



УДК 661.1:662.76

ШОДИЕВ Голибджон Гаюрович

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗИФИКАЦИИ
УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ
СОВМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛА И
ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2018

Работа выполнена на кафедре «Технология химических производств» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор кафедры «Технология химических производств» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими
Шарифов Абдумумин

Официальные оппоненты: доктор технических наук, и.о. профессора кафедры «Прикладной химии» Национального университета Таджикистана
Рузиев Джура Рахимназарович

кандидат технических наук, доцент, зав. лабораторией «Обогащения руд» Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан
Самихов Шонавруз Рахимович

Ведущая организация: Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «Таджикская Алюминиевая компания»

Защита состоится «06» марта 2019 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D. КОА-007 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент**



Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время использование угля стало альтернативным способом обеспечения потребностей промышленных предприятий и населения Таджикистана в местном энергоносителе. Однако, использование угля как энергоноситель должно быть в сочетании с решением экологических проблем. Уголь состоит из многих химических элементов. Хотя содержания сопутствующих элементов всегда меньше, чем содержание углерода в составе угля, но при правильном использовании технологии их выделения из состава угля можно получить продукты, дающие большой экономический эффект при использовании в соответствующих отраслях экономики. Поэтому, технология использования угля в качестве энергоносителя должна быть в комплексе с технологией получения всех компонентов его состава. Тогда достигается высокая эффективность использования угля в экономическом выражении и обеспечивается экологическая чистота данной эффективности, не наносящая ущерб природе. Поэтому эффективность использования угля возрастает только при совместном его использовании в качестве энергоносителя и для производства химических веществ. Все выбросы от использования угля являются ценными химическими веществами, пригодными для производства многих материалов, однако их применение требует использования соответствующих технологий. Литературные данные недостаточны для полноценного решения вышеуказанных задач. Исходя из этого, для разработки технологических основ газификации угля для совмещённого производства тепла и химических материалов требуется проведения определённых научных исследований, в связи с чем возникла необходимость в выполнении данной диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы находятся в соответствии с приоритетными направлениями развития науки, технологии и техники Республики Таджикистан по энергоэффективности и сбережению материальных ресурсов и перечнем передовых технологий по комплексному использованию угля без загрязнения окружающей среды. Поскольку в настоящее время в республике в основном используется уголь Фон-Ягнобского месторождения, то научные исследования проведены с составом данного угля.

Цель и задачи работы. Целью работы является разработка технологических основ комплексного процесса газификации угля Фон-Ягнобского месторождения и использования его продуктов.

Основными задачами исследования являются:

- анализ составов угля Фон-Ягнобского месторождения для определения возможностей использования всех компонентов, входящих в них;
- оптимизация процесса паро-воздушной газификации угля Фон-Ягнобского месторождения для повышения теплотворной способности технологического газа;
- разработка комплексной технологии газификации угля Фон-Ягнобского месторождения для совмещённого производства тепла и химических материалов;
- анализ и оценка использования способе газификации угля для получения технологического газа в качестве сырья в производствах аммиака и карбамида;

- разработка технологии утилизации золы угля Фон-Ягнобского месторождения в производствах вяжущих веществ и строительных смесей и исследование их технических свойств.

Научная новизна работы:

Разработана комплексная технология газификации угля Фон-Ягнобского месторождения и использования компонентов его состава для производства химических веществ и материалов. Установлено, что:

- оптимизации процесса газификации угля для увеличения доли теплотворных газов (H_2 , CH_4 , CO , H_2S) в составе технологического газа способствует пропорциональному снижению удельных расходов окислителей углерода и общего объёма образующихся газов;

- разработанная комплексная технология газификации угля для совмещённого производства тепла и химических материалов позволяет полностью использовать компоненты состава угля и их теплотворную способность без образования выбросов, загрязняющих окружающую среду;

- по всем показателям производства: производительности, материалу – и энергоёмкости, экологической чистоты технологических процессов, управления химико-технологическими процессами, занимаемой площади под оборудования, автономности перевозок и хранения сырья и других факторов, использование углеводородных газов в качестве сырья для получения CO_2 , NH_3 и $CO(NH_2)_2$ является эффективнее и рентабельнее чем использования угля;

- зола угля Фон-Ягнобского месторождения многокомпонентна и до 78.68% состоит из оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , её использование в качестве минерального наполнителя вяжущих веществ повышает качества гипсовых композиций и прочности цементных бетонов при одновременном уменьшении удельных расходов вяжущего в их составах до 20%.

Практическая значимость результатов работы:

- результаты работы могут быть полезными научно-техническим работникам при использовании угля в качестве энергоносителя;

- предложенная технология газификации угля может стать основой организации совмещенного безотходного производства тепла и материалов;

- по данным диссертации можно осуществить оптимизацию технологических режимов работающих газогенераторов на производствах ТАЛКО для повышения теплотворной способности получаемого технологического газа;

- использование отходов газификации угля в производствах других материалов способствует единовременному снижению энергоёмкости процесса газификации угля, снижению себестоимости производства тепла и материалов, а также улучшению экологической чистоты местностей использования угля.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на VII – ой Международной научно–практической конференции «Перспективы развития науки и образования», (Душанбе, 23-24 октября 2014 г.); Республиканской научно-практической конференции «Развития архитектуры, строительство и производства строительных материалов», (Худжанд, 25 апреля 2015 г.); III – ой Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии», (Душанбе, 7-8 октября 2016 г.); Республиканской научно-практической

конференции «Практика, проблема и перспектива высококачественных архитектурных работы, строительство и производства строительных материалов», (Душанбе, 26 октября 2016 г.); VIII – ой Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», (Душанбе, 3-4 ноября 2016г.); Республиканской научно-практической конференции «Повышение сейсмической безопасности городов и населенных пунктов», (Душанбе, 17 ноября 2017 г.); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности Республики Таджикистан и пути их решения», (Душанбе, 16 – 18 апреля 2018 г.).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, и 7 материалов научных конференций.

Вклад автора выражается в анализе и систематизации литературных данных, выполнения экспериментов, анализе и обобщения результатов исследований, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Объём и структура и диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, включающего 108 наименований библиографических ссылок, изложена на 100 страницах текста компьютерного текста, включая 19 таблиц и 9 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены цель и задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость результатов исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 «Газификация угля, образующиеся вещества и их использование» приведены литературные данные по составам угля, процессам газификации угля и использования его компонентов. Исходя из анализа имеющихся информации сформулирована цель и определены задачи исследования.

В главе 2 «Объекты и методы исследования» определены объекты исследования и используемые методы изучения составов и свойств материалов. Объектами данных исследований являются уголь Фон-Ягнобского месторождения и продукты его газификации, углеводороды и их газовые составы после конверсии, химические вещества, получаемые из углеродсодержащего сырья (двуоксид углерода, аммиак, карбамид), цементные и гипсовые вяжущие, бетоны и гипсовые композиции с использованием золы угля Фон-Ягнобского месторождения. При исследовании составов и свойств материалов использованы химические, рентгеноструктурные и кинетические методы исследования, материально-тепловые расчёты, лабораторное приготовление образцов и испытания их основных свойств.

В главе 3 «Технологические основы газификации угля Фон-Ягнобского месторождения для совмещенного производства тепла и химических материалов» указаны экологические проблемы использования угля, проведена оптимизация составов паро-воздушно-угольной смеси для повышения выхода горючих газов при паро-воздушной газификации угля Фон-Ягнобского месторождения, разработаны комплексные технологии газификации угля и использования

продуктов его состава в производствах материалов.

В главе 4 «Сравнительная оценка использования угля Фон-Ягнобского месторождения в производстве технологического газа для синтеза аммиака и карбамида» приведены данные сравнительного анализа использования угля Фон-Ягнобского месторождения и углеводородных газов в производстве технологического газа для синтеза аммиака и карбамида.

В главе 5 «Разработка рациональных способов использования отходов газификации угля Фон-Ягнобского месторождения в производстве химических материалов» составлена классификация отходов газификации угля, указаны наиболее рациональные способы их использования, приведены результаты исследования по применению минерального наполнителя вяжущих материалов из золы угля в составах гипсовых композиций и смешанных цементов для производстве бетона.

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Уголь Фон-Ягнобского месторождения и его зола

В исследованиях была использована проба Фон-Ягнобского месторождения состава, масс.% : влага – 4; зола -5.3; C-81; H-5.2; N-1;O-2; S-1.4. Зола угля данной пробы на 81.4% состояла из частиц с размерами меньше 0.315мм. Её средний состав характеризуется данными таблицы 1.

Таблица 1 – Химический состав золы угля Фон-Ягнобского месторождения

Проба золы	Состав золы, %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	CaO+ MgO	K ₂ O+ Na ₂ O	P ₂ O ₅	S+ SO ₃	H ₂ O	П.п.п.
Средняя	54.98	0.90	23.70	3.56	1.93	2.64	0.13	0.17	0.50	10.36

Углеводородные газы: Природный газ месторождения Бухары (Республика Узбекистан) состава, % : CH₄- 94.2, C₂H₆-2.5, C₃H₈-0.4, C₄H₁₀ -0.2, C₅H₁₂- 0.1, N₂-2.6. Жидкие газы из Республики Казахстан составов, %: фракция пропана- C₂H₆-4.0, C₃H₈-93.0, C₄H₁₀-3.0; фракция бутана - C₃H₈-4.1, C₄H₁₀- 95.9.

Вяжущие материалы и заполнители бетона:

- Строительный гипс марки Г-4 производство ООО "Ангара" со свойствами: нормальная густота 61.6%; время схватывания, мин: начало 17, окончание 40; прочность на сжатие 4.4 МПа; прочность при изгибе 2.7 МПа.

- Цемент М400 производство ОАО «Семента Точик» следующего минералогического состава, масс.%: C₃S-55.75; C₂S-16.28; C₃A-5.47; C₄AF-13.74. Основные свойства: удельная поверхность частиц 3220 м²/кг; нормальная густота 24.75%; сроки схватывания, ч-мин :начало 1-20, конец 3-40; прочность при изгибе 6.70 МПа, прочность на сжатие 42.1 МПа.

- *Заполнители для бетона:* песок фракции 0.14...5 мм и щебень фракции 5...20. Качества применяемых заполнителей соответствовали требованиям ГОСТ 8736-93, ГОСТ 8735-88 и ГОСТ 8267-930.

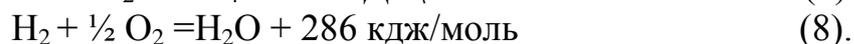
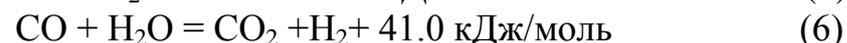
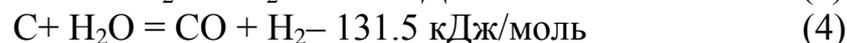
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ СОВМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛА И ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Экологические проблемы использования угля для газификации или в качестве энергоносителя

При сжигании газа от газификации угля элементы состава угля превращаются в конечные продукты: С в CO_2 , H_2 в H_2O , S в H_2SO_4 , окислы азота в HNO_3 , P в H_3PO_4 , зола образуется как твердый отход. Наши расчёты показали, что при использовании угля Фон-Ягновского месторождения всех составов из 1 т угля в общем образуются до 4409.2 кг химических веществ, включая до 3212.4 кг CO_2 и до 209.5 кг серной кислоты и до 3.27 кг фосфорной кислоты (не считая количество азотной кислоты). Все эти вещества выбрасываются в атмосферу и загрязняют её. Эти данные свидетельствуют, что традиционное использование угля для газификации или сжигания является малоэффективным и грязным способом получения тепла. Исходя из этого, *исследования данной работы проведены согласно концепции, что использование угля в качестве теплоносителя или для газификации должно выражаться в комплексном строительстве производства основного потребителя угля с производствами очистки продукции от отходов, разделения отходов и использования компонентов их состава для получения химических веществ и материалов.*

Оптимизация процесса паро-воздушной газификации угля для повышения выхода горючих газов

Процесс газификации угля описывается основными реакциями



Для повышения выхода горючих газов (CO , CH_4 и H_2) необходимо проводить процесс газификации угля таким образом, чтобы преимущество протекания имели реакции (2), (4) и (7). Такое положение достигнуто проведением оптимизации составов паро-воздушно-угольной смеси, в основу которой принято условие: количество CO_2 в составе генераторского газа должно быть минимальным и постоянным, а основными теплотворными газами будут метан и водород, количество другого теплотворного газа CO будет определяться из баланса количеств окислителей углерода и равновесным состоянием реакции (6). Это условие можно выразить как:

$$\text{CO}_2 = \min = \text{const}; \text{CH}_4 + \text{H}_2 = \max. \quad (9).$$

Принятое условие оптимизации процесса газификации угля выполняется, если при постоянной скорости реакции (1) первоначально ускориться скорость

реакции (4). Образующийся H_2 стимулирует ускорению скоростей реакции (7) и 8). Быстрая и высокоэкзотермическая реакция (8) обеспечивает протеканию реакции (4) не только повышением парциальных давлений водяного пара в реакционной среде, но и теплом для ускорения её скорости. Повышение степени выхода H_2 , следовательно и CH_4 по реакции (7), зависит от парциальных давлений водяного пара, чем выше содержание H_2O при газификации угля, тем больше образуются H_2 и CH_4 , а содержание CO зависит от положения реакции (6). Такой механизм процесса газификации угля обеспечивается при оптимальных соотношениях количеств пара и воздуха.

Конечные параметры работы газогенератора определяются с учётом исходных данных решением уравнений материального и теплового балансов. Математическая модель реактора для расчёта выходных параметров в общем виде выражается уравнениями

$$\Sigma m_{исх.} = \Sigma m_{кон.}, \quad (10)$$

$$\Sigma Q_{прих.} = \Sigma Q_{расх.}, \quad (11)$$

где $\Sigma m_{исх.}$ – суммарная масса исходных веществ, участвующих в процессе газификации угля, кг; $\Sigma m_{кон.}$ – суммарная масса образующихся продуктов газификации угля, кг; $\Sigma Q_{прих.}$ – суммарное количество поступающего тепла в газогенератор, кДж/кг; $\Sigma Q_{расх.}$ – суммарное количество расходуемого тепла в газогенераторе, кДж/кг.

На рисунке 1 показан характер изменения количества образующихся газов при решении уравнений (10) и (11) согласно принципу (9).

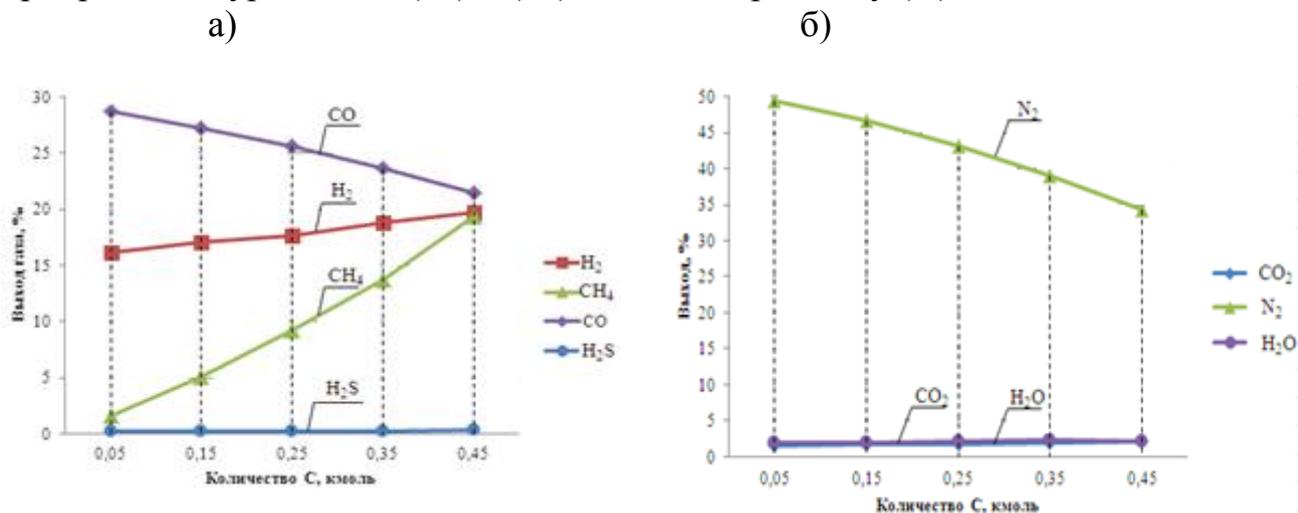


Рисунок 1 – Изменение состава газа в зависимости от условий протекания реакции газификации угля: а) - состав горючих газов; б) - состав не горючих газов.

В таблице 2 приведены количества паро-воздушно-угольной смеси и образующегося газа, его состав и теплотворная способность. При увеличении доли реакции 7 от 5 до 45 % и постоянстве реакции 1 в реакционной зоне количество газифицирующих веществ уменьшается в 1.94 раза, при этом, объём образующегося газа также уменьшается в 1.36 раза. При этом, теплотворная способность увеличивается в 2.03 раза, это увеличивает общее количество тепла в 1.49 раза. Мощность образующегося газа по теплоте сгорания будет эквивалентна 1.8 – 3.64 кВт·ч/м³ электроэнергии. Тогда, при использовании

предложенного подхода оптимизации состава паро-воздушно-угольной смеси полученный газ из 1т угля будет способен давать тепло для выработки 8350-12470 кВт-ч электроэнергии, когда при непосредственном сжигании этого количества угля возможно выработке всего 7500 кВт-ч электроэнергии.

Таблица 2 – Количественные данные процесса газификации угля

Кол-во угля, кг	Количество углерода С, доля.ед., на образование		Количество газифицирующего вещества, кг			Количество образующегося газа, м ³	Соотношение количества образующихся газов, %		Теплотворная способность газа, мДж/м ³	Количество теплоты образующегося объёма газа, мДж
	СО ₂	СН ₄	Воздух	Воднопар	Всего		СО ₂ , Н ₂ О, N ₂	СН ₄ , Н ₂ , СО, Н ₂ S		
100	0.05	0.05	381.6	34.7	416.3	465.4	53.0	47.0	6.46	3006.5
	0,05	0.15	335.4	30.6	366.0	434.9	50.3	49.7	7.75	3370.5
	0.05	0.25	289.0	26.8	315.8	404.3	47.0	53.0	9.25	3339.8
	0.05	0.35	242.8	22.8	265.6	374.0	43.3	56.7	10.97	4102.8
	0.05	0.45	196.2	18.7	214.9	343.0	39.0	61.0	13.09	4489.9

Оптимизация процесса газификации угля позволила при повышении теплотворной способности газа уменьшить удельный расход окислителей углерода на единицу количества угля и общего объёма образующегося газа. Эти изменения приводят к уменьшению основных размеров газогенератора и технологических линий, соответственно снижаются также их эксплуатационные расходы. Эти факторы позволяют, при заданных размерах и мощностях газогенератора, увеличить производительность процесса газификации угля или для получения определённого объёма газа уменьшить размеры технологического оборудования, в обоих случаях повышается эффективность производство технологического газа на угольных газогенераторах.

Разработка технологии газификации угля для совмещённого производства тепла и химических материалов

Основываясь на вышеприведённые составы угля нами разработана такая нетрадиционная комплексная технология, которая согласуется с принципом, что уголь первоначально является ценным сырьём для получения многих химических веществ, а затем как энергоноситель для получения тепла. Исходя из этого на рисунках 2 и 3 приведены технологические схемы 2 вариантов газификации угля и получения продуктов его состава.

Вариант 1–газификация угля осуществляется с целью получения технологического газа в качестве сырья для получения соответствующих химических веществ, например, аммиака, СО₂, карбамида и др.

Вариант 2–газификация угля осуществляется с целью получения газа-

энергоносителя, как, например, в производствах ТАЛКО в Таджикистане.

Паро-воздушная газификация угля для получения технологического газа – сырья для производства химических веществ (1 вариант)

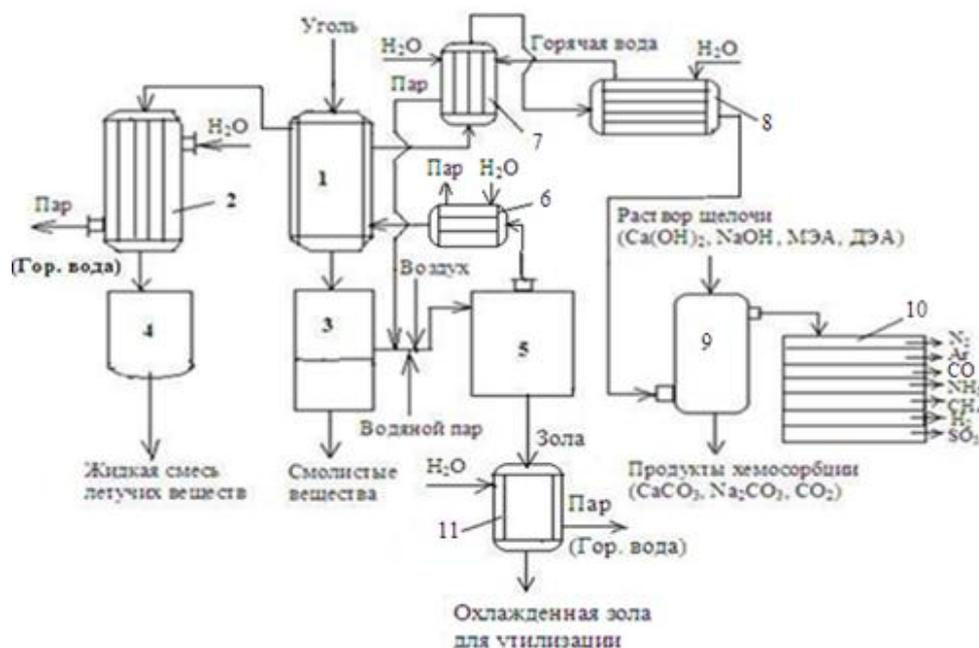


Рисунок 2 – Технологическая схема получения технологического газа способом газификации угля в совмещенном производстве тепла и химических материалов: 1-реактор предварительного нагрева угля, 2 – холодильник, 3 – разделитель углеродистого продукта и смолы, 4 – сборник смеси летучих веществ, 5 – газогенератор, 6,7 -котёл-утилизатор остаточного тепла, 8–теплообменник-холодильник, 9-абсорбер для поглощения CO_2 растворами щелочей, 10–мембранный разделитель смеси газов (ректификатор газов), 11 - холодильник золы.

Паро-воздушная газификация угля для получения газа-энергоносителей (вариант 2)

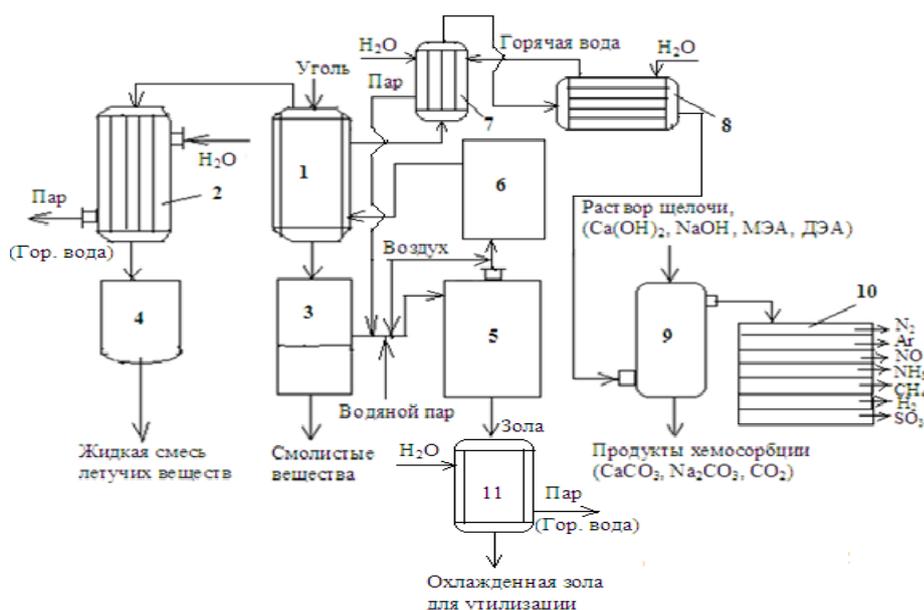


Рисунок 3 – Технологическая схема получения газа-энергоносителя при газификации угля в совмещённом производстве тепла и химических веществ: 1- реактор

предварительного нагрева угля, 2 – холодильник, 3 – разделитель углеродистого продукта и смолы, 4 – сборник смеси летучих веществ, 5 – газогенератор, 6-реактор для сжигания генераторского газа, 7-котёл-утилизатор остаточного тепла, 8-теплообменник-холодильник, 9- абсорбер для поглощения CO₂ растворами щелочей, 10 – мембранный разделитель смеси газов (ректификатор газов), 11 - холодильник золы.

Пример осуществления способа газификации угля по варианту 1.

Газификации вышеуказанной пробы угля осуществляется при температуре 1050⁰С. На 1000 кг угля по предложенному способу расходуются 1962 кг воздуха и 187 кг водяного пара, образуется 3430 м³ технологический газ следующего состава, масс. %: CO₂ – 2.10, CO – 21.5, CH₄–19.4, H₂–19.8, H₂O–2.50, N₂–34.40, H₂S–0.30. Удельная теплотворность полученного технологического газа 13.09 мДж/м³ или 44899.0 мДж/т, что эквивалентно 12470 кВт-ч электроэнергии.

При разделении технологического газа образуются чистые газы в количествах, м³: CO₂ -72.03, CO -737.45, CH₄ -665.42, H₂-679.14, H₂O- 85.75, N₂ - 1179.92, H₂S -10.29. Также по способу выделяются 9,8 кг летучие и 45 кг смолистые вещества, 53 кг золы угля, в теплообменниках и котлах утилизаторах образуется 856+2,4+20=876,4 кг водяного пара. Все эти вещества используются согласно их назначениям.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА И КАРБАМИДА

Этот раздел работы выполнен в связи с тем, что на заводе в г.Леваканд таджикско-китайское предприятие ОАО "Нуриҳои Осӣ" модернизирует бывший завод по производству азотных удобрений внедрением способа газификации угля Фон-Ягнобского месторождения для получения технологического газа в производствах аммиака и карбамида. Планируется в год использовать до 500000т угля и производить также 500000т карбамида. Мы проводили анализы технологической, экономической и экологической эффективностей данного проекта и транспортных возможностей обеспечения данного производства 500000т углём в год.

Стадии получения NH₃ и CO(NH₂)₂ указаны в таблице 3.

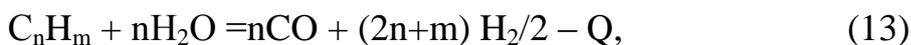
Таблица 3 – Стадии производства аммиака и карбамида

Стадия	Последовательность стадии производства карбамида
1	Получение углеводородсодержащего газа
2	Конверсия углеводородсодержащего газа и получения ABC (H ₂ +N ₂)
3	Очистка ABC (H ₂ +N ₂) от CO и CO ₂ и получение чистого CO ₂
4	Синтез аммиака
5	Синтез карбамида

При использовании в качестве углеродсодержащего сырья природный газ (ПГ) и жидкий газ (ЖГ) стадия 1 в производстве карбамида отсутствует, т.к. сырьё само находится в виде углеводородов C_nH_m (n –число углерода, m- число водорода в молекуле углеводорода), пригодное для превращения в CO и H₂.

Конверсия природного газа проводится при температурах 600-950⁰С, а

жидкий газ, т.е. гомологи метана, конвертируется при температурах до 600°C. Конверсию генераторского газа также надо привести при температурах до 950°C для перевода метана его состава до CO и H₂. При этом протекают реакции (6), (8) и $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 - 206.4 \text{ кДж/моль}$ (12)



где Q-тепловой эффект реакции.

Результаты расчётов сравнительного анализа приведены в сводной таблице 4. **Таблица 4** – Сводные данные по использованию углеродсодержащего сырья для производства аммиака и карбамида

Углеродсодержащее сырьё	Количество, кг	Окислители		Продукты	
		Вид	расход, кг	Вид	расход, кг
уголь Фон-Ягнобского месторождения	1000	Вода	1966.4	CO(NH ₂) ₂	3729.0
		воздух	1962.0	CO ₂	235.5
		азот N ₂	225.2	H ₂ O	1118.2
				H ₂ S	15.0
				зола	53.0
			потери	2.4	
природный газ из Бухары (РУ)	1000	Вода	1561.2	CO(NH ₂) ₂	3607.7
		воздух	2314.7	NH ₃	301.3
		азот N ₂	119.72	H ₂ O	1082.3
				Потери	2.02
жидкий газ, фракция пропана (Казахстан)	1000	Вода	1842.7	CO(NH ₂) ₂	3862.6
		воздух	2363.1	CO ₂	167.2
				H ₂ O	1158.8
				Потери	17.2
жидкий газ, фракция бутана (Казахстан)	1000	Вода	1855.7	CO(NH ₂) ₂	3717.1
		воздух	2254.4	CO ₂	261.9
				H ₂ O	1115.1
				Потери	16.0

Сравнение данных таблицы 4 показывает, что из угля с содержанием С 81% можно получить карбамид в количествах, эквивалентных от использования жидких углеводородов, но надо отметить, что содержание углерода в угле не постоянное и изменяется в зависимости от зольности угля в определённых пределах, а также для газификации 1 т угля ещё надо до 0.4 т угля надо сжигать в газогенераторе для обеспечения его теплового режима.

Если оценить по общему количеству всех образующихся продуктов, а также использования технологического оборудования и его управления, то лучшие результаты получены при использовании природного газа. Хотя, при использовании природного газа количество образующего карбамида меньше, чем при использовании угля и жидких газов, но надо учитывать, что при этом дополнительно образуется ещё 301.3 кг NH₃, который является более ценным продуктом, чем CO₂, образующийся в избытке при использовании угля и жидких газов. При наличии свободного количества NH₃ можно дополнительно организовать производства жидкого аммиака, азотной кислоты, аммиачной воды и нитратных минеральных удобрений (NaNO₃, NaNO₂, NH₄NO₃ и др.). Если имеется другой источник получения CO₂, то из 301.3 кг NH₃ можно будет ещё

дополнительно получить 531.7 кг $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 159.5 кг H_2O . Тогда, из 1т природного газа образуются $3607.7+531.7=4139.4$ кг $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $1082.3+159.5=1241.8$ кг H_2O , что указывают на высокоэффективность использования природного газа для производства карбамида.

Материальные и энергетические аспекты получения технологического газа для производства аммиака и карбамида газификацией угля

По литературным данным, для обеспечения температурного режима работы газогенератора удельный расход топлива составляет до 40% от массы газифицирующего угля. Следовательно, при расчётном выходе количества $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ из 1т угля Фон-Ягнобского месторождения 3729.0 кг по данным таблицы 4 фактический выход $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ будет $3729 : 1.4 = 2664$ кг. Такой низкий выход карбамида обеспечивается высокими затратами на оборудование, транспорте и других инфраструктурах производства. Непостоянный состав угля не позволяет получить стабильный состав технологического газа из угля.

Другим важным вопросом является транспортировка и хранение сырья. Транспортировка углеводородных газов осуществляется автономно трубопроводами и они хранятся в газгольдерах. В то же время, уголь будет транспортироваться автотранспортом и храниться в открытых складах. Транспортировка 500000 т угля в год потребует $500000:25=20000$ авторейсов (в одну сторону) при грузоподъёмности 1 машины = 25 т угля или 55 рейсов в сутки (с учётом обратного движения автотранспорта $55 \times 2 = 110$ рейсов в сутки). Это огромная нагрузка на автодороги Айни-Душанбе-Бохтар-Леваканд, особенно в осенне-зимнее время. Хранение такого количества угля и его переработка (измельчение и помол), также вносят большой вред окружающей среде.

На основе вышесказанного можно заключить, что по всем показателям производства: производительности, материало – и энергоёмкости, экологической чистоты технологических процессов, управления химико-технологическими процессами, занимаемой площади под оборудования, автономности перевозок и хранения сырья и других факторов, использование углеводородных газов в качестве сырья для получения CO_2 , NH_3 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является эффективнее и рентабельное чем использования угля.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В разделе 3 при разработке комплексных технологий газификации угля и использования продуктов его состава было показано, какие отходы на какой стадии технологического процесса образуются. В зависимости от фазового состояния, количественного показателя и возможных областей применения этих отходы систематизировать в таблице 5.

Таблица 5 – Классификация отходов газификации угля и их применения

Вид отхода	Состав	Количество отхода и зависимость его образования	Область применения отхода от газификации угля
Газовые отходы	CO_2	эквивалентно содержанию С в угле	Производство $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Na_2CO_3 , CaCO_3 , NaHCO_3 и др.
	N_2	от количества воздуха для газификации	Чистый газ, производство аммиака, окислов азота, азотных удобрений

<i>Продолжение таблицы 5</i>			
	N_xO_y	от степени окисляемости азота при температурах газификации угля	Производство азотной кислоты, аммиачной воды и азотных удобрений
	SO_3+SO_2	от состава угля	Производство серной кислоты и его производных
	P_2O_5	от состава угля	Производство фосфорной кислоты и удобрений
	Ar и др.	от количества воздуха	Чистые инертные газы
Жидкие отходы	Ароматические углеводороды	от состава угля	Для получение органических растворителей
Смолистые вещества	Фенолы и их производные	от состава угля	Для получение фенольных соединения и их производных
Твердые отходы	Зола и шлаки	от состава угля	Разделение для получения отдельных компонентов; Производство вяжущих материалов и бетонов.

***Минеральный наполнитель вяжущих материалов из золы угля
Фон-Ягнобского месторождения***

В работе проведены экспериментальные исследования по получению из золы угля Фон-Ягнобского месторождения минеральный наполнитель для гипсовых и цементных вяжущих материалов. Для приготовления минерального наполнителя использовали пробу золы состава таблицы 1.

***Гипсовые композиции с минеральным наполнителем из золы угля
Фон-Ягнобского месторождения***

Минеральный наполнитель положительно влияет на изменения показателей свойств гипсовых композиции. На рисунке 4 показана зависимость влияния минерального наполнителя на изменения водопотребности гипсовой композиции. При замене до 20% гипса на минеральный наполнитель нормальная густота гипсовой композиции снижается с 61,6 до 55%, далее при увеличении доли золы в составе вяжущего до 40% водопотребность гипсой композиции постоянна и не снижается ниже 55%. Снижение водопотребности гипсовой композиции с наполнителем по сравнению с водопотребности гипса её основы оставляет от 1,6 до 6,6 %. Однако снижении водопотребности гипсовой композиции не приводит к изменению продолжительности процесса схватывания вяжущего, сроки схватывания гипсовой композиции практически постоянны и составляют в пределах: начало 15...20, конец схватывания 32... 40 мин (рисунок 5). Такое постоянство свидетельствует, что зола не участвует в реакциях гидратации зерен гипса и не влияет на процессов схватывания гипсового теста.

Минеральный наполнитель гипса при расходах до 20% повышает прочность гипсового камня (рисунок 6), при дальнейшем увеличении расхода золы до 40% прочность гипсового камня снижается. Предельное содержание золы в составе гипсовых композиций в 20% является оптимальным для повышения их качеств.

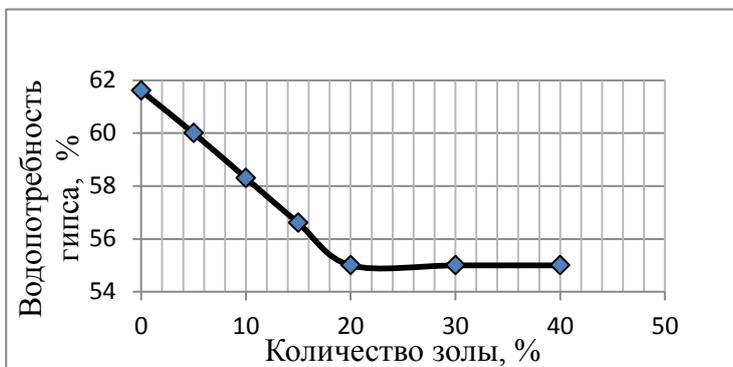


Рисунок 4 – Зависимость изменения водопотребности гипсовой композиции от соотношения количеств вяжущего и золы её состава.

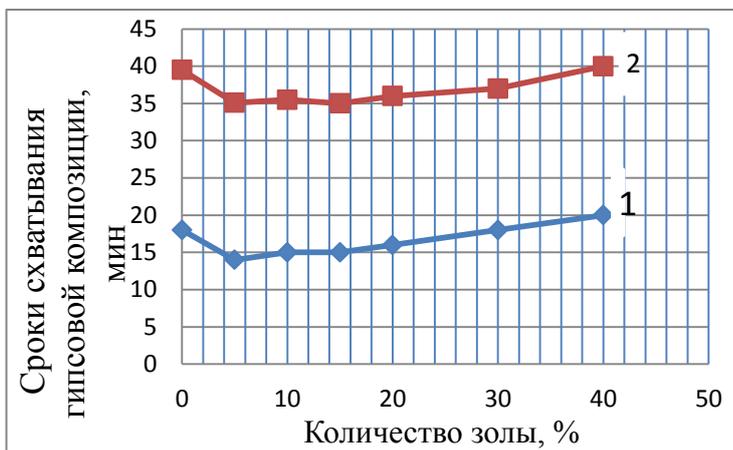


Рисунок 5 – Зависимость сроков схватывания гипсовой композиции от соотношения количеств вяжущего и золы её состава: 1-начало схватывания; 2-конец схватывания.

Водопоглощение гипсового камня с увеличением содержания золы в составе композиции уменьшается, но прочность камня с золой всегда выше прочности камня на чистом гипсе. Снижение коэффициента размягчения некоторых образцов при расходе золы 20% объясняется не снижением прочности гипсового камня в водонасыщенном состоянии, а возрастанием прочности камня в воздушно-сухом виде. При этом, прочность гипсового камня в водонасыщенном состоянии при всех дозировках золы выше прочности камня без неё.

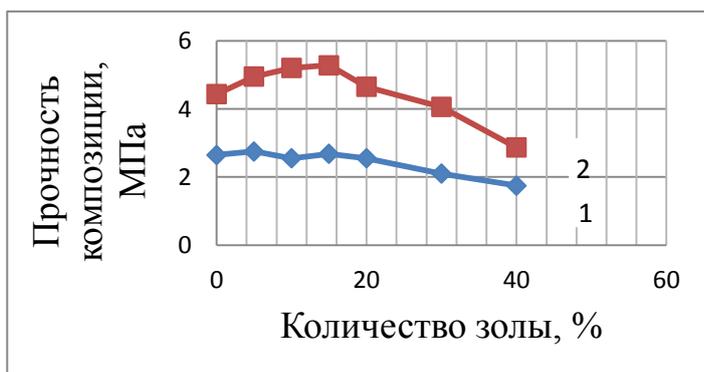


Рисунок 6– Зависимость прочности гипсовой композиции от соотношения вяжущего и золы её состава: 1-при изгибе; 2-при сжатии.

Таблица 7 – Состав гипсовой композиции и характеристики её водостойкости

Состав гипсовой композиции, масс. %		Характеристики водостойкости гипсового камня	
Гипс	Зола	Водопоглощение, %	Коэффициент размягчения
100	-	2.21	0.88
95	5	2.14	0.93
90	10	2.06	0.93
85	15	2.03	0.93
80	20	1.62	0.83

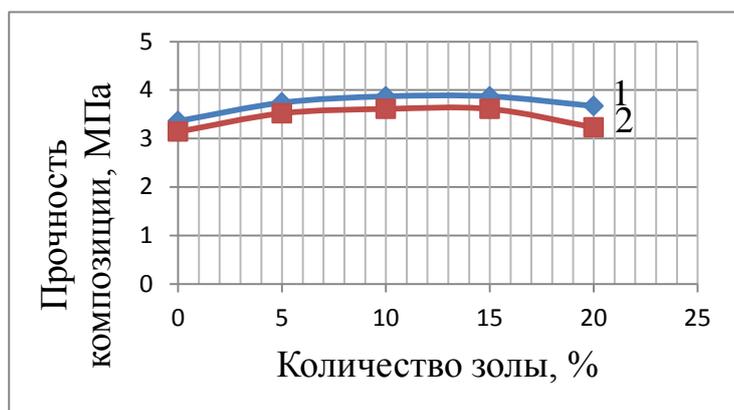


Рисунок 7 – Зависимость прочности гипсового камня при сжатии в воздушно-сухом (1) и водонасыщенном (2) состояниях от соотношения количеств вяжущего и золы в составе композиции

Смешанные цементы с минеральным наполнителем из золы угля Фон-Ягнобского месторождения

Минеральный наполнитель в составе смешанного цемента прежде всего изменяет нормальную густоту и сроков схватывания вяжущего. При содержаниях золы от 5 до 20% в составе вяжущего на основе обычного цемента М400 нормальная густота цементного теста снизилась на 3.5%, уменьшая от 24.75% до 23.9%. Сроки схватывания смешанного цемента несколько возросли и составили от 2¹⁰ до 4³⁰ часа, когда исходный состав цемента схватывался в течении от 1²⁰ до 3⁴⁰ часов. Эти изменения благоприятно повлияли на повышение прочности цементного камня.

Прочности смешанного цемента определена испытанием образцов-балочек 4x4x16 см, изготовленных из смеси состава 1:3:0.4 (вяжущее:вольский песок:вода) при содержаниях минерального наполнителя в составе смешанного цемента от 5 до 20%. При прочности цемента без минерального наполнителя 28 сут возраста 6.7 МПа при изгибе и 42.1 МПа при сжатие прочность смешанного цемента возростала до 8.2...9.2 МПа при изгибе, а при сжатие – до 43.1- 48.5 МПа. Прирост прочности смешанного цемента составил при изгибе от 22,4 до 37.3%, а при сжатие - от 2.4 до 15.2%, причём такой прирост прочности смешанного вяжущего образуется при снижении расхода цемента в его составе от 5 до 20%.

Положительное влияние золы на повышение прочности цемента объясняется рядом причин. Во-первых, состав золы до 56% содержит кремнезём SiO₂, который в составе цемента снижает соотношение CaO: SiO₂, что способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция с общей формулой CSH(B). Во-вторых, реакционноактивные частицы золы способны вступать в реакцию связывания Ca(OH)₂ с образованием гидросиликатов кальция, имеющих повышенную прочность, чем Ca(OH)₂. Во-третьих, неактивные частицы золы будут играть роль микронаполнителей структуры твердеющего цементного камня. Существенное повышение прочности смешанного цемента при изгибе свидетельствуют, что частицы золы играют также роль армирующего компонента в среде твердеющих минералов цемента.

Из смешанного цемента с содержанием от 5 до 20% минерального наполнителя из золы угля Фон-Ягнобского месторождения приготовили бетонную смесь состава 1 :1.51: 2.57: 0.4 (вяжущее: песок: щебень: вода),

формовали из неё кубические образцы размерами 10x10x10см для испытания прочности бетона. Образцы бетона твердели в нормальных условиях до 28 сут. На рисунке 8 приведена зависимость изменения прочности бетона в 28 сут возрасте от состава смешанного цемента.

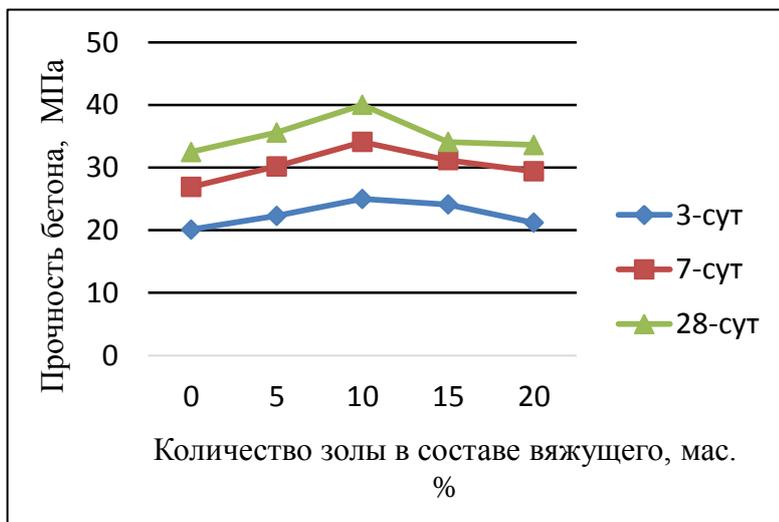


Рисунок 8 – Зависимость прочности бетона от состава смешанного цемента

Прочность бетона при содержание золы 10% в составе смешанного цемента достигает 40 МПа против 32.5 МПа для цемента без золы, прирост прочности бетона составил 23.1%. При других содержаниях минерального наполнителя в составе смешанного цемента прочность бетона также выше, чем 32.5 МПа.

ВЫВОДЫ

Разработана комплексная технология газификации угля Фон-Ягнобского месторождения и использования компонентов его состава для производства химических веществ и материалов. Установлено, что:

1. Оптимизации процесса газификации угля для увеличения доли теплотворных газов (H_2 , CH_4 , CO , H_2S) в составе технологического газа способствует пропорциональному снижению удельных расходов окислителей углерода и общего объема образующихся газов;

2. Разработанная комплексная технология газификации угля для совмещённого производства тепла и химических материалов позволяет полностью использовать компоненты состава угля и их теплотворную способность без образования выбросов, загрязняющих окружающую среду;

3. По всем показателям производства: производительности, материало – и энергоёмкости, экологической чистоты технологических процессов, управления химико-технологическими процессами, занимаемой площади под оборудования, автономности перевозок и хранения сырья и других факторов, использование углеводородных газов в качестве сырья для получения CO_2 , NH_3 и $CO(NH_2)_2$ является эффективнее и рентабельное чем использования угля;

4. Зола угля Фон-Ягнобского месторождения многокомпонентна и до 78.68% состоит из оксидов SiO_2 и Al_2O_3 , её использование в качестве минерального наполнителя вяжущих веществ повышает качества гипсовых композиций и прочности цементных бетонов при одновременном уменьшении удельных расходов вяжущего в их составах до 20%.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях

Статьи в изданиях, рекомендуемые ВАК при Президенте РТ:

1. Шарифов, А. Экологические проблемы использования угля в качестве энергоносителя и способы их решения / А. Шарифов, **Г.Г. Шодиев**, Т.С. Бобоев, Д.К. Субхонов // Вестник ТГУ. – 2015. – № 4(32). – С. 183-187.
2. Шарифов, А. Оптимизация выхода горючих газов при паро-воздушной газификации угля / А. Шарифов, **Г.Г. Шодиев**, Д.К. Субхонов, Т.С. Бобоев // Вестник ТНУ. – 2016. – № 1/4(216). – С. 45-48.
3. Шарифов, А. Использование золы угля Фон-Ягнобского месторождения в качестве наполнителя композиций из гипсовых вяжущих / А. Шарифов, Д.К. Субхонов, **Г.Г. Шодиев**, Т.С. Бобоев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2016. – Т. 59, № 9–10. – С. 413-417.
4. Шарифов, А. Эффективная органоминеральная добавка для повышения качества гипсовых композиций / А. Шарифов, У.Х. Умаров, Д.К. Субхонов, **Г.Г. Шодиев**, Ш.И. Ахмадов // Вестник ТГУ. – 2016. – № 2(34). – С. 37-42.
5. Шарифов, А. Сравнительная оценка использования разных видов углеродосодержащего сырья в производстве технологического газа для синтеза аммиака и карбамида / А. Шарифов, **Г.Г. Шодиев**, Ш.И. Ахмадов // Политехнический вестник Серия: Инженерные исследования. – 2017. – № 3(39). – С. 70-89.
6. Ахмадов, Ш.И. Утилизация золы угля Фон-Ягнобского месторождения в составе силикатного кирпича / Ш.И. Ахмадов, **Г.Г. Шодиев** // Политехнический вестник Серия: Инженерные исследования. – 2017. – № 4(40). – С. 181-185.

Статьи, опубликованные в материалах конференций:

7. Шарифов, А. Комплексное использование продуктов сжигания и газификации угля / А. Шарифов, А. Муминов, **Г.Г. Шодиев**, Д.К. Субхонов, Т.С. Бобоев // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, Издание ТГУ, – 2014. – С. 199-202.
8. Шарифов, А. Возможные пути утилизации золы угля для производстве строительных материалов / А. Шарифов, Д.К. Субхонов, **Г.Г. Шодиев**, А.А. Улукханов, Т.С. Бобоев, Ш.И. Ахмадов, А.А. Акрамов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Перспективы архитектуры, строительство и производства строительных материалов». – Худжанд, Издание ПИ ТГУ, – 2015. – С. 185-188.
9. Шарифов, А. Органоминеральные добавки для улучшения состав минеральных вяжущих материалов / А. Шарифов, Д.К. Субхонов, Т.С. Бобоев, Ш.И. Ахмадов, **Г.Г. Шодиев** // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Практика, проблемы и перспективы повышения качества проектирования, строительства и производства строительных материалов». – Душанбе, Издание Комитет по архитектуре и строительству при

правительстве РТ, ГУП «Научно – исследовательский институт строительства и архитектуры», – 2016. – С. 185-188.

10. Ахмадов, Ш.И. Влияние золы угля ТЭС на механические свойства керамического кирпича / Ш.И. Ахмадов, Т.С. Бобоев, **Г.Г. Шодиев**, А. Шарифов // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТТУ, – 2016. – С. 8-11.

11. Шарифов, А. Гипсовая композиция с органоминеральной добавкой из золы угля и экстракта листьев чинары / А. Шарифов, Д.К. Субхонов, **Г.Г. Шодиев**, Т.С. Бобоев, Ш.И. Ахмадов // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТТУ, – 2016. – С. 49-53.

12. Умаров, У.Х. Гипсо-зольные вяжущие улучшенного качества / У.Х. Умаров, Д.К. Субхонов, А. Шарифов, **Г.Г. Шодиев** // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Повышение сейсмической безопасности городов и населенных пунктов». – Душанбе, Издание Комитет по архитектуре и строительству при правительстве РТ, ГУП «Научно – исследовательский институт строительства и архитектуры», – 2017. – С. 72-76.

13. Шарифов, А. Рациональный способ утилизация отходов производства газификации угля / А. Шарифов, **Г.Г. Шодиев**, А.К. Муминов // Материалы Республиканской научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности Республики Таджикистан и пути их решения». - Душанбе, МИСиС, – 2018. – С. 80-85.

АННОТАТСИЯ

ба диссертатсияи Шодиев Ғолибҷон Ғаюрович дар мавзӯи «Асосҳои технологии ба газ мубаддал намудани ангишти кони Фон-Яғноб барои истеҳсоли якҷояи гармӣ ва маводҳои химиявӣ», барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯйи ихтисоси 05.17.01 – технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ

Мақсади таҳқиқот - ин коркарди технологияи маҷмӯи раванди газкунии ангишт ва истифодабарии маҳсулотҳои он мебошад.

Ба сифати маводи таҳқиқот ангишти кони Фон-Яғноби Ҷумҳурии Тоҷикистон ва маҳсулотҳои он истифода шудааст.

Дар ин кор таҳқиқотҳои эксперименталӣ иҷро шудаанд:

- таