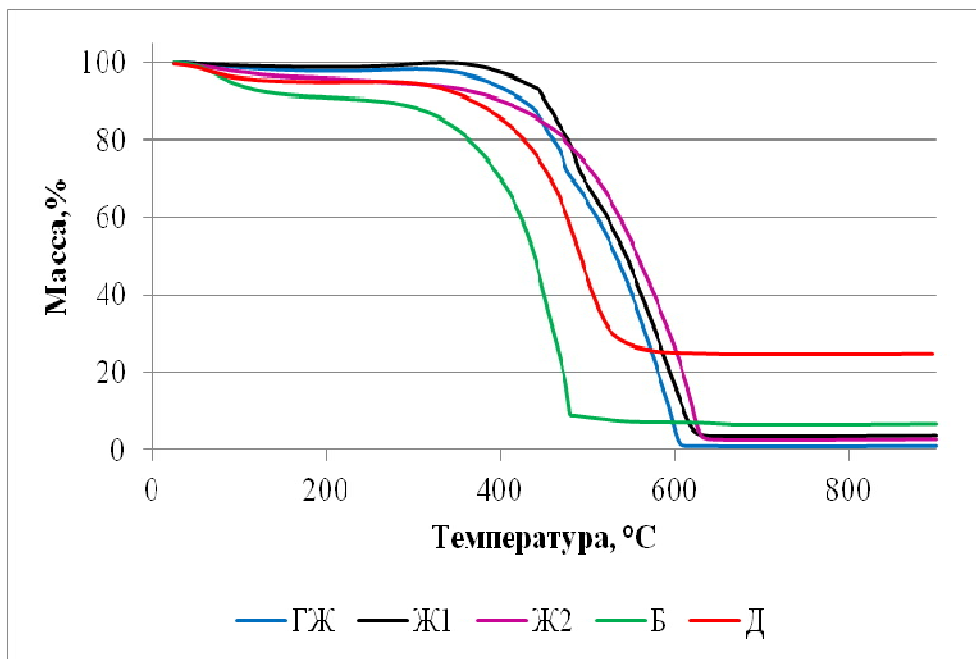


Рисунок 6 – Результаты термического анализа процесса сжигания углей

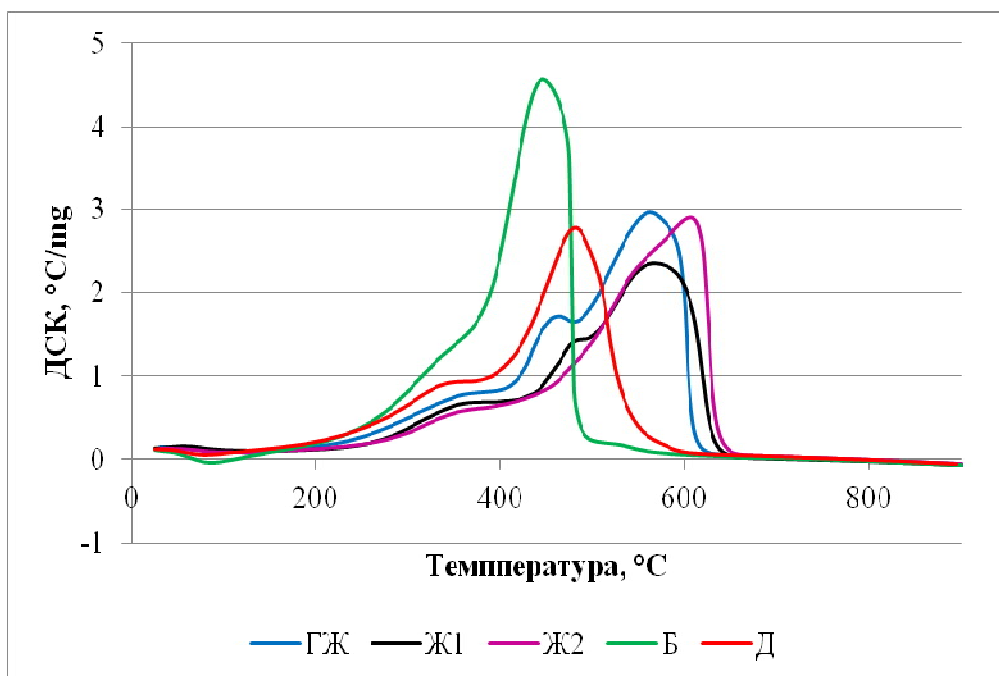


Рисунок 7 – Результаты ДСК процесса сжигания углей

При сравнении линий ДСК, показанных на рисунке 8, было обнаружено, что они относительно одинаковы, но пики на двух линиях

образцов углей марок ГЖ и Ж1 отличаются выраженными экзоэффектами в диапазоне температур 450–475, что характеризует эти образцы повышенной ароматичностью. Наличие на кривых ДСК эндоэффектов при температуре 90-150°C в углях показывает выделения гигроскопической влаги. При дальнейшем повышении температуры до 700°C разложение и сгорание ОМУ происходит непрерывно с экзотермическим эффектом. Экзоэффекты на кривых ДСК в диапазоне температур 200–350°C, характеризуется выделением кислородсодержащих функциональных групп, в диапазоне температур 350–630°C интенсивным выделением алифатических, ароматических структур образцов угля. В интервале температур 700–800°C происходит разложение и окисление неорганических соединений (*силикатов, карбонатов*) минеральной части угля, после чего формируется зола (*остаток*) [144].

Анализ приведенных результатов в таблице 9 показывает, что для углей марок Д, Б, максимальная температура T_{\max} зафиксирована в интервале температур 430-480 °С, для углей марок ГЖ, Ж1, Ж2 в интервале температур 560-605 °С, что говорит о количественном различии преобладающих алифатических, алициклических и ароматических фрагментов угля. Максимальной температурой T_{\max} 450°C и с высоким показателем ДСК (до 4,5°C/мг) и ДТГ (до 17,7%/мин) характеризуется бурый уголь (Б), единственный молодой уголь по стадии метаморфизма, где в содержании летучих веществ присутствуют с высоким преобладающим содержанием низкомолекулярные углеводороды (по ИК структурным показателям) и низкое содержание углерода.

Образец угля ГЖ также показал высокую активность в процессе сгорания, т.е. низкой конечной температурой выгорания ($T_{\text{вг}}$ до 604°C) и тепловым показателем (ДСК до 3°C/мг). Таким образом, исследованные образцы спекающихся углей характеризуются более высокими показателями по количеству массового выгорания на единицу топлива, чем неспекающиеся угли. [145, 146].

Таблица 9 – Температурные характеристики термического анализа

Образец	Температурные границы основного разложения, °С				Δm, мас. %, при температурах, °С	ДТГ, %/мин.
	T _{вспл}	T _{max}	T _{вг}	ΔT=T _{вспл} -T _{вг}	Δm= T _{вспл} -T _{вг}	
ГЖ	413,9	558,7	604,4	190,5	95,9	13
Ж1	432,3	567,2	620,6	188,3	95,3	11,9
Ж2	427,7	601,5	628,9	201,2	89	13,1
Б	345,9	435,2	478,1	132,2	82	17,7
Д	361,7	483,8	534,2	172,5	70,2	12,7

Из рисунка 8 видно, что основная часть отходящих продуктов сжигания диоксид углерода, а все остальные газы составляют доли процента, в которых преобладают количественно различные углеводороды (C_nH_{n+2}), монооксид углерода (CO), оксид азота (NO₂) и пары воды (H₂O).

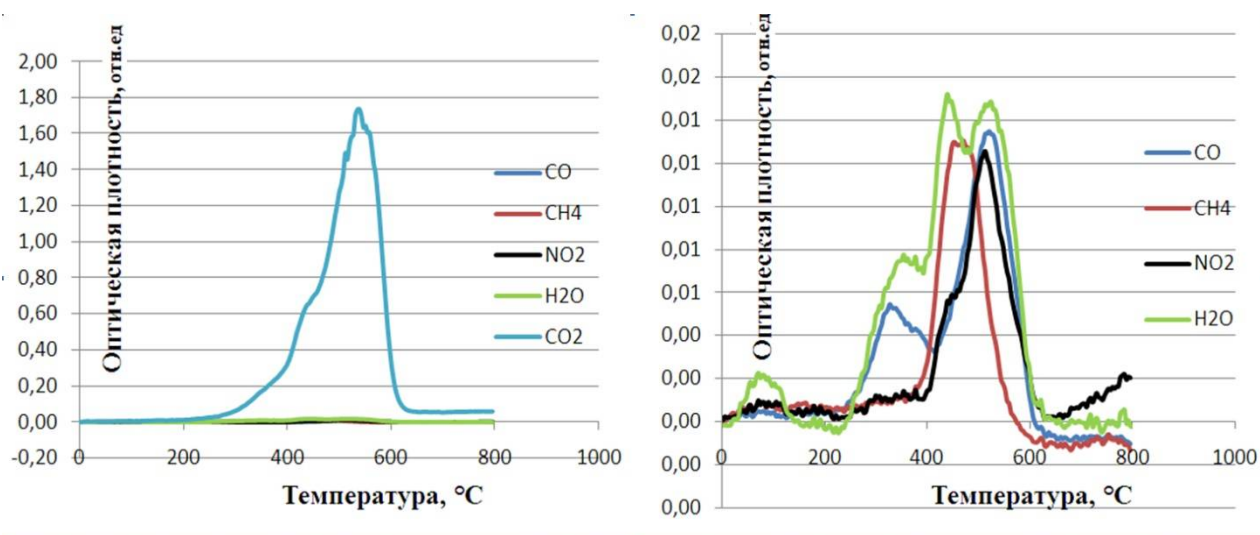


Рисунок 8 – Зависимость отходящих продуктов сжигания ГЖ от температуры нагрева

Из рисунков 8 также видно, что выделение основных продуктов сжигания происходит после 200°C. Углекислый газ выделяется в основном в интервале температур от 217°C до конечной температуры сгорания угля и максимальный пик приходится на 550–650°C. Диоксид азота выделяется в зоне достаточно высоких интервалов температур от 400–600°C, что говорит о его молекулярном соединении с ароматическими фрагментами угля.

Углеводороды на данном рисунке представлены в виде C_nH_{n+2} и выделяются в интервале $350-500^\circ\text{C}$ (интервал основного горения топлива). Это соответствует изменению интенсивности полос ИК спектра алифатических и ароматических СН связей, которые присутствуют в исходном угле ГЖ (рис. 3). Выделение водяных паров при температуре до 200 градусов обусловлено наличием гигроскопической влаги в исходном угле, а после 300 градусов является продуктом сгорания углерода и летучих веществ топлива. Органическая часть исследованных аналитических проб углей оказалась малосернистыми и с малым содержанием азота, что подтверждает элементный состав образцов (табл. 5). Общая сера в углях присутствует в сульфатах (*gunc*), в сульфидах (*pirut*) и в сульфидной форме в ОМУ. При сжигании сульфатная сера переходит в золу, органическая сульфидная сера выделяется в виде SO_2 в пределах температур $380-500^\circ\text{C}$ (пик отмечается при 460°C). Выбросы конечных продуктов (CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2O) зависят от их содержания в топливе, которые представлены на графиках. Диоксид азота выделяется при достаточно высоких температурах (*более 400°C*) и продолжает проявляться до конечной температуры сгорания угля.

По результатам синхронного термогравиметрического анализа углей представляется возможность предварительного прогноза количества вредных выбросов при сжигании их в котлоагрегатах (рис.9). Например, при интенсивном выделении газов в интервале температур $400-600^\circ\text{C}$ при недостатке кислорода происходит недожег топлива и выделяются газовые составляющие: C_nH_{n+2} (углеводороды) и CO (угарный газ). Из графиков видно (по шкале оптической плотности спектров), что марки углей марок Ж и ГЖ характеризуются большим недожегом, чем угли марок Д и Б. Для установления численных показателей конкретных выбросов была рассчитана внутренняя площадь графиков хроматографической регистрации ИК газовых составляющих (рис.10), с использованием инструментов в программе Microsoft Excel 2010, по которым можно сделать вывод, что из спекающихся

углей выделяется C_nH_{n+2} (углеводороды) – в 2–3 раза, а CO (угарный газ) в 2–4 раза больше, чем из неспекающихся углей.

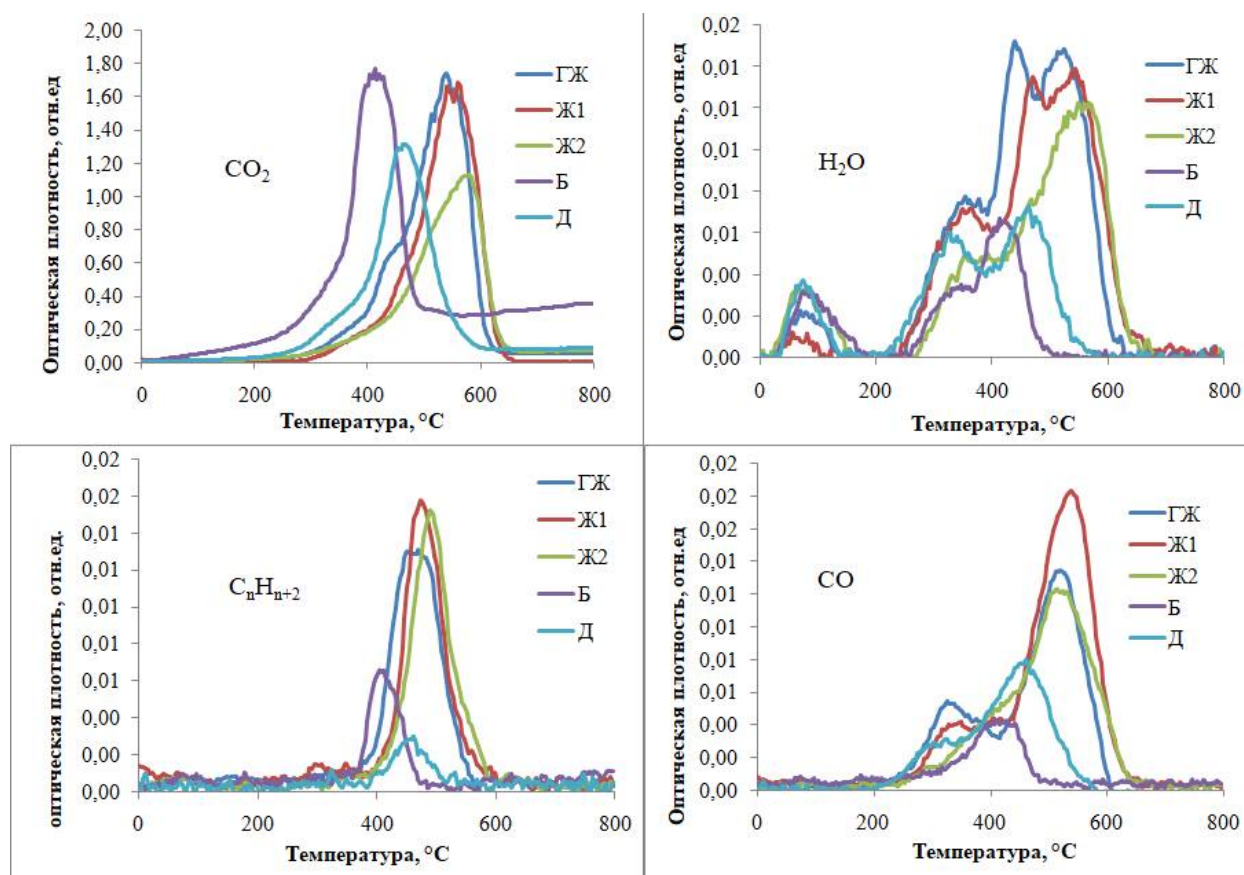


Рисунок 9 – Влияние температуры нагрева углей на выход отходящих продуктов сгорания (CO₂, C_nH_{n+2}, CO, H₂O)

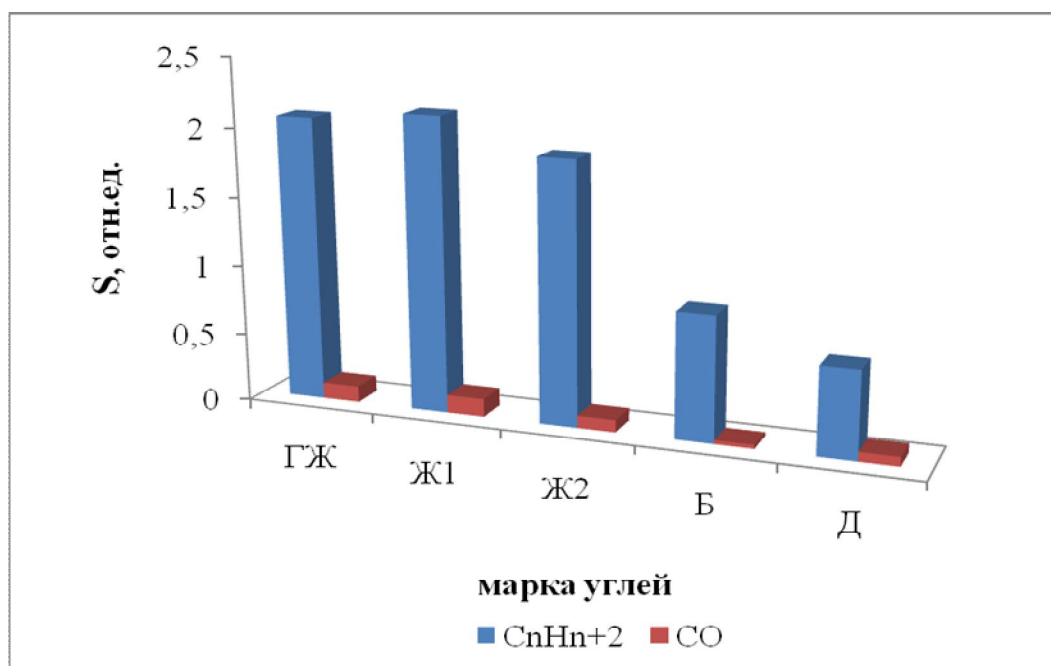


Рисунок 10 – Расчетные выбросы C_nH_{n+2}, CO из образцов углей

Рассчитанные структурные параметры ароматичности углей выявили зависимость с основными параметрами ($T_{\text{вспл}}$; T_{max}) сжигания углей (рис.12).

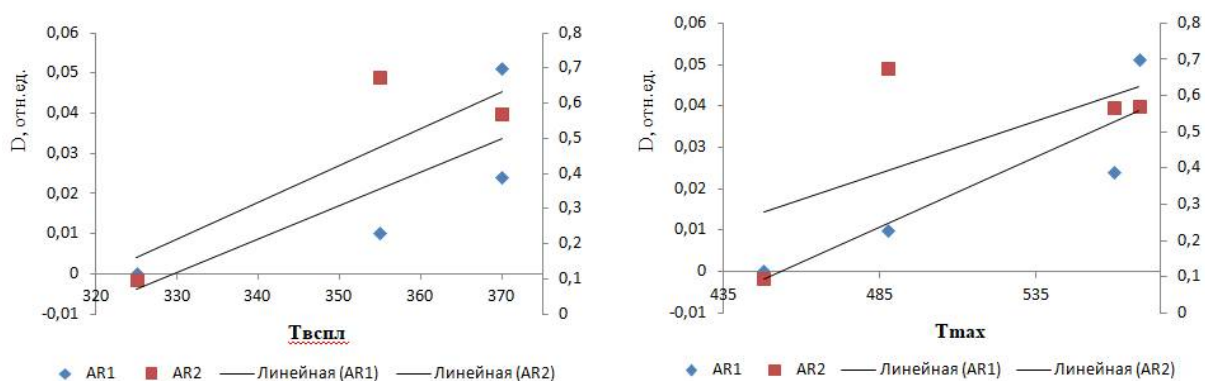


Рисунок 11 – Зависимость температурных характеристик $T_{\text{вспл}}$ и T_{max} сжигания углей от их степени ароматичности

При построении зависимости температурных характеристик $T_{\text{вспл}}$ и T_{max} сжигания углей от их степени ароматичности было выявлено, что с увеличением зрелости и ароматичности углей реакционная способность по отношению к кислороду снижается, что выражается в повышении значений температур горения в ряду метаморфизма: температуры воспламенения ($T_{\text{вспл}}$), максимальная температура (T_{max}), при которой достигается максимальная скорость убыли (DTG_{max}).

2.2.2 Определение выхода фазовых продуктов при пиролизе

Лабораторный пиролиз спекающихся и не спекающихся марок углей был проведен для оценки выхода и изучения свойств твердых и жидких продуктов термодеструкции топлив, а также для подтверждения в составе конденсируемых жидких продуктов высоких показателей продукта сжигания C_nH_{n+2} (ПАУ), выделяемого из углей (рис. 10) [147].

Исследуемые угли: ГЖ, Ж1, Ж2, Д, Б.

Были проведены эксперименты по пиролизу углей на лабораторной установке, показанной на рисунке 12, состоящей из металлического реактора объемом 2 л и системой отбора конденсируемых жидких продуктов. Особенностью установки является то, что выделяющиеся при пиролизе летучие вещества поступали из реактора под давлением собственных летучих

веществ в холодильник и в сборники жидких продуктов. Давление в реакторе регулируется вентилем.

Реактор с навеской угля 500 г помещали в муфельную печь, которая нагревалась со скоростью 10 град/мин до температуры 900°C. Время выдержки при температуре 900 °С составляло 2 часа. Выход углеродного материала (УМ), смолы и пирогенетической воды определяли по массе, выход газов – по разности. Конденсируемые жидкие продукты изучены на количественный фракционный состав (методом сухой перегонки), которые влияют на выбросы: сажа и бензпирен. Подобные работы проводили исследователи из Монголии, Кемерово, Красноярска [148,149].

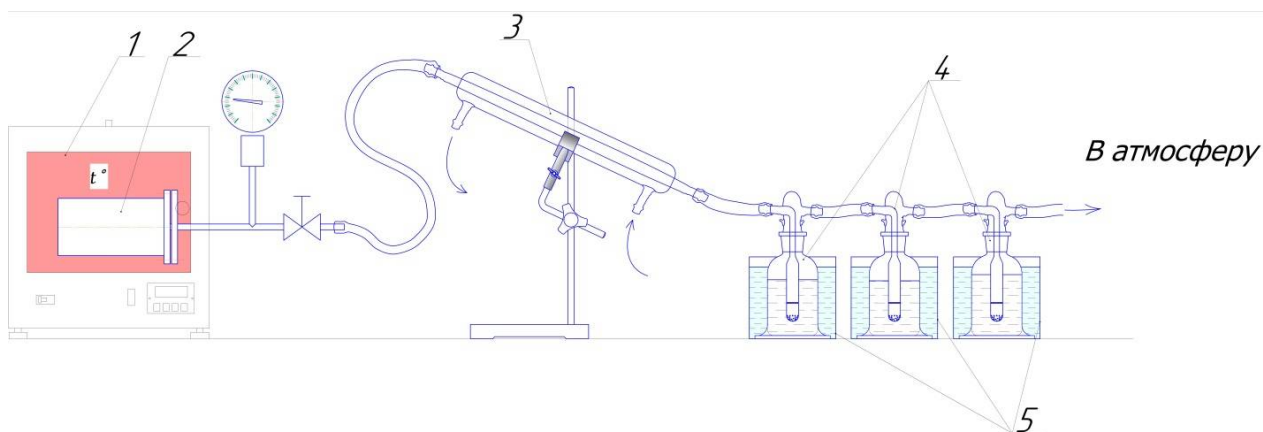


Рисунок 12 – Лабораторная установка пиролиза углей:

- 1) муфельная печь; 2) реактор; 3) холодильник; 4, 5) сборники жидких продуктов

Из полученных данных, представленных в таблице 10, видно, что каменный уголь марки Ж1 показал высокий выход углеродного материала (79,56 %), при выходе смолы, пирогенетической воды 6,4 % и газа 14,04 % [150]. Возможно коксующийся уголь марки Ж, имеет большие свойства показателя свободного вспучивания и спекания, при затрудненном выходе летучих веществ, в процессе интенсивного выделения. Возможно, что в процессе пиролиза в реакторе происходили вторичные реакции – закоксовывание углерода из летучих веществ на поверхность кокса. В работе [151] было установлено влияние продолжительности удержания летучих веществ в зоне пиролиза углей на увеличение выхода твердого остатка.

Средними показателями выхода углеродного материала характеризуются угли марок ГЖ (61,06 %) и Ж2 (67,7 %). Низкие показатели были выявлены в углях марки Б (50,18 %), с высоким выходом летучих веществ 46,8 %, и марки Д (65,8 %), с высоким показателем зольности до 28 %. Последние два образца с высокими показателями по выходу смолы и пирогенетической воды в углях марки Б (16,56 %) и Д (13,74 %) характеризуются в большей части выходом пирогенетической воды.

Таблица 10 – Материальный баланс пиролиза углей

Продукт	Выход продуктов масс, %				
	ГЖ	Ж1	Ж2	Б	Д
Смола, влага и пирогенетическая вода	13,9	6,4	7,18	16,56	13,74
УМ	61,06	79,56	67,7	50,18	65,8
Газы, потери	25,04	14,04	32,3	33,26	20,46

Технический анализ и элементный состав исходных углей и их углеродных материалов

Для коксохимической промышленности угли марок Ж и ГЖ Улуг-Хемского угольного бассейна являются весьма перспективным сырьем. Для оценки применения углей в этой области были изучены технические показатели и элементный состав исходных углей Ж1 и ГЖ и их углеродных материалов (табл. 11). Из анализа таблицы 11 видно, что у углеродных материалов незначительно снижаются показатели теплоты сгорания, за счет удаления высоко ароматизированных летучих веществ из углей. Нелетучие остатки исходных углей сплавленные, т.е. имеют спекающиеся свойства. Полученные углеродные материалы являются малосернистыми, малоазотистыми и с относительно с высокими показателями теплоты сгорания, что имеет перспективу использования их в коксохимической промышленности.

Таблица 11 – Технический анализ и элементный состав углей ГЖ и Ж1 и их углеродных материалов

Наименование и обозначение показателя	Ед. измер.	НД на метод испытания	Уголь ГЖ	УМ ГЖ	Уголь Ж1	УМ Ж1
Влага общая, W_t^r	%	ГОСТ 8.649-2015	1,3	3,4	1,3	0,8
Зольность, сухое состояние, A^d	%	ГОСТ Р 55661-2013	6,8	4,1	2,0	18,6
Выход летучих веществ, сухое беззольное состояние, V^{daf}	%	ГОСТ 17818.3-90	47,5	3,8	36,4	1,4
Характеристика нелетучего остатка	–	ГОСТ Р 55660-2013	сплавле нный	порошк образн ый	сплавле нный вспучен ный	порошк образн ый
Содержание углерода, сухое беззольное состояние, C^{daf}	%	ГОСТ 32979-2014	82,0	93,6	91,5	90,5
Содержание водорода, сухое беззольное состояние, H^{daf}	%	ГОСТ 32979-2014	5,8	1,68	4,72	3,32
Содержание азота, сухое беззольное состояние, N^{daf}	%	ГОСТ 32979-2014	1,5	1,52	1,38	1,09
Содержание серы, сухое состояние, S^d	%	ГОСТ 32979-2014	0,3	0,18	0,29	0,20
Содержание серы, сухое беззольное состояние, S^{daf}	%	ГОСТ 32979-2014	0,31	0,19	0,30	0,25
Содержание кислорода, сухое беззольное состояние, O^{daf}	%	ГОСТ 27313-2015	10,4	3,01	2,10	4,89
Высшая теплота сгорания, сухое состояние, Q_s^d	ккал/кг	ГОСТ 147-2013	7990	7750	8530	6700
Высшая теплота сгорания, сухое беззольное состояние, Q_s^{daf}	ккал/кг	ГОСТ 147-2013	8530	8090	8710	8220
Низшая теплота сгорания, рабочее состояние, Q_i^r	ккал/кг	ГОСТ 147-	7564	7390	8180	6500

Внешний вид углеродных материалов, полученных при пиролизе на лабораторной установке (рис.12) показаны на рисунке 13, где видно отличие сплавленного УМ ГЖ по сравнению со сплавленным вспученным УМ Ж1.



Рисунок 13. Внешний вид углеродного материала из углей марок ГЖ и Ж1.

Фракционный состав жидких продуктов

Из таблицы 12 и рисунка 14 видно, что образцы углей марок Ж2, Б, Д характеризуются повышенным содержанием влаги, пирогенетической воды в составе жидких продуктов, которые показали высокое содержание массового соотношения О/С, а для образцов углей марок ГЖ, Ж1 эта фракция составляет третью часть.

Таблица 12 – Фракционный состав жидких продуктов (смола, влага и пирогенетическая вода)

Фракции, °С	Вещества, характерные фракциям*	Выход продуктов масс, %				
		ГЖ	Ж1	Ж2	Б	Д
До 115	Влага, пирогенетическая вода, легкая фракция	41	35,6	91,93	89,3	82,21
До 250	Фенольная фракция	31,49	29,3	4,77	7	14,59
До 350	Нафталиновая, поглотительная, Антраценовая фракция	3,41	6,6	1,1	0,1	0,73
Остаток	Каменноугольный пек	24,1	28,5	2,2	3,6	2,47
Итого		100	100	100	100	100

Примечание – *литературные данные.

Наиболее высоким содержанием фенольной фракции обладают образцы углей марок Ж1, Д. Фракция нафталиновая, поглотительная и антраценовая больше всего заметна в образцах углей марок ГЖ и Ж1. Повышенное содержание каменноугольного пека (ПАУ) было выявлено у образцов угля марки ГЖ и Ж1, которые характеризуются более высокой стадией метаморфизма, чем другие анализируемые угли.

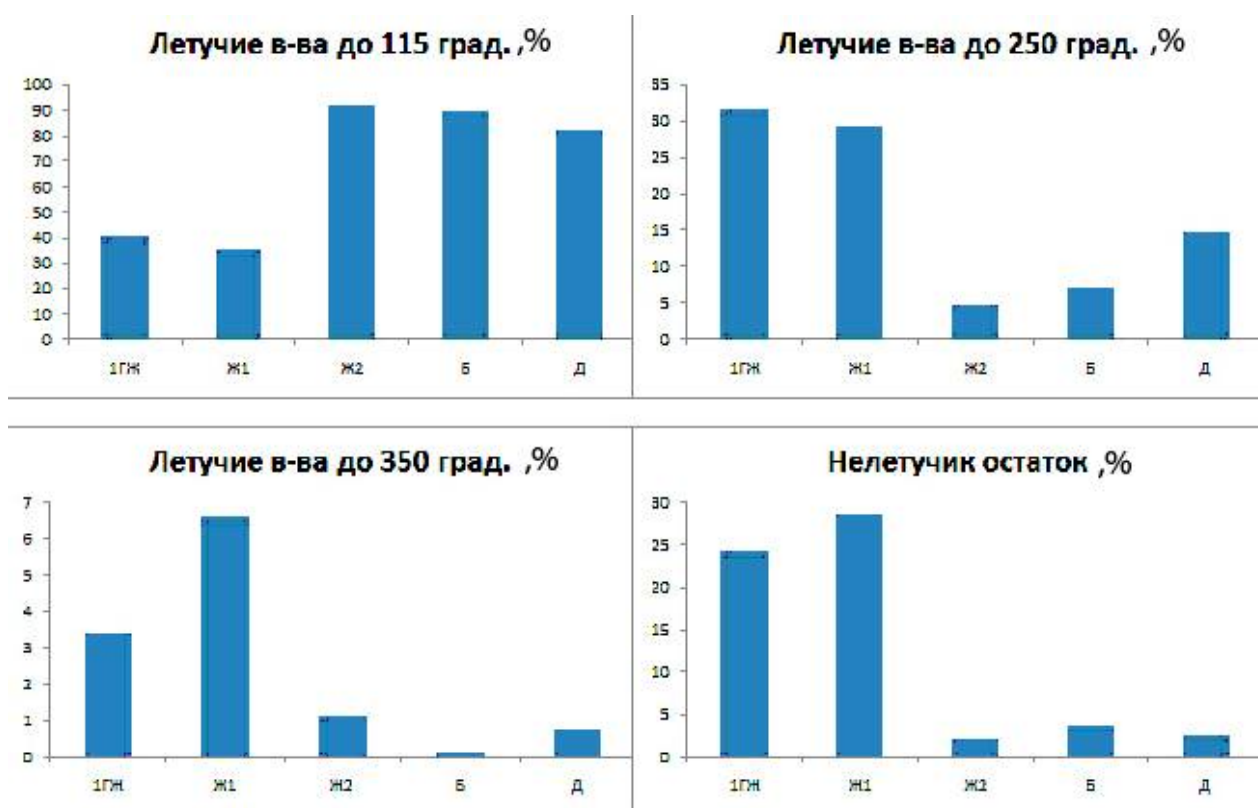
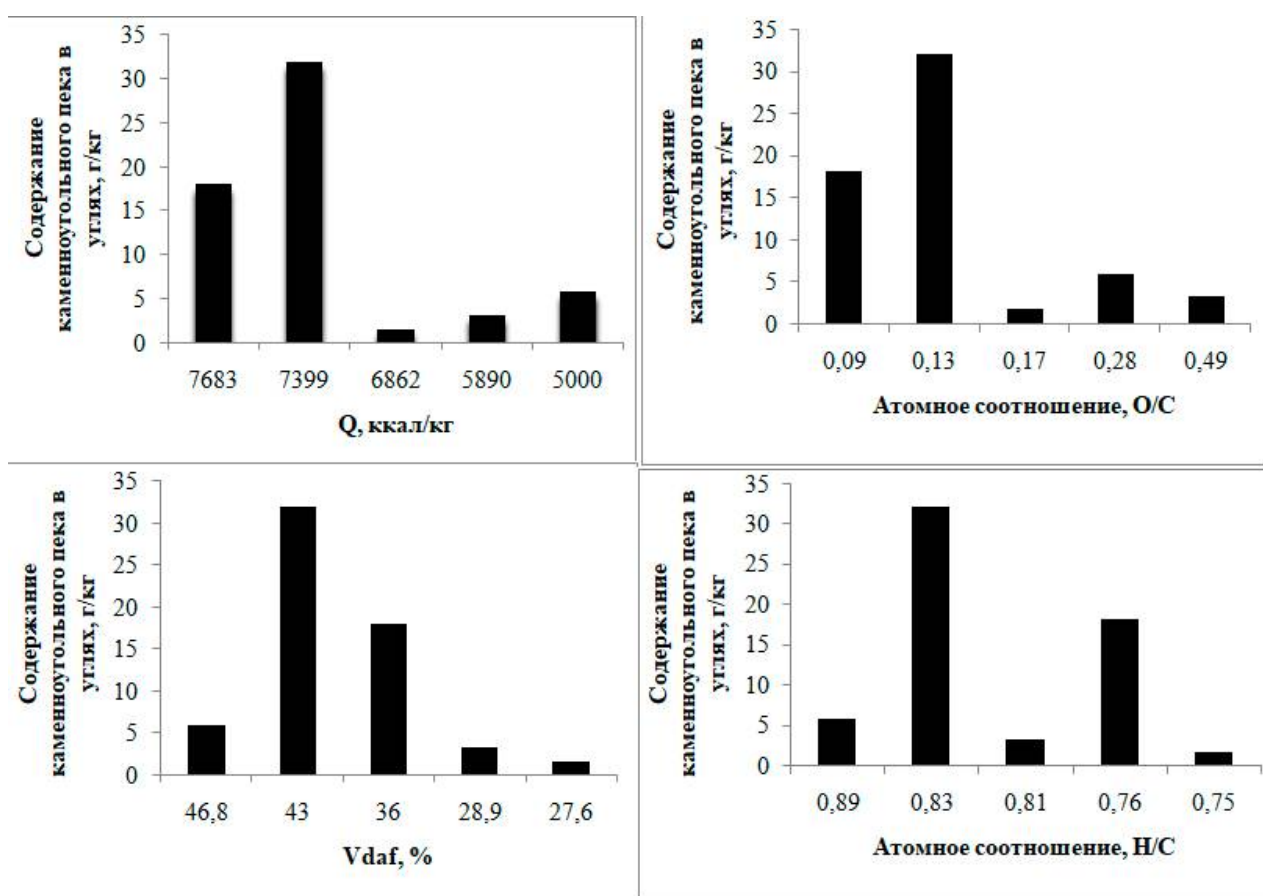
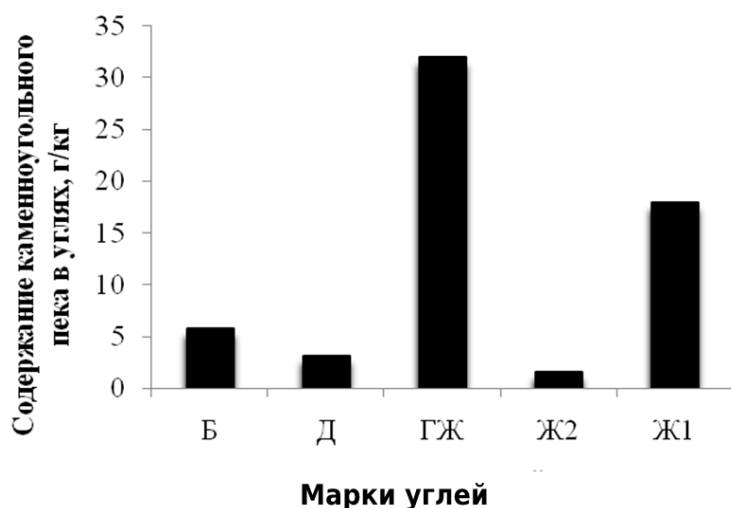


Рисунок 14 – Фракционный состав жидких продуктов (смола, влага и пирогенетическая вода) из углей: ГЖ; Ж1; Ж2; Б; Д

Для наглядности на рисунке 15 был представлен выход каменноугольного пека (содержание пека в граммах в пересчете на 1 кг угля), который по литературным данным коррелирует с количеством ПАУ, а также он был представлен в сравнительных графиках по соотношениям: по выходу летучих веществ; по низшей теплоте сгорания; по атомному соотношению Н/С и О/С (рис.16).



