

На правах рукописи



Монгуш Григорий Романович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ СПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ**

2.4.6. Теоретическая и прикладная теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель— доктор технических наук, доцент
Баранова Марина Петровна

Официальные оппоненты: **Заворин Александр Сергеевич**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», научно-образовательный центр И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики, заведующий кафедрой – руководитель научно-образовательного центра на правах кафедры;

Крафт Ярослав Валерьевич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты Сибирского отделения Российской академии наук», Институт углекислоты и химического материаловедения, лаборатория энергетических соединений и нанокompозитов, научный сотрудник.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

Защита состоится 07 июня 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.404.12, созданного на базе Сибирского федерального университета, по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26, корпус №14, ауд. 21-02.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2023г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сизганова Евгения Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

Диссертация соответствует направлению 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 Программе 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 спекаю-

щихся 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 50–100 МПа 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 ($R_{\text{кон}} = 1:4$) 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), что позволяет использовать их для очистки промышленных стоков.

4. Установлено, что при пиролизе спекающихся углей под давлением (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 (С, JPCDS, 46-945); клифтонит (С, JPCDS, 34-567); углерод (С, JPCDS, 18-311); углерод (С, JPCDS, 47-1155); графит (С, 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 sp²/sp³-гибридизованных атомов углерода, в частности алмазоподобный углерод (С, JPCDS, 47-1155) и графит (С, 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.

Личный вклад автора заключается в формулировании целей и задач исследования, их теоретическом обосновании, проведении экспериментальных исследований, анализе полученных результатов и их обобщении, разработке технико-технологических решений и непосредственном участии в опытно-промышленных испытаниях. Общая научная идея, направления и задачи исследований были сформулированы при участии научного руководителя.

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.

Соответствие паспорту специальности 2.4.6 – теоретическая и прикладная теплотехника по пунктам направлений исследований:

п. 1. Теплофизические свойства чистых веществ...; связи между строением веществ и их феноменологическими свойствами; методы расчета термодинамических и переносных свойств в различных агрегатных состояниях.

п. 6. Научные основы повышения эффективности использования энергетических ресурсов в теплотехническом оборудовании... .

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и двух приложений. Объем диссертационной работы составляет 165 страниц машинописного текста, в том числе 159 страницы основного текста и 6 страниц приложений, 52 рисунка, 34 таблицы. Список использованных источников содержит 199 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна и отражены теоретическая и практическая значимость работы, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе представлены характеристики вещественного состава и свойств спекающихся марок 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. Рассмотрены основные способы переработки спекающихся марок углей: коксование, полукоксование, газификация, ожижение, экстракция.

Проведен анализ исследований по образованию бензапирена и сажи при сжигании угля. Образование и количество поллютантов– продукты неполного окисления в зонах сгорания топлива и зависят от химического состава, структуры топлива и количества водорода, включая уровни ароматических углеводородов (АУ) и, особенно, полиароматических углеводородов (ПАУ).

Тувинские угли марок ГЖ, Ж являются высокоароматизированными спекающимися углями, что приводит к появлению проблем в процессе их энергетического использования. Показаны технические возможности реализации процессов энерготехнологической переработки угольных ресурсов в Республике

Тыва, где разведаны перспективные месторождения угля различных марок объемом более 20 миллиардов тонн.

Во второй главе установлены основные технологические характеристики исследуемых углей, влияющие на процесс получения углеродных товарных продуктов. Для определения технических и физико-химических свойств были отобраны пробы углей по общепринятым методикам (ГОСТ 9815-75) из 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 для сравнения отобраны товарные пробы углей из месторождений: Балахтинское - марка угля ЗБОМ (Б), Аршановское - марка угля Д (Д). Технические показатели были определены стандартными методами. Элементный анализ углей проведен на универсальном анализаторе Vario EL cube (ELEMENTAR, Германия). Теплота сгорания углей закономерно увеличивается в ряду: Б – Д – ГЖ – Ж2 – Ж1, а также с увеличением степени их метаморфизма увеличивается содержание углерода и водорода, однако уменьшается содержание кислорода.

При сравнении молекулярного состава спекающихся и неспекающихся углей было подтверждено, что образцы спекающихся углей ГЖ, Ж1, Ж2 имеют повышенное содержание ароматического углерода (индекс ароматичности AR1, AR2, показатель конденсированности f_c) по сравнению с неспекающимися углями марки Б, Д. Изменения ИК спектрального параметра $CH_{al}/C=C_{AR}$ коррелируют с тенденцией снижения спекаемости и теплоты сгорания углей в ряду Ж1-ГЖ-Ж2-Д-Б.

Проведен комплексный термический анализ топливных образцов с применением синхронного термоанализатора «SDT Q600» в диапазоне температур от 0 °С до 1000 °С со скоростью нагрева 20 °С /мин в воздушной среде, с одновременной регистрацией отходящих продуктов (СО, СО₂, C_nH_{n+2}, Н₂Ои др.), выделяющихся при нагревании топливных образцов при помощи ИК приставки «Nikolet 380». 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 ($T_{вр}$).

При определении температурных характеристик (табл. 1) при сжигании спекающихся и не спекающихся углей было выявлено, что для неспекающихся

углей марок Б, Д, максимальная температура T_{\max} зафиксирована в интервале температур 430-480 °С, для спекающихся углей марок ГЖ, Ж1, Ж2 в интервале температур 560-605 °С, что говорит о количественном отличии структурных фрагментов угля (например, ароматических). Таким образом, показано, что исследованные образцы спекающихся углей характеризуются более высокими показателями по количеству массового выгорания на единицу топлива, чем не спекающиеся.

Таблица 1 – Результаты термогравиметрического анализа

Образец	Температурные границы основного разложения, °С				Δm, масс.%, при температурах, °С	ДТГ, %/мин
	$T_{\text{вспл}}$	T_{max}	$T_{\text{вг}}$	$\Delta T = T_{\text{вспл}} - T_{\text{вг}}$	$\Delta m = T_{\text{вспл}} - T_{\text{вг}}$	
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

По результатам синхронного термогравиметрического анализа угля проведена сравнительная оценка состава газообразных продуктов сгорания спекающихся и не спекающихся марок углей, что позволяет сделать предварительный прогноз количества вредных выбросов при их сжигании в печах колосникового типа. Из рисунка 1 видно, что при сжигании углей в интервале температур 400–600 °С образуются продукты недожога: C_nH_{n+2} (углеводороды) и СО (угарный газ). Из спекающихся марок углей (ГЖ, Ж1, Ж2) углеводородов и угарного газа выделяется в 2–4 раза больше, чем из неспекающихся марок углей (Б, Д).

Для оценки выхода и определения свойств фазовых продуктов (твердых, жидких) термодеструкции топлив и подтверждения в составе конденсируемых жидких продуктов высоких содержаний полиароматических углеводородов (C_nH_{n+2}) проведены эксперименты на лабораторной установке, обеспечивающей возможность поддержание избыточного давления в реакторе за счет удержания выделяющихся при пиролизе угля летучих веществ.

Изучены физико-химические свойства полученных углеродных материалов. Установлено незначительное снижение теплоты их сгорания, за счет удаления высокоароматизированных летучих веществ. Полученные углеродные

материалы являются малосернистыми, малоазотистыми, что позволяет рекомендовать их для использования в коксохимической промышленности.

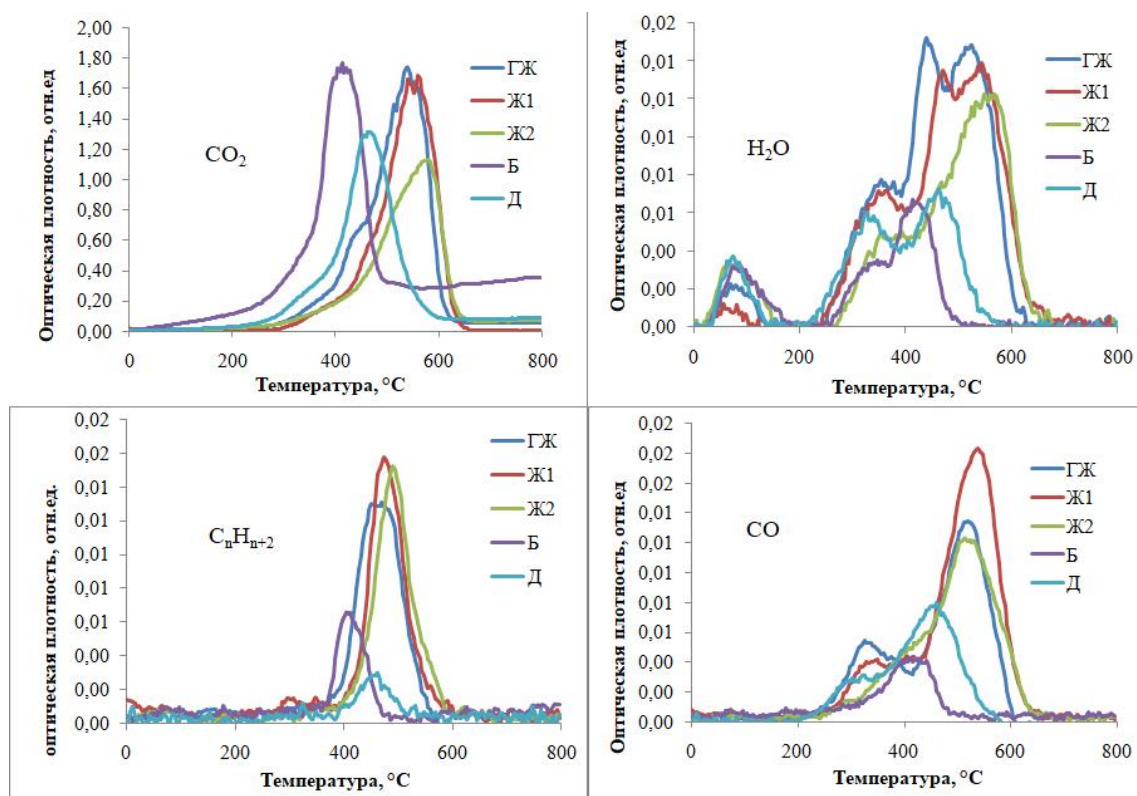


Рисунок 1 – Влияние температуры нагрева углей на выход отходящих продуктов сгорания

По литературным данным известно, что количество выделяемых ПАУ при коксовании углей коррелируют с выходами каменноугольного пека. Результаты фракционирования смолы пиролиза исследованных углей, подтвердили максимальные выходы пека у углей ГЖ и Ж1. Это позволяет полагать, что наибольшие количества ПАУ будут образовываться при сгорании углей данных марок.

В третьей главе рассмотрены возможности энерготехнологической переработки спекающихся углей.

Для улучшения качества рядовых углей спекающихся марок и определения направлений переработки их концентратов различной плотности проведено обогащение углей методом фракционного разделения в тяжелых средах (ГОСТ 4790-93). По результатам фракционного анализа каменных углей Каа-Хемского, Чаданского и Элегесткого месторождений определены категории обогатимости углей (II и III). Полученные результаты указывают на возможность обогащения исследуемых углей на обогатительных фабриках.

Установлено, что углеродные материалы, полученные при пиролизе из различных по плотности фракций, отличаются по характеристикам (табл. 2). Это позволяет рекомендовать рациональные направления энерготехнологической переработки фракционированных концентратов, например, из легкой фракции получать углеродные сорбенты; из средней фракции – полукоксы, коксы; из тяжелой фракции – экологически чистое бездымное бытовое топливо. Поскольку тяжелосреднее обогащение с последующим фракционированием значительно удорожает конечные товарные продукты дальнейшие исследования проводили на рядовых углях.

Таблица 2 – 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	97,7	344,2	98
УМ ₋₁₃₀₀	55	5,38	202,1	358,7	137
УМ ₊₁₃₀₀	62	6,9	154,5	354,3	75

В ходе работы определены технологические параметры (количество связующего материала 10–15 %, влажность шихты 10–15 %, давление прессования 50-100 МПа и др.) получения топливных брикетов из спекающихся углей и монтмориллонитовой глины месторождений Тывы в качестве связующего, что позволяет формировать топливные брикеты достаточной прочности.

Методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии установлено, что механохимические процессы, протекающие при изготовлении топливных брикетов, влияют на структурные параметры и температурные показатели при термоокислительной деструкции углей.

Данные рисунка 2 демонстрируют изменения ароматичности (AR1 и AR2), спекания ($CH_{al}/C=C_{ar}$) и окисления ("C=O") угля ГЖ в процессах брикетирования. Для сравнения представлены ИК структурные параметры бурого угля (Б). Можно констатировать, что вследствие механохимических воздействий после брикетирования снижаются ароматичность и спекаемость угля и происходит его частичное окисление.

Приведенные на рисунке 3 результаты показывают, что реакционная способность угля в брикетах увеличивается и, соответственно, процесс выгорания брикета будет протекать более интенсивно за счет снижения начальной температуры воспламенения и температуры выгорания. При этом уменьшение выхо-

да вредных газообразных продуктов возможно как за счет снижения ароматических фрагментов угля в процессе его механохимических преобразований при брикетировании, так и улучшения условий сгорания брикета.

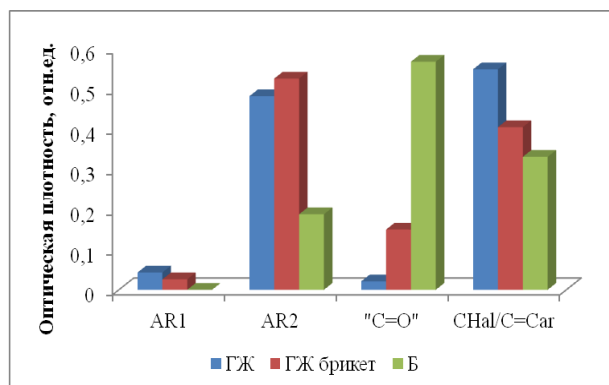


Рисунок 2 – Изменения структурных показателей (AR1, AR2, CHal/C=Car, "C=O") углей и брикета

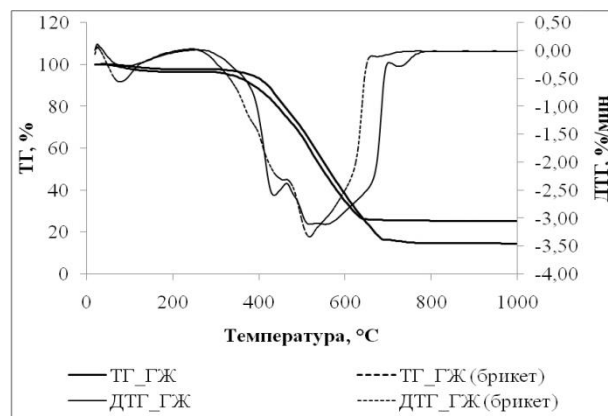


Рисунок 3 – Результаты термического анализа процесса нагрева в воздушной среде угля ГЖ и брикета ГЖ

Проведено сравнительное экспериментальное сжигание рядового угля марки ГЖ и брикетов, полученных из того же угля, на огневом стенде, моделирующем горение твердого топлива в печи с теплообменником и в модифицированном котле. Установлена эффективность сжигания брикетов из-за появления механической активации углей, которая обеспечивает увеличение удельной поверхности образцов и их частичное окисление, в процессе которого топливо снижает спекающую способность. Механический недожог в модифицированном котле снижается с 60 до 34% по сравнению с печью с теплообменником, а сжигание спекающегося угля в виде брикетов приводит к выгоранию углерода, т.е. снижению недожога с 60 до 10%. Разработана принципиальная схема брикетирования. По результатам оценки экономической эффективности производства брикетов из спекающегося угля марки ГЖ срок окупаемости углебрикетного производства составляет 4 года с внутренней нормой рентабельности на уровне 35 %.

Установлено, что золы углей марок ГЖ и Ж2 являются низкокальциевыми (10–20%), рассчитанные модули кислотности и глиноземистый модуль соответствуют требованию к химическому составу кислых зол. Зола после сжигания брикетов из данных углей с минимальным химическим и механическим недожогом может быть использована в качестве активных наполнителей при производстве строительных материалов.

В ходе работы установлена возможность переработки тувинских углей для получения конкурентоспособных дешевых сорбентов с высокими сорбционными характеристиками. Предварительную модификацию спекающихся углей осуществляли методом щелочной активации, которая показала высокую эффективность для углей неспекающихся марок. Щелочную обработку исходных углей ГЖ, Ж1, Ж2 осуществляли пропиткой 50% водным раствором КОН в течение 24 ч при комнатной температуре, затем сушили при $T=105\pm 5$ °С 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 °С/мин до 800 °С и изотермическое выдерживание в течение 1 ч.

В результате проведенной работы обосновано необходимость применения высоких концентраций щелочи ($R_{\text{KOH}}=1:4$) для предварительной модификации спекающихся марок. Установлено, что у спекающихся марок углей после щелочной обработки снижается ароматичность (индекс ароматичности AR1 и AR2), конденсированность f_c и спекаемость ($CH_{al}/C=C_{AR}$). Результаты термического анализа углей и продуктов щелочной обработки (рис. 4, табл. 4) показывают, что обработка щелочью увеличивает скорость термохимических преобразований угольного вещества и процесс порообразования проходит более интенсивно при низких температурах. Особенно это заметно на изменениях кривых ДТГ в области температурной зоны разложения, характерной для ароматических структур угля (500–750 °С).

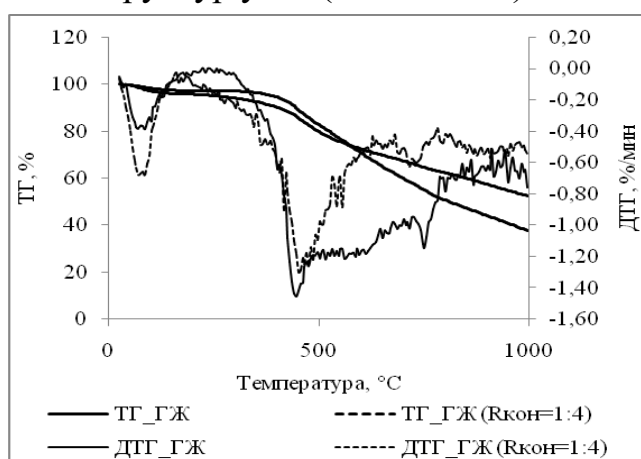


Рисунок 4 – Результаты термического анализа угля ГЖ и ГЖ ($R_{\text{KOH}}=1:4$)

Все температурные изменения и увеличение интенсивности выделения газовых составляющих в узком диапазоне температур, а также структурные изменения и снижение спекающей способности углей при их щелочной обработке

обеспечивают образование пор различного размера в углеродном сорбенте при термической переработке. Этот факт, безусловно, положительно влияет на возможность производства высокопористых углеродных материалов из спекающихся марок углей.

Таблица 4. Термический анализа углей и продуктов щелочной обработки

Образец	Температурные границы основного разложения, °С				Максимальная скорость потери массы по ДТГ, (%/мин)
	T1	Tmax	T2	$\Delta T = T2 - T1$	
ГЖ	362	447	750	388	1,25
ГЖ ($R_{\text{KOH}}=1:4$)	320	460	719	399	1,4
Ж1	410	474	703	292	1,75
Ж1 ($R_{\text{KOH}}=1:4$)	366	477	702	335	1,95
Ж2	396	490	723	327	1,1
Ж2 ($R_{\text{KOH}}=1:3$)	311	479	695	384	0,85

Полученные результаты определения 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).

В четвертой главе приведены результаты исследования процесса высокотемпературного пиролиза под давлением собственных летучих веществ с целью обоснования возможности энерготехнологической переработки спекающихся марок углей для получения графитизированных углеродных материалов.

Лабораторная установка состояла из стального реактора объемом 0,05 л, с регулируемым отверстием для выхода летучих веществ и с системой измерения давления в трубчатой печи. Процесс нагрева состоял из двух этапов: увеличение температуры до 900 °С со скоростью 10 °С/мин и изотермическое выдерживание в течение 3 часов. Условия процесса пиролиза каменных углей: эксперимент 1 (образец 1: $P_{\text{max}}=0,1$ МПа) был выполнен в условиях свободного выхода газообразных продуктов; эксперимент 2 (образец 2: $P_{\text{max}}=6,8$ МПа) и 3 (образец 3: $P_{\text{max}}=15,6$ МПа) давление в реакторе создавали путем удерживания выделяемых газов в реакторе с помощью вентиля.

В результате эксперимента выявлено, что при пиролизе спекающихся марок углей ГЖ с увеличением давления в реакторе (от 0,11 до $\approx 15,6$ МПа), за

счет выделения в зоне пиролиза собственных летучих веществ, возникает уплотнение массы углеродного остатка (снижение удельной поверхности с 48 до 5 м²/г). С дальнейшим ростом температуры (до 900 °С) и процессом прокалывания углеродного остатка в структуре проявляются различные конденсированные фазы углерода (рис. 5).

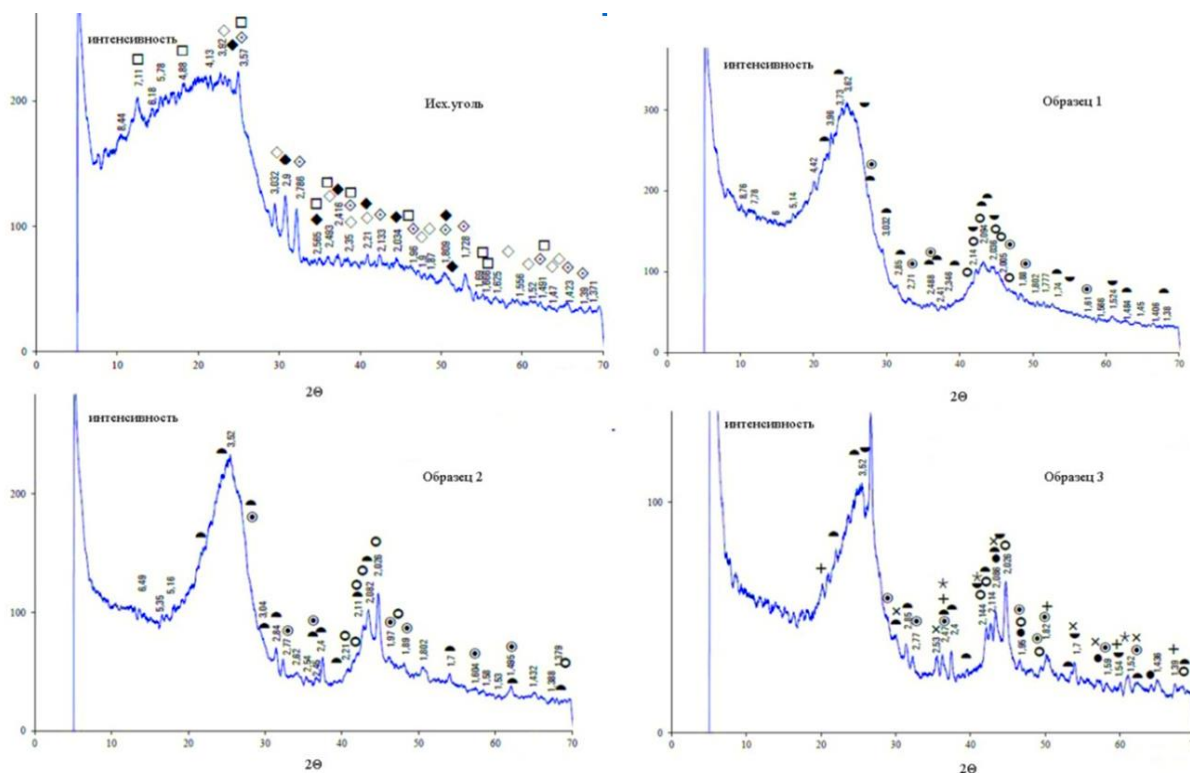


Рисунок 5 – Фрагмент дифрактограмм исходного угля Каа-Хемского месторождения и полученных путем пиролиза из него УМ (образцы 1,2,3), с указанием идентифицированных углеродных фаз: ▲ - углерод (C, JPCDS, 46-945); ● - клифтонит (C, JPCDS, 34-567); ⊙ - углерод (C, JPCDS,18-311); ⊖ - углерод (C, JPCDS, 47-1155); ● - графит (C, JPCDS, 26-1076)

Формирование различных углеродных структур, в том числе графитизированных, при сравнительно мягких условиях, проходит более успешно при вторичных физико-химических процессах и дополнительно указывает на это увеличение выхода углеродного остатка (с 55,9 % до 75,2 %). Впервые в работе методами КР-спектров, показано появление 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) (рис. 5) обнаружен именно в образцах углеродных материалов, полученных под давлением собственных летучих веществ (образец 2, 3).

Данные продукты являются ценным сырьем для дальнейшей переработки и могут использоваться в качестве прекурсора или специальных добавок для получения углеродных материалов, используемых в производстве электроаккумуляторов, бетонов, сенсоров, чипов, сверхтвердых материалов и т.д.

Для анализа полученных данных и проверки предположений был использован метод Монте-Карло при математическом моделировании предполагаемого процесса образования углеродного остатка. Для расчета вероятности выбора процесса использовалась логистическая функция (сигмоид $f(y)=1/1+e^{-x}$). Программирование поставленной задачи выполнено в среде Microsoft Visual studio 2022. Расчетные результаты зависимости давления от числа осаждения атомов углерода и порообразования в модели идентична влиянию давления в реакторе на выход и удельную поверхность углеродного материала полученные экспериментальным методом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

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 связую-

щего материала (монтмориллонитовая глина) 10–15%, влажность шихты 10–15%, давление прессования 50-100 МПа 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 опубликованных работ по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Монгуш Г.Р. Определение особенностей углей методами термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии / Монгуш Г.Р., Баранова М.П., Чульдум К.К. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2022. – № Том 15 №3. – С. 346-355.
2. Монгуш Г.Р. Обоснование внедрения топливных брикетов для частичного снижения вредных выбросов в атмосферу города Кызыла / Монгуш Г.Р., Баранова М.П., Чульдум К.К., Бадарчи Х.Б. // Кокс и химия. – 2022. – № 11. – С. 1-9.
3. Жуйков А.В. Термогравиметрический анализ горения каменных углей Республики Тыва до и после их карбонизации / Жуйков А.В., Логинов Д.А., Монгуш Г.Р. [и др] // Ipolitechjournal. - 2022. – № Том 26 №2. – С. 27-273.
4. Монгуш Г.Р. Исследование структурных особенностей углеродных материалов, полученных пиролизом каменного угля Каа-Хемского месторождения, под давлением собственных летучих веществ. / Монгуш Г.Р., Чульдум К.К., Никитин А.П., Жижаев А.М. // 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 / Mongush G.R., Chuldum K.K., Nikitin A.P., Zhizhaev A.M. // Coke and Chemistry. – 2021. – No 5. – pp. 206-213.
5. Монгуш Г.Р. Исследование реакционной способности углей и их газовых продуктов в процессах термоокислительной деструкции / Монгуш Г.Р., Самойло А.С. // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 12-2. – С. 318-325.
6. Монгуш Г.Р. Изменение физико-химических свойств мелкодисперсного угля Каа-Хемского месторождения при обогащении в тяжелых водных средах / Монгуш Г.Р., Сапелкина Т.В., Тас-оол Л.Х. // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 12-1. – С. 14-19.
7. Монгуш Г.Р. Исследования технических показателей продуктов фракционного разделения каменного угля Каа-Хемского месторождения / Монгуш Г.Р. // Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 11. – С. 47-51.
8. Монгуш Г.Р. Утилизация золошлаковых отходов процесса сжигания углей Улуг-Хемского бассейна / Монгуш Г.Р., Котельников В.И., Баринов А.В. // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2016. – № 4 (48). – С.112-120.

9. Монгуш Г.Р. Исследование способности углеродной матрицы к адсорбции загрязняющих веществ на примере катионов стронция. /Монгуш Г.Р., Котельников В.И., Баринов А.В. // Кокс и химия. – 2015. – № 9. – С. 32-35.

Статьи, проиндексированные в международной базе Web of Science:

10. Монгуш Г.Р. Физико-химические основы технологии получения сорбентов из каменных углей активацией гидроксидом калия. / Монгуш Г.Р., Баранова М.П., Сапелкина Т.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. – Т. 30. – № 5. – С. 534-542 [Mongush G.R. Physical and chemical foundations of the technology for obtaining sorbents from coals by activation with potassium hydroxide / Mongush G.R., Baranova M.P., Sapelkina T.V. / Chemistry for sustainable development. – 2022 – Т.30 – No 5. – pp. 513-521.]

Статьи в других изданиях:

11. Монгуш Г.Р. Исследование реакционной способности углей и их топливных брикетов /Монгуш Г.Р.//Евразийский союз ученых (ЕСУ), – 2018. – № 11 (56), часть 9 – С. 25-27.

12. Монгуш Г.Р. Исследование изменения технических показателей и химических свойств (методом ИК-спектрального анализа) угольных смесей тувинских месторождений /Монгуш Г.Р.// Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2019. – № 12 (часть 1) – С. 157-162.

В трудах международных и всероссийских научно-технических конференций:

13. Монгуш Г.Р. Исследование фракционного состава жидких продуктов пиролиза в углях различной стадии метаморфизма./ Монгуш Г.Р., Баранова М.П., Чульдун К.К. // Fundamental and applied sciences today XXIX: Proceedings of the Conference. Bengaluru, India, 22-23.08.2022.- Bengaluru, Karnataka, India: Pothi.com. – 2022, p.130, – p. 59-64

14. Корреляция физико-химических свойств углей различной стадии метаморфизма с параметрами ИК спектроскопии /Монгуш Г.Р., Чульдун К.К., Баранова М.П., Жуйков А.В.// Взаимодействие науки, экономики и общества как фактор развития региона: материалы международной научно-практической конференции, посвященной году науки и технологий. - Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2021. – С.101.

15. Монгуш Г.Р. Сравнительный анализ реакционной способности Тувинских углей /Монгуш Г.Р., Чульдун К.К., Жуйков А.В.// Углекимия и экологи-

гия Кузбасса: X международный Российско-Казахстанский симпозиум. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2021. – С. 61.

16. Монгуш Г.Р. Технология получения сорбентов из каменных углей Тувы щелочной активацией гидроксидом калия. / Монгуш Г.Р., Баранова М.П., Сапелкина Т.В. // XI Международный Российско-Казахстанский Симпозиум: сб.тез.докл. 4-6 июля 2022г. Кемерово/ ФИЦ УУХ СО РАН. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН.; 2021. – 101 стр. С.56.

17. Исследование структурных особенностей углеродных материалов пиролиза каменного угля Каа-Хемского месторождения, полученных под давлением собственных летучих веществ / Монгуш Г. Р., Чульдум К. К., Никитин А.П., Кузнецов Б.Н. // IX международный Российско-Казахстанский симпозиум. – Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2020. – С. 38.

18. Монгуш Г.Р. Изменение выхода углеродного остатка пиролиза каменных углей, в условиях затрудненного удаления летучих веществ / Монгуш Г.Р., Чульдум К.К., Михайленко М.А. // Региональная экономика: технология, экономика, экология, и инфраструктура: материалы III международной научно-практической конференции, посвященной 25-летию ТувИКОПР СО РАН и 45-летию академической науки в туже. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2019. - С. 67.

19. Исследование компонентного состава каменноугольной смолы, полученных из углей Каа-Хемского и Межегейского месторождения / Монгуш Г.Р., Чульдум К. К., Котельников В. И., Шарыпов В. И. // Углекимия и экология кузбасса: VII международный российско-казахстанский симпозиум. - Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН, 2019. – С. 42.

20. Монгуш Г.Р. Фракционный анализ каменных углей Тувы /Монгуш Г.Р.// «Природные системы и экономика центрально-азиатского региона: фундаментальные проблемы, перспективы рационального использования»: материалы III всероссийской молодежной школы-конференции с международным участием. – Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2017. – С. 113-115.

21. Монгуш Г.Р. Исследования технических показателей продуктов фракционного разделения каменного угля Каа-Хемского месторождения /Монгуш Г.Р.// Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 11. – С. 47-51.

22. Монгуш Г.Р. Утилизация золошлаковых отходов процесса сжигания углей Улуг-Хемского бассейна. / Монгуш Г.Р., Котельников В.И., Баринов А.В.// Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2016. – № 4 (48). – С.112-120.

23. Монгуш Г.Р. Топливные брикеты для улучшения экологической ситуации в городе Кызыле / Монгуш Г.Р., Котельников В.И., Баринов А.В. // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая. материалы III международной научно–практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. - Кызыл: РИО ТувГУ, 2015. - С. 210-212.

24. Монгуш Г.Р. Применение бездымного бытового топлива /Монгуш Г.Р., Котельников В.И.// Материалы научно-практической конференции «состояние атмосферного воздуха на территории республики Тыва: проблемы загрязнения и пути их решения», посвященная всемирному дню охраны окружающей среды. - Кызыл: , 2015. – С. 23-24.

25. Монгуш Г.Р. Макро и мезопоры в углях Каа-Хемского месторождения /Монгуш Г.Р., Котельников В.И. // Материалы III конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». - Кемерово: – 2014. – С. 33.

26. Монгуш Г.Р. Углеродные материалы специального назначения / Монгуш Г.Р., Котельников В.И. // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая. материалы II международной научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Кызыл: РИО ТувГУ, 2014. – С. 132-133.

27. Монгуш Г.Р. Технологии утилизации золошлаковых отходов после сжигания угля Каа-Хемского месторождения на Кызылской ТЭЦ /Монгуш Г.Р., Котельников В.И.//Материалы IV-ой республиканской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «молодежь и инновации: опыт, проблемы и перспективы». – Кызыл: РИО ТувГУ, 2013. – С. 3-4.