Из рисунков 15, 16 видно, что высокое содержание каменноугольного пека (ПАУ) в жидких продуктах, полученного путем пиролиза при температуре 900°C, не входит ни в одно из соотношений, что говорит о различии в составе фракций жидких продуктов, которые не выявляются при

определении химического состава и технических показателей топлива. Исключение, это показатель выхода летучих веществ каменный углей, исключая бурый уголь марки Б. С увеличением выхода летучих веществ, содержание высокомолекулярных углеводородов увеличивается.

Выводы по главе 2:

Приведены и описаны основные методы исследования физико-химических свойств спекающихся марок углей, т.е. ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Изучены технические и химические характеристики спекающихся и не спекающихся марок углей. Выявлена закономерность усреднения технических показателей тувинских углей различных месторождений при подготовке смесевых составов на их основе, в результате чего можно получить доступное топливо, с требуемым качеством: зольность, показатель выхода летучих веществ, спекаемость и др.

Методом ИК-спектроскопии выявлены угли с высокой степенью ароматичности, спекаемости и высоким показателем конденсированности (f_c) в углях Каа-Хемского и Межегейского месторождения. Результаты исследований также показали хорошую корреляцию ИК структурных параметров с физико-химическими свойствами углей.

С использованием метода термогравиметрического анализа установлено, что с увеличением стадии метаморфизма углей их реакционная способность по отношению к кислороду снижается. Это выражается в повышении значений температур воспламенения и горения топлив. Наиболее высокой реакционной способностью (т.е. низкой температурой выгорания и узким интервалом температур) обладают угли Балахтинского, Аршановского и Каа-Хемского месторождений. По результатам синхронного термогравиметрического анализа угля было определено сравнительное содержание вредных выбросов, что позволяет сделать предварительный прогноз количества вредных выбросов при их сжигании в котельных установках.

Установлено, при пиролизе углей у углеродных материалов снижаются показатели теплоты сгорания, за счет удаления высоко ароматизированных летучих веществ. При фракционном разделении жидких продуктов, выявлено, что реакционными способностями и низким содержанием ПАУ обладают угли марок Б и Д, обладающие низкой теплотой сгорания. Уголь марки ГЖ и уголь марки Ж, характеризуются высоким содержанием тяжелых летучих ароматических углеводородов (ПАУ). При сжигании углей в промышленных котлоагрегатах и в печах частного сектора, это обстоятельство, может приводить к образованию большого количества выбросов ПАУ и сажи, ухудшающих экологическое состояние окружающей среды.

Установленные закономерности могут быть использованы при проектировании технологических схем и конструктивных характеристик в ходе энерготехнологической переработки тувинских спекающихся углей.

ГЛАВА 3. ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СПЕКАЮЩИХСЯ МАРОК УГЛЕЙ

3.1 Обогащение спекающихся марок углей

В настоящее время на обогатительных фабриках угля используются гравитационный и флотационный методы обогащения [4, 20, 25].

Метод флотации основан на свойстве минеральных частиц: находясь в воде, они прилипают к поверхности пузырьками воздуха. Для обогащения угля этим методом используются специальные машины (пневматические, механические или механопневматические).

Гравитационный метод обогащения угля основан на его различной плотности и скорости перемещения в воздухе или воде. Так называемый процесс мокрого обогащения может осуществляться на концентрационных столах, в тяжелых средах, промывочных желобах, гидроциклонах или с помощью отсадки на специальных машинах.

Спекающиеся угли месторождений Республики Тыва отличаются низким содержанием золы, серы и азота. Поэтому, чтобы определить возможность снижения зольности углей при их транспортировке на большие расстояния, а также улучшить характеристики исходного спекающегося угля и определить возможность получения передела, была исследована возможность обогащения наиболее подходящим методом фракционного разделения в тяжелых средах, и были рассчитаны показатели обогатимости угля.

3.1.1 Определение показателей обогатимости

В данном разделе рассмотрены результаты фракционного анализа каменных углей, добываемых на территории республики Тыва, по степени их обогатимости. Для исследования были отобраны пробы углей марок ГЖ, Ж2 и ГЖ2, которые используются в энергетическом комплексе Республики Тыва.

Определение показателей фракционного анализа было выполнено по ГОСТу 4790–93. Расслоение углей производилось в тяжелых жидкостях

(плотность жидкости 1300, 1500, 1800 кг/м³ в водном растворе ZnCl₂), схема фракционного анализа представлена на рисунке 17. Методы определения зольности каменных углей выполнены по ГОСТу 11022–95. Определение обогатимости каменных углей выполнено по ГОСТУ 10100-84. В зависимости от значения показателя обогатимости уголь делят на категории, указанные в таблице 13.

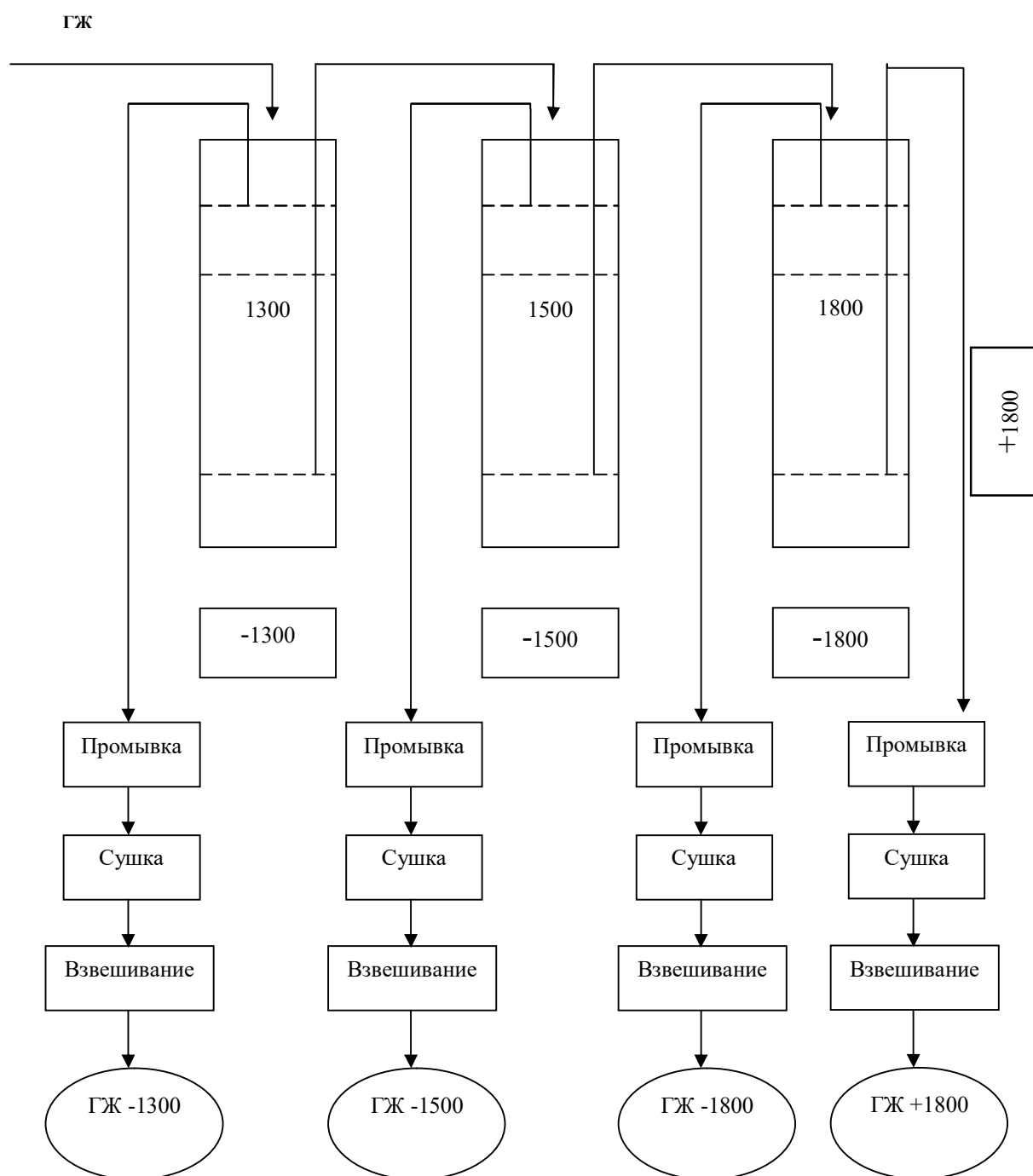


Рисунок 17 – Схема фракционного анализа каменного угля

Таблица 13 – Показатели обогатимости каменного угля по категориям

Показатель обогатимости	Категория
До 5	1 (легкая)
Свыше 5 до 10 включит.	2 (средняя)
Свыше 10 до 15 включит.	3 (трудная)
Свыше 15	4 (очень трудная)

Результаты фракционного анализа, расслоения и зольности каменных углей, представлены в таблице 13 [134, 152]. Все образцы угля разделены по убыванию их плотности, в тяжелых органических жидкостях и установлено, что в данных образцах преобладают фракции, плотностью менее $1,3 \text{ г/см}^3$ и более $1,5 \text{ г/см}^3$. Легкие фракции (плотностью $< 1,5 \text{ г/см}^3$) имеют наименьшую зольность.

Таблица 14 – Результаты фракционного анализа зольности

Наименование	Плотность жидкости, кг/м^3	Выход фракции, %		Зольность фракции, %	
		всплывшей	потонувшей	всплывшей	потонувшей
ГЖ Зольность исх. угля — 6,5 %	1300	35,3	—	5,94	—
	1500	3,6	—	4,92	—
	1800	51,5	9,6	5,62	26,25
ГЖ2 Зольность исх. угля — 23,66 %	1300	21,4	—	9,14	—
	1500	8,4	—	6,59	—
	1800	33	37,2	11,92	43,88
Ж2 Зольность исх. угля — 11,8 %	1300	46,1	—	9,3	
	1500	7,2	—	6,4	
	1800	23,9	22,8	8,1	23,5

По результатам, представленным в таблице 14, были произведены расчеты показателей обогатимости углей:

1. Каменный уголь Каа-Хемского месторождения марка ГЖ

Поскольку зольность всплывших фракций плотностью до 1500 кг/м^3 равна 4,92, т.е. менее 10 %, то к концентрату относят фракции плотностью до 1500 кг/м^3 , а к промежуточному продукту – фракции плотностью свыше $1500\text{--}1800 \text{ кг/м}^3$. Суммарный выход фракций плотностью до 1800 кг/м^3 составляет $100-\gamma_2=100-9,6=90,4 \%$. Показатель обогатимости по формуле, приведенной в п.3.1 ГОСТ 10100–84, равен $T=4,92 \times 100/90,4=5,44 \%$. Согласно таблице 13 данный уголь относят ко второй (средней) категории обогатимости.

2. Каменный уголь Чаданского месторождения марка ГЖ (ГЖ2)

Поскольку зольность всплывших фракций плотностью до 1500 кг/м^3 равна 6,59, т.е. менее 10 %, то к концентрату относят фракции плотностью до 1500 кг/м^3 , а к промежуточному продукту – фракции плотностью свыше $1500\text{--}1800 \text{ кг/м}^3$. Суммарный выход фракций плотностью до 1800 кг/м^3 составляет $100-\gamma_2=100-37,2=62,8 \%$. Показатель обогатимости по формуле, приведенной в п. 3.1 ГОСТ 10100–84, равен $T=6,59 \times 100/62,8=10,4 \%$. Согласно таблице 13 данный уголь относят к третьей (трудной) категории обогатимости.

3. Каменный уголь Элегестского месторождения марка Ж

Поскольку зольность всплывших фракций плотностью до 1500 кг/м^3 равна 6,4, т.е. менее 10 %, то к концентрату относят фракции плотностью до 1500 кг/м^3 , а к промежуточному продукту – фракции плотностью свыше $1500\text{--}1800 \text{ кг/м}^3$. Суммарный выход фракций плотностью до 1800 кг/м^3 составляет $100-\gamma_2=100-22,8=77,2 \%$. Показатель обогатимости по формуле, приведенной в п.3.1 ГОСТ 10100-84, равен $T=6,4 \times 100/77,2=8,2 \%$. Согласно таблице 13 уголь относят ко второй (средней) категории обогатимости.

Анализируя таблицу 14 для наиболее спекающегося угля марки ГЖ и с высоким выходом летучих веществ, можно сделать следующие выводы:

- Легкая фракция с плотностью менее 1300 кг/м^3 составляет третью часть угля, характеризуется малой зольностью и высоким выходом летучих веществ. В работах [153, 154] показано, что максимальное содержание

витринизированных включений концентрируется в данной фракции. Они отвечают за спекаемость углей, растворимость в органических растворителях, влажность, зольность, механические свойства и т.д. Углеродные сорбенты (далее «УС») востребованы на рынке, например, стоимость 1 кг углеродных сорбентов, производимых ООО «Сорбенты Кузбасса» достигает 900 – 1500 руб., стоимость УС из Китая достигает 1000 – 1650 руб., из Японии – 2400–3600 руб., из Германии 3000–6000 руб.

- Средняя фракция с плотностью 1300–1800 кг/м³ – более 50 % угля, является малозольной, а выход летучих веществ находится в пределах 22–26 %. В данной фракции концентрируются [153, 154] ароматизированные фюзенизированные компоненты угля, которые обладают повышенной, относительно витринита, степенью конденсированности углеродных сеток, а это в свою очередь не позволяет переходить им в пластическое состояние и не дает жидких продуктов термической деструкции. Продукты, полученные из средней могут быть: полукокс, кокс и науглероживатель. Данные продукты активно используются в металлургии для производства чугуна и стали. Стоимость 1 тонны литейного кокса составляет 20–28 тыс. руб., стоимость 1 тонны науглероживателя составляет 15-30 тыс. руб.
- Тяжелая фракция с плотностью более 1800 кг/м³ составляет десятую часть угля, является высокозольной (более 26 %) и с наименьшим выходом летучих веществ. Продукты, полученные из тяжелой фракции: топливные брикеты или бытовое топливо. Снижение экологической нагрузки и загазованности воздуха в городской среде возможно при использовании топливных брикетов в частном секторе. Для уменьшения стоимости такого топлива должны использоваться отходы фракционного разделения с меньшим показателем выхода летучих веществ. Состав минеральных компонентов можно примерно оценить в сравнении с золами каменных углей Каа-Хемского месторождения. По

составу характеризуются как малоглиноземистые и кремнистые, с достаточно высоким содержанием оксидов Ca и Fe [155].

3.1.2 Физико-химические характеристики продуктов фракционного разделения угля марки ГЖ в тяжелых средах

В данном разделе представлены результаты изучения физико-химических характеристик продуктов фракционного разделения каменного угля Каа-Хемского месторождения, для определения возможности и целесообразности его применения в различных отраслях промышленности.

Для исследования была отобрана проба угля марки ГЖ.

Определение показателей фракционного анализа выполнено по ГОСТ 4790–93. Расслоение углей производилось в водном растворе $ZnCl_2$ с плотностью жидкости 1300 кг/м^3 . Далее фракция с плотностью менее 1300 кг/м^3 и фракция с плотностью более 1300 кг/м^3 подвергались стандартным методам (представлены в главе 2) технического анализа $A^d, \%$ и $V^{daf}, \%$, а также определены по ГОСТу 1186–2014 – пластометрические показатели (Y) мм; по ГОСТу 32558-2013 (ISO 23499:2008) – насыпная плотность $(BD)^d$ (г/л). Элементный анализ полученных образцов выполнен на анализаторе Thermo Flash 2000. Микроснимки поверхности исходных углей были получены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM1000.

Пиролиз угля проводился в стальных микрореакторах, с отверстием для удаления летучих веществ, которые помещали в зону нагрева муфельной печи, при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и изотермической выдержке в течении 2 часов при температуре 850°C . Определение адсорбционной активности углеродных материалов (X , мг/г) проводилось по индикаторам: метиленовому голубому и метиленовому оранжевому согласно ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный». Удельную поверхность исследовали на анализаторе тонкодисперсных веществ «Термосорб F».

Для определения и оценки прочности получаемых углеродных материалов были подготовлены цилиндрические пробы диаметром 20 мм и

высотой 20 мм. Определение прочности было проведено по методике определения нагрузки (силы), при статических испытаниях на сжатие и изгиб контрольных образцов из легкого бетона, согласно ГОСТу 10180, а также других строительных материалов, например, кирпича по ГОСТ 8462, на прессе испытательном гидравлическом ПГМ–100 МГ4 (1-100кН).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались на спектрометре LabRAM HR Evolution, при длине волны возбуждения 532 нм, при использовании объектива $\times 100$ и дифракционной решетки 600 ш/мм. Все спектры регистрировались в одинаковых условиях. Корректность сравнения спектров между собой, с целью проследить динамическое изменение углеродной структуры угля при пиролизе, добивается разложением спектров по одинаковой методике: спектральный диапазон $900\text{--}1800\text{ см}^{-1}$; составные колебания описываются комбинированной функцией, состоящей из Ларинцевой и Гауссовой компонентов; с минимальным количеством колебаний для описания спектров. Спектры КР угля Каа-Хемского месторождения и углеродных материалов, полученных на его основе.

В таблице 15 представлены характеристики образцов и показано, что выход всплывшего угля составляет треть от всей массы образца.

Таблица 15 – Характеристика углеродных материалов

Образец	γ , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q_i^r , ккал/г	Y, мм	$(BD)^d_{г/л}$
ГЖ _{исх}	–	10,5	43,9	7399	20	526
ГЖ ₋₁₃₀₀	31	2,3	46	7132	19	503
ГЖ ₊₁₃₀₀	69	15	37	7200	19	566

Технические показатели, такие как низшая теплота сгорания и пластометрические показатели существенных изменений не претерпели. В результате обогащения всплывшая фракция оказалась низкочольной, с высоким выходом летучих веществ. Однако это не повлияло на элементный состав образцов угля, который указан в таблице 16.

Таблица 16 – Элементный состав образцов углей

Образец	Содержание, мас. %			
	С	Н	S	N
ГЖ исх	72,3	5,3	0,4	1,3
ГЖ ₋₁₃₀₀	72,2	5,2	0,3	1,3
ГЖ ₊₁₃₀₀	72,6	5,4	0,3	1,4

Насыпная плотность образцов всплывшей (ГЖ₋₁₃₀₀) и потонувшей (ГЖ₊₁₃₀₀) фракций отличается от исходного образца (ГЖ) за счет размера частиц и плотности угля. Микроанализ поверхности показал, что на потонувшей части преобладает средний размер частиц около 17 мкм, а на всплывшей части около 4-6 мкм, согласно рисункам 18(А,Б).

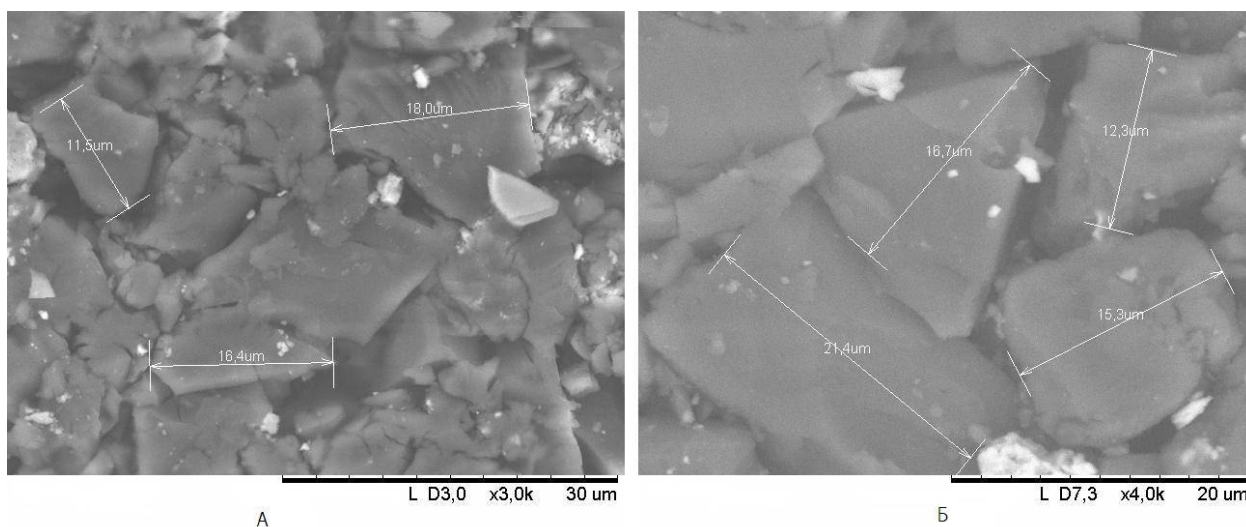


Рисунок 18 – Микроснимки поверхности каменных углей: А – всплывшая фракция (ГЖ₋₁₃₀₀), Б – потонувшая фракция (ГЖ₊₁₃₀₀).

Пиролизу подвергались пробы исходного угля (ГЖ_{исх}), всплывшей фракции угля с (ГЖ₋₁₃₀₀), и потонувшей фракции угля (ГЖ₊₁₃₀₀) [156]. Полученные углеродные материалы (УМ) были испытаны на адсорбционную активность красителей по индикаторам по метиловому оранжевому и метиловому голубому. Для сравнения был выбран активированный уголь КАД молотый, который предназначен для осветления растворов и углявания воды, получаемый по ТУ 2162–010–79906011–2006.

Из таблицы 17 видно, что выход углеродных материалов примерно соответствует остатку по выходу летучих веществ образцов. Показатель адсорбционной активности и удельная поверхность углеродного материала всплывшей фракции угля существенно больше (УМ₋₁₃₀₀: А-202,14 мг/г; Б-358,75 мг/г; 137 м²/г), чем у углеродного материала исходного каменного угля (УМ_{исх}: А-97,72 мг/г; Б-344,25 мг/г; 98 м²/г) и потонувшей фракции угля (УМ₊₁₃₀₀: А-154,54 мг/г; Б-354,37 мг/г; 75 м²/г). Наибольшую прочность на сжатие показала потонувшая фракция угля.

Таблица 17 – Характеристика углеродных материалов

Образец	Выход кокса, %	Средняя прочность, МПа	A _{гол.} , мг/г	A _{оранж.} , мг/г	S _{вет.} , м ² /г
УМ _{исх}	56	5,93	97,72	344,25	98
УМ ₋₁₃₀₀	55	5,38	202,14	358,75	137
УМ ₊₁₃₀₀	62,2	6,9	154,54	354,37	75
Актив. уголь. КАД	–	–	218,18	363,37	-

Анализ рамановских спектров (рис.19) образцов показал, что выбранный спектральный диапазон характеризуется двумя основными пиками, которые можно отнести к графитовой (G-пик ~1595 см⁻¹) и дефектной (D-пик ~1360 см⁻¹) частям структуры углеродного материала. Асимметричность пиков указывает на то, что они являются составными. Согласно литературным данным [157, 158], в выбранной спектральной области можно наблюдать сигналы от молекулярных структур смешанного состава sp³-sp²гибридизованного углерода (R1-пик ~1200 см⁻¹ и D5-пик ~1280 см⁻¹). В области ~1520 см⁻¹ наблюдаются сигналы от междуузельных дефектов вне графитовых слоев (D3-пик). Высокочастотное плечо G-пика характеризуется дефектами графитовой плоскости, в результате чего формируется D'-пик ~1620 см⁻¹, из-за которого наблюдается его асимметрия.

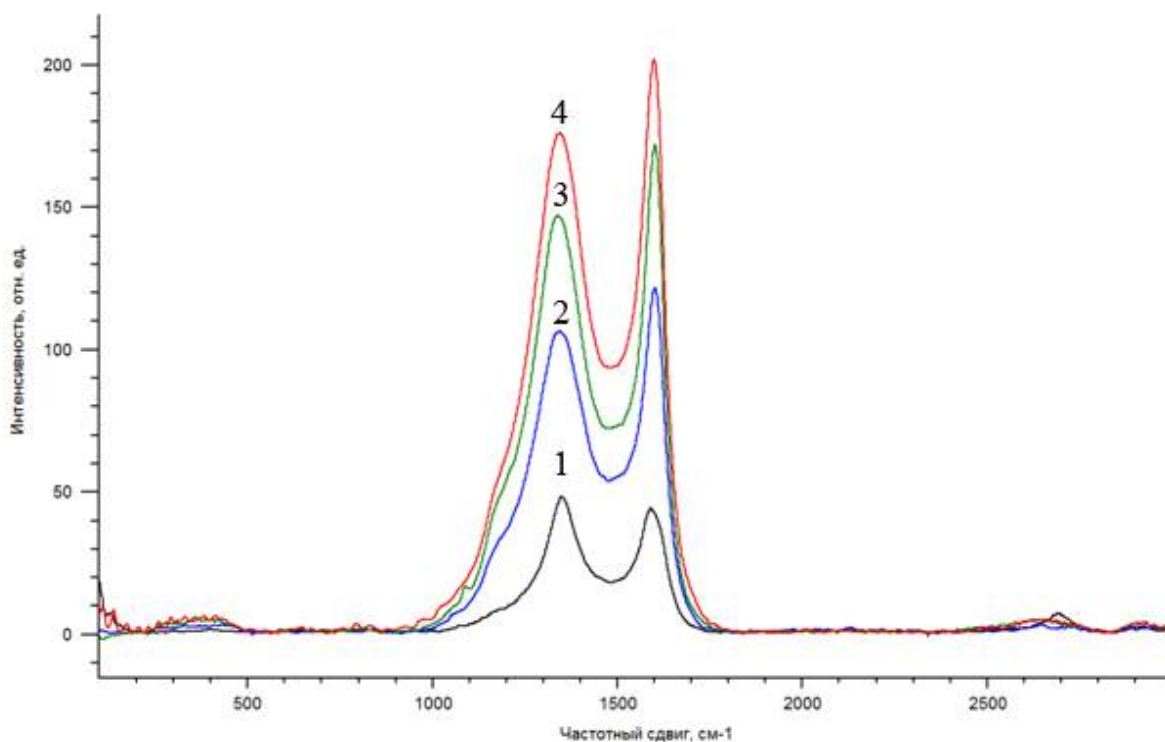


Рисунок 19 – Спектры КР образцов: 1 – ГЖ_{исх.}; 2 – УМ_{исх.}; 3 – УМ₋₁₃₀₀; 4 – УМ₊₁₃₀₀

Спектральная область $>2500 \text{ см}^{-1}$ характерна для углеродных структур сигналами о рассеяния второго порядка – обертонами. В спектрах КР отчетливо наблюдаются только удвоенное по частоте колебание D-пика для изначального образца угля. Образцы углеродных материалов проявляют сигналы этой области спектра лишь на уровне шумов. Это может говорить о том, что при производстве углеродных материалов исчезает трансляционная симметрия в образце, которая наблюдалась в исходном угле. При пиролизе угля разрушаются связи в молекулярных фрагментах органической части угля, происходит выход летучих веществ и отжиг карбоксильных, карбонильных и других функциональных групп, но в данных углеродных материалах не успевают выстроиться новые связи массивных углеродных кристаллитов.

По мере преобразования структуры происходит увеличение сечения рассеяния. Рассматривая рассеяние первого порядка, т.е. спектральную область $900 \div 1800 \text{ см}^{-1}$, для углей и углеродных материалов на его основе, можно заметить, что интенсивность D-пика уменьшается по сравнению с

общим G-пиком. Составной пик при $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ после пиролиза становится более узким и менее асимметричным, т.е. структура углеродного материала более однородна по своему строению, чем структура исходного угля. Положение пика, ассоциирующегося с сигналом о графитовой плоскости, при прокаливании сдвигается от 1589 см^{-1} до 1596 см^{-1} , что говорит об уменьшении размеров кристаллитов графитовых структур, т.е. происходит разрушение первоначальной структуры с образованием однородных небольших молекулярных фрагментов. После разделения на углеродные материалы по фракциям, можно заключить следующее: для потонувшей фракции (УМ_{+1300}) характерны большие размеры графитовых кристаллитов, чем для всплывшей фракции (УМ_{-1300}) и в обоих случаях, при разделении, становятся менее заметны сигналы от низкоразмерных графитовых плоскостей. Положение G-пика для первого случая – 1594 см^{-1} , а для второго 1585 см^{-1} .

Положение D-пика, отвечающего за разупорядоченность углеродной структуры, практически не изменяется. При получении углеродных материалов увеличивается полуширина D-пика, по сравнению с первоначальным углем: 174 см^{-1} и 113 см^{-1} . Это свидетельствует о неоднородности дефектной части углеродного каркаса, вызванной разрушением первичной структуры угля. Подобные значения полуширин наблюдаются в обеих фракциях.

Все углеродные материалы характеризуются наличием плеча на D-пике в районе $\sim 1205 \text{ см}^{-1}$. Этот факт подтверждает предположение о незавершенности процесса перестройки структуры образцов.

Если за числовую характеристику меры разупорядоченности углеродной структуры брать отношение интенсивностей сигналов от дефектной (ID) и графитовой (IG) частей, то при приготовлении изначального углеродного материала ($\text{УМ}_{\text{исх}}$) из угля она увеличивается: от 1.70 до 2.71. Увеличение ID/IG говорит о том, что структура становится менее упорядоченной. Это подтверждает предыдущие рассуждения о

разрушении первичной угольной структуры с последующим неполным образованием графитоподобных кластеров. Соотношение ID/IG для обеих фракций схожее – 2.89 для всплывшей и 2.80 для потонувшей. Как и говорилось ранее – в состав потонувшей фракции входят упорядоченные структуры с более протяженными графитовыми кристаллитами.

Выводы по главе 3.1:

По результатам фракционного анализа каменных углей Каа-Хемского, Чаданского и Элегестского месторождений определены категории обогатимости углей. Полученные результаты указывают на возможность обогащения исследуемых углей на обогатительных фабриках.

По литературным данным определены перспективные термические способы получения ценных углеродных материалов из продуктов фракционного разделения углей. К ценным углеродным материалам, которые, можно отнести: углеродные сорбенты, полукокс, кокс, науглероживатель, топливные брикеты или бытовое топливо.

Для подтверждения применения выше описанных продуктов фракционного разделения для угля ГЖ (Каа-Хемского месторождения) были проведены следующие исследования: получение углеродных материалов и изучение физико-химических свойств. В результате проведенных исследований установлено, что наибольшей адсорбционной активностью обладает УМ всплывшей фракции угля (+1300). По показателям адсорбционной активности по метиловому голубому и оранжевому индикаторам, а также по удельной поверхности установлено, что образец углеродного материала всплывшей фракции угля (УМ₋₁₃₀₀) сопоставим с промышленным активированным углем марки КАД молотый. Таким образом, он может быть рекомендован для очистки газов и жидкостей от химических соединений. Для углеродного материала потонувшей фракции угля (УМ₊₁₃₀₀) показано, что у него возрастает показатель прочности. Это явление можно использовать для повышения прочностных характеристик получаемого кокса.

Исследование спектров КР показало, что при пиролизе угля разрушаются связи в молекулярных фрагментах органической части угля, однако, в получаемых углеродных материалах не успевают выстроиться новые связи массивных углеродных кристаллитов. Таким образом, получаемые углеродные материалы содержат в основном аморфный углерод.

Поскольку тяжелосреднее обогащение с последующим фракционированием значительно удорожает концентраты, то дальнейшие исследования проводили на рядовых углях.

3.2 Технологические и технические особенности брикетирования спекающихся марок углей

Из-за высокого содержания "летучих" (неконденсирующихся газов, каменноугольной смолы) и склонности к спеканию при слоевом сжигании тувинских углей в котлах сопровождается высоким химическим недожогом. По данным исследований, концентрации загрязняющих веществ в зимний период в подавляющем большинстве районов и в городе Кызыле обуславливаются, в первую очередь, выбросами отопительных печей многоквартирных зданий [160]. В частном секторе внедряются инновационные котлы различной мощности отечественного производства. Не все теплогенераторы приспособлены к сжиганию в них спекающихся марок углей. Например: сжигание каменного угля марки ГЖ в водогрейном котле «Неделька» КО-90 (ООО «Триай», г.Кемерово) приводит к осаждению углерода и смолистых веществ на стенках внутри топки, что снижает КПД теплообменников (рис.20), как следствие приводит к периодической чистке, т.е. к прерыванию топки в зимнее время. Увеличение потребления ископаемых углей с использованием традиционных энергетических технологий будет сопровождаться ростом экологической нагрузки на окружающую среду, поскольку при сжигании и переработке угля образуется больше вредных побочных продуктов по сравнению с нефтью и газом. Снижение вредных выбросов в атмосферу, охрана окружающей среды,

рациональное использование энергетических ресурсов – одна из важнейших социальных и экономических проблем.



Рисунок 20 – Осаждение углерода и смолистых веществ на внутренних стенках из летучих веществ при сжигании угля ГЖ в котле «Неделька» КО-90.

Снижение ущерба окружающей среде от угольной энергетики может быть достигнуто путем перехода к использованию экологически более безопасных видов топлива угольного происхождения. К ним относится и брикетированный уголь. Выбросы вредных веществ при использовании этих синтетических топлив значительно ниже, чем в случае прямого сжигания рядового угля.

3.2.1 Получение брикетов из углей марки ГЖ и Ж

Для определения технологических параметров в лабораторных условиях были получены топливные брикеты цилиндрической формы диаметром 30 мм и высотой 20 мм из смеси угольной мелочи марки ГЖ и Ж1 (крупностью менее 1 мкм) с глиной (сукпакское месторождение) в соотношениях, %: 90:10; 85:15; 80:20 соответственно. Влажность шихты 10 %. Сукпакская глина имеет монтмориллонитовую основу (38—44%),

частично содержит иллит (18—20%). В вещественном составе еще присутствуют ортоклаз (6—8%), кварц (21—23%), железистые соединения (5—7%). Химический состав сукпакской глины в основном представлен оксидами следующих элементов масс, %: SiO_2 - 54,54; Al_2O_3 - 13,63; TiO_2 - 0,81; CaO - 6,22; MgO - 0,42; Na_2O - 1,80; K_2O - 1,61; SO_2 - 0,18; пр. - 9,18 [161].

Оценка прочности проведена по методике определения нагрузки при статических испытаниях на сжатие и изгиб контрольных образцов из легкого бетона (ГОСТ 10180), а также других строительных материалов (например: кирпича по ГОСТ 8462) на прессе испытательном гидравлическом ПГМ – 100 МГ4 (1-100кН). Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Характеристики топливных брикетов цилиндрической формы

Образец	Содержание связующего В, %	Давление прессования $P_{\text{пресс}}$, МПа	Прочность на сжатие RC , МПа	Зольность A_d , %	Выход летучих V_{daf} , %	Низшая теплота сгорания Q_i , ккал/кг
ГЖ	–	–	–	2,3	46	7564
ГЖ	10	50	3,05	14,1	45,2	6580
ГЖ	10	100	7,29	15,7	44,5	6324
ГЖ	15	100	8,92	22,3	44,8	5766
ГЖ	20	100	11,46	28,0	43,0	5233
Ж1	–	–	–	3,6	40,0	8069
Ж1	10	50	3,2	14,8	39,9	7120
Ж1	10	100	7,41	15,0	40,2	6926
Ж1	15	100	8,76	18,9	41,5	6603
Ж1	20	100	11,7	24,0	42,2	6101

Анализ данных таблицы 18 и рисунков 21, 22 показывает, что при содержании связующего от 10 % до 20 % для углей марок ГЖ и Ж1 изменяются их технические свойства. Зольность увеличивается, показатели низшей теплоты сгорания уменьшаются. Прочность на сжатие увеличивается с добавлением количества связующего, и с увеличением давления прессования.

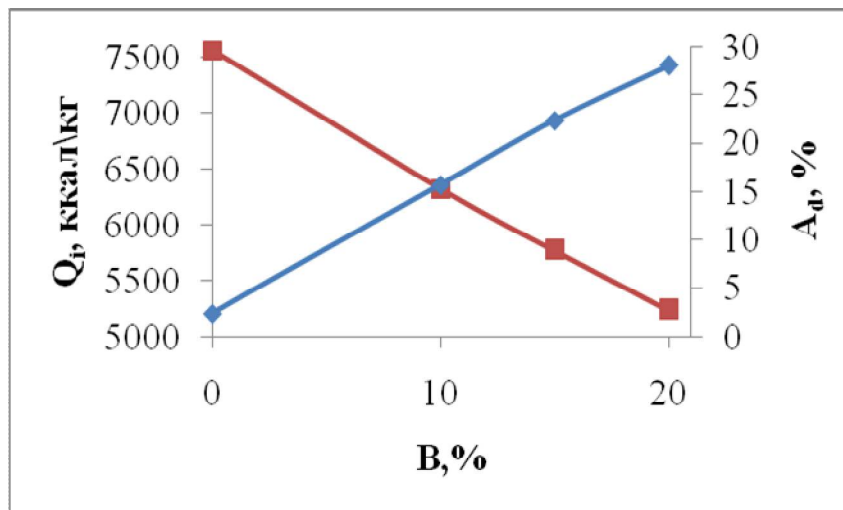


Рисунок 21 – Зависимость содержания связующего (глина) в составе брикета на выход зольности, низшую теплоту сгорания

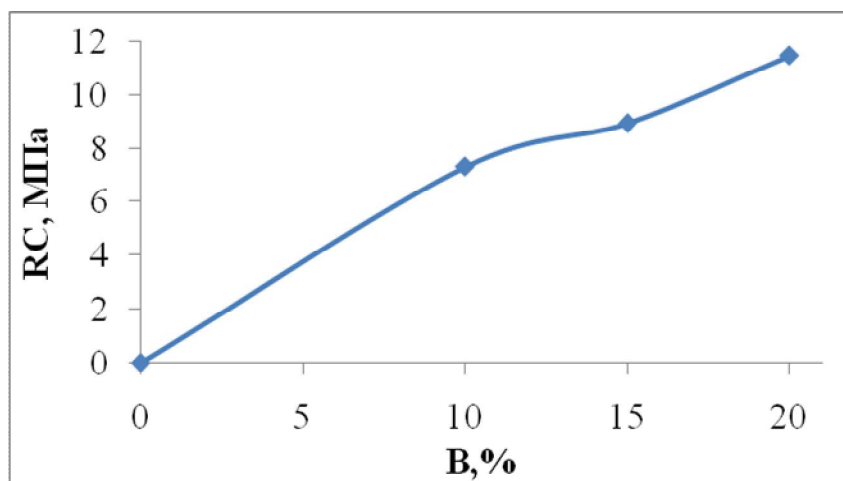


Рисунок 22 – Зависимость содержания связующего (глина) в составе брикета на прочность

По результатам проведенных исследований получения топливных брикетов из спекающихся углей, в качестве оптимальных технологических параметров угольной смеси для изготовления рекомендуется количество связующего (монтмориллонитовая глина) 10–15 %, влажность шихты 10–15 %, что позволит формировать прочные брикеты при относительно низких затратах и без дорогостоящих связующих.

Для исследования изменений физико-химических свойств угля в процессах брикетирования, был проведен сравнительный анализ методами ИК спектроскопии и термогравиметрии (см. ниже) [162]

3.2.2. Определение структурных изменений и температурных характеристик сжигания органической массы угля в ходе брикетирования

Определение структурных изменений спекающихся марок углей и топливных брикетов

Были получены ИК спектры исходного угля марки ГЖ и изготовленного из него брикета по методике описанного в главе 2. Анализ данных рисунка 23 показывает, что интенсивность пиков возрастает при 1030 см^{-1} (Si-O) и в интервалах $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, отвечающих за минеральную часть, при добавлении связующего в виде глины (до 10 %) [137]. Появление плеча при 1700 см^{-1} позволяет предполагать частичное окисление органического вещества угля в процессе брикетирования (измельчение, увлажнение и сушка).

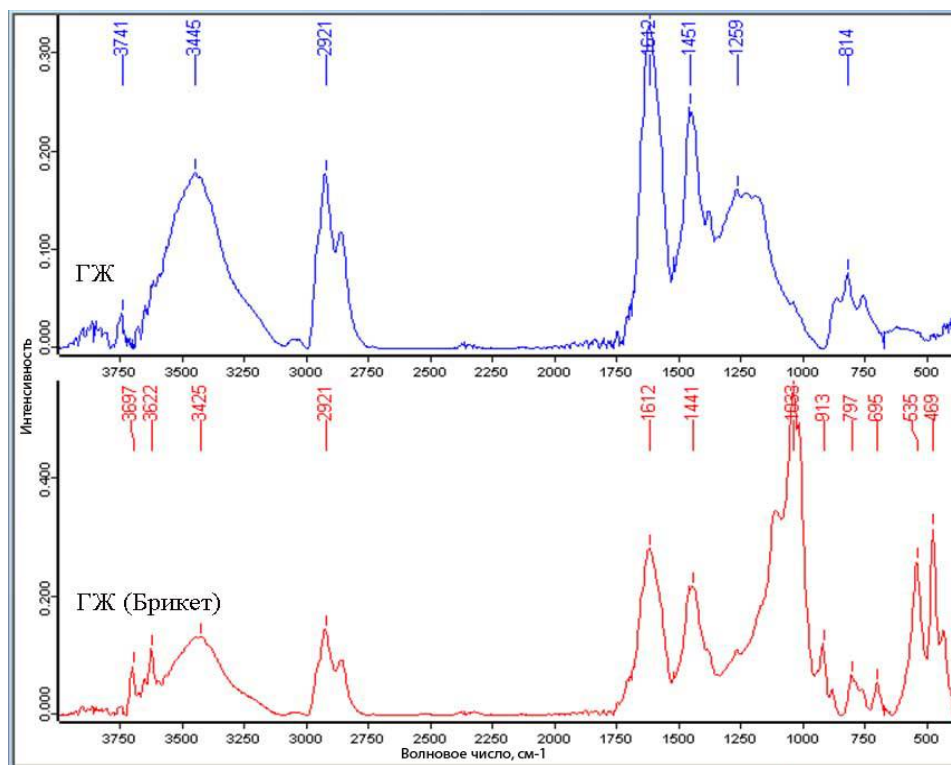


Рисунок 23 – Ик спектры образцов ГЖ и брикета ГЖ

На рисунке 24 представлены результаты сравнения структурных показателей ароматичности (AR1 и AR2) и спекаемости ($\text{CH}_{\text{ar}}/\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$) углей марки ГЖ в процессах брикетирования, а также для сравнения представлены

ИК структурные показатели бурого угля (Б). У исходного угля в процессе брикетирования снижаются ароматичность и спекаемость, а также происходит частичное окисление ("C=O"). Показатели угля марки Б существенно отличается, т.е. низкая ароматичность, спекаемость и высокое содержание кислородсодержащих фрагментов. Отмеченные изменения химического состава в процессе брикетирования угля марки ГЖ могут отражаться на улучшении в выходе вредных продуктов при их сжигании.

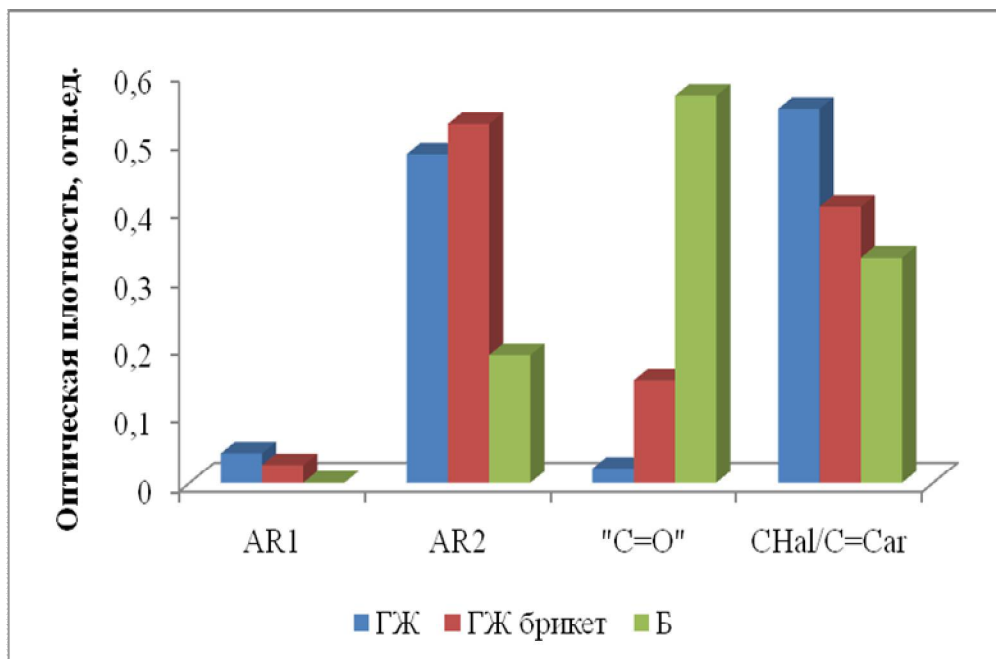


Рисунок 24 – Изменения структурных показателей (AR1, AR2, CH_{al}/C=C_{ar}, "C=O".) углей и брикета

Определение изменений температурных характеристик сжигания спекающихся марок углей и топливных брикетов

Рассмотрено исследование изменения реакционной способности в процессе брикетирования топливных брикетов из каменных углей ГЖ и Ж1 [163, 164, 165].

Термический анализ был проведен с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 409 PC в воздушной среде. Температура нагревания до 1100°C, скорость подачи воздуха – 30 мл/мин; защитный газ азот – 10 мл/мин.

Типичные результаты дифференциального термического анализа образцов представлены на рисунке 25. В ходе анализа регистрировались потери массы образцов (линии термогравиметрии ТГ) в интервалах температур, а также были определены температурные пики по линии дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциально-термического анализа (ДТГ), результаты представлены в таблице 18 [166].

Из данных термического анализа на рисунках 25 и таблицы 19 видно, что у топливных брикетов увеличивается реакционная способность (ДТГ, %/мин) и интенсивнее проходит процесс выгорания угля, т.е. снижается конечная температура и сужается температурный интервал сгорания угля. На линиях ДТГ видно, что в температурной области около 350–400°C линии ДТГ брикетов идет более плавно, без существенного выделения пика, чем линия ДТГ исходных углей, т.е. в области, отвечающей за алифатические структуры угля, в температурной области с 550 по 650°C отсутствует продолжительные пики у брикетов по сравнению с исходным углем, отвечающие за сгорание ароматических структур углей, при этом высота пиков линий ДСК снижается, что свидетельствует о молекулярных изменениях в процессе изготовления брикетов, влияющих на температурные характеристики сгорания топлив.

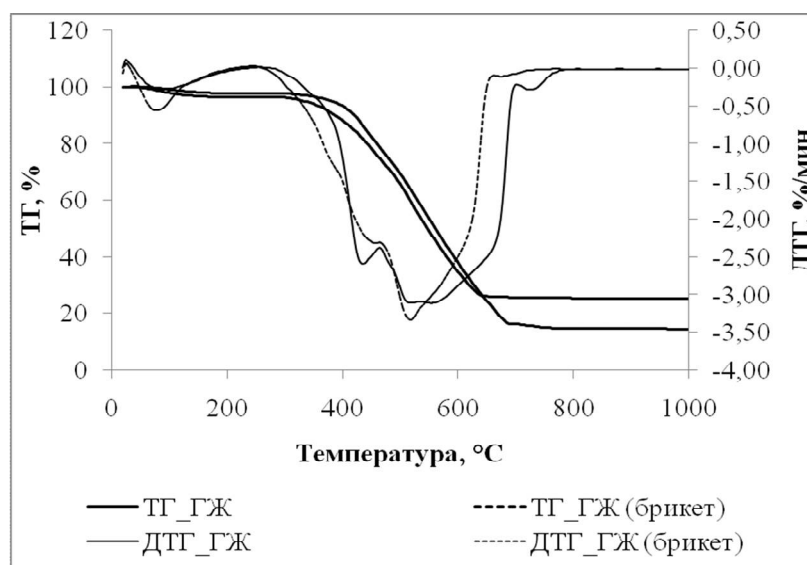


Рисунок 25 – Результаты термического анализа процесса нагрева в воздушной среде угля ГЖ и брикета ГЖ

Таблица 19 – Температурные характеристики термического анализа в воздушной среде углей и брикетов*

№	Образец	ДСК _{пик} , мВт/мг	ДТГ _{пик} , %/мин	T _{пик} ДТГ, °С	T _{пик} ДСК, °С
1	Уголь ГЖ	8,3	3,1	553	647
2	Уголь Ж1	8	2,6	566	658
3	Брикет ГЖ	7,8	3,3	517	608
4	Брикет Ж1	8,5	2,8	359	462

Примечание – *ДСК_{пик} – максимальные показания линии дифференциальной сканирующей калориметрии; ДТГ_{пик} – максимальные показания линии дифференциально-термического анализа; T_{пик}ДСК – максимальная температура линии дифференциальной сканирующей калориметрии; T_{пик}ДТГ – максимальная температура линии дифференциально-термического анализа.

3.2.3 Сжигание брикетов из спекающихся марок углей

Для понимания процессов энергоэффективного и энергосберегающего сжигания твердого топлива, а также для сравнения механического и химического недожега в золошлаковых отходах (ЗШО) проведены сравнительные эксперименты по сжиганию рядового угля марки ГЖ и его брикетов (размер 3х6) на лабораторной линии, состоящей из валковой дробилки ВД-4 (крупность частиц 4–5 мм), измельчителя вибрационного ИВП-200 (крупность частиц 0,1-0,05 мм), смесителя и ручного пресса брикетов на огневом стенде, моделирующем горение твердого топлива в колосниковой топке (рис. 26). Нарботана опытная партия топливных (давление до 10 тонн).

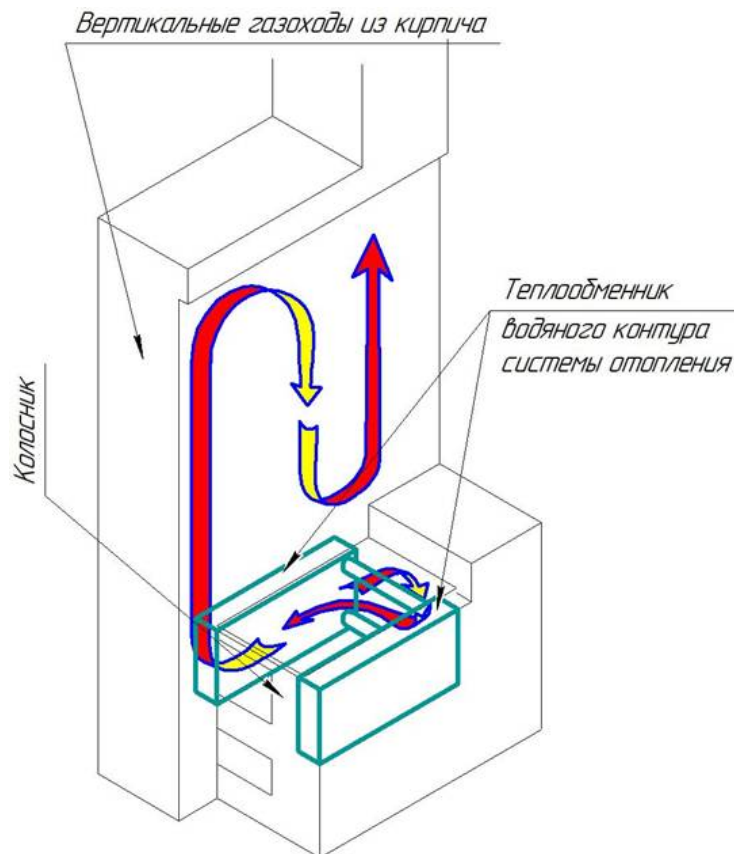


Рисунок 26 – Схема печи с теплообменником

Для оценки влияния энергоэффективных котлов на снижение механических и химических недожогов в ЗШО после сжигания спекающихся углей был разработан твердотопливный котел мощностью 15 кВт (см. рисунок 27, 28). Котел сконструирован таким образом, чтобы максимально использовать теплоту сгорания угля и газообразных продуктов, выделившихся при нагреве и горении угля. Газовые составляющие дожигаются в верхней части вертикальных газоходов, где температура высокая за счет малой удаленности от зоны горения угля. Непосредственно после топки образован «тепловой затвор», который способствует догоранию газовых составляющих угля и в то же время увеличивает тепловое напряжение топочного объема. Это способствует более полному сгоранию угля. Теплообменники расположены во второй задней части котла, где расположена наибольшая зона горения спекающихся углей.

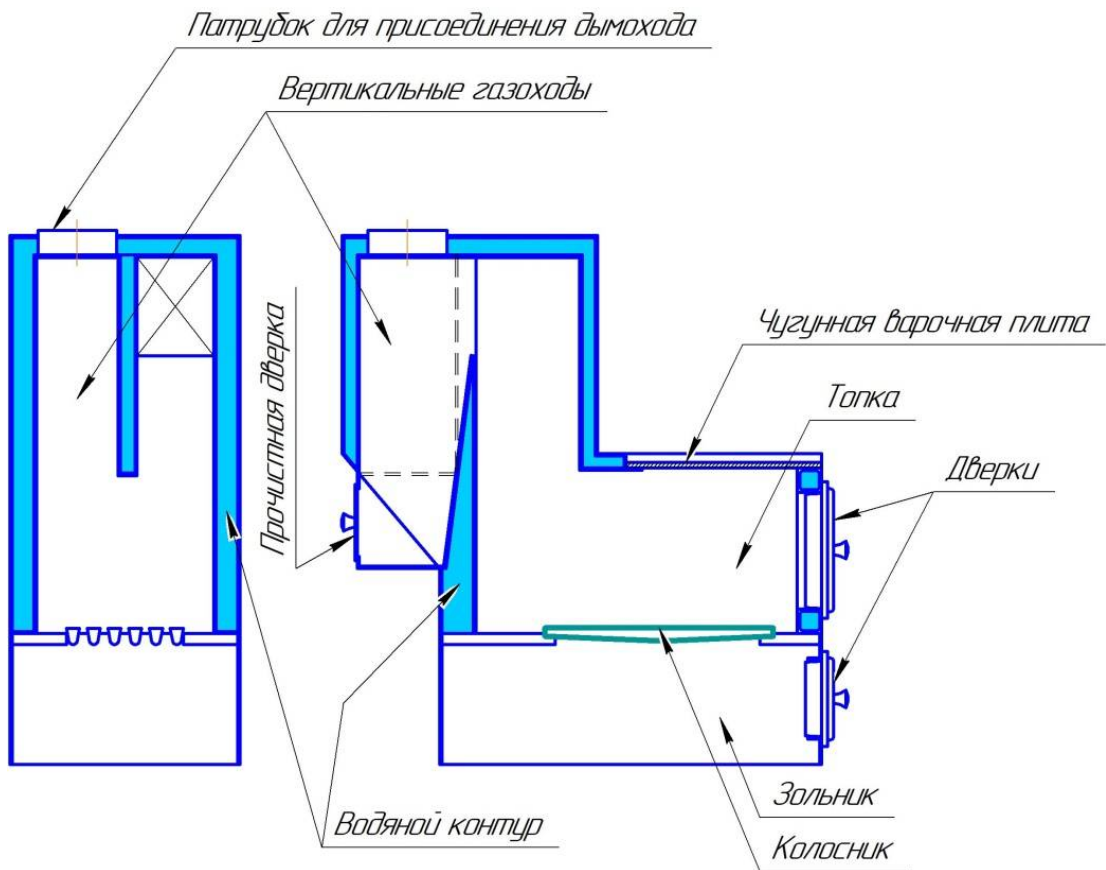


Рисунок 27 – Схема твердотопливного котла



Рисунок 28 – Общий вид твердотопливного котла

Теплотехнические расчеты твердотопливного котла

Для эффективного сжигания спекающихся марок углей был разработан твердотопливный котел, с модифицированием конструкций теплообменников.

Предварительные расчет котла на 15 кВт [167].

Котел имеет следующие данные: поверхность теплообмена – 1,63 м², объем топки – 0,1128 м³ (учитывая малые размеры котла, за объем топки взят весь объем котла). Поверхность горящего угля примем 0,35 м², рассчитанный примерно по геометрическим данным топки котла.

Поток через котел рассчитаем по формуле:

$$Q = 0,86R/TF-TR = 0,86*15/20=0,645 \text{ м}^3/\text{час или } 0,18 \text{ кгс/сек.},$$

где, R – тепловая мощность, кВт; TF, TR – температура подачи и обратки.

Среднюю температуру горения угля в котле возьмем равной 500°С.

Температурная схема зоны нагрева котла:

$$500 \text{ ----- } 500^\circ\text{C}.$$

$$60 \rightarrow 80^\circ\text{C}.$$

$$\Delta t_6=440 \quad \Delta t_m=420$$

Отношение $\Delta t_6/\Delta t_m=440/420<2$, следовательно, можно принять среднюю арифметическую разность температур:

$$\Delta t_{cp}=0,5\cdot(440+420)=430^\circ\text{C}.$$

Температура поверхности угля:

$$t_1=500^\circ\text{C}. \quad T_1=273+500=773 \text{ K}.$$

Средняя температура подогреваемой воды:

$$t_2=0,5\cdot(60+80)=70^\circ\text{C}.$$

Количество передаваемой теплоты:

$$Q=G\cdot c_2\cdot(t_{кон2}-t_{нач2})=0,18\cdot 4187\cdot(80-60)=15073 \text{ Вт},$$

где: c_2 – удельная теплоемкость воды, Дж/(кг·град.).

Температуры поверхностей стенки водяного контура котла с горячей стороны t_3 и со стороны жидкости t_4 найдем из соотношения:

$$q=\alpha_1\cdot(t_1-t_3)=\alpha_2\cdot(t_2-t_4).$$

Определим ориентировочный коэффициент теплопередачи:

$$K=1/(1/\alpha_1'+\delta_{cm}/\lambda+\Sigma r_{загр}+1/\alpha_2'),$$

$$K' = 1/(1/58 + 0,004/46,5 + 1/1700 + 1/4000) = 55,05 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}),$$

где: α_1' и α_2' взяты приближено.

δ_{cm} – толщина стенки, м.

Удельный тепловой поток:

$$q = K \cdot (t_1 - t_2) = 55,05(500 - 70) = 23671 \text{ Вт}/\text{м}^2.$$

Температура стенки трубы с горячей стороны:

$$t_3 = t_1 - q/\alpha_1' = 500 - 23671/58 \approx 91,87^\circ \text{C}.$$

Тогда температура поверхности менее нагретого тела в формуле (1):

$$T_2 = 273,3 + 91,87 \approx 365 \text{ К}.$$

Температура стенки со стороны жидкости:

$$t_4 = t_2 + q/\alpha_2' = 70 + 23671/4000 \approx 75,91^\circ \text{C}.$$

Теплопередача от горящего угля к теплоносителю определяется с одной стороны интенсивностью излучения угля, а с другой – теплопередачей от внешней стороны стенки к теплоносителю (к воде).

Количество теплоты, переходящей от более нагретого тела к менее нагретому телу посредством лучеиспускания, определяется по уравнению:

$$Q_l = C_{1-2} \cdot \varphi \cdot F \cdot [(T_1/100)^4 - (T_2/100)^4]. \quad (1)$$

Здесь Q_l – количество теплоты, передаваемой лучеиспусканием в единицу времени, Вт; C_{1-2} – коэффициент излучения, Вт/(м²·К⁴); F – площадь поверхности излучения, м²; T_1 – температура поверхности более нагретого тела, К; T_2 – температура поверхности менее нагретого тела, К; φ – угловой коэффициент, безразмерный.

Коэффициент излучения C_{1-2} зависит от взаимного расположения и степени черноты ε излучающих поверхностей, имеющих температуру T_1 и T_2 . По принятой нами схеме, уголь с площадью поверхности излучения F_1 , расположены внутри охватывающих их стенок с площадью поверхности излучения F_2 . Тогда $F_1 < F_2$.

$$C_{1-2} = 1/[1/C_1 + F_1/F_2(1/C_2 - 1/C_1)]. \quad (2)$$

Где $C_1 = \varepsilon_1 \cdot C_{\text{ч}}$ – коэффициент лучеиспускания меньшего тела; $C_2 = \varepsilon_2 \cdot C_{\text{ч}}$ – коэффициент лучеиспускания большего (охватывающего) тела; $C_{\text{ч}} = 5,67 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ – коэффициент излучения абсолютно черного тела; ε_1 и ε_2 – степени черноты поверхности меньшего и большего тела.

При расчете теплообмена излучением используем степень черноты для окисленной поверхности стали $\varepsilon_2 = 0,8$ и степень черноты факела каменного угля (богатых летучими) $\varepsilon_1 = 0,7$ [168], при этом $C_1 = 0,8 \cdot 5,67 = 4,54 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$, $C_2 = 0,7 \cdot 5,67 = 3,97 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$.

Коэффициент излучения:

$$C_{1-2} = 1 / [1/4,54 + 0,35/1,63(1/3,97 - 1/5,67)] = 4,23 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4).$$

Тогда:

$$Q_{\text{л}} = 4,23 \cdot 0,75 \cdot 0,35 \cdot [(873/100)^4 - (370/100)^4] \approx 6241 \text{ Вт}.$$

Коэффициент теплоотдачи лучеиспусканием:

$$\alpha_{\text{л}} = \alpha_1 = Q_{\text{л}} / [(T_1 - T_2) \cdot F] = 29176 / [(873 - 370) \cdot 0,35] = 165,72 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}).$$

Второй этап теплообмена осуществляется передачей тепла от внешней поверхности стенки к воде.

Найдем среднюю скорость подогреваемой воды:

$$\omega_2 = G_2 / (F \cdot \rho_2) = 0,18 / (0,0915 \cdot 977,8) = 0,002 \text{ м/сек},$$

где ρ_2 – плотность воды при средней температуре подогреваемой воды, F – сечение водяного контура котла в горизонтальном сечении, м^2 .

Критерий Рейнольдса:

$$Re_2 = \omega_2 \cdot d_2 \cdot \rho_2 / \mu_2 = 0,002 \cdot 0,095 \cdot 977,8 / (0,19 \cdot 10^{-3}) = 977,8.$$

Здесь μ_2 – динамический коэффициент вязкости воды при 70°C , d – диаметр трубы заменим на гидравлический диаметр (эквивалентный диаметр).

Гидравлический диаметр (эквивалентный диаметр) прямоугольного сечения (например: трубы квадратного сечения, дымоходы и т.п.)

$$D_r = 2 \cdot a \cdot b / (a + b),$$

где: a — первая сторона прямоугольного сечения; b — вторая сторона прямоугольного сечения.

$$D_{r2} = 2 \cdot 0,76 \cdot 0,425 / (0,76 + 0,425) = 0,545 \text{ м.}$$

$$D_{r1} = 2 \cdot 0,695 \cdot 0,333 / (0,695 + 0,333) = 0,45 \text{ м.}$$

Для сечения в виде кольца (например: труба в трубе и т.п.)

$D_r = 2(r_2 - r_3)$, где r_2 — внутренний радиус внешней трубы, воздуховода и т.п.; r_3 — внешний радиус внутренней трубы, воздуховода и т.п.

$$D_r = 0,545 - 0,45 = 0,095 \text{ м.}$$

Критерий Прандтля:

$$Pr_2 = c_2 \cdot \mu_2 / \lambda_2 = 4187 \cdot 0,19 \cdot 10^{-3} / 0,668 = 1,19,$$

где λ_2 — коэффициент теплопроводности воды при 70°C .

Для расчета теплоотдачи используем формулу:

$$Nu_2 = 0,021 \cdot Re_2^{0,8} \cdot Pr_2^{0,43} = 5,585.$$

Коэффициент теплоотдачи:

$$\alpha_2 = Nu_2 \cdot \lambda_2 / d_2 = 5,585 \cdot 0,668 / 0,095 = 39,27 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K}^4).$$

Уточняем коэффициент теплопередачи по найденным значениям α_1 и α_2 :

$$K = 1 / (1/165,72 + 0,004/46,5 + 1/1700 + 1/39,27) = 31,08 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{K}).$$

Удельный тепловой поток:

$$q = K \cdot (t_1 - t_2) = 31,08 (500 - 70) = 13364 \text{ Вт}/\text{м}^2.$$

Необходимая поверхность теплообмена:

$$F = Q / (K \cdot \Delta t_{cp}) = 15000 / (31,08 \cdot 430) = 1,122 \text{ м}^2.$$

Запас поверхности теплообмена:

$$\psi = [(1,63 - 1,122) \cdot 100] / 1,122 = 45,27 \text{ \%}.$$

Предполагая работу котла в широком диапазоне использования мощности, оставляем конструкцию без изменений. Схему и общий вид твердотопливного котла представлен на рисунках 28, 29.

Экспериментальное сжигание

При экспериментальном сжигании в печи (рис. 26) было потрачено по 25 кг каменного угля и 25 кг брикетов в сутки, а также в сутки 20 кг каменного угля в твердотопливном котле (рис. 28, 29). Температура наружного воздуха находилась в пределах минус 30–40°С. Общая площадь домов в первом эксперименте 70 м², во втором 83 м² соответственно. Были отобраны пробы углей и проведены ситовые анализы полученных ЗШО. Количество ЗШО в первой печи составляет из каменного угля 9,2 %, из брикетов ГЖ 14 %. ЗШО каменного угля из котла составляет 11,6 %. Каждая фракция ЗШО была подвергнута дожиганию в муфельной печи при температуре 900°С, результаты представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Гранулометрический состав и доля несгоревших частиц золы каменного угля ГЖ (печь), угля ГЖ (котел) и брикетов ГЖ

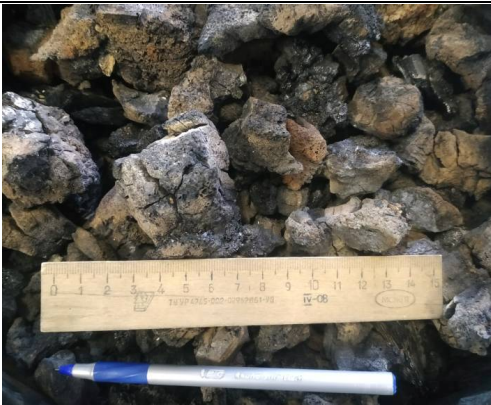

Класс крупности, мм	>10	10–5	5–2	2–1	>1	Сумма
Фракция ЗШО ГЖ (печь), %	46,6	15,9	10,8	6,5	20,2	100
Несгоревшие частицы ЗШО ГЖ (печь), %	91,58	70,42	52,85	35,47	20,52	60,9
Описание частиц	Коксовые остатки, частицы золы	Коксовые остатки, частицы золы	Коксовые остатки, частицы угля, частицы золы	Частицы угля, частицы золы	Зола	ЗШО
Фракция ЗШО ГЖ (котел), %	26,9	12,0	13,5	38,4	38,4	100
Несгоревшие частицы ЗШО ГЖ (котел), %	56,7	44,0	38,5	63,8	13,6	34,0
Описание частиц	Коксовые остатки, частицы золы	Коксовые остатки, частицы золы	Коксовые остатки, частицы угля, частицы золы	Частицы угля, частицы золы	Зола	ЗШО
Фракция ЗШО ГЖ (брикет), %	1,3	7,2	11,7	10,1	69,7	100
Несгоревшие частицы ЗШО ГЖ (брикет), %	27,4	12,4	3,14	3,53	13,58	11,4
Описание частиц	Куски брикета частицы золы	Куски брикета частицы золы	Куски брикета частицы золы	Куски брикета, частицы золы	Зола	ЗШО









Результат гранулометрического анализа показывают, что в составе золошлаковых отходов (ЗШО) сжигания от спекающегося угля марки ГЖ несгоревшие частицы достигают до 34–60,9 %, что в несколько раз превышает их содержание в золошлаковых отходах сжигания после топливного брикета (11,4 %), основная часть которых имеет размер менее 1 мм.

Количество зольной фракции менее 1 мм увеличивается с 20,2 % до 38,4 % при сжигании спекающегося угля в модифицированном твердотопливном котле, по сравнению сжигания его в печи, что говорит об эффективности разработанного котла для спекающихся углей.

Из таблицы 21 видно, что основной механической и химической недожог у исходного угля в ЗШО наблюдается во фракциях выше 2 мм в виде коксовых остатков, во фракциях 5–1 мм наблюдаются частицы угля, провалившиеся через колосник. Во фракциях ЗШО более 5 мм после сжигания брикетов наблюдается частицы брикетов, которые не успели сгореть и попали в зону колосника.

Таблица 21 – Фотоснимки золошлаковых отходов от сжигания ГЖ (печь) и брикетов ГЖ, по классам крупности

№	ГЖ (печь)	ГЖ (брикет)
Класс крупности, мм >10		

<p>Класс крупности, мм 10–5</p>		
<p>Класс крупности, мм 5–2</p>		
<p>Класс крупности, мм 2–1</p>		
<p>Класс крупности, мм >1</p>		

В результате эксперимента сделан вывод, что при сжигании каменного угля в модифицированном твердотопливном котле по сравнению с печью с теплообменником снижается механический недожег в золошлаковых отходах с 60 % до 34 %.

При сжигании же брикетированного угля в печи в золошлаковых отходах частиц механического недожога практически не наблюдается. Рисунок 29 демонстрирует значительную разницу фракционного состава золошлаковых отходов, обусловленную тем, что частички угля в брикете из-за наличия глинистой прослойки не спекаются, в результате чего не образуются крупные конгломераты топлива, внутри которых при недостатке окислителя уголь не догорает. Отсюда следует, что сжигание топливных брикетов обеспечивает ряд преимуществ перед обычным углем:

- при разнице в теплотворной способности угля (7564 ккал/кг) и топливных брикетов (6324 ккал/кг) КПД печей повышается за счет полного сгорания угля;
- отсутствие спекания при слоевом горении; нет необходимости ворошить угли в печи;
- сокращаются выбросы сажи, ПАУ, золы и других твердых частиц при сгорании; сокращается очистка дымоходов от сажи; сокращаются выбросы в атмосферу канцерогенных веществ (в том числе бензапирена), которые ухудшают здоровье человека;
- количество золы при использовании топливных брикетов является минимальным, которое можно использовать для удобрения, избегая проблемы утилизации шлака;
- отсутствие угольной пыли и грязи.



Рисунок 29 – Золошлаковые отходы после сжигания: а) рядового угля марки ГЖ; б) брикета из угля марки ГЖ.

3.2.4. Разработка и технико-экономическое обоснование технологической линии производства брикетов

На основе предоставленного мэрией г. Кызыла оборудования была разработана технологическая линия брикетирования углей (рис. 30) [161].

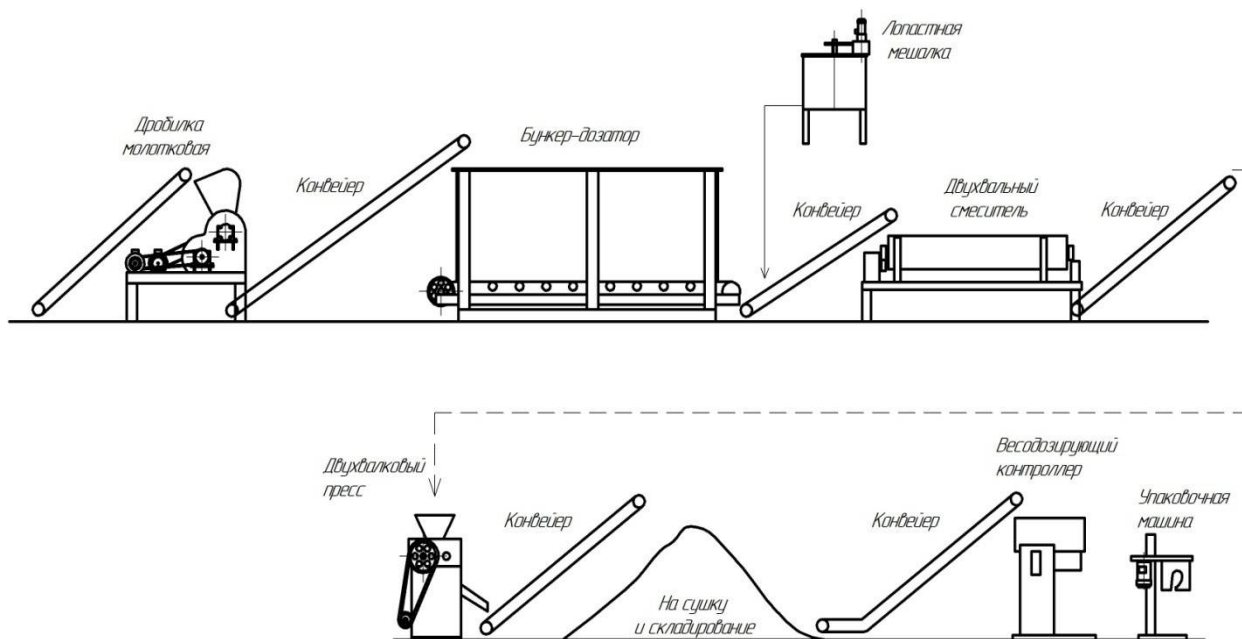


Рисунок 30 – Линия брикетирования из угольной мелочи угледобычи тувинских месторождений состоит: дробилка молотковая; бункер-дозатор; мешалка лопастная; смеситель двухвалковый непрерывного действия; пресс валковый; конвейеры различной длины и высоты; весодозирующий контроллер; упаковочная машина

Линия брикетирования предназначена для получения топливных брикетов из угольной мелочи угледобычи тувинских месторождений. Линия работала следующим образом. Исходный уголь подавался с помощью конвейера в молотковую дробилку, где дробился до фракции 0,5 – 6 мм. Дробленный уголь накапливали в бункере-дозаторе, предназначенном для дозированной подачи дробленного угля в двухвалковый смеситель. Параллельно в этот же смеситель подавали густой раствор со связующими веществами, приготовленный в лопастной мешалке. Смесь угля со связующими компонентами смешивали до однородной массы в непрерывном двухвалковом смесителе. Далее эта смесь поступала в валковый пресс (давление прессования 10–15 т), где получали брикеты угля в соответствии с формами на валках пресса с размерами 3×6 см. Полученные брикеты

складировали и сушили до необходимой влажности в естественной среде до полного высыхания. Готовые брикеты подавались на весодозирующий контроллер и фасовались в мешки на упаковочной машине. Все операции на линии соединяются между собой конвейерами необходимого типоразмера.

Ожидаемый экономический эффект при организации линии брикетирования обеспечивается за счет производства и реализации топливных брикетов – продукции с более высокой стоимостью по сравнению с угольной мелочью угледобычи тувинских месторождений.

Планируемые капитальные и прямые затраты для начала деятельности в первый год для организации производства брикетов в текущих ценах составят в сумме 5320 тыс. руб. и представлены в таблице 22. Цена тонны брикета составлялась на основе расчета себестоимости и уровня цен на местное топливо, в качестве которой население чаще использует Каа-Хемский уголь (2,2 тыс. руб./т без транспортировки). Прямые аналоги конкуренты в виде брикетированного топлива для бытовых систем отопления на территории республики в настоящее время не представлены в каком-либо значимом объеме. Отопление электричеством и газом в виду высоких тарифов не сопоставимы по экономической эффективности с брикетами. Поэтому с учетом сравнения товарных свойств угля и брикетов и общей ситуации на рынке цена в 3,5 тыс. руб. за тонну можно считать конкурентоспособной для привлечения части клиентов верхнего сегмента рынка угля, готовых приобретать брикеты в случае наличия достаточного объема предложения. Это обычно владельцы частного индивидуального жилья средних и выше площадей с заводскими отопительными устройствами, требовательными к качеству топлива. Тарифы на ключевые составляющие приняты по средним значениям по местному рынку. Проект предполагает наем 2 рабочих и аренду производственного помещения. Сводные стартовые экономические параметры типового проекта представлены ниже в таблице 21.

Таблица 22. Планируемые капитальные и прямые затраты для начала оборотной деятельности в первый год для организации производства брикетов

Инвестиции	Показатели
Оборудование, тыс. руб.	5000
Чистый оборотный капитал, тыс. руб.	320
Объемы реализации, т в год	1584
Цена брикета тыс. руб./т	3,5
Сырье (угольная мелочь), тыс. руб. / т	1
Глина, тыс. руб./ т	0,25
Электроэнергия, тыс. руб. /кВт	0,0045
Расход э/э кВт.ч/т	22,5
Транспортировка, тыс. руб./т	0,25
Оплата труда 2 раб./мес. (МРОТ Респ. Тыва)	30
ФОТ с социальных отчислений руб./мес.	39
Аренда помещения, тыс. руб./мес.	23
Срок эксплуатации оборудования, лет	10
Норма амортизации	0,10
Ставка УСН от доходов	0,06
Ставка социальных отчислений.	0,3
Норма доходности	0,2

В таблице 23 приведены основные ожидаемые экономические показатели углебрикетного цеха. Экономические показатели углебрикетного цеха рассчитаны на период эксплуатационного срока основного оборудования в 10 лет. Инвестиции в чистый оборотный капитал в 320 тыс. руб. включают в основном закупку необходимого объема запасов сырья на первый месяц деятельности. Годовой товарооборот планируется на уровне 5544 тыс. руб.. Чуть более $\frac{1}{4}$ всех оборотных затрат составит закупка угольной пыли.

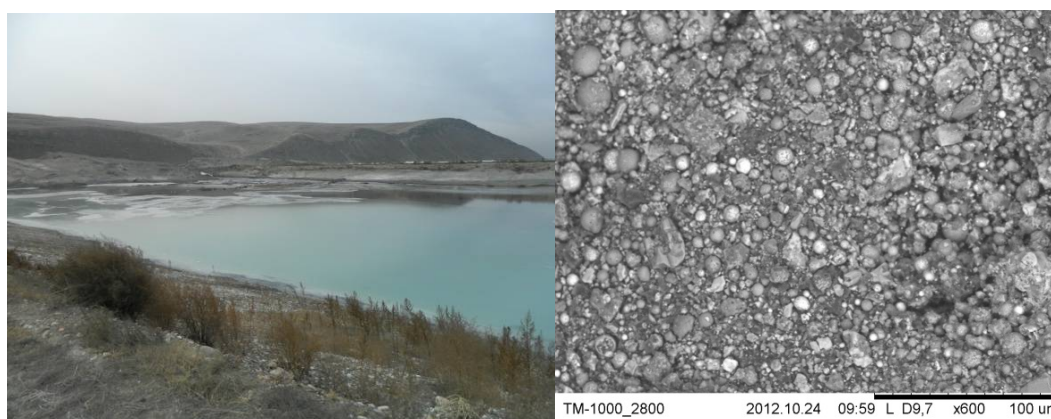
Таблица 23. Планируемые технико-экономические показатели работы углебрикетного цеха (в усеченном представлении без приведения данных по расчетам за 2024–2031 гг.)

План движения денежных средств	«Показатели инвестиционной эффективности»	2022	2023	2032
Инвестиционная деятельность				
Инвестиции в оборудование		-5000	0	0
Инвестиции в ЧОК		-320	0	320
Итого ИД		-5320	0	320
Операционная деятельность				
Выручка			5544	5544
Затраты				
Уголь			1425,6	1425,6
Глина			39,6	39,6
Транспорт			396	396
ФОТ			468	468
Аренда			276	276
Электроэнергия			160,38	160,38
Амортизация оборудования			500	500
Валовая прибыль, тыс. руб.			2278,42	2278,42
Налог по УСН по доходам, тыс. руб.			332,64	332,64
Чистая прибыль, тыс. руб.			1945,78	1945,78
Рентабельность продаж			0,35	0,35
Финансовая эффективность				
Чистый денежный поток по инв. и опер. деятельности		-5320	1945,78	2265,78
Накопленный ЧДП по инв. и опер. деятельности		-5320	-3374,22	14457,8
Простой срок окупаемости РВР, лет	2			
Ставка дисконтирования	0,2			
Коэффициенты дисконтирования		1	0,833	0,162
Дисконтированный ЧДП по инв. и опер. деятельности		-5320	1620,835	367,0564
Накопленный дисконтированный ЧДП по инв. и опер. деятельности		-5320	-3699,17	2890,496
DPBP	4			
NPV	2890,496			
IRR	35 %			

Годовой объем чистой прибыли составит чуть менее 2 млн. руб. на уровне 35 % рентабельности по объему продаж. При стабильных объемах производства и продаж и уровне депозитных ставок в 20 % дисконтированный срок окупаемости проекта составит 4 года с внутренней нормой рентабельности на уровне 35 %. Чистый приведенный доход по проекту к моменту завершения эксплуатационного срока основного оборудования составит чуть менее 3 млн. руб., что свидетельствует об эффективности проекта в качестве альтернативного инструмента вложения финансовых средств для инвесторов.

3.2.5 Утилизация золы, полученной после сжигания брикетов

На Кызылской ТЭЦ сжигается в год около 200 тыс. т угля, более 60 тыс. т угля сжигается частным сектором г. Кызыла. Зола-унос находится в карьере рядом с теплоэлектростанцией (рис. 31), а золошлаковые отходы частного сектора складированы вокруг города, а основная часть на мусорном полигоне. Основной проблемой при переработке золошлаковых отходов является неоднородность и нестабильность состава производимой золы [8]. Таким образом, переработка золы может быть рентабельной только в том случае, если появится ряд более качественных продуктов из золы, которые найдут потребителей в полном или почти полном объеме на ограниченной территории вблизи места производства [169].



а)

б)

Рисунок 31 – Зола-унос в карьере (а) и увеличенный в 600 раз; (б) Кызылской ТЭЦ

Следует отметить, что в природе не бывает двух одинаковых углей, следовательно, не бывает одинаковых зол. Речь всегда должна идти о местной технологии переработки золы в конкретном регионе.

Исследование макроэлементного состава золообразующих компонентов в спекающихся марках углей Тувы

Объектом исследования являются используемые в топках различной мощности в Республике Тыва угли марок ГЖ, Ж2.

Полуколичественный анализ элементного состава углей выполнен на электронном микроскопе Hitachi TM-1000, а также получены снимки угля Каа-Хемского месторождения с минеральными включениями [170,171].

В результате анализа элементного состава углей месторождений Каа-Хемского, Чаданского и Элегестского (табл.24), установлено:

- Содержание углерода в углях Каа-Хемского и Элегестского месторождения высокое и составляет около 92 %. Это обуславливается тем, что Каа-Хемское и Элегестское месторождения относятся к одному пласту «2.2–Улуг» Улуг-Хемского угольного бассейна и имеют более высокую степень метаморфизма.

Таблица 24 – Элементный состав углей Каа-Хемского и Элегестского месторождений

Образцы \элементы	C	Si	Fe	Ca	Al	O	K	S	Cl	Mg	Na
ГЖ	92,31	1,7	1,44	1,41	1,31	0,97	0,32	0,27	0,14	0,14	
Ж2	92,8	0,84	1,48	1,28	1,77	0,83		0,45		0,23	0,32

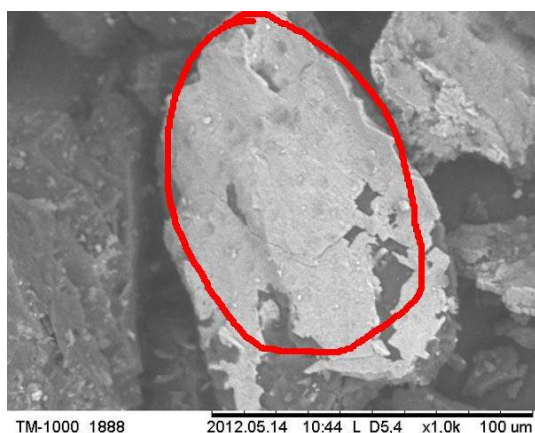
- В ходе выполнения работ проведен избирательный химический анализ на участках, где видны включения (рис. 32) , показанные в таблицах 25, 26, отмечено, что разные участки угля имеют различный состав. Имеются железо-кальциевые и алюмосиликатные включения.

Таблица 25 – Элементный состав угля снятого на участке рисунка 32(а)

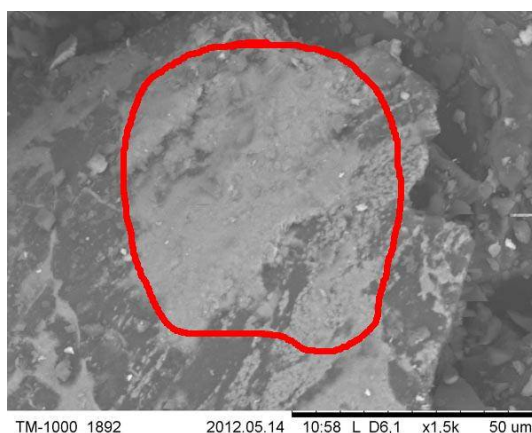
Элемент	Fe	Ca	Si	Al	Mg
Состав, %	48,7	24,7	10,8	8,5	7,3

Таблица 26 – Элементный состав угля снятого на участке рисунка 32(б)

Элемент	Si	Al	O	K	S
Состав, %	54,9	34,3	5,9	2,7	2,2



а)



б)

Рисунок 32 – Уголь Каа-Хемского месторождения увеличенный: а) в 1000 раз и б) в 1500 раз

– Минеральные вещества, не связанные химически с органической частью и находящиеся в виде прослоек, легко отделяются от нее при обогащении, что позволяет отделить кремний, алюминий, железо. Также очевидно, что зольность угля даже одного месторождения может колебаться в широких пределах вследствие неодинаковых условий внесения неорганических компонентов при формировании угольного пласта [172].

Химический состав зольных остатков углей Тувы

Для понимания применения чистой золы, с минимальным меххимнедожогом после сжигания спекающихся углей Тувы в виде брикетов, проведено исследование химического состава зол. Озоления углей проводилось в муфельной печи при 850°C до полного выгорания горючих веществ. Зольность угля Каа-Хемского месторождения марки ГЖ варьируется в пределах 8–10 %, зольность угля Элегестского месторождения марки Ж от 11 до 12 %.

Полуколичественный анализ химического состава полученной золы выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре Ranger S2, данные

приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Полуколичественный анализ химического состава золы Каа-Хемского и Элегестского месторождения

Образцы	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	PbO	SrO
Зола ГЖ, %	0,7	2,9	13,7	43,2	–	5,0	2,1	13,	1,3	0,1	13,4	3,2	0,2
Зола Ж2, %	1,9	1,9	14,4	37	1,1	7,5	1,6	17,1	1,9	–	12,5	1,9	0,4

Анализ полученного химического состава золы Каа-Хемского и Элегестского месторождений показал, что золы являются низкокальциевыми (10–20 %). На основании полученных данных был рассчитан Модуль Кислотности ($Mk=SiO_2+Al_2O_3/CaO+MgO$), он составил [173]:

$$Mk (ГЖ)=3,5; Mk (Ж2)=2,7.$$

Оба модуля кислотности Каа-Хемского и Элегестского месторождения больше 1, что удовлетворяет требованию к химическому составу кислых зол.

Рассчитанный Глиноземистый модуль ($Mг=SiO_2/Al_2O_3$) составил:

$$Mг (ГЖ)=3,15; Mг (Ж)=2,6.$$

Глиноземный модуль является показателем содержания кремнезема, чем больше значение глиноземного модуля, тем больше содержание кремнезема в золе.

Зола после сжигания брикетов отличается от обычных месторождений полезных ископаемых тем, что находится не в недрах Земли, а уже на поверхности и не требует расходов на извлечение из недр. Они отличаются доступностью и меньшей стоимостью для применения их в строительной промышленности. Использование вторичного сырья золы-унос Кызылской ТЭЦ существенно снизит затраты на содержание карьера. Основные компоненты золы-унос: стеклянные микросферы, кокс, магнитные частицы (магнитосферы как правило), а также их агрегаты и агломераты. Микросферы различной величины отчетливо видны на рисунке 32.

Выводы по главе 3.2:

Определены технологические параметры изготовления топливных

брикетов (количество связующего 10–15 %, влажность шихты 10–15 %), что позволит формировать прочные брикеты при относительно низких затратах и без дорогостоящих связующих.

Проведен сравнительный анализ исходного угля и брикета с использованием методов ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Показано, что технологические процессы, протекающие во время изготовления топливных брикетов, влияют на структурные особенности углей и на температурные показатели при термоокислительной деструкции углей. Это оказывает положительное влияние на процесс горения и уменьшает выход вредных газообразных продуктов. Основную роль играет процесс механоактивации углей, обеспечивающий увеличение удельной поверхности проб и приводящий к их частичному окислению. В процессе механоактивации снижается спекаемую способность углей.

Проведено сравнительное экспериментальное сжигание рядового угля марки ГЖ и брикетов, полученных из того же угля, на огневом стенде, моделирующем горение твердого топлива в колосниковой топке и в модифицированном котле, что показало большую эффективность сжигания брикетов. Результаты показали, что при использовании брикетов достигается снижение механического недожога с 60 % до 11 %. При сжигании каменного угля в модифицированном котле механический недожег снижается с 60 % до 34 %. Сжигание топливных брикетов в печах частного сектора и теплогенераторах малой мощности города позволит значительно снизить выбросы в атмосферу ПАУ и сажи.

Разработана технологическая линия брикетирования и выполнена оценка экономической эффективности производства топливных брикетов из спекающегося марки угля марки ГЖ. В соответствии с расчетом, реализация проекта позволяет наладить рентабельное производство, дисконтированный срок окупаемости инвестиций в проект составит 5 лет с начала эксплуатации.

Изучены свойства золы для использования в народном хозяйстве. Золой Каа-Хемского и Элегестского месторождений по химическому составу могут

быть отнесены к кислым золам. Количество свободной окиси кальция, обладающей вяжущими свойствами, невелико (около 13 %). Отметим, что она в основном в активной форме. Зола может быть использована в качестве активных наполнителей при производстве строительных материалов.

3.3 Получение углеродных сорбентов из спекающихся марок углей

Известно, что углеродные сорбенты можно получать из широкого ряда различных углеродсодержащих природных, синтетических и искусственных материалов [174, 175]. Например, исследования за последние 5 лет: из шунгита [176], из растительной биомассы [177, 178], нефтяных отходов [179, 180], отходов сельского хозяйства [181] и т.д. Однако для регионов с залежами угля желательно иметь собственное доступное сырье, т. е. это также может быть уголь. Вопрос переработки тувинских спекающихся углей в ценные продукты остается актуальным. Получение углеродных сорбентов широкого применения может стать одним из направлений их малотоннажной глубокой переработки.

3.3.1 Установление возможности получения сорбентов щелочной активацией из спекающихся марок углей

В данном разделе представлены результаты исследования влияния щелочной обработки с высокой концентрацией на изменения физико-химических свойств спекающихся марок углей Улуг-Хемского бассейна Республики Тыва, а также оптимизация метода получения углеродных сорбентов и изучение их адсорбционных характеристик [182, 183, 184].

В качестве материала в работе были использованы наиболее перспективные каменные угли Улуг-Хемского угольного бассейна: ГЖ, Ж1 и Ж2.

Щелочную обработку осуществляли пропиткой 50 % водным раствором КОН в течение 24 ч при комнатной температуре, затем производилась сушка при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до полного высыхания. Варьируемые параметры при синтезе: массовое соотношение уголь/щелочь 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5. Фракция угольной пыли менее 0,2 мм, навеска 10 г.

Карбонизацию образцов проводили в закрытых тиглях в муфельной печи. Процесс нагрева состоял из двух этапов: увеличение температуры со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 800°C и изотермическое выдерживание в течение 1 ч. Далее тигли вынимали и помещали в эксикатор для охлаждения. Карбонизированные остатки измельчали, а затем отмывали от щелочи дистиллированной водой, раствором соляной кислоты и далее дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Промытые сорбенты высушивали в сушильном шкафу при температуре $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы.

Методы исследований ИК-спектрального анализа и термогравиметрического анализа представлены в главе 2. Для определения удельной поверхности сорбентов регистрировали изотермы адсорбции-десорбции азота, с помощью Анализатора удельной поверхности Термосорб F), по которым определяли характеристики пористой структуры. Для определения удельной поверхности распределения микро, и других пор некоторые образцы сорбентов проанализировали на приборе «Анализатор удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020», который предназначен для измерения характеристик сорбционной емкости объемным методом с использованием газа (азота), физически и химически сорбирующегося на дисперсных и пористых веществах и материалах: удельной площади поверхности, удельного объема и диаметра пор дисперсных и пористых материалов по специально разработанным методикам измерений, регламентированным нормативными документами. Анализатор оснащен программным обеспечением, позволяющим проводить контроль процесса измерений, осуществлять сбор экспериментальных данных, обрабатывать и сохранять полученные результаты измерений. Данные по каждому исследуемому образцу вычисляются автоматически и выводятся на печать, как в табличной, так и в графической форме.

Измерение активности сорбентов осуществляли по статической сорбции йода из водного раствора ($A_{\text{йода}}$). Исследование сорбционной

активности по йоду проводили методом титрования йода, оставшегося после сорбции, тиосульфатом натрия (ГОСТ 6217–74). Определение адсорбционной активности углеродных материалов (X , мг/г) проводилось по метиленовому голубому ($A_{\text{гол}}$) согласно ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный».

Микроснимки поверхности углеродных сорбентов были получены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM1000.

3.3.2 Определение влияния щелочной обработки на характеристики спекающихся марок углей

Результаты влияния щелочной обработки спекающихся марок углей на их структурные особенности

Из рисунка 33 видно, что для всех образцов углей характерными оказались стандартные группы соединений частотных областей поглощения, согласно описанию в главе 2.

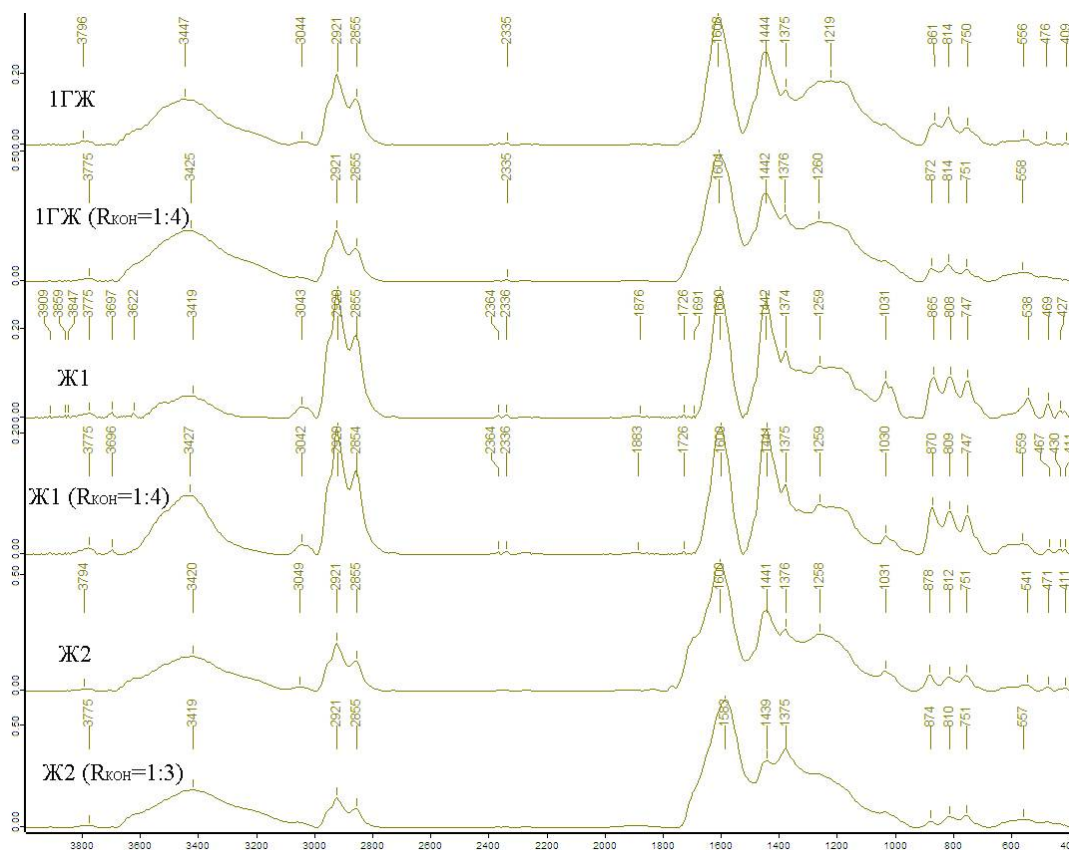


Рисунок 33 – Ик спектры исходных углей и после щелочной активации образцов углей ГЖ и ГЖ ($R_{\text{кон}}=1:4$); Ж1 и Ж1 ($R_{\text{кон}}=1:4$); Ж2 и Ж2 ($R_{\text{кон}}=1:3$)

Для сравнения изменений углей после щелочной обработки были выбраны структурные параметры, указанные в таблице 28, рассчитанные на основе метода ИК-спектроскопии [113]. В образцах после щелочной активации (KOH) имеются отличия в некоторых структурных параметрах.

Таблица 28 – Структурные параметры, рассчитанные на основе метода ИК-спектроскопии

№	Образец	Структурные параметры, рассчитанные на основе метода ИК-спектроскопии					
		H _{al} /H	AR1	AR2	f _c	CH ₃ /CH ₂	"C=O"
1	ГЖ	0,664	0,043	0,506	0,024	1,562	0,505
2	ГЖ (R _{KOH} =1:4)	0,767	0,009	0,304	0,004	1,667	0,530
3	Ж1	0,638	0,080	0,566	0,074	1,515	0,502
4	Ж1 (R _{KOH} =1:4)	0,608	0,071	0,644	0,060	1,507	0,506
5	Ж2	0,649	0,073	0,541	0,024	1,574	0,574
6	Ж2 (R _{KOH} =1:3)	0,671	0,156	0,490	0,038	1,641	0,551

Было выявлено, что количество ароматического углерода (индекс ароматичности AR1 и AR2) снижается после обработки гидроксидом углерода. Исключения в структурном показателе AR2 в образце Ж1 – остается почти неизменным. Уменьшение количество ароматического углерода происходит за счет увеличения кислородсодержащих групп «C=O» (1700 см⁻¹) и OH фенольных групп (3600–3100 см⁻¹), согласно таблице 30, подтверждение тому увеличение структурного параметра "C=O" (увеличение кислородсодержащих фрагментов). Увеличение идет также за счет изменения доли водорода в алифатических фрагментах (H_{al}/H), что показывает также изменения длины алифатической цепи (CH₃/CH₂) и снижение показателя конденсированности углей (f_c), исключение образец Ж2. Согласно данному параметру CH_{al}/C=C_{AR} спекаемость углей, модифицированных щелочью (KOH) снижается.

Результаты влияния щелочной обработки спекающихся марок углей на температурные характеристики при получении сорбентов

В результате термического анализа образцов углей и продуктов щелочной обработки было выявлено (см. рисунки 34, 35, 36 и таблицу 29), что на температурной зависимости скорости изменения массы (ДТГ) присутствует два основных пика. Первый пик при температурном интервале $T=65-79^{\circ}\text{C}$ соответствует удалению гигроскопической влаги. Второй пик при температурном интервале $T=447-490^{\circ}\text{C}$ связан с разложением органической массы углей. У углей после щелочной обработки наблюдается снижение конечной температуры разложения органической массы угля (T_2), при этом увеличивается интервал температурных границ основного разложения угля (ΔT), за счет снижения начальной температуры (T_1), а максимальная скорость потери массы увеличивается лишь для двух образцов ГЖ ($R_{\text{KOH}}=1:4$), Ж1 ($R_{\text{KOH}}=1:4$). Особенно это заметно на изменениях кривых ДТГ в области $500-750^{\circ}\text{C}$ для образцов углей ГЖ и Ж2, температурная зона разложения характерная для ароматических структур угля.

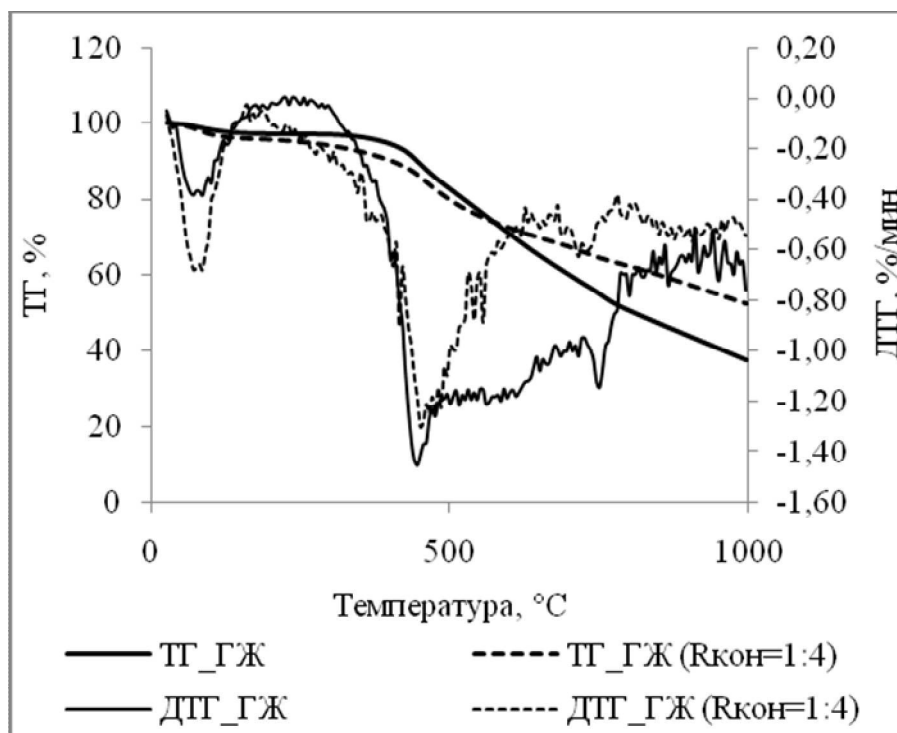


Рисунок 34 – Результаты термического анализа угля ГЖ и ГЖ ($R_{\text{KOH}}=1:4$)

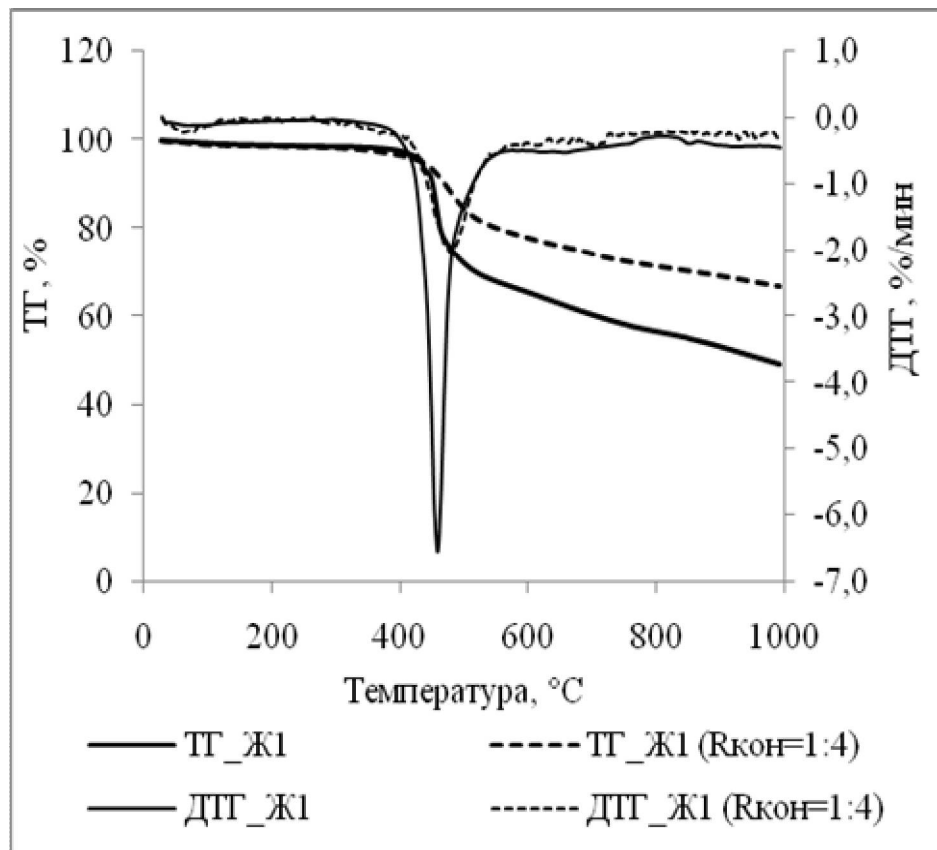


Рисунок 35 – Результаты термического анализа угля Ж1 и Ж1 ($R_{кон}=1:4$)

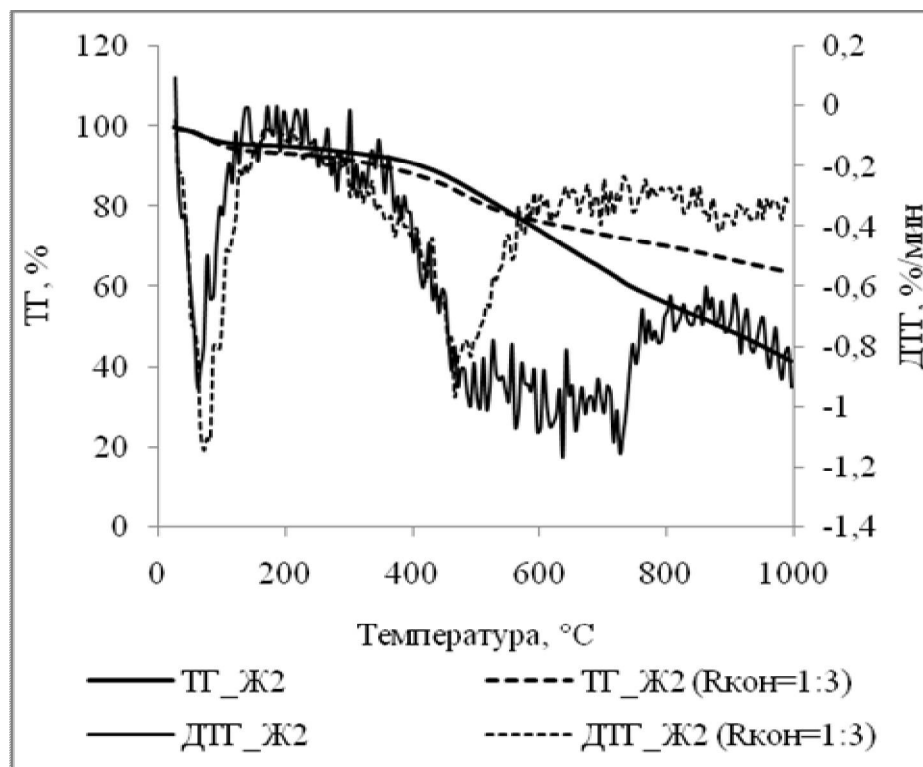


Рисунок 36 – Результаты термического анализа угля Ж2 и Ж2 ($R_{кон}=1:3$)

Таблица 29 – Результаты термического анализа углей и продуктов щелочной обработки

Образец	Температурные границы основного разложения, °С				ДТГ, %/мин
	T ₁	T _{max}	T ₂	ΔT=T ₂ -T ₁	
ГЖ	362	447	750	388	1,25
ГЖ (R _{КОН} =1:4)	320	460	719	399	1,4
Ж1	410	474	703	292	6,4
Ж1 (R _{КОН} =1:4)	366	477	702	335	1,95
Ж2	396	490	723	327	1,1
Ж2 (R _{КОН} =1:3)	311	479	695	384	0,85

Более подробно о реакциях и процессах, протекающих в условиях щелочной активации углеродных веществ изложено в работе [179], где сделан вывод, что одним из наиболее значимых процессов является взаимодействие функциональных групп с МОН и образование интермедиатов – структур с группой С-О-М. Все температурные изменения и увеличение интенсивности выделения газовых составляющих (ДТГ, %/мин) в узком диапазоне температур, а также снижение спекающей способности продуктов щелочной обработки обеспечивают образование пор различного размера в углеродном сорбенте при термической переработке.

В интервале температур, наиболее приемлемом для щелочной активации (700–800°С), убыль органической массы угля идет практически линейно и без экстремумов. При температурах выше 800°С, потеря массы практически отсутствует.

3.3.3. Технологические характеристики полученных сорбентов

Из рисунка 37 и таблицы 30 видно, что зависимости удельной поверхности от соотношения уголь/щелочь образцов ГЖ; Ж1; Ж2 сильно различаются. Для образца ГЖ концентрации щелочи до 1:3 недостаточно для образования объема пор и получения хорошей удельной поверхности, только при концентрации 1:4 этот образец показывает максимум, а с увеличением

соотношения уголь/щелочь 1:5 это значение начинает уменьшаться, что наблюдается для всех углей.

Таблица 30 – Характеристика сорбентов

№	Образец	Соотношение уголь/щелочь, $R_{\text{КОН}}$	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_0 , $\text{см}^3/\text{г}$	$A_{\text{Йод}}$, %	$A_{\text{ГОЛ}}$, $\text{мг}/\text{г}$
1	ГЖ	1:1	1176,4	0.472	88	–
2	ГЖ	1:2	338,9	0.136	87	–
3	ГЖ	1:3	791,4	0.316	85	–
4	ГЖ	1:4	1464,6	0.588	85	–
5	ГЖ	1:5	1390,8	0.557	91	–
6	Ж1	1:1	1248,2	0.500	57	1225
6	Ж1	1:2	1757,5	0.706	83	1025
8	Ж1	1:3	1785,5	0.715	85	1475
9	Ж1	1:4	1952,3	0.782	86	1350
10	Ж1	1:5	568,2	0.228	87	1400
11	Ж2	1:1	483,4	0.194	80	–
12	Ж2	1:2	919,9	0.369	64	–
13	Ж2	1:3	2330,4	0.933	61	–
14	Ж2	1:4	1549,8	0.621	82	–
15	Ж2	1:5	1315,2	0.527	83	–

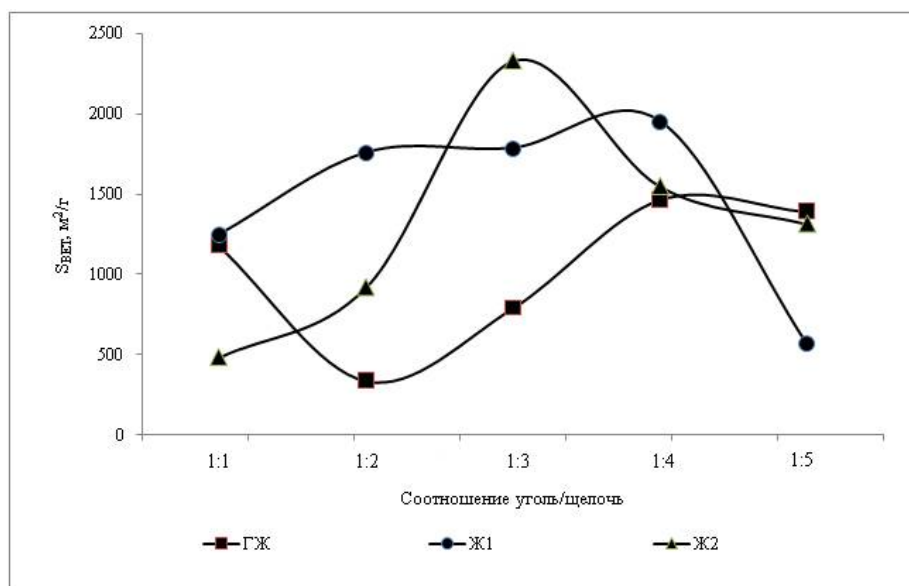


Рисунок 37 – График зависимости удельной поверхности от соотношения уголь/щелочь образцов ГЖ; Ж1; Ж2

Для угля марки ГЖ и Ж1 максимальная удельная площадь поверхности и объем пор показана при соотношении уголь/щелочь 1:4, а для образца Ж2 достаточно 1:3. Видно, что при таких соотношениях вводимого гидроксида калия химическая активация образцов углей приводит к улучшению всех текстурных и адсорбционных характеристик полученных сорбентов.

Углеродные сорбенты имеют узкое распределение размера пор, согласно рисунку 38, преобладают поры с размерами меньше 20 нм.

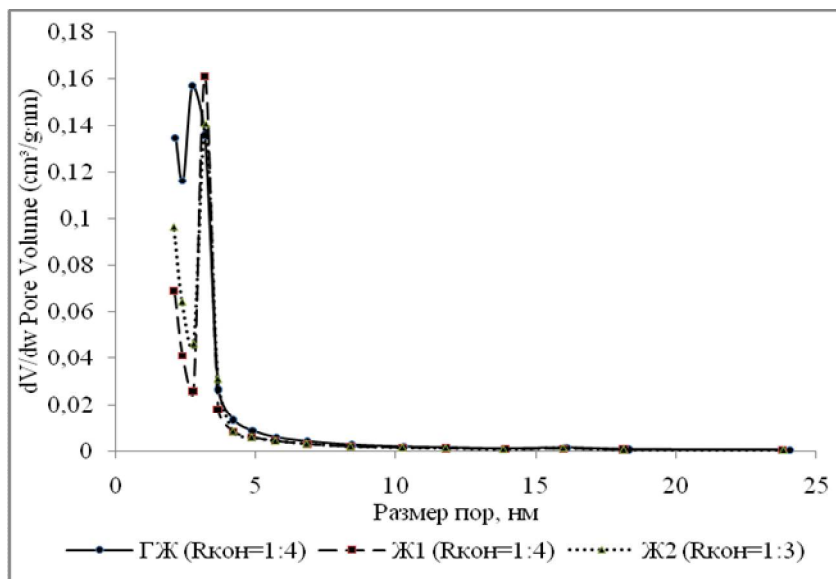


Рисунок 38 – Дифференциальное распределение размера пор в углеродных сорбентах, полученных из модифицированных углей: ГЖ ($R_{\text{KOH}}=1:4$); Ж1 ($R_{\text{KOH}}=1:4$); Ж2 ($R_{\text{KOH}}=1:3$)

Из рисунка 39 и таблицы 31 было выявлено, что распределение микропор практически одинаково для образцов углеродных сорбентов из углей марок Ж1 и Ж2, а образец углеродного сорбента из угля марки ГЖ отличается распределением микропор и средним диаметром (2,4657 нм) в направлении увеличения до 6 нм.

Таблица 31 – Текстурные характеристики сорбентов

№	Образец	$S_{\text{ВЕТ(общ.)}}$, М ² /Г	$S_{\text{ВЕТ}}$ (микропоры), М ² /Г	$S_{\text{ВЕТ(прочие}}$ поры), М ² /Г	$V_{\text{(общ.)}}$, см ³ /Г	V_0 (микропор), см ³ /Г	$D_{\text{ср}}$ (микропор), нм
1	ГЖ ($R_{\text{KOH}}=1:4$)	1503,63	220,48	1283,15	0,92	0,07	2,46
2	Ж1 ($R_{\text{KOH}}=1:4$)	1735,39	53,42	1 681,97	0,92	0,02	2,13
3	Ж2 ($R_{\text{KOH}}=1:3$)	1 967,94	93,16	1 874,77	1,06	0,02	2,16

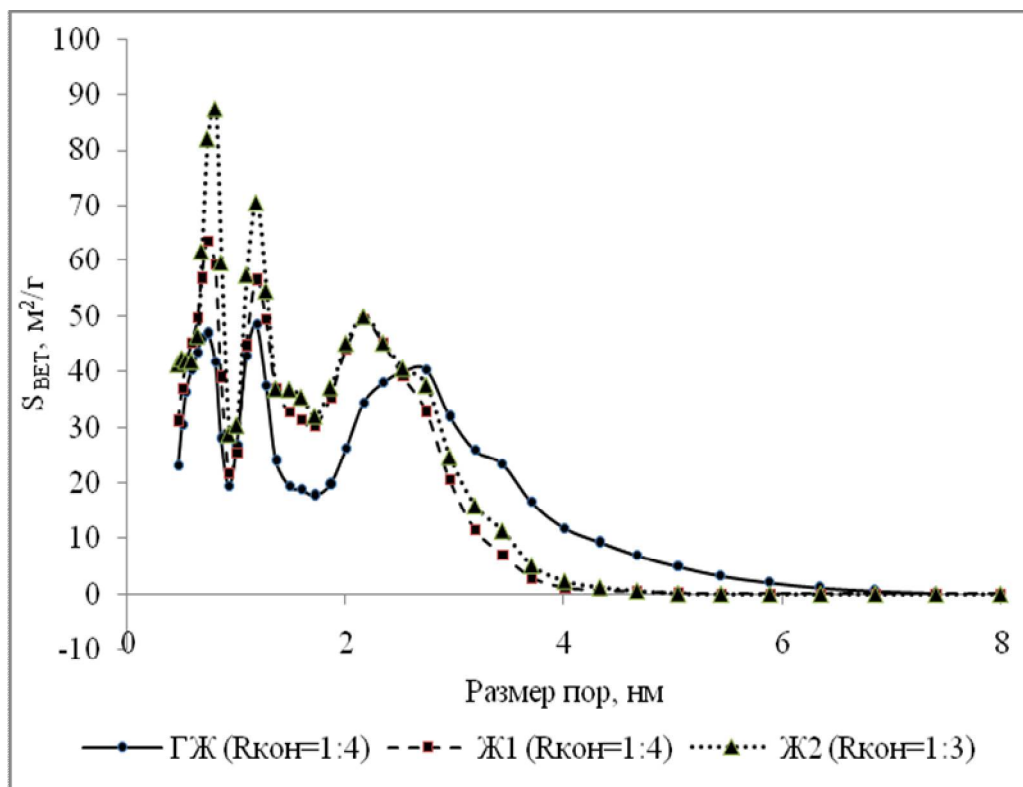


Рисунок 39 – Увеличение площади поверхности в зависимости от ширины (диаметра) микропор в углеродных сорбентах, полученных из модифицированных углей: ГЖ ($R_{\text{кон}}=1:4$); Ж1 ($R_{\text{кон}}=1:4$); Ж2 ($R_{\text{кон}}=1:3$).

Тем не менее, во всех образцах углеродных сорбентов на рисунке 39 были обнаружены пики характерных диаметров пор: 0,8 нм; 1,2 нм. 2,2 нм для образцов углеродных сорбентов из углей марки Ж1, Ж2 и 2,7 нм для образца углеродного сорбента из угля марки ГЖ. Наибольшей удельной площадью поверхности ($220,48 \text{ м}^2/\text{г}$) и объемом микропор ($0,0737 \text{ см}^3/\text{г}$) характеризуется сорбент угля марки ГЖ по сравнению с образцами сорбентов из углей Ж1, Ж2 с удельной площадью поверхности $53,42 \text{ м}^2/\text{г}$; $93,16 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор $0,0201 \text{ см}^3/\text{г}$; $0,0275 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

Из таблицы 30 видно, что для углеродных сорбентов (ГЖ и Ж1), активированных щелочью КОН, адсорбционная активность по йоду демонстрирует относительно высокую активность (85–91 %). Видно, что общий объем пор сорбентов в диапазоне $0,136\text{--}0,933 \text{ см}^3/\text{г}$ влияет на адсорбцию йода образцов углей различным образом. Адсорбция йода незначительно зависит от суммарного объема пор в образцах углеродных

сорбентов из углей марок ГЖ и Ж1, слабо повышаясь в области больших значений V_0 .

Для определения адсорбционной активности по метиленовому голубому был выбран образец углеродного сорбента из модифицированного угля Ж1 ($R_{\text{KOH}}=1:4$). Этот сорбент показал высокие показатели (до 1475 мг/г) по сравнению с образцом активированного угля (Активный уголь КАД-молотый ТУ 2162–010–79906011–2006) со значением 218 мг/г, определенным в соответствии с ГОСТ 4453–74 74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный» в работе [132]. В таблице 29 показано, что самые высокие показатели адсорбционной активности по метиленовому голубому находятся в области больших объемов пор (более $0,7 \text{ см}^3/\text{г}$) [184, 186].

Микрофотографии, размещенные на рисунке 40 показывают, что в результате активации образцов марок угля гидроксидом калия, полученные углеродные сорбенты имеют более пористую неупорядоченную структуру с различными диаметрами пор. Два образца (ГЖ $R_{\text{KOH}}=1:4$; Ж2 $R_{\text{KOH}}=1:3$) на рисунках (А, Б, В и Ж, З, И) похожи по своей губчатой структуре, чем другой образец (Ж1 $R_{\text{KOH}}=1:4$) на рисунке 41 (Г, Д, Е), который имеет чешуйчатую структуру. При увеличении последнего образца на рисунке 41 (Е) видно, что масса углерода в виде частицы чешуи имеет трещины и большую поверхностную концентрацию мелких пор (размером до 1 мкм), которые присутствуют во всех образцах. Очевидно, что процесс активации (KOH) оказывает существенное влияние на формирование пористой структуры в ходе высокотемпературного процесса карбонизации исходных углей.

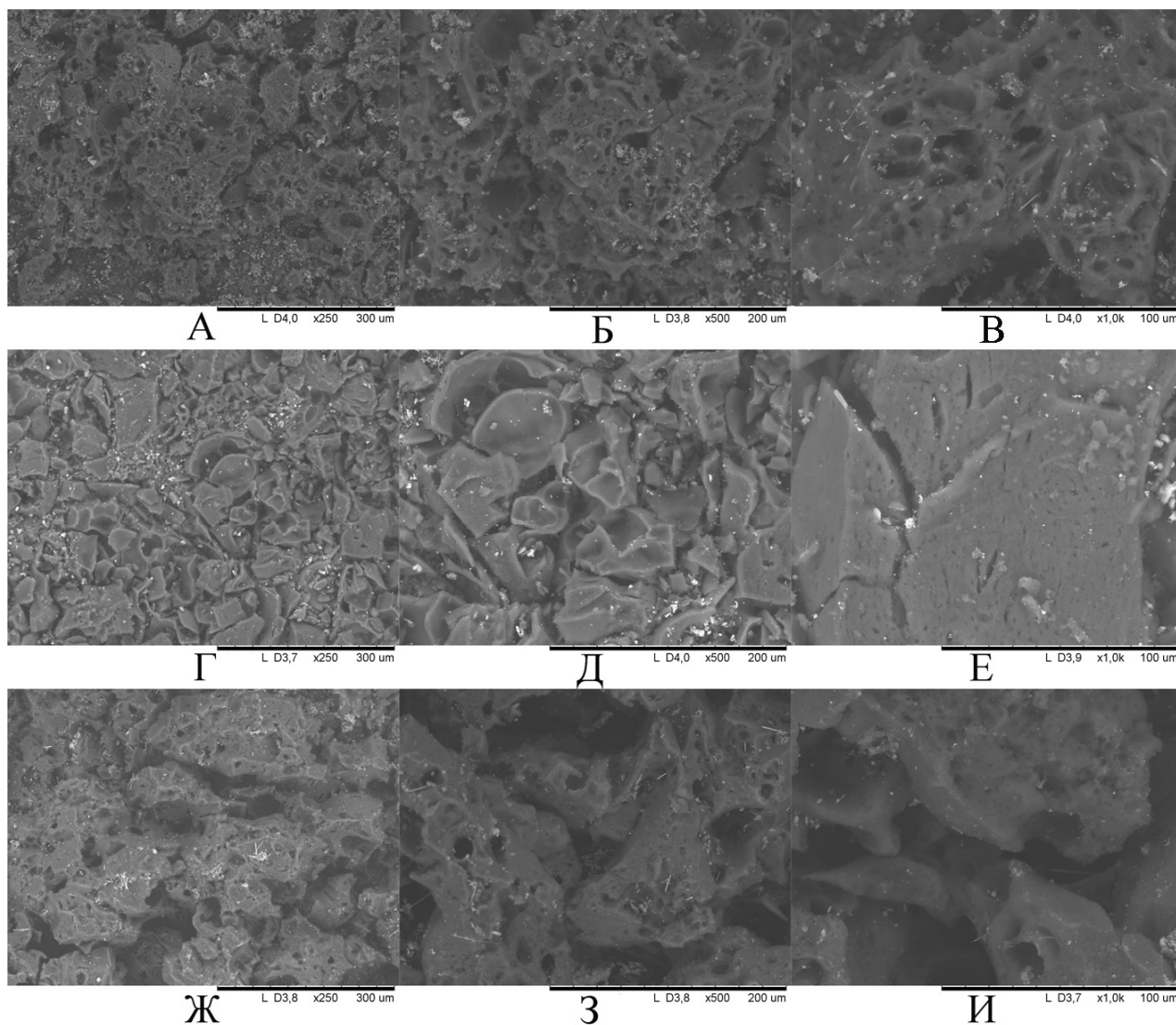


Рисунок 40 – Микрофотографии углеродных сорбентов, полученных активацией гидроксидом калия из углей исследуемых образцов:

ГЖ ($R_{\text{КОН}}=1:4$) (А – увеличение в 250 раз; Б – увеличение в 500 раз; В – увеличение в 1000 раз); Ж1 ($R_{\text{КОН}}=1:4$) (Г – увеличение в 250 раз; Д – увеличение в 500 раз; Е – увеличение в 1000 раз); Ж2 ($R_{\text{КОН}}=1:3$) (З – увеличение в 250 раз; Ж – увеличение в 500 раз; И – увеличение в 1000 раз)

Выводы по главе 3.3:

Определены физико-химические закономерности активации спекающихся углей Каа-Хемского, Межегейского и Элегестского месторождений гидроксидом калия. Полученные сорбенты имеют преимущественно микропористую структуру (с преобладанием пор размером до 20 нм). Для получения сорбентов с высокими сорбционными характеристиками (с удельной поверхностью до 2300 м²/г и объемом пор до 0.933 см³/г) из спекающихся углей, на стадии активации необходимо

использовать КОН с высокими массовыми соотношениями уголь/щелочь (1:3;1:4).

Установлено влияние щелочной обработки на характеристики спекающихся углей. Обнаружено, что содержание углерода в ароматических структурах модифицированных углей и их спекаемость уменьшаются, а содержание кислородсодержащих фрагментов, наоборот, возрастает. Отмечается значительное снижение конечной температуры разложения органической массы исследованных углей. Полученные результаты подтверждают, что щелочная обработка увеличивает реакционную способность углей и процесс порообразования проходит более интенсивно при низких температурах. Этот факт, безусловно, положительно влияет на производство высокопористых углеродных материалов.

Полученные результаты по определению адсорбционной активности по йоду и метиленовому голубому позволяют сделать вывод о возможности использования полученных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ряда органических загрязнителей (фенолов, пиридинов и т.д).

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПИРОЛИЗОМ СПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ

4.1 Получение углеродных материалов с использованием пиролиза спекающихся марок углей

Для рассмотрения возможности получения более ценных инновационных графитизированных углеродных материалов с использованием высокотемпературного пиролиза спекающихся марок углей под давлением собственных летучих веществ, были проведены экспериментальные работы на лабораторной установке (рис. 41).

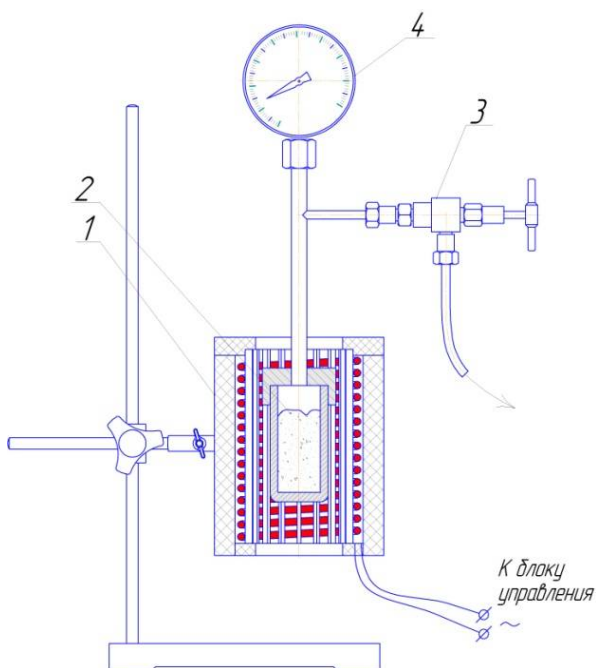


Рисунок 42 – Закрытый реактор пиролиза углей: 1 – реактор; 2 – трубчатая печь; 3 – вентиль высокого давления; 4 – манометр

В работе использована проба каменного угля марки ГЖ Каа-Хемского месторождения. Эксперименты по пиролизу спекающегося угля проводили на установке, состоящей из стального реактора (автоклава) объемом 0,05 л, с регулируемым отверстием для выхода летучих веществ и с измерением давления, в трубчатой печи. Процесс нагрева состоял из двух этапов: увеличение температуры до 900°C со скоростью 10°C/мин и изотермическое выдерживание в течение 3 часов. Выход углеродных материалов определяли по убыли количества органической массы угля после пиролиза.

Условия процесса пиролиза каменных углей приведены в таблице 32. Эксперимент 1 был выполнен в условиях свободного выхода газообразных продуктов. В эксперимент 2 и 3 давление в реакторе создавали путем удерживания выделяемых отходящих продуктов пиролиза в реакторе с помощью вентиля высокого давления [127, 187].

Таблица 32 – Условия проведения эксперимента по пиролизу каменных углей

№ эксперимента	Максимальное давление при пиролизе, МПа	Температура удержания летучих продуктов, °С	Масса навески угля, г
1	0,1	–	15
2	6,8	–	35
3	15,6	600	35

Для сравнения изменения строения углеродного каркаса угля после пиролиз была отобрана проба природного графита из Чикского проявления графита (р. Чик, правый приток р. Балыктыг-Хем, Тере-Хольский район, Республика Тыва), а также получен каменноугольный пек, методом атмосферной перегонки (температура < 350°С) смолы каменного угля марки ГЖ Каа-Хемского месторождения, полученного в работе [188], с последующей карбонизацией на установке пиролиза, (см. рис. 42) с получением пекового кокса (максимальное давление 1,9 МПа).

Полуколичественный элементный анализ и изучение морфологии поверхности образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi TM 1000 (Япония), укомплектованным EDS детектором (Oxford Electronics, Великобритания), предназначенным для определения химического состава образца.

Фазовый состав углеродных материалов определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 (АО Светлана-Рентген, Россия). Основные характеристики пространственного

строения органической массы углеродных материалов рассматривали по дифракционным рефлексам в области 2θ -углов от 20 до 36° и около 43° , отражающих межмолекулярное и внутримолекулярное упорядочивание в графитовых пакетах [189]. Дифрактограммы обрабатывались и идентифицировались по стандартной процедуре с использованием базы данных порошковых дифракционных спектров PDF-2 (JCPDS – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v.1.30) [190].

КР-спектры регистрировались на спектрометре Renishaw Invia Raman Microscope (Великобритания) с аргоновым лазером в качестве источника возбуждения ($\lambda=514,5$ нм), дифракционной решеткой 1800 шт/мм, пятидесятикратным длиннофокусным ($F=8$ мм) объективом с возможностью фокусировки лазерного пятна до диаметра 2 мкм на плоскопараллельную поверхность. Спектральный диапазон $900\div 1900$ см^{-1} позволяет наблюдать сигналы от основных колебаний C–C-связей. Мощность, попадающая на образец, не превышала 0,9 мВт, время экспозиции на каждый спектр – 60 с. При установленных режимах съемки спектров сохранялась целостность образца. Выбранная спектральная область позволяет корректно учитывать следующие возможные колебания атомов углерода:

D4-полоса ~ 1200 см^{-1} (смешанная структура sp^3 - sp^2 -гибридизованного углерода);

D-полоса ~ 1360 см^{-1} (алмазоподобные sp^3 -гибридизованные атомы углерода или наличие гетероатомов в графитовой плоскости);

D3-полоса ~ 1520 см^{-1} (междоузельные дефекты вне графитовых слоев, это обусловлено возникновением органических молекул, фрагментов или функциональных групп, образующих аморфные углеродные фазы);

G-полоса ~ 1595 см^{-1} (колебания sp^2 атомов углерода в графитовых плоскостях).

В качестве основных числовых характеристик для оценки качества структуры углеродного каркаса выбраны мера разупорядоченности (I_D/I_G); степень графитизации (G_f), как и в работах [191, 192].

Микрофотографии исследуемых материалов представлены на рисунке 42. Элементный состав приведен в таблице 32. На микроснимках (А–Б) показано образование макропор в углеродном материале от каменноугольного пека до пекового кокса.

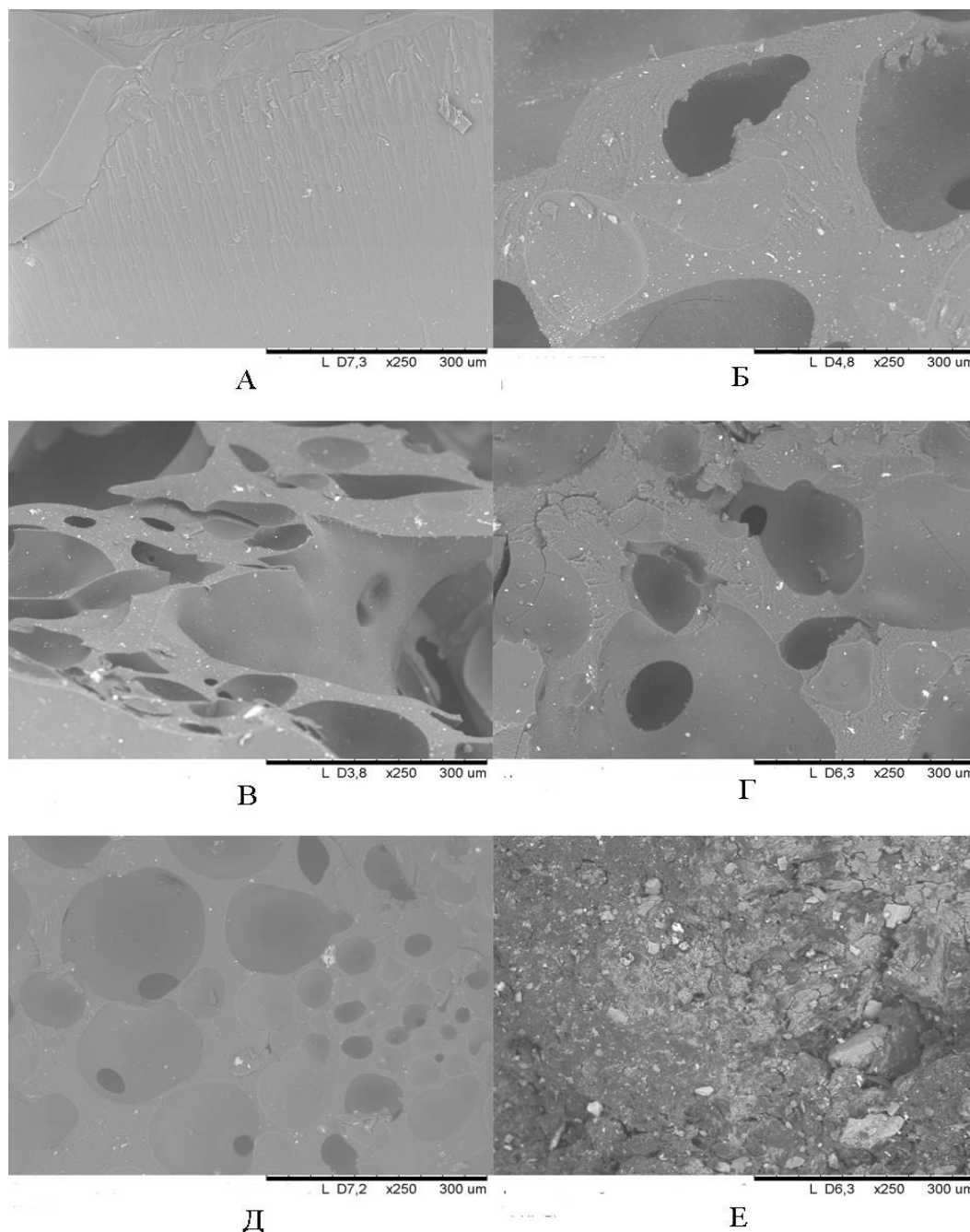


Рисунок 42 – СЭМ- изображения поверхности образцов, увеличенные в 250 раз: А – каменноугольный пек; Б – пековый кокс; В – УМ (образец 1*); Г,Д – УМ, полученные под давлением (образец 2* и 3*); Е – природный графит
Примечание – *Номер образца соответствует номеру эксперимента в таблице 32.

На фотографиях В–Д видно, что с увеличением давления в реакторе количество макропор углеродных материалов уменьшается и образуется

сплошная твердая углеродная масса. На поверхности природного графита видны довольно крупные частицы минеральной части образца, что подтверждается элементным анализом. Данные таблицы 32 показывают, что при термической обработке исходного угля Каа-Хемского месторождения в углеродных материалах, полученных в разных условиях, не наблюдается изменений содержания основных элементов, из чего следует, что происходит внутренняя перестройка углеродного каркаса.

Таблица 33 – Элементный анализ поверхности образцов

Образец	C	O	Al	Si	S	K	Ca	Fe
Образец 1*	93,88	5,3	0,39	0,21	0,22	-	-	-
Образец 2*	92,65	6,63	0,39	0,13	0,21	-	-	-
Образец 3*	93,25	5,54	0,66	0,21	0,34	-	-	-
Природный графит	85,8	11,92	0,63	1,18	0,3	0,38	0,47	1,88
Каменноугольный пек	93,13	6,05	0,31	0,21	0,3	-	-	-
Пековый кокс	92,64	6,68	0,3	0,18	0,2	-	-	-

Примечание – *Номер образца соответствует номеру эксперимента в таблице 32.

В работах [192, 193] наблюдалась асимметрия G-полосы и при анализе учитывались также колебания от краевых дефектов (D2-полоса $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ дефект графитовой плоскости sp^2). В данном случае максимальная интенсивность G-полосы смещена в сторону более высоких волновых чисел (1605 см^{-1}), что может быть свидетельством малых размеров графитовых кристаллитов из-за чего они испытывают внутреннюю напряженность. Анализ КР-спектра углеродной части образца проводился по модели 4V, т.е. спектры описывались набором четырех функций псевдо-Фойгта.

Все КР-спектры можно разделить на несколько групп. К первой группе спектров относятся образцы каменноугольного пека и пекового кокса. Сравнивая поведение сигналов КР-спектров в ряду от каменноугольного пека до пекового кокса, можно сделать предположение, что механизм формирования углеродного каркаса является эволюционным, т.е. происходит постепенная перегруппировка органической части с одновременным формированием графитоподобных кристаллитов.

На рисунке 43 приведены совместные КР-спектры в широком диапазоне рамановского смещения. КР-спектр образца каменноугольного пека характеризуется наличием избыточного фона люминесценции, который может быть связан с образованием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности материала, либо неполной перегруппировкой кислородсодержащих центров в составе исходного каменноугольного вещества. Для образца пекового кокса фон люминесценции практически полностью исчезает. Происходит формирование трехмерно упорядоченной углеродной структуры, как после карбонизации ископаемых углей [190].

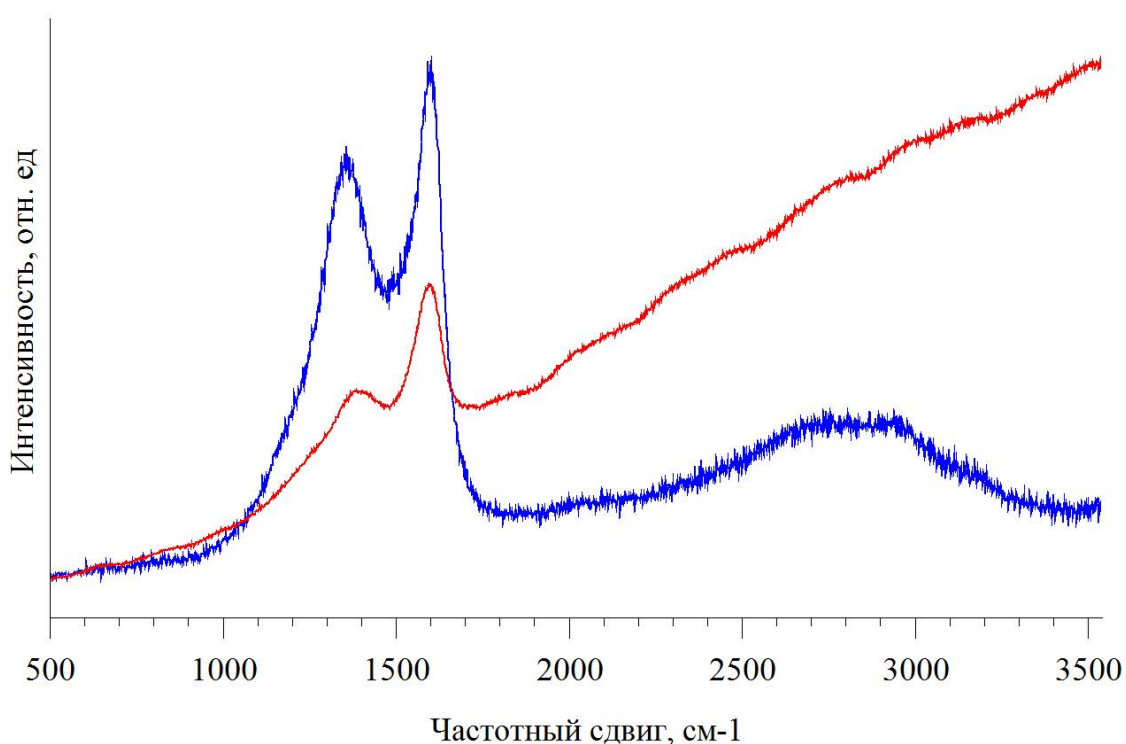


Рисунок 43 – КР-спектры образцов каменноугольного пека (красный), пекового кокса (синий)

На рисунке 44 представлены совместные КР-спектры образцов, приготовленных при различном давлении, за счет удержания собственных летучих веществ в реакторе. Все спектры нормированы на максимальную интенсивность G-полосы для возможности отслеживать изменение дефектности углеродного каркаса вне зависимости от сечения рассеяния материала. Характер КР-спектров для данной группы образцов схож – симметричная G-полоса, небольшая D4-полоса, обусловленная наличием

смешанных sp^2 - sp^3 -гибридизованных структур и линейными алкильными цепочками. При удержании летучих веществ уменьшается интенсивность D-полосы.

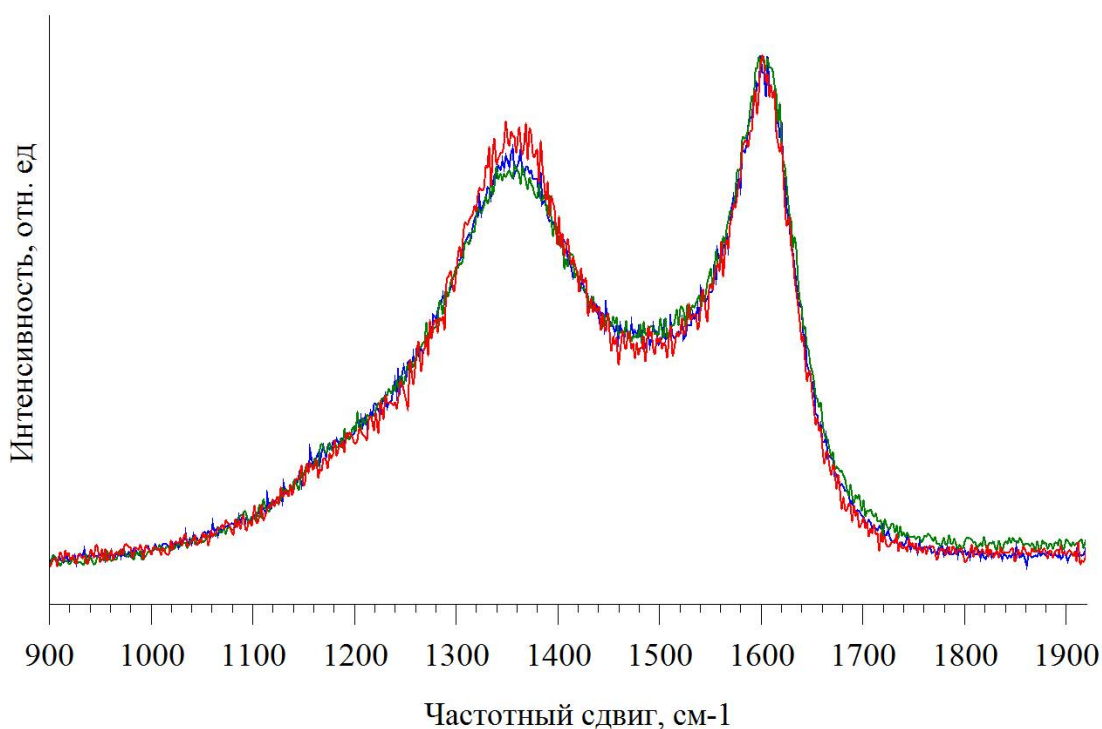


Рисунок 44 – КР-спектры образцов углеродных материалов образец 1 (красный), образец 2 (синий), образец 3 (зеленый)

Отдельно следует отметить сравнение образца 3, полученного при наибольшем давлении и пекового кокса. На рисунке 45 приведены их совместные КР-спектры. Можно заметить, что интенсивность полосы, ассоциируемой с аморфной углеродной фазой значительно меньше в случае образца 3. После деконволюции КР-спектров углеродных материалов на составные колебания показано, что структура углеродного каркаса образца 3 более однородная – полуширина (FMHW) G-полосы для него меньше и составляет величину 70 см^{-1} , а для пекового кокса – 81 см^{-1} . Дополнительным доказательством того, что молекулярная структура углеродной части образца 3 более упорядоченная и менее дефектная – это полуширина D-полосы. Так, для пекового кокса $FMHW_D(\text{КПК}) = 176\text{ см}^{-1}$, в то время как у образца 3 $FMHW_D = 160\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что более однородная структура образца 3 состоит из более мелких по размерам графитоподобных

кристаллитов, о чем свидетельствует изменение положения максимума интенсивности G-полосы: для пекового кокса 1602 см^{-1} , для образца 3 – 1606 см^{-1} .

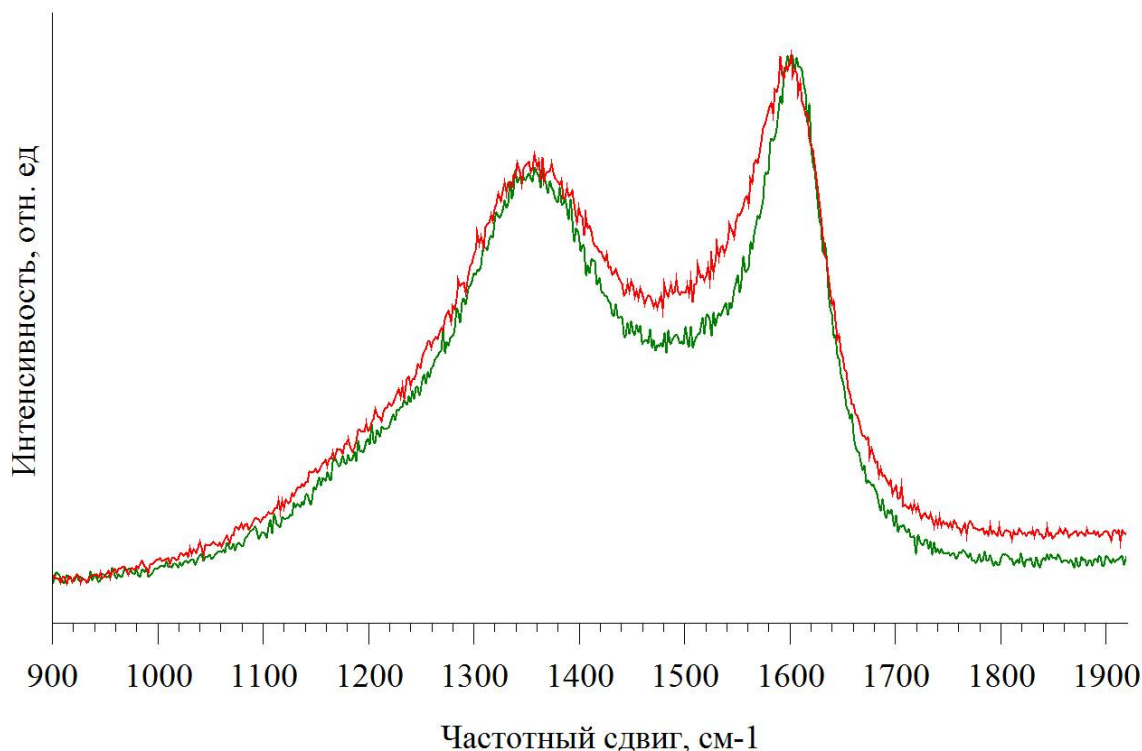


Рисунок 45 – Совместные КР-спектры образцов пекового кокса (красный) и УМ образца 3 (зеленый)

Числовые характеристики, полученные в результате обработки КР-спектров исследуемых материалов, а также значения удельной поверхности приведены в таблице 34.

Таблица 34 – Выход и характеристика углеродных материалов

Образец	Выход, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Числовые характеристики КР	
			I_D/I_G	$G_f, \%$
Образец 1	55.9	48	1.05	23.43
Образец 2	65.4	8	0.92	23.55
Образец 3	75.2	5	0.88	24.11
Природный графит	–	–	0.04	93.92
Каменноугольный пек	31	–	0.53	42.76
Пековый кокс	42	–	0.96	23.82

Высокое значение величины G_f и низкое значение параметра I_D/I_G для образца каменноугольного пека связано с наклоном спектра из-за люминесценции, поэтому сравнение этих характеристик с остальными не корректно.

Увеличение давления в реакторе за счет блокирования выведения летучих веществ и задержания их в реакционной смеси приводит к формированию более упорядоченной и графитизированной структуры. Соотношение интенсивностей D- и G-полос уменьшается с одновременным ростом степени графитизации. Можно предположить, что летучие вещества подвергаются конденсированию в графитоподобные кристаллиты на поверхности углеродного материала через аморфную фазу, что подтверждается результатами РФА.

На рисунке 46 приведены дифрактограммы порошков исследуемых материалов. Начало формирования более упорядоченной структуры по сравнению с исходным углем и каменноугольным пеком представлено на рисунке 46А и 46Б соответственно. Заметно увеличение интенсивности пиков при 25° и 45° , что свидетельствует о формировании межмолекулярного и внутримолекулярного упорядочивания в графитовых пакетах. Увеличение давления в реакторе (рис.46В) приближает структуру углеродного материала к структуре пекового кокса (рис. 46 Б), т.е. появление схожих пиков $2,08 \text{ \AA}$ и $2,026 \text{ \AA}$. На рисунке 46 Г приведены отчетливые пики природного графита с высокой интенсивностью при 25° и 55° , что позволяет сделать вывод: до полной графитизации углеродных материалов из каменных углей данные экспериментальные параметры не достаточны, так как температура превращения аморфного углерода (кокса) до кристаллов графита должна быть достаточно высокой (более 2800°C) [194].

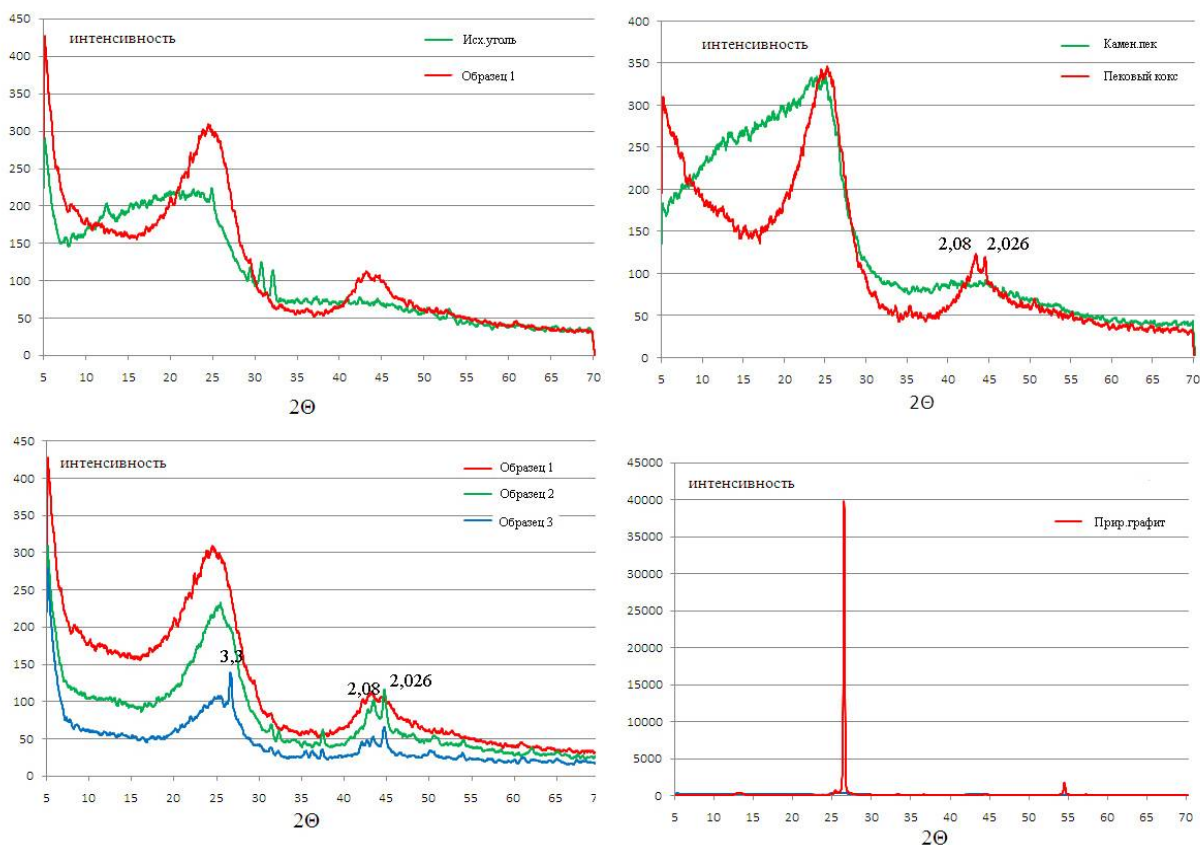


Рисунок 46 – Фрагмент дифрактограмм: А – исходного угля и УМ (образец 1); Б – каменноугольного пека и пекового кокса; В – УМ, полученных под различным давлением (образец 1, 2, 3); Г – природного графита

От исходного угля до получения углеродного материала происходят химические превращения двух типов: первичных и вторичных. К первичным реакциям относятся:

- реакции деструкции сложных молекул;
- реакции фенолизации;
- реакции карбонизации органической части угля;
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной OSn_3 групп.

В процессе первичных превращений из угля выделяются первичный газ и пары первичной смолы.

К вторичным реакциям, которые протекают при контакте, выделившихся первичного газа и первичной смолы, с нагретой стенкой реактора и углеродного остатка, относятся:

- реакции крекинга алканов: $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}$;
- реакции полимеризации алкенов: $3C_nH_{2n} \rightarrow \Delta C_nH_{2n}$;
- реакции дегидрогенизации нафтенов: $\Delta C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n-6} + 3H_2$;
- реакции конденсации ароматических углеводородов:
 $2C_6H_6 \rightarrow C_{10}H_8 + C_2H_4$;
- реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукокс и кокс [195].

Продуктом вторичных превращений является сложная смесь газообразных и парообразных веществ различной природы – прямой коксовый газ, с которого можно при конденсировании получить каменноугольный пек, весьма перспективное сырье для дальнейших исследований по получению графитизированных углеродных материалов, в том числе и графенов.

Именно вторичные химические реакции определяют образование новых структур в углеродного материала, которые представлены на рисунке 46, где показано отличие углеродных материалов, полученных при различных давлениях: атмосферное, 6,8 и 15,6 МПа (образцы 1, 2, 3). В исходном угле помимо аморфного гало углерода с пиками в области 2θ : 5–3,5 Å, принадлежащего органической массе угля (ОМУ), присутствуют пики минеральных примесей, принадлежащие (в порядке убывания): сидериту, доломиту, кальциту, каолиниту (глина). В углеродном материале образца 1 помимо аморфного гало углерода в области 2θ : 5,5–3,0 Å, принадлежащего ОМУ, присутствуют формирующиеся пики в области 2θ : 2,0–2,2 Å, принадлежащие различным формам конденсированного углерода, которые при образце 2 выражаются более ярко в пиках 2,4; 2,082 и 2,026 Å. В образце 3, полученного при повышенном давлении (15,6 МПа) появляются четкие интенсивности пиков в области около 43, пики 2,08 Å и пик алмазоподобной фазы углерода 2,026 Å (углерод (C, JPCDS, 47-1155)), а также появление высокого пика 3,3А, отвечающего за графитоподобную фазу углерода

(графит (C, JPCDS, 26–1076)). Помимо этих пиков, хорошо видны окристаллизованные пики других различных конденсированных углеродов в области 2,53 Å; 2,47 Å; 2,4 Å; 2,144 Å; 2,114 Å. Описание идентифицированных углеродных фаз приведено в [190].

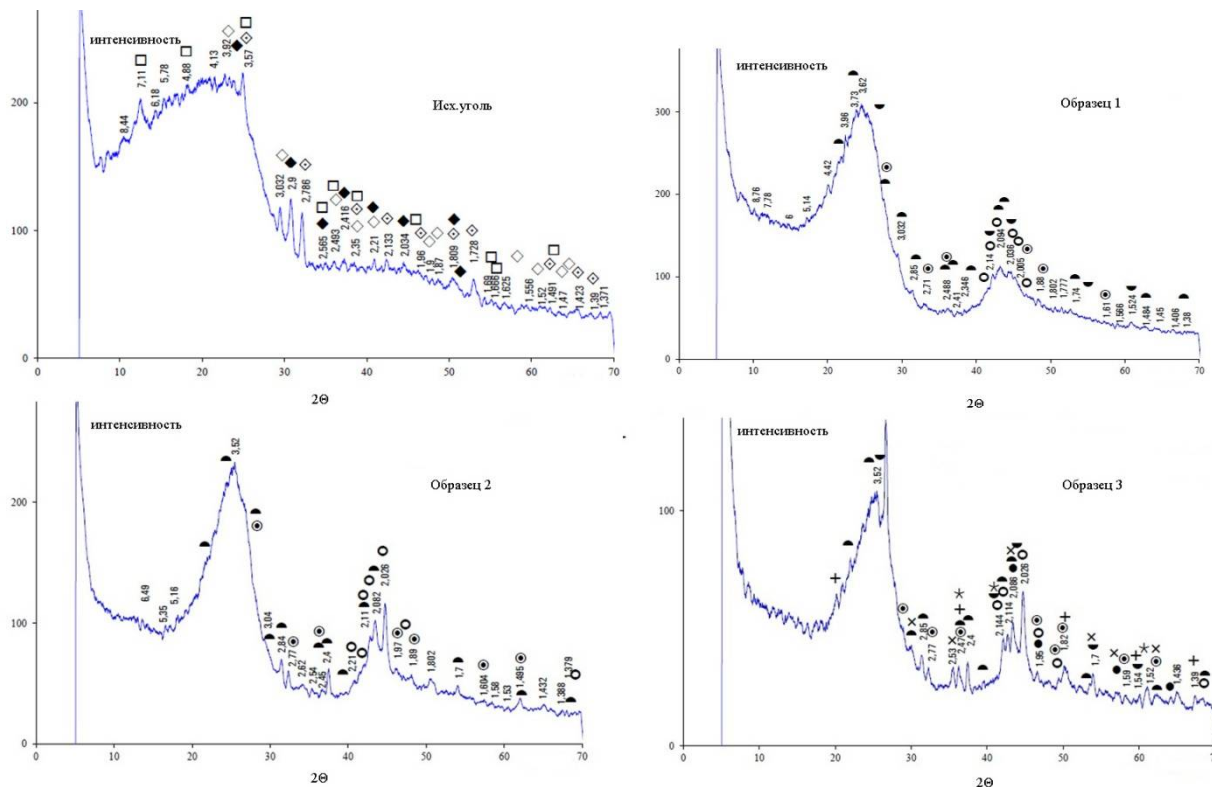


Рисунок 47 – Фрагмент дифрактограмм исходного угля Каа-Хемского месторождения и полученных путем пиролиза из него УМ (образцы 1, 2, 3), с указанием идентифицированных углеродных фаз: ▲ - углерод (C, JPCDS, 46–945); ■ – клифтонит (C, JPCDS, 34–567); ● – углерод (C, JPCDS, 18–311); ◐ – углерод (C, JPCDS, 47–1155); ◑ – графит (C, JPCDS, 26-1076)

При анализе результатов исследования выяснено, что на изменение выхода углеродного материала и его удельной поверхности (рис.48), влияют и некоторые технические параметры:

- наличие свободного пространства в реакторе для увеличения объема и образование пор в реакторе (изменение удельной поверхности от образца 1 ($S=48 \text{ м}^2/\text{г}$) до образца 3 ($S=5 \text{ м}^2/\text{г}$)), а при отсутствии – наоборот идет механическое уплотнение кокса, и образуется углеродная масса.

- препятствие выделению парогазовых продуктов увеличивает время их пребывания в угольных порах, способствует повышению давления в реакторе и развитию вторичных процессов зауглероживания угольной поверхности, вследствие чего выход углеродного материала увеличивается на 15-20 % и соответственно уменьшается выход тяжелой каменноугольной смолы [196,197].

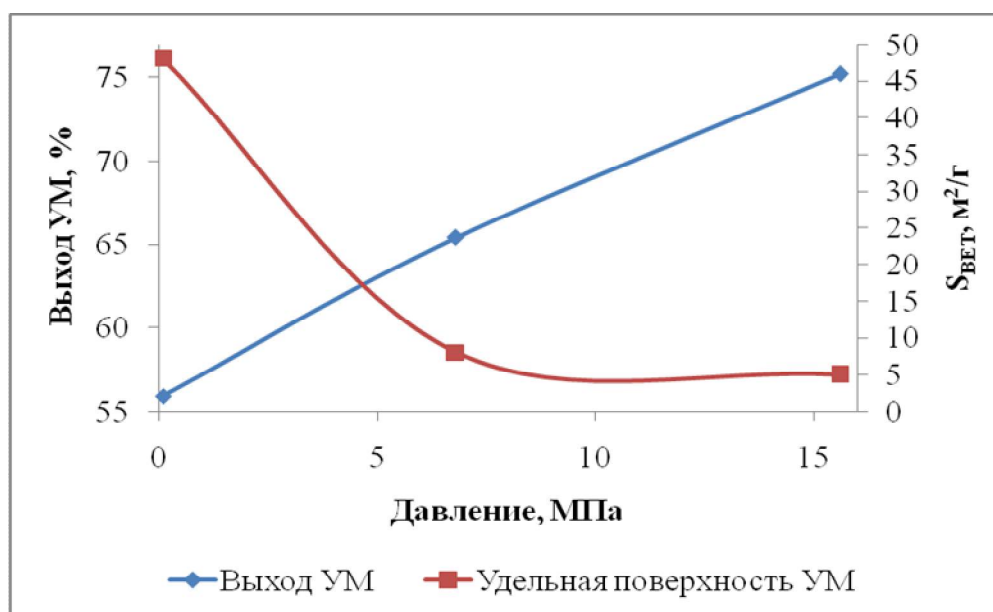


Рисунок 48 – Влияние давления в реакторе на выход и удельную поверхность углеродного материала.

4.2 Моделирование процесса образования углеродного материала при пиролизе углей методом Монте-Карло

При пиролизе высоко ароматизированных углей под давлением собственных летучих веществ происходит осаждение атомов углерода при вторичных реакциях на углеродном остатке с увеличением выхода углеродного материала и уменьшение его удельной поверхности (см.рис.48).

Для анализа полученных данных и проверки предположений был использован метод Монте-Карло при моделировании предполагаемого процесса образования углеродного остатка. Модель представляет собой программу, которая вычисляет вероятность одного из нескольких рассматриваемых процессов при термической деструкции угля, в зависимости от сочетания физико-химических параметров реакции в каждый

момент времени. Расчет стохастического осуществления процесса проводился известным методом Монте-Карло [198] путем расчета математического ожидания (среднего значения случайной величины) путем генерации определенного количества шагов программы (экспериментов). В работе рассчитывалось математическое ожидание L для случайной величины x , $f(x)=L$ как вероятности осуществления одного из конкурирующих процессов при пиролизе угля.

Расчеты математического ожидания проводились согласно уравнению $f(x)=\sum_{i=1}^n x_i \cdot p_i$, где:

$x[1 \dots n]$ – значение величины от 1 до n ;

$p[1 \dots n]$ – вероятность от 1 до n .

Для генерации случайных значений параметров использовался собственный генератор случайных чисел.

В результате расчетов было проведено достаточное для необходимой точности вычислений число виртуальных экспериментов и получено множество значений x в пределах 10^9 . Далее рассчитывалось их среднее арифметическое значение, которое и принималось как приблизительное значение L .

Для расчетов использовалась виртуальная поверхность образца (решетка) размерами 1000×1000 точек, эмулирующих микроструктуру. В каждый момент времени (шаг программы модели) программой обработки проводилась оценка типа прошедшего процесса из ранее определенного набора нескольких конкурирующих процессов на основе сгенерированных данных и их ранее установленных весов. Для расчета вероятности осуществления процесса использовалась логистическая функция (сигмоид $f(y)=1/(1+e^{-x})$). Программирование поставленной задачи выполнено в среде Microsoft Visual studio 2022 по методике, которая описана в работе [199].

Работа модели, представленная на рисунках 49,50,51, предусматривает изменение начальных параметров пиролиза: максимальной температуры и давление, создаваемое при выделении летучих веществ угля в зоне реакции, а

также продолжительность процесса. Результаты моделирования пиролиза угля марки ГЖ под давлением собственных летучих веществ, согласно условиям приведенных в таблице 31 показали, что при давлении 0,11 МПа порообразование максимальное, при котором осаждение атомов углерода не происходит. При увеличении давления в реакторе, создаваемый собственными летучими веществами до 6,8 МПа и 15,6 МПа, происходит вторичные реакции закоксовывания углерода на углеродном остатке, а порообразование снижается.

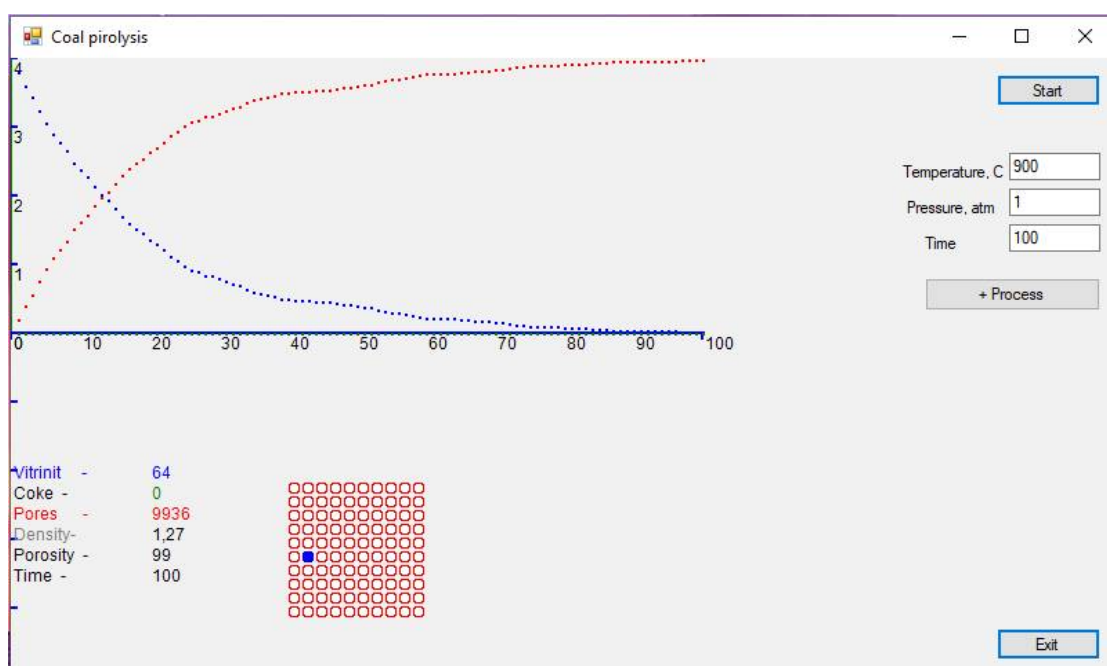


Рисунок 49 – панель результатов расчета при температуре 900 °С и давлении 0,11 МПа

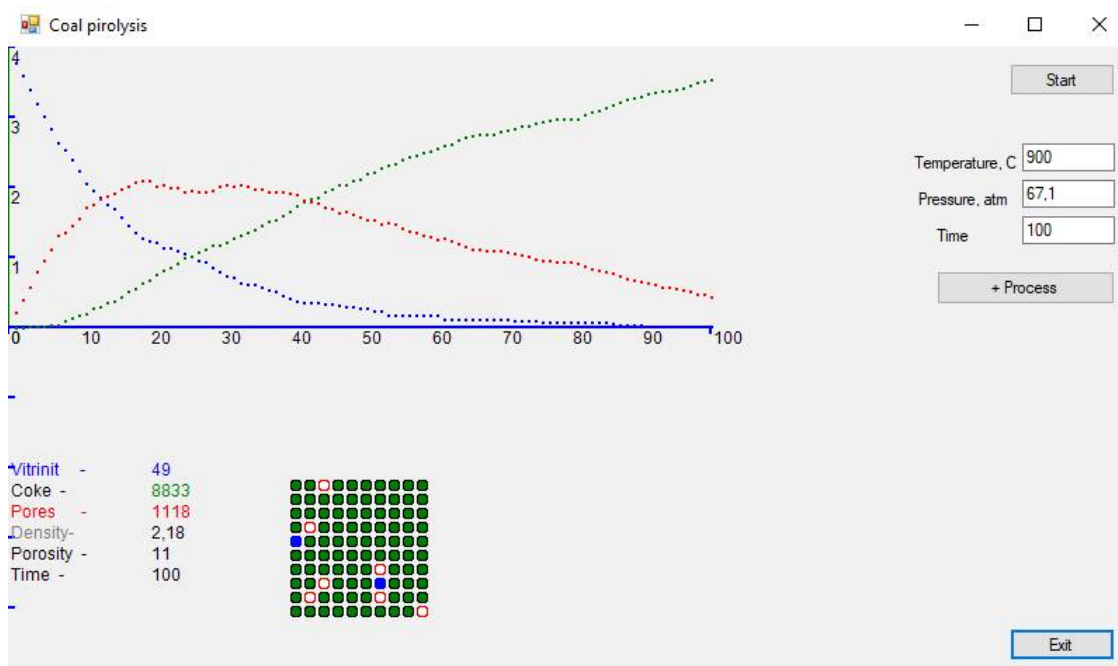


Рисунок 50 - панель результатов расчета при температуре 900 °С и давлении 6,8 МПа

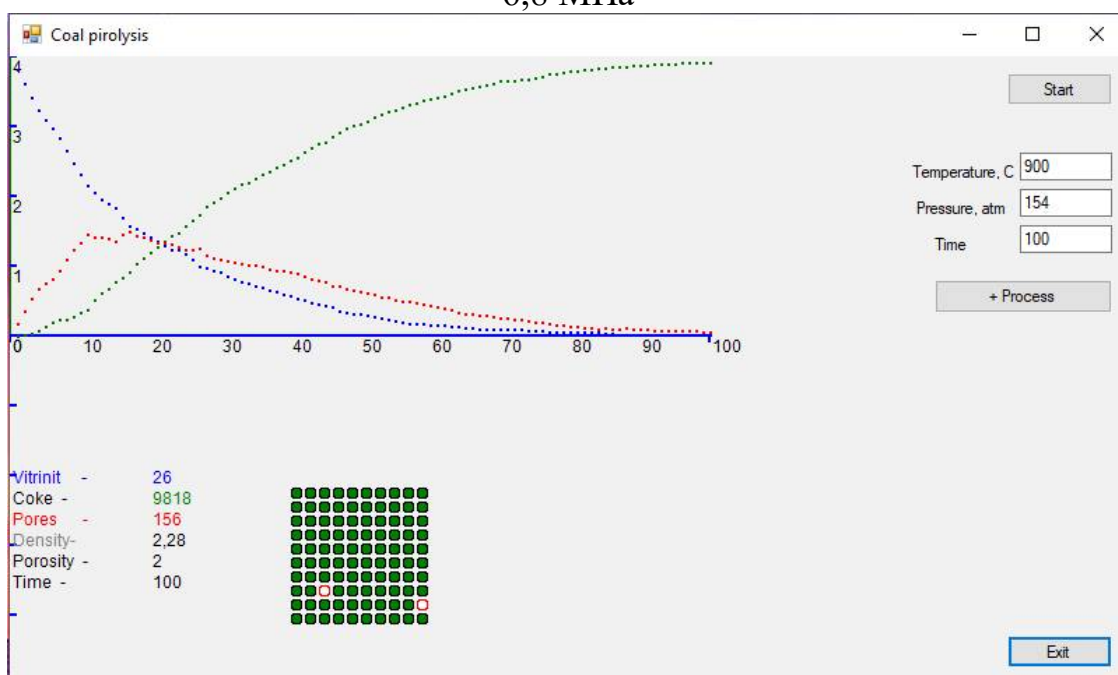


Рисунок 51 - панель результатов расчета при температуре 900 °С и давлении 15,6 МПа

На рисунке 52 представлены расчетные результаты зависимости давления от числа осаждения атомов углерода и порообразования в модели. Данная зависимость полностью идентична влиянию давления в реакторе на выход и удельную поверхность углеродного материала представленного на рисунке 49, полученные экспериментальным методом.

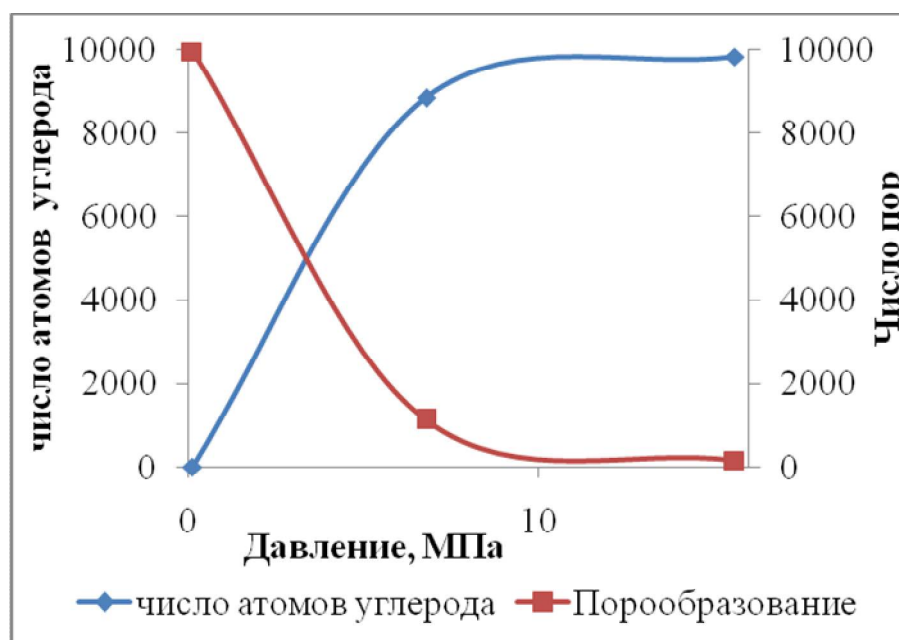


Рисунок 52 – Расчетные результаты зависимости давления на число осаждения атомов углерода и порообразования

Представленная модель позволяет анализировать различные свойства углеродных остатков при пиролизе углей под давлением их собственных летучих веществ и проводить виртуальные эксперименты с целью прогнозирования и сравнения эффективности углеродных структур в широком диапазоне температур и давлений. Разработанный подход к анализу данных, полученных в результате исследования пиролиза угля, позволяет прогнозировать направление выбора параметров процесса для получения материалов с требуемыми свойствами.

Выводы по главе 4:

Установлено, что природа каменных углей и условия проведения пиролиза оказывают существенное влияние на выход углеродного материала и его структурные особенности. Выявлено, что при пиролизе каменного угля марки ГЖ Каа-Хемского месторождения оказывает влияние время и температура (до 600 °С) удержания летучих веществ в зоне пиролиза. Эти эффекты создают условия, препятствующие выделению парогазовых продуктов. С увеличением давления в реакторе (максимальное экспериментальное до $\approx 15,6$ МПа), за счет процессов вторичного пиролиза собственных летучих веществ, происходит уплотнение массы углеродного

остатка. С дальнейшим увеличением температуры (до 900 °С) в структуре углеродного остатка проявляются различные конденсированные фазы углерода. Впервые методами КР-спектроскопии и РФА-анализа показано появление молекулярных фрагментов, состоящих из атомов углерода с различным соотношением sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода в образцах углеродного материала, полученных под давлением собственных летучих веществ (образец 2, 3). Эти результаты свидетельствуют о конденсации углерода из летучей части угля. Формирование различных углеродных структур, в том числе графитизированных, проходит более успешно при вторичных физико-химических процессах (крекинг, полимеризация, дегидрогенизация, конденсация, образование карбенов). Это приводит к увеличению выхода углеродного материала.

Данные продукты являются ценным сырьем для дальнейшей переработки, также могут использоваться как прекурсоры для получения углеродных материалов, используемых в производстве электроаккумуляторов, бетонов, сенсоров, чипов, сверхтвердых материалов и т.д.

Для анализа полученных данных и проверки предположений была разработана модель (Метод Монте-Карло) предполагаемого процесса образования углеродного остатка. Расчетные результаты в зависимости давления от числа осаждения углерода и порообразования в модели полностью идентична зависимости давления в реакторе на выход и удельную поверхность углеродного материала полученные экспериментальным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ основных технологических характеристик исследуемых углей, влияющих на производство углеродных товарных продуктов. Установлено, что при горении в воздушной среде выход продуктов горения угля определяется особенностями состава органической массы и условий сжигания топлива. Повышенное содержание ароматических структур в составе органической массы (по ИК структурному показателю AR1, AR2 и температурными характеристиками при термическом анализе) образцов спекающихся углей (Ж, ГЖ) по сравнению с неспекающимися углями (Д, Б) приводит к увеличению содержания в 2–4 раза полиароматических углеводородов и монооксида углерода в отходящих газах. Повышенное содержание ПАУ в исследуемых образцах также подтверждено экспериментальными методами исследования.

2. Установлено, что угли Улуг-Хемского и Чаданского бассейна относятся ко 2-ой и 3-ей категориям обогатимости, что определяет их пригодность для промышленного обогащения. Изучены углеродные материалы, полученные из различных по плотности фракций, которые позволяют рекомендовать получение из легкой фракции углеродные сорбенты; из средней фракции - полукоксы, коксы; из тяжелой фракции - экологически чистое бездымное бытовое топливо.

3. Определены оптимальные технологические параметры изготовления топливных брикетов из спекающегося угля марки ГЖ (количество связующего материала (монтмориллонитовая глина) 10–15 %, влажность шихты 10–15 %, давление прессования 10 т и др.) позволяющие формировать прочные брикеты. Установлено, что в процессе брикетирования уголь подвергается механоактивации и сушке в естественной среде, что приводит к частичному окислению поверхности угольных частиц, изменению температурных диапазонов процесса терморазложения и способствуют снижению его спекающей способности и, в конечном итоге, к снижению выхода канцерогенных летучих продуктов. Сжигание

спекающегося угля в виде топливных брикетов приводит к выгоранию углерода и снижению механического недожога (с 60 до 10 %). Показано, что золошлаковые отходы, полученные таким образом, имеют характеристики, соответствующие нормативным требованиям для использования их в других отраслях. Разработана принципиальная схема брикетирования и выполнена оценка экономической эффективности производства топливных брикетов из спекающихся угля марки ГЖ.

4. Установлено влияние щелочной обработки на характеристики спекающихся марок углей. Обосновано применение высоких концентраций щелочи ($R_{\text{KOH}}=1:4$) в процессе получения углеродных сорбентов с высокими показателями сорбционных и текстурных характеристик (с удельной поверхностью до 2300 м²/г и объемом пор 0,933 см³/г). Изучены адсорбционные свойства полученных сорбентов, что позволяет использовать их для очистки промышленных сбросов.

5. Установлено, что при пиролизе спекающихся углей под давлением (от 0,11 до $\approx 15,6$ МПа) собственных летучих веществ существенно увеличивается выход углеродного материала (с 55,9 до 75,2 %). С увеличением температуры до 900 °С в структуре углеродного материала проявляются различные конденсированные фазы углерода (углерод (C, JPCDS, 46-945); клифтонит (C, JPCDS, 34-567); углерод (C, JPCDS, 18-311); углерод (C, JPCDS, 47-1155); графит (C, JPCDS, 26-1076)), которые могут быть перспективным прекурсором для получения углеродных материалов различного применения. Впервые методами КР-спектроскопии и РФА-анализа, обнаружено появление в составе углеродного материала молекулярных фрагментов, состоящих из атомов углерода с различным соотношением sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода, в частности алмазоподобный углерод (C, JPCDS, 47-1155) и графит (C, JPCDS, 26-1076).

6. Методом Монте-Карло численно реализована предложенная модель предполагаемого процесса образования углеродного остатка при

пиролизе углей. Расчетные результаты показали идентичность с экспериментальными данными.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Русьянова, Н. Д. Угলেখимия / Н. Д. Русьянова. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
2. Сарбеева, Л.И. Состав и свойства углей и горючих сланцев / Л.И. Сарбеева, Г.П. Дубарь, Н.К. Евдокимова. – СПб., 1993. – 137 с.
3. Липович, В.Г. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и др. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
4. Глущенко, И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых / И.М. Глущенко. – М.: Metallургия, 1990. – 296 с.
5. Калечица, И.В. Химические вещества из угля / И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
6. Такранов, Р.А. Оперативное определение показателей качества и свойств угля в маркшейдерско-геологической практике: Учеб. пособие / Р.А. Такранов, А.Н. Шеремет, Н.В. Лагай. – СПб.: Санкт-Петербургский гос. горный ин-тут (технический университет), 2005. – 75 с.
7. Агроскин, А.А., Химия и технология угля / А.А. Агроскин. – М.: Недра, 1969. – 240 с.
8. Павлов, И.В. Способ получения волластонита из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей. / И.В. Павлов, В.Ф. Павлов, В.Ф. Шабанов // Химическая технология. – 2011. – № 4. – С. 193–197.
9. Красненко, Т.И. Оптимизация комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций / Т.И. Красненко, В.Г. Бамбуров // Химическая технология. – 2010. – № 6. – С. 380–383.
10. ГОСТ 11022–95. Методы определения зольности. Топливо твердое минеральное. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 10 с.
11. Взаимосвязь содержания минеральных компонентов и зольности углей разреза «Богатырь» Экибастузкого месторождения / В.К. Попов, Ю.М. Посохов, И.Л. Рачев, А.Н. Заостровский // Химия твердого топлива. – 2011. – № 2. – С. 65–71.

12. Каминский, Ю.Д. Состав и выход ценных компонентов в золах Кызылской ТЭЦ / Ю.Д. Каминский, Т.Е. Шоева, Е.Н. Тимошенко // Естественные и технические науки. – 2009. – № 6. – С. 585–594.
13. Тас-оол, Л.Х. О распределении главных неорганических элементов Каа-Хемских углей в золошлаковых отходах ТЭЦ г. Кызыл / Л.Х. Тас-оол, Н.Н. Янчат, К.Д. Аракчаа // Химия твердого топлива. – 2012. – № 5. – С. 46–51.
14. Чистяков, А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол: Учеб. пособие для вузов / А.Н. Чистяков. – Челябинск: Металлургия, Челяб. отд-ние, 1990. – 160 с.
15. Носкова, Л.П. Гуминовые вещества бурого угля Сергеевского месторождения / Л.П. Носкова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – № 1. – С. 61–65.
16. Штремплер, Г.И. Химия (учебник для техникумов и колледжей железнодорожного транспорта) / Г.И. Штремплер, Э.В. Кузейкина. – Саратов: СВРХБЗ, 2008. – 222 с.
17. Сухоруков, В.И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса / В.И. Сухоруков. – Екатеринбург, 1999. – 393 с.
18. Мухина, Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаш и др. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
19. Шарыпов, В.И. Исследование термических превращений Барзасского сапромиксита в автоклавных условиях / В.И. Шарыпов, Б.Н. Кузнецов, Н.Г. Береговцова, С.В. Барышников, Н.Ю. Васильева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 6. – С. 743–750.
20. Исламов, С.Р. Переработка низкосортных углей в высококалорийное топливо / С.Р. Исламов // Уголь. – 2012. – № 3. – С. 64–66.

21. Процессы переработки угольных шламов коксующихся углей в сырье для коксования / Е.В. Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров, В.С. Солодов // Химическая технология. – 2009. – № 6. – С. 370–373.
22. Иванов, Е.Б. Технология производства кокса / Е.Б. Иванов, Д.А. Мучник. – Киев: Вища шк., 1976. – 230 с.
23. Пиролиз угля тувинского месторождения / Е.В. Жбырь, А.В. Папин, А.В. Неведров, В.С. Солодов // Химическая технология. – 2008. – Т. 9. – № 4. – С. 168–173.
24. Наумов, К.И. Перспективные процессы получения окускованного топлива из мелких классов углей / К.И. Наумов, А.С. Малолетнев, О.А. Мазнева // Химия твердого топлива. – 2013. – № 1. – С. 48–56.
25. Высокоскоростная термообработка бурых углей и продуктов обогащения каменных углей перед их энергетическим использованием / В.А. Моисеев, В.Г. Андриенко, Е.Г. Горлов, Г.Б. Скрипченко, В.А. Рубан, М. Я. Шпирт // Химия твердого топлива. – 2013. – № 1. – С. 65–71.
26. Вагнер, С.Э. Новые способы очистки сырого коксохимического бензола / С.Э. Вагнер, Б.Г. Трясунов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 4. – С. 23–27.
27. Жидкие продукты гидропиролиза бурого угля Ленского бассейна / П.Н. Кузнецов, С.М. Колесникова, Л.И. Кузнецова, А.Н. Старцев, А.Ф. Сафронов // Химия твердого топлива. – 2010. – № 3. – С. 31–36.
28. Асланян, Г.С. Экологически чистые угольные технологии: Аналитический обзор. Проект ЕЭК ООН / Г.С. Асланян. – М.: Центр энергетической политики, 2004. – 66 с.
29. Синтез алифатических углеводородов из продуктов газификации горючих сланцев Ленинградского и Кашпирского месторождений / Т.А. Авакян, Ю.А. Стрижакова, А.С. Малиновский, А.Л. Лapidус // (поставить пробел)Химия твердого топлива. – 2012. – № 3. – С. 34–36.

30. Термодинамический анализ состава продуктов газификации вакуумного остатка гидроконверсии тяжелых нефтяных фракций / Х.М. Кадиев, Г.М. Гюльмалиев, М.Я. Шпирт, С.Н. Хаджиев // Химия твердого топлива. – 2011. – № 1. – С. 14–26.
31. Каторгин, Б.И. Получение компонентов жидких моторных топлив из продуктов газификации горючих сланцев / Б.И. Каторгин, А.Л. Лapidус // Химия твердого топлива. – 2011. – № 2. – С. 35–36.
32. Востриков, А.А. Газификация каменных углей водой при сверхкритических условиях / А.А. Востриков, С.А. Шаров, Д.Ю. Дубов, [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007. – № 4. – С. 28–38.
33. Влияние состава газовой среды на совместное ожижение сернистых углей и полиолефинов / А.М. Осипов, И.Е. Носырев, З.В. Бойко, С.В. Грищук // Химия твердого топлива. – 2003. – № 6. – С. 66–70.
34. Гагарин, С.Г. Применение факторного анализа для оценки пригодности углей к ожижению / С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 2004. – № 5. – С. 66–73.
35. Влияние состава газовой среды на совместное ожижение сернистых углей и полиолефинов / А.М. Осипов, И.Е. Носырев, З.В. Бойко, С.В. Грищук // Химия твердого топлива. – 2003. – № 6. – С. 66–70.
36. Белькевич, П.И. Воск и его технические аналоги / П.И. Белькевич, Н.Г. Голованов. – Минск: Наука и техника, 1980. – 176 с.
37. Гидрирование битума в потоке сверхкритической воды и влияние добавок цинка / О.Н. Федяева, А.А. Востриков, М.Я. Сокол, Н.И. Федорова // Сверхкритические Флюиды: теория и практика. – 2012. – № 4. – С. 16–28.
38. Производство синтетического жидкого топлива: состояние и тенденции развития / Г.Л. Пашков, П.Н. Кузнецов, А.Ф. Сафронов, Н.З. Ляхов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – № 2. – С. 215–227.

39. Шарыпов, В.И. Жидкие продукты гидрогенизации и гидропиролиза Барзасского сапромисита / В.И. Шарыпов, Б.Н. Кузнецов, Н.Г. Береговцова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – № 1. – С. 73–80.
40. Гидрогенизация угля в условиях кратковременного реагирования / А.С. Малолетнев, Д.Ю. Рябов, В.Н. Осока, О.А. Мазнева // Химия твердого топлива. – 2012. – № 1. – С. 26–30.
41. Применение хлорида железа при гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения в смеси с полиэтиленом / М.Г. Мейрамов, В.А. Хрупов, М.И. Байкенов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 5. – С. 43–45.
42. Гидрогенизация угля Зашуланского месторождения Читинской области. / А.С. Малолетнев, Д.Ю. Рябов, В.Н. Осока, О.А. Мазнева // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С.19–23.
43. Малолетнев, А.С. Разработка в России процесса гидрогенизации углей под высоким давлением водорода / А.С. Малолетнев // Химия твердого топлива. – 2011. – № 1. – С. 27–35.
44. Малолетнев, А.С. Получение низкомолекулярных углеводородов гидрогенизацией углей в смеси с шинной резиной / А.С. Малолетнев // Химия твердого топлива. – 2010. – № 3. – С. 37–44.
45. Малолетнев, А.С. Получение моторных топлив гидрогенизацией углей Итатского месторождения / А.С. Малолетнев, Н.И. Артемова // Химия твердого топлива. – 2010. – № 4. – С. 44–52.
46. Водяник, А.Р. Сверхкритическая флюидная экстракция природного сырья: мировой опыт и ситуация в России / А.Р. Водяник, А.Ю. Шадрин, М.Ю. Синев // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3. – № 2. – С. 58–69.
47. Востриков, А.А. Особенности взрывного окисления углеводородов в смеси H_2O/O_2 при сверхкритических условиях / А.А. Востриков, С.А. Псаров, Д.Ю. Дубов [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2008. – Т. 3. – № 4. – С. 83–95.

48. Жеребцов, С.И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей / С.И. Жеребцов // Уголь. – 2009. – № 7. – С. 63–66.
49. Вертинская, Н.Д. Исследование и разработка электрохимического способа экстракции углей с применением математического моделирования / Н.Д. Вертинская, А.П. Вертинский, Н.П. Герасимова // Уголь. – 2008. – № 1. – С. 66–67.
50. Поконова, Ю.В. Получение исследование анионитов из нефтяных асфальтитов / Ю.В. Поконова // Химия твердого топлива. – 2011. – № 4. – С. 66–71.
51. Влияние на нефтенасыщенный песчаник механообработки и воды в сверхкритических условиях / В.В. Савельев, Г.С. Певнева, В.Г. Сурков, А.Г. Головки // Химия твердого топлива. – 2011. – № 2. – С. 72–77.
52. Углеродные сорбенты из смесей бурого угля с нефтяными отходами / Ю.В. Тамирина, Т.В. Хабарова, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 44–51.
53. Andersen, M.E. Soot, organics, and ultrafine ash from air- and oxy-fired coal combustion / M.E. Andersen, N. Modak, Ch.K. Winterrowd, Ch.W. Lee, W.L. Roberts // Proc Combust Inst. – 2017. – No. 36 (6). – Pp. 4029–4037. – DOI: 10.1016/j.proci.2016.08.073.
54. Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere / S.L. Niu, C.M. Lu, K.H. Han, J.L. Zhao // Therm Anal Calorim. – 2009. – Vol. 98. – Pp. 267–274.
55. Филиппов, С.П. Экспериментальное определение выбросов сажи и полициклических ароматических углеводородов котельными и домовыми печами / С.П. Филиппов, П.П. Павлов, А.В. Кейко [и др.] // Известия РАН. Энергетика. – 2000. – № 3. – С. 107–118.
56. Полиароматические углеводороды (ПАУ): Официальный сайт АО «Аквилон» [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

<http://www.prochrom.ru/ru/view/?id=29&info=clsoed>, (дата обращения: 18.11.2018).

57. Тайлашева, Т.С. Оценка вредных выбросов в атмосферу от котельных Томской области / Т.С. Тайлашева, Л.Г. Красильникова, Е.С. Воронцова // Известия Томского политехн. ун-та. – 2013. – Т. 322. – № 4. – С. 52–55.
58. Гафаров, А.Х. Мониторинг вредных выбросов при сжигании природного газа предприятий по выработке тепловой энергии в районах РТ / А.Х. Гафаров, Л.И.Лаптева // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2010. – № 3. – С. 463–466.
59. Канило, П.М. Минимизация канцерогенной безопасности энергоустановок / П.М. Канило, А.Л. Шубенко // Проблемы машиностроения – 2011. – Т. 14. – № 4. – С. 73–80.
60. Физико-химические процессы механизмов образования бензпирена при сжигании углеводородного топлива / М.С. Иваницкий, А.Д. Грига, А.С. Грига, В.М. Фокин // Вестник ВолгГАСУ. Сер.: Строительство и архитектура. – 2012. – Вып. 27 (46). – С. 28–33.
61. Беджер, Г.М. Химические основы канцерогенной активности / Г.М. Беджер. – М.: Медицина, 1966. – 124 с.
62. Лавров, Н.В. Процессы горения топлива и защита окружающей среды / Н.В. Лавров, Э.И. Розенфельд, Г.П. Хаустович. – М.: Metallургия, 1981. – 240 с.
63. Лавров, Н.В. О механизме образования бензапирена / Н.В. Лавров, Н.Л. Стасевич, Г.М. Комина // Докл. АН СССР. – 1972. – № 6. – С. 1363–1366.
64. Ахмедов, Р.Б., Цирульников Л. М. Технология сжигания горючих газов и жидкого топлива / Р.Б. Ахмедов, Л.М. Цирульников. – Л.: Недра, 1984. – 283 с.

65. Mechanism of soot formation in acetylene-oxygen mixtures / M. Frenklach, D.W. Clary, T. Yuan et al. // *Combustion Science and Technology*. – 1986. – № 13. – P. 79–115.
66. Белых, Л.И. Мониторинг выбросов бенз(а)пирена в атмосферу при открытом и печном горении различных материалов / Л.И. Белых, Д.А. Халтурина, Р.Р. Мухамедьянова // *XXI век. Техносферная безопасность*. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 23–37.
67. Логвинов, М.И. Оптимизация комплексной переработки зол и шламов тепловых электростанций / М.И. Логвинов, О.Е. Файдов // *Минеральные ресурсы России. Экономика и Управление*. – 2008. – № 1. – С. 35–45.
68. Лебедев, Н.И. Угли Тувы: Состояние и перспективы освоения сырьевой базы / Н.И. Лебедев. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2007. – 180 с.
69. Лосев, А.Л. Отчёт о геологоразведочных работах, проведённых в 1949–1952 гг. на участках 1–2 Эрбекского каменноугольного месторождения / А.Л. Лосев. – Красноярск, 1952. – Кызыл, ТФИ по РТ, Инв. № 614.
70. Бобров, В.А. Отчёт о геологоразведочных работах на Онкажинском месторождении / В.А. Бобров. – Л., 1947. – СПб.: Фонды ВСЕГЕИ.
71. Лосев, А.А. Краткий геолого-экономический очерк Улуг-Хемского каменноугольного бассейна и других угленосных площадей Тувинской автономной области. – Кызыл, 1952. – 53 с.
72. Клопотов, И.К. Исследование спекающихся углей Тувинской обл. в полузаводских условиях. – Свердловск: Вост. науч.-иссл. Углекимический ин-т, 1951. – 66 с.
73. Золотухин, Ю.А. О свойствах углей Улуг-Хемского бассейна. 2. Закономерности формирования качества кокса из шихт с участием углей Межегейского месторождения / Ю.А. Золотухин, Н.А. Беркутов, Д.А. Кошкараров // *Кокс и химия*. – 2016. – № 2. – С. 02–09.
74. Термическое растворение углей ряда метаморфизма в антраценовой фракции смолы коксования: анализ корреляционных связей с химико-

- технологическими свойствами углей / П.Н. Кузнецов, В.А. Сафин, Б. Авид, Л.И. Кузнецова [и др.] // Химия твердого топлива. – 2021. – № 2. – С. 3–12.
75. Патраков, Ю.Ф. Влияние кислотно-щелочного состава воды на смачиваемость углей различной степени метаморфизма / Ю.Ф. Патраков, А.С. Усанина // Химия твердого топлива. – 2016. – № 2. – С. 58–60.
76. Копылов, Н.И. Пиролиз угля Тувинского месторождения / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский, М.П. Куликова // Химическая технология. – 2008. – Т. 9. – № 4. – С. 168–173.
77. Котельников, В.И. Технология получения специальных углеродных материалов / В.И. Котельников // Уголь. – 2014. – № 1 (1054). – С. 21–23.
78. Монгуш, Г.Р. Экологические и экономические аспекты глубокой переработки угля Тувы / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, С.Э. Хертек // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая: Материалы III межрег. конф. с междунар. участием. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2011. – С. 149–151.
79. Монгуш, Г.Р. Проблемы и перспективы развития угольной промышленности в Республике Тыва / Г.Р. Монгуш // Гео-Сибирь–2011. Т. 2: Недропользование. Горное дело. Новые направления и технология поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. – Новосибирск: СГГА, 2011. – С. 19–29.
80. Монгуш, Г.Р. Энергоэффективная технология получения углеродных материалов / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, К.К. Чульдун // Природные системы и экономика центрально-азиатского региона: фундаментальные проблемы, перспективы рационального использования: Материалы II Всерос. молод. шк.-конф. с междунар. участием. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2015. – С. 42–44.

81. Монгуш, Г.Р. Исследование докритической экстракции тувинских каменных углей диоксидом углерода / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, Ю.Ф. Патраков // Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности: Тр. Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово: КНЦ СО РАН, 2013. – С. 184–186.
82. Монгуш, Г.Р. Установка экстракции углей диоксидом углерода. На примере Улуг-Хемского угольного бассейна / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, Ю.Ф. Патраков // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения: Материалы II конф. молодых ученых. – Кемерово: КНЦ СО РАН, 2013. – С. 38.
83. Монгуш Г. Р. Установка экстракции углей диоксидом углерода. На примере Улуг-Хемского угольного бассейна / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, Ю.Ф. Патраков // Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 89–91.
84. Солдуп, Ш.Н. Технологический вариант получения связующего для производства анодной массы для алюминиевой промышленности из углей Тувы / Ш.Н. Солдуп, Г.Р. Монгуш // Фундаментальные исследования. – 2018. – № 11–2. – С. 155–159.
85. Адсорбционные свойства каменноугольного кокса / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов, З.Ф. Авруцкая // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность: Тр. XV Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово: ООО КВК «Экспо-Сибирь», 2013. – С. 87–88.
86. Солдуп, Ш.Н. Исследование продуктов сверхкритической флюидной экстракции каменного угля Каа-Хемского месторождения / Ш.Н. Солдуп, Ю.Ф. Патраков, Г.Р. Монгуш // Кокс и химия. – 2022. – № 2. – С. 11–15.
- Soldup, Sh.N. Products Obtained by Supercritical Fluid Extraction of Kaа-Khem Coal / Sh.N. Soldup, Yu.F. Patrakov, G.R. Mongush // Coke and Chemistry. – 2022. – No. 2. – Pp. 126–130.

87. Монгуш, Г.Р. Сорбционная емкость каменноугольного кокса / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов, Е.Н. Тимошенко // Молодежь и инновации: опыт, проблемы, перспективы: Материалы респ. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (08.12.2012, Кызыл). – Кызыл: РИО ТувГУ, 2014. – С. 7–10.
88. Чесноков, Н.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы / Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, И.П. Иванов, Б.Н. Кузнецов // Журн. СФУ. Серия: Химия. – 2014. – № 7. – С. 42–53.
89. Кураков, Ю.И. Углеродные сорбенты из ископаемых углей / Ю.И. Кураков, И.Н. Маликов, А.Н. Свиридова // Евразийский союз ученых. – 2015. – № 9 (18). – С. 50–54.
90. Зыков, И.Ю. Исследование физико-химических характеристик углеродных сорбентов из каменных углей Кузбасса / И.Ю. Зыков, А.А. Звекон, Ю.Н. Дудникова [и др.] // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2019. – № 5. – С. 20–27.
91. Кучеренко, В.А. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации / В.А. Кучеренко, Ю.В. Тамаркина, Г.Ф. Раенко // Химия, физика и технология поверхности. – 2019. – Т. 8. – № 2. – С. 133–142.
92. Влияние гидроксида калия на структуру и развитие поверхности бурого угля при щелочной активации / Ю.В. Тамаркина, В.Г. Колобродов, Т.Г. Шендрик, В.А. Кучеренко // Химия твердого топлива. – 2009. – № 4. – С. 44–48.
93. Ворсина, Е.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией бурого угля Харанорского месторождения / Е.В. Ворсина, Т.В. Москаленко, В.А. Михеев // Современные проблемы науки и образования [Электронный ресурс]. – 2015. – № 2, ч. 3. – Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=23990>, (дата обращения: 015.01.2023).

94. Хоанг, К.Б. Особенности технологии получения активированных углей на основе антрацита / К.Б. Хоанг, З.К. Ондаганова, С.М. Пестов [и др]. // Химия твердого топлива. – 2021. – № 5. – С. 3–14.
95. Жидкие продукты щелочной активации бурого угля Александрийского месторождения / Т.Г. Шендрик, Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, А.С. Грибанова // Химия твердого топлива. – 2011. – № 5. – С. 16–21.
96. Козлов, А.П. Влияние температуры щелочной активации на характеристики пористости сорбентов на основе бурого угля / А.П. Козлов, И.Ю. Зыков, Ю.Н. Дудникова [и др.] // Вестник Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2018. – № 5. – С. 68–75.
97. Тамаркина, Ю.В. Развитие удельной поверхности при термолизе в присутствии гидроксида калия / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, вып. 9. – С. 1452–1455.
98. Зыков, И.Ю. Адсорбционные характеристики углеродных сорбентов из природноокисленного барзасского угля / И.Ю. Зыков, Ю.Н. Дудникова, А.П. Козлов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – № 6. – С. 621–625.
99. Федорова, Н.И. Влияние механоактивационной обработки углей в смеси со щелочью на свойства адсорбентов, полученных на их основе / Н.И. Федорова, Т.С. Манина, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2014. – № 4. – С. 32–37.
100. Тамаркина Ю.В. Щелочная активация углей Донбасса разной степени метаморфизма / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 2013. – № 1. – С. 3–7.
101. Звекон, А.А. Исследование сорбции органических соединений углеродными сорбентами из углей Кузбасса / А.А. Звекон, И.Ю. Зыков, Ю.Н. Дудникова [и др.] // Кокс и химия. – 2019. – № 6. – С.22–27.
102. Федорова, Н.И. Ик-спектроскопия инертинитов каменных углей различных стадий метаморфизма / Н.И. Федорова, В.Ю. Малышева,

- З.Р. Исмагилов // Вестн. Кузбасского гос. ун-та. – 2018. – № 3 (127). – С. 86–93.
103. Монгуш, Г.Р. Радиационно-защитные свойства углеродной матрицы из каменных углей Каа-Хемского месторождения / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов // Углекислотная и экология Кузбасса: Междунар. российско-казахстанский симп. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2017. – С. 87.
104. Монгуш, Г.Р. Применение углеродных материалов из каменных углей при захоронении радиоактивных отходов / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдун // Углекислотная и экология Кузбасса: VII Междунар. российско-казахстанский симп. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2018. – С. 60.
105. Солодов, В.С. Технологические аспекты брикетирования мелкодисперсных твердых углеродсодержащих материалов / В.С. Солодов, А.В. Папин, В.И. Косинцев, А.И. Сечин // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2013. – № 3. – С. 110–113.
106. Ким, С.В. Получение брикетированного бездымного топлива из термообработанной мелочи энергетических углей / С.В. Ким, О.А. Богоявленская, С.Х. Кударин [и др.] // Уголь. – 2020. – № 6. – С. 41–45.
107. Волковский, Г.Б. Экономическая эффективность производства и потребления окученного угольного топлива (термобрикетов) в коммунально-бытовом секторе / Г.Б. Волковский, И.В. Гранин // Горный информ.-аналит. бюл. (науч.-техн. журн.). – 2012. – № 10. – С. 307–310.
108. Кузьмина, Т.И. Эффективность реализации инновационных направлений угольного потенциала РФ / Т.И. Кузьмина // Вестн. Моск. гос. открытого ун-та. Серия: Экономика и право. – 2010. – № 1. – С. 29–38.
109. Пилов, П.И. Технология окучивания каменноугольных шламов и бурых углей на основе адгезионно-химической агломерации / П.И. Пилов,

- В.И. Бондаренко // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – 2011. – № 1 (6). – С. 76–79.
110. Елишевич, А.Т. Брикетирование полезных ископаемых: Учеб. для вузов / А.Т. Елишевич. – М.: Недра, 1989. – 300 с.
111. Сухомлинов, Д.В. Получение каменноугольных брикетов с низкой температурой воспламенения / Д.В. Сухомлинов, В.Б. Кусков, Я.В. Кускова. Препр. изд. – М.: Горная книга, 2013. – 18 с. – см: Горный информ.-аналит. бюл. (науч.-техн. журн.). Отдельные статьи (спец. выпуск). – 2013. – № 5.
112. Мирошниченко, Д.В. Механизм окисления углей / Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2017. – № 5. – С. 2–10.
113. Кузнецов, П.Н. Влияние свойств ископаемых углей на их склонность к самовозгоранию / П.Н. Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – № 3, Т. 24. – С. 335–346.
114. Гаврилова, Д.И. Применение пленкообразующих полимерных веществ для пылеподавления и снижения окисляемости углей при их хранении и транспортировки / Д.И. Гаврилова: Дис.... канд. техн. наук: 25.00.36. – М., 2020.
115. Гайдай, А.А. Исследования прочностных свойств брикетов из угольных шламов и штыбов, полученных способом холодного окускования / А.А. Гайдай, В.И. Мальченко // Сб. научн. тр. НГУ. – 2006. – № 26. – Т. 1. – 208 с.
116. Крохин, В.Н. Брикетирование углей / В.Н. Крохин. – М.: Недра, 2016. – 224 с.
117. Coordinated Science Laboratory. University of Illinois [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ehp03.niehs.nih.gov/>.
118. Сухоруков, В.И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса / В.И. Сухоруков. – Екатеринбург, 1999. – 393 с.

119. Гюльмалиев, А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.М. Головин, Т.Г. Гладун. – М.: Изд-во МГГУ, 2003. – 556 с.
120. Скурский, М.Д. Прогноз редкоземельно-редкометалльно-нефтегазоугольных месторождений в Кузбассе / М.Д. Скурский // ТЭК и ресурсы Кузбасса. – 2004. – № 2/15. – С. 24–30
121. Хохлов, Б.Г. Способ переработки золы энергетических углей на глинозем и гипс: Патент. 2027669. Заявитель: Институт металлургии и обогащения НАН Республики Казахстан / Б.Г. Хохлов Б.Г., Л.П. Ни, В.Л. Романов, А.А. Мананков Патентообладатель: Институт металлургии и обогащения НАН Республики Казахстан. – 1991.
122. Борбат, В.Ф. Способ подготовки золы-уноса от сжигания углей для использования в производстве строительных материалов: Патент 213839. Россия, МПК6 В 03 В 9/06, С 04 В 7/28 / В.Ф. Борбат, Л.Н. Адеева, О.А. Нечаева, Ю.Л. Михайлов – 1999. – 6 с.
123. Концевой, А.А. Извлечение скандия и иттрия из золошлаковых отходов / А.А. Концевой, А.Д. Михнев, Г.Л. Пашков, Л.П. Калмыкова // Журн. прикладной химии. – 1995. – Т. 68, вып. 7. – С. 1075–1078.
124. Пашков, Г.Л. Сорбционное выщелачивание скандия из золошлаковых отходов от сжигания бурых углей бородинского разреза / Г.Л. Пашков, Р.Б. Николаева [и др.] // Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: Тез. докл. Междунар. конф. (11–15.09.1995, Красноярск). – Красноярск: Ин-т химии и хим.-металлург. процессов, 1995. – С. 104–106
125. Тайц, Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей / Е.М. Тайц, И.А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.
126. Jingyu Jiang. Molecular structure characterization of middle-high rank coal via XRD, Raman and FTIR spectroscopy: Implications for coalification / Jingyu Jiang, Weihua Yang, Yuanping Cheng, Zhengdong Liu [and other] // Fuel. – 2019. – № 239. – Pp. 559–572.

127. Котельников, В.И. Разработка конструкции малогабаритного устройства непрерывного пиролиза твердого органического топлива в термически нагруженном слое / В.И. Котельников: Дис.... канд. техн. наук: 01.04.14. – Барнаул, 2020.
128. Experimental investigation on ignition and burnout characteristics of semi-coke and bituminous coal blends / Sh. Zheng, Y. Hu, Zh. Wang, X. Cheng // *Journ. of the Energy Institute*. – 2020. – No. 93. – Pp. 1373–1381.
129. Co-combustion characteristics and blending optimization of tobacco stem and high-sulfur bituminous coal based on thermogravimetric and mass spectrometry analyses / K. Zhang, K. Zhang, Y. Cao, W. Pan // *Bioresource Technology*. – 2013. – No. 131. – Pp. 325–332.
130. TG-FTIR study on co-combustion of bituminous coal semicoke and lignite / R. Zhao, J. Qin, T. Chen, J. Wu // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020.
131. Lu, J. Investigation on the ignition and burnout temperatures of bamboo and sugarcane bagasse by thermogravimetric analysis / J. Lu, W. Chen // *Applied Energy*. – 2015. – No. 160. – Pp. 49–57.
132. Niu, Sh. Characteristic of coal combustion in oxygen carbon dioxide atmosphere and nitric oxide release during this process / Sh. Niu, K. Han, Ch. Lu // *Energy Conversion and Management*. – 2011. – No. 52. – Pp. 532–537. – DOI: 10.1016/j.enconman.2010.07.028.
133. Использование смесового топлива на основе бурого угля и продуктов его термической переработки в топках энергетических котлов / А.В. Жуйков, А.И. Матюшенко, Д.А. Логинов [и др.] // *Журн. СФУ. Серия: Техника и технологии*. – 2021. – Т. 14. – № 1. – С. 106–117.
134. Монгуш, Г.Р. Фракционный анализ каменных углей Тувы / Г.Р. Монгуш // *Природные системы и экономика Центрально-Азиатского региона: фундаментальные проблемы, перспективы рационального использования: Материалы III Всерос. молод. шк.-конф. с междунар. участием*. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2017. – С. 113–115.

135. Монгуш, Г.Р. Исследование изменения технических показателей и химических свойств (методом ИК-спектрального анализа) угольных смесей тувинских месторождений. // *Международ. журн. прикладных и фундамент. исследований.* – 2019. – № 12. – С. 157–162.
136. Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина // *Л.: Недра.* – 1974. – 131 с.
137. Малышева, В.Ю. Исследование структуры углей Кузбасса методом ИК-спектроскопии / В.Ю. Малышева // *Развитие-2018: Ежегодная конф. молод. ученых ФИЦ УУХ СО РАН (10–12.04.2018, Кемерово).* – Кемерово, 2018. – С. 118–123.
138. Корреляция физико-химических свойств углей различной стадии метаморфизма с параметрами ИК спектроскопии / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, М.П. Баранова, А.В. Жуйков // *Взаимодействие науки, экономики и общества как фактор развития региона: Материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. году науки и технологий.* – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2021. – С. 140–145.
139. Монгуш, Г.Р. Определение особенностей углей методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии / Г.Р. Монгуш, М.П. Баранова, К.К. Чульдум // *Журн. СФУ. Серия: Техника и технологии.* – 2022. – Т. 15. – № 3. – С. 346–355.
140. Жуйков, А.В. Термогравиметрический анализ горения каменных углей Республики Тыва до и после их карбонизации / А.В. Жуйков, Д.А. Логинов, Г.Р. Монгуш [и др.] // *Ipolitech journal.* – 2022. – Т. 26. – № 2. – С. 27–273.
141. Li, X.G. Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal / X.G. Li, Y. Lv, B.G. Ma, S.W. Jian, H.B. Tan. [and other] // *Bioresource Technology.* – 2011. – No. 102. – Pp. 9783–9787.

142. Experimental investigation on ignition and burnout characteristics of semi-coke and bituminous coal blends / Sh. Zheng, Y. Hu, Zh. Wang, X. Cheng // Journal of the Energy Institute. – 2020. – No. 93. – Pp. 1373–1381.
143. Жуйков, А.В. Термогравиметрический анализ горения каменных углей Республики Хакасия, сосновых опилок и их смесей / А.В. Жуйков, А.И. Матюшенко, П.Н. Кузнецов [и др.] // Журн. СФУ. Серия: Техника и технологии. – 2021. – Т. 14. – № 6. – С. 611–622.
144. Патраков, Ю.Ф. Влияние различных методов модификации бурого угля на изменение его химического состава и поведение при пиролизе / Ю.Ф. Патраков, С.А. Семенова, Н.И. Федорова // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2008. – № 1. – С. 31–34.
145. Монгуш, Г.Р. Сравнительный анализ реакционной способности Тувинских углей / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, А.В. Жуйков // Углекислотная химия и экология Кузбасса: Материалы X Междунар. Российско-Казахстанский симп. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2021. – С. 61.
146. Монгуш, Г.Р. Исследование реакционной способности углей и их газовых продуктов в процессах термоокислительной деструкции / Г.Р. Монгуш, А.С. Самойло // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 12–2. – С. 318–325.
147. Монгуш, Г.Р. Исследование фракционного состава жидких продуктов пиролиза в углях различной стадии метаморфизма / Г.Р. Монгуш, М.П. Баранова, К.К. Чульдум // Fundamental and applied sciences today XXIX: Proceedings of the Conference (22–23.08.2022, Bengaluru, India). – Bengaluru, Karnataka, India: Pothi.com., 2022. – Pp. 59–64.
148. Исследование состава углей месторождений Монголии и их технологических свойств / Б. Пурэвсурэн, Я. Даваажав, П.Н. Кузнецов, С.М. Колесникова // Химия твердого топлива. – 2012. – № 3. – С. 9–13.

149. Васильева, Е.В. Анализ качества концентратов коксующихся углей Кузбасса / Е.В. Васильева, Т.Г. Черкасова [и др.] // Химия твердого топлива. – 2018. – № 1. – С. 3–6.
150. Монгуш, Г.Р. Изменение выхода углеродного остатка пиролиза каменных углей, в условиях затрудненного удаления летучих веществ / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, М.А. Михайленко // Региональная экономика: технология, экономика, экология, и инфраструктура: Материалы III Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 25-летию ТувИКОПР СО РАН и 45-летию акад. науки в Туве. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2019. – С. 484–488.
151. Исследование структурных особенностей углеродных материалов, полученных пиролизом каменного угля Каа-Хемского месторождения, под давлением собственных летучих веществ / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, А.П. Никитин, А.М. Жижаяев // Кокс и химия. – 2021. – № 5. – С. 26–35.
- Mongush, G.R. Structure of carbon from the pyrolysis of kaa-khem coal in the presence of volatile products / G.R. Mongush, K.K. Chuldum, A.P. Nikitin, A.M. Zhizhaev // Coke and Chemistry. – 2021. – No. 5. – Pp. 206–213.
152. Монгуш, Г.Р. Исследования технических показателей продуктов фракционного разделения каменного угля Каа-Хемского месторождения / Г.Р. Монгуш // Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 11. – С. 47–51.
153. Федорова, Н.И. Вещественный состав фракций различной плотности, выделенных из каменноугольного шлама / Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Измагилов // Химия твердого топлива. – 2013. – № 4. – С. 51–56.
154. Состав и физико-химические свойства фракций каменного угля различной плотности / Н.И. Федорова, С.Ю. Лырщиков, Л.М. Хицова,

- З.Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23. – № 2. – С. 111–115.
155. Янчат, Н.Н. Микроэлементный состав углей Каа-Хемского месторождения /Н.Н. Янчат, Л.Х. Тас-оол // Региональная экономика: технологии, экономика, экология и инфраструктура: Материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 20-летию ТувИКОПР СО РАН и 45-летию акад. науки в Туве. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2019. – С. С. 314–315.
156. Монгуш, Г.Р. Изменение физико-химических свойств мелкодисперсного угля Каа-Хемского месторождения при обогащении в тяжелых водных средах / Г.Р. Монгуш, Т.В. Сапелкина, Л.Х. Тас-оол // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 12–1. – С. 14–19.
157. Manoj, B. A comprehensive analysis of various structural parameters of Indian coals with the aid of advanced analytical tools / B.A. Manoj // International Journal Coal Science and Technology. – 2016. – Vol. 3. – No. 2. – Pp. 123–132.
158. Morga, R. Relationships between quality of coals, resulting cokes, and micro-Raman spectral characteristics of these cokes / R. Morga, I. Jelonek, K. Kruszewska, W. Szulik // International Journal of Coal Geology. – 2015. – Vol. 144–145. – Pp. 130–137.
159. Монгуш, Г.Р. Макро и мезопоры в углях Каа-Хемского месторождения / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения: Материалы III конф. молод. ученых. – Кемерово: КНЦ СО РАН, 2014. – С. 33.
160. Тас-оол, Л.Х. Техногенное загрязнение воздушной атмосферы г. Кызыла в 2011–2017 гг. / Л.Х. Тас-оол, Н.Н. Янчат // Природные ресурсы, среда и общество: Электрон. науч. журн. [Электронный ресурс]. – 2019. – № 3 (3). – С. 56–61. – Режим доступа: <http://tikopr-journal.ru/>.
161. Кара-Сал Б.К. Мониторинг вредных выбросов при сжигании природного газа предприятий по выработке тепловой энергии в районах РТ. / Кара-

- Сал Б.К., Саая Б.О., Котельников В.И. // Естественные и технические науки. – 2006. – №6(26). – С. 276-279.
162. Монгуш, Г.Р. Обоснование внедрения топливных брикетов для частичного снижения вредных выбросов в атмосферу города Кызыла / Г.Р. Монгуш, М.П. Баранова, К.К. Чульдун К.К. [и др.] // Кокс и химия. – 2022. – № 11. – Порядковый номер 8.
163. Глубокая переработка углей в Республике Тыва / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов, Ш.В. Солдуп // Экосистемы Центральной Азии: исследование, сохранение, рациональное использование: Материалы XI Убсунурского Междунар. симп. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2012. – С. 299–300.
164. Монгуш, Г.Р. Топливные брикеты для улучшения экологической ситуации в городе Кызыле / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая. Материалы III Междунар. науч.-практ. конф. молод. ученых, аспирантов и студентов. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2015. – С. 210–212.
165. Монгуш, Г.Р. Применение бездымного бытового топлива / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников // Состояние атмосферного воздуха на территории Республики Тыва: проблемы загрязнения и пути их решения: Материалы науч.-практ. конф., посвящ. Всемирному дню охраны окружающей среды. – Кызыл, 2015. – С. 23–24.
166. Монгуш, Г.Р. Исследование реакционной способности углей и их топливных брикетов / Г.Р. Монгуш // Евразийский союз ученых (ЕСУ). – 2018. – № 11 (56), часть 9. – С. 25–27.
167. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: Учеб. пособие для вузов / К.Ф. Павлов, Н.Г. Романков, А.А. Носков / Под ред. чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова. 10-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

168. Александров, В.Г. Паровые котлы средней и малой мощности / В.Г. Александров. – М.: Энергия, 1966. – 248 с.
169. Борбат, В.Ф. Исследование возможности получения редкоземельных элементов из золы уноса ТЭЦ / В.Ф. Борбат, Л.Н. Адеева // Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: Тез. докл. Междунар. конф. – Красноярск, 1995. – С. 108–1091.
170. Особенности состава каменных углей Улуг-Хемского и Чаданского бассейнов / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов, Ш.Н. Солдуп / Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая: Материалы I-ой Междунар. науч.-практ. конф. молод. ученых, аспирантов и студентов. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2012. – С. 239–240.
171. Монгуш, Г.Р. Исследование поведения макроэлементов при переработке каменного угля месторождений Тувы в термически нагруженном слое / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников // Горение твердого топлива: Доклады VIII Всерос. конф. с междунар. участием (13–16.11.2012, Новосибирск). – Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2012. – 67.1–67.5.
172. Монгуш, Г.Р. Технологии утилизации золошлаковых отходов после сжигания угля Каа-Хемского месторождения на Кызылской ТЭЦ / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников // Молодежь и инновации: опыт, проблемы и перспективы: Материалы IV-ой Республ. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2013. – С. 3–4.
173. Монгуш, Г.Р. Утилизация золошлаковых отходов процесса сжигания углей Улуг-Хемского бассейна / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2016. – № 4 (48). – С. 112–120.

174. Шляпин, Д.А. Углерод на рубеже веков: от топлив к наноматериалам / Д.А. Шляпин, Н.Н. Леонтьева, А.В. Лавренов // Химия твердого топлива. – 2020. – № 6. – С. 3–4.
175. Новые углеродные сорбенты / М.А. Передерий, Ю.А. Носкова, М.С. Карасева, П.Н. Коновалов // Химия твердого топлива. – 2009. – № 6. – С. 36–46.
176. Казанкапова, М.К. Получение активированного шунгита, исследование его химического состава и адсорбционных свойств / М.К. Казанкапова, М.К. Наурызбаев, С.А. Ефремов [и др.] // Химия твердого топлива. – 2019. – № 4. – С. 59–66.
177. Кузнецов, Б.Н. Пористые углеродные материалы, полученные химической активацией древесины березы / Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, С.И. Цыганова [и др.] // Химия твердого топлива. – 2016. – № 1. – С. 25–32.
178. Влияние модификаторов на структурные особенности углеродсодержащих композиционных материалов при карбонизации древесины сосны / С.И. Цыганова, Е.В. Мазурова, Г.Н. Бондаренко, О.Ю. Фетисова // Химия растительного сырья. – 2016. – № 4. – С. 143–150.
179. Кугатов, П.В. Получение углеродного адсорбента на основе сырого нефтяного кокса путем совместной карбонизации с гидроксидом калия / П.В. Кугатов, А.В. Кусалиев, Б.С. Жирнов // Кокс и химия. – 2019. – № 1. – С. 23–28.
180. Сагитов, А.И. Получение гранулированного активного угля из нефтяного пека и сажи при активации / А.И. Сагитов, Б.С. Жирнов, А.О. Шведов, П.В. Кугатов // Химия твердого топлива. – 2019. – № 1. – С. 67–70.
181. Хасаншина, Э.М. Целлюлозосодержащие сельскохозяйственные отходы как эффективные экологические сорбенты / Э.М. Хасаншина,

- Х.А. Хасаншин // Естественные и технические науки. – 2019. – № 8 (134). – С. 39–41.
182. Монгуш, Г.Р. Исследование способности углеродной матрицы к адсорбции загрязняющих веществ на примере катионов стронция. / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов // Кокс и химия. – 2015. – № 9. – С. 32–35.
183. Монгуш, Г.Р. Технология получения сорбентов из каменных углей Тувы щелочной активацией гидроксидом калия / Г.Р. Монгуш, М.П. Баранова, Т.В. Сапелкина // Углекимия и экология Кузбасса Сб. тез. докл. XI Междунар. Российско-Казахстанского симп. (04–06.07.2022, Кемерово). – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2022. – 56.
184. Монгуш, Г.Р. Физико-химические основы технологии получения сорбентов из каменных углей активацией гидроксидом калия / Г.Р. Монгуш, М.П. Баранова, Т.В. Сапелкина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30. – № 5. – С. 534–542.
185. Адсорбционные свойства каменноугольного кокса / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников, А.В. Баринов, З.Ф. Авруцкая // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность: Тр. XV Междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово: ООО КВК «Экспо-Сибирь», 2013. – С. 87–88.
186. Монгуш, Г.Р. Углеродные материалы специального назначения / Г.Р. Монгуш, В.И. Котельников // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая: Материалы II Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2014. – С. 132–133.
187. Исследование структурных особенностей углеродных материалов пиролиза каменного угля Каа-Хемского месторождения, полученных под давлением собственных летучих веществ / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, А.П. Никитин, Б.Н. Кузнецов // Углекимия и экология

- Кузбасса: Сб. тез. докл. IX Междунар. Российско-Казахстанского симп. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2020. – С. 38.
188. Исследование компонентного состава каменноугольной смолы, полученных из углей Каа-Хемского и Межегейского месторождения / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, В.И. Котельников, В.И. Шарыпов // Углехимия и экология Кузбасса: Сб. тез. докл. VII Междунар. Российско-Казахстанского симп. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2019. – С. 42.
189. Исследование структурных свойств карбонизатов, полученных из бурых углей с различным содержанием минеральных веществ / П.Н. Кузнецов, Е.С. Каменский, С.М. Колесникова, Л.И. Кузнецова // Химия твердого топлива. – 2014. – № 1. – С. 51–57.
190. International Centre For Diffraction Data: Официальный сайт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.icdd.com/>, (дата обращения: 24.01.2021).
191. Исследование формирования структуры углеродных сорбентов, полученных из ископаемых углей, методом спектроскопии комбинационного рассеяния / А.П. Никитин, И.Ю. Зыков, А.П. Козлов, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2018. – № 12. – С. 4–10.
192. Применение ИК- и КР-спектроскопии для исследования инертинитовых компонентов каменных углей / В.Ю. Малышева, Н.И. Федорова, А.П. Никитин, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2020. – № 9. – С. 2–7.
193. Никитин, А.П. Сравнительные Рамановские спектральные характеристики углей Кузбасса ряда метаморфизма и полученных из них сорбентов / А.П. Никитин, Ю.Н. Дудникова, Е.С. Михайлова, З.Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2019. – № 9. – С. 2–7.
194. Котосонов, А.С. Способ определения способности прокаленных коксов к графитизации / А.С. Котосонов, С.В. Кувшинников, Д.В. Волков. Заявка № 92007094/10, 19.11.1992. Патент России № 2075901. – 1995.

195. Бухаркина, Т.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учеб. пособие / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 195 с.
196. Школлер, М.Б. Полукоксование каменных и бурых углей / М.Б. Школлер. Инженерная академия России. Кузбасский филиал. – Новокузнецк, 2001. – 232 с.
197. Влияние температуры химической активации на формирование пористой структуры адсорбентов из бурого угля / В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик, Т.В. Хабарова, Ю.В. Тамаркина // Журн. СФУ. – 2009. – Т. 2. – № 3. – С. 223–231.
198. Метод Монте-Карло: сайт. – URL: <https://ppt-online.org/1249819> (дата обращения: 15.09.2022). – Текст: электронный.
199. Котельников, В.И. Мезоструктурная углеродная матрица в процессе непрерывного пиролиза в различных условиях формирования. Использование методов Монте-Карло и элементов искусственного интеллекта / В.И. Котельников, Е.А. Рязанова // Кокс и химия. – 2022. – № 12. – С. 2–6.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

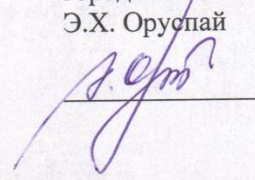
Справка о внедрении результатов диссертационного исследования

Утверждаю
Мэр города Кызыла
К.Э.М. Сагаан-оол К.Б.



Г.КЫЗЫЛ

Начальник Департамента
городского хозяйства мэрии
города Кызыла
Э.Х. Оруспай



24.02.2022 г.

Комиссия в составе:

Кенден К-К.В. – к.т.н. старший преподаватель кафедры общей инженерных дисциплин ФГБОУ ВО «Тувинский государственный университет».

Чалзып Ш.П. – Заместитель начальника Департамента городского хозяйства мэрии города Кызыла

Ириль А.Н. – Начальник отдела жизнеобеспечения и экологии Департамента городского хозяйства мэрии города Кызыла

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

Этот акт подтверждает, что заказчики, во исполнение Распоряжения Правительства Республики Тыва №75-р от 28 февраля 2019 года, руководствуясь планом мероприятий для частичного снижения вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух города Кызыла в отопительный сезон, рассмотрели научно-исследовательскую работу «Сравнительное комплексное исследование доступных углей в Республике Тыва», выполненный в соответствии с договором № 10/20 от 11 июня 2021 года, между Департамента городского хозяйства мэрии города Кызыла и Тувинским институтом комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, руководителем проекта которого является Монгуш Г.Р., научный сотрудник Института.

Комиссия рассмотрела материалы отчета, выполненный в рамках настоящей научно-исследовательской работы в период с 11 июня 2021 г по 1 октября 2021 года, где было показаны следующие результаты:

В результате библиографического обзора научных исследований по определению основных свойств топлива и факторов, влияющих на выбросы при сжигании в печах частного сектора и в котлах малой мощности было выявлено, что бензпирен и сажа

являются продуктами неполного окисления в зонах горения топлива, образование и количество которых зависит от химического состава, структуры топлива и водородного показателя, включая уровни содержания ароматических углеводородов (АУ) и особенно полиароматических углеводородов (ПАУ). Обзор работ по **брикетированию угля** показал, что **процессы изготовления (измельчение, прессование и т.д.) топлива** влияют на выбросы ПАУ с положительной стороны при сжигании в печах и котлах малой мощности.

Были выполнены обсуждения результатов научно-экспериментальных работ по оценке загрязнения снегового покрова г. Кызыла в отопительный период 2019-2020 выбросами углесжигания от домашних печей и малых котельных, где показано, что источниками загрязнения являются теплоэнергетические установки, в которых в качестве топлива используются **каахемские угли марки Г, ГЖ** с высоким выходом летучих (до 47%), средняя зольность угля 10–13%. Объем сжигания угля увеличивается за счет ввода в эксплуатацию новых индивидуальных жилых домов и котельных.

Результаты исследований углей **методом ИК-спектроскопии** показали, что в образцах углей Межегейского и Каа-Хемского месторождений количество **ароматического углерода** наиболее высокий, по сравнению с другими сравниваемыми углями (угли Элегестского, Аршановского, Балахтинского месторождений). Данный метод показал перспективность при экспресс-анализе требуемых характеристик (показатель ароматичности, кислородсодержащих фрагментов и т.д.) топлив, в том числе смесового состава, для определения направления применения.

В лабораторных условиях проведены научно-экспериментальные работы по пиролизу каменных углей на установке, состоящей из металлического реактора объемом 2 л и системой отбора конденсируемых жидких продуктов. Реактор с навеской угля 500 г помещается в муфельную печь, которая нагревалась со скоростью 10 град/мин до температуры 900°C. Время выдержки при температуре 900 °С составило 2 часа. Выход коксового остатка, смолы и пирогенетической воды определяли по массе, выход газов – по разности. Конденсируемые жидкие продукты изучены на количественный фракционный состав, которые влияют на вредные выбросы (сажа и бензпирен), а также продукты фракционирования изучены физико-химическими методами, в частности ИК-спектроскопии, микроскопии и т.д. В результате данной работы было выявлено, что уголь **ГЖ** Каа-Хемского месторождения, характеризуются высоким содержанием **тяжелых летучих ароматических углеводородов (ПАУ)** и чуть менее образец **Ж** Межегейского угля. Это обстоятельство может приводит при сжигании углей в котлах и в печах частного

сектора к образованию большого количества выбросов ПАУ и сажи, ухудшающих экологическое состояние окружающей среды. Данные угли рекомендуется сжигать в печах малыми партиями, чтобы выделяющиеся горючие газовые составляющие успевали сгорать полностью.

Был проведен комплексный термический анализ топливных образцов с применением синхронного термоанализатора «SDT Q600». Нагревание проводилось в интервале температур от 0 °С до 1000 °С со скоростью 20 °С /мин, с одновременной регистрацией газов (СО, СО₂, СН₄ и т.п.), выделяющихся при нагревании топливных образцов при помощи ИК приставки «Nikolet 380». Построение и расшифровка термограмм при помощи специального программного обеспечения «TA Universal Analysis 2000». Для достижения поставленной цели на термограммах определены температуры основных пиков, максимальная скорость потери массы образцов и полного выгорания углеродного остатка топливных образцов. В результате термогравиметрического исследования было показано:

1. При горении в воздушной среде наиболее высокой реакционной способностью (с низкой температурой выгорания и узким интервалом температур) обладают угли Балахтинского, Аршановского и Каа-Хемского месторождений.


2. При окислении углей происходит разрушение ароматических фрагментов в структуре угля на более низкомолекулярные углеводороды, что в свою очередь снижает температуру максимального разложения угля, но снижает калорийность и увеличивает температуру воспламеняемости топлива за счет кислородсодержащих составляющих.


3. Выбросы конечных продуктов сгорания топлива (СО₂, NO₂, SO₂, Н₂O) зависят от количества их в содержании топлива, а продукты неполного сгорания и физико-химических процессов (СО, СН₄, БП, Сс и т.д.) зависят от состава и условий сжигания топлива.

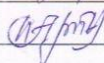
4. Показано, что процессы изготовления топливных брикетов существенно влияют на температурные показатели при горении углей, что в свою очередь положительно влияет на процесс сжигания и выход продуктов неполного сгорания топлива в печах. Основную роль играет процесс тонкодисперсного измельчения углей (механоактивация) - увеличение удельной поверхности проб и окисление, в процессе которого топливо снижает спекаемую способность, а также важно в процессе сжигания в печах окускование топлива в правильные формы.

На основании вышеизложенного комиссия решила:

- Разработать и внести предложения, по применению подготовленных угольных топлив для сжигания в малых котельных и печах частного сектора в центральной части города Кызыла, в план по снижению вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух.
- При выборе сырья для производства брикетированного угля на оборудовании, приобретенном Департаментом городского хозяйства города Кызыла в 2019 году, будут применены материалы данной исследовательской работы.


_____ Кеңден К-К.В.


_____ Чалзып Ш.П.


_____ Ириль А.Н.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Справка о внедрении результатов диссертационного исследования

Министерство топлива
и энергетики
Республики Тыва



Тыва Республиканын
одалга болгаш
энергетика яамызы

г. Кызыл

от «02» февраля 2022 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы
«Совершенствование энерготехнологической переработки спекающихся углей»
на соискание ученой степени кандидата технических наук
Монгуша Григория Романовича

Использование результатов диссертационной работы Монгуш Г.Р. на тему:
«Совершенствование энерготехнологической переработки спекающихся углей»
Министерством топлива и энергетики Республика Тыва заключается в следующем:

-Использование результатов исследований физико-химических свойств углей тувинских месторождений, а также результаты исследования синтеза и свойств углеродсодержащих продуктов в процессах их глубокой переработки, руководствуясь соображениями экономической и экологической эффективности, а также стратегией развития Республики, были использованы и включены при разработке документа «О Стратегии социально-экономического развития Республики Тыва до 2030 года Постановлением Республики Тыва от 24 декабря 2018 года (с изменениями на 28 июля 2020 года), в частности в разделе развития топливно-энергетического комплекса сформулированы перспективные направления использования углей:

Функционирование технологий для производства товаров (услуг) в Республике Тыва основано на преимущественном использовании энергетических ресурсов как первичных (каменный уголь), так и преобразованных (электрическая и тепловая энергия разных форм), обладающих более высокими потребительскими свойствами и потенциалом использования.

Ресурсный потенциал топливно-энергетического комплекса представлен крупными запасами коксующихся и энергетических каменных углей. По оценкам из 14,5 млрд. тонн прогнозных ресурсов 84 процента - коксующиеся угли марок "Ж" (61 процент) и "ГЖ" (23 процента). В наиболее крупном Улуг-Хемском угольном бассейне разведанные запасы угля по категориям А+В+С1+С2 различных марок превышают 1 млрд. тонн, из которых 95 процентов запасов составляют особо ценные марки Жкокс и ГЖкокс. Это свидетельствует о возможности организации

промышленной добычи высокосортного угля для производства металлургического кокса, углеродных материалов, моторного топлива и полимеров.

Перспективным для республики является направление по созданию кластера высокотехнологичных производств продукции угольной химии (кокс, синтетическая нефть, синтезированный газ) на базе месторождений каменного угля.

Министр



Р.В. Кажин-оол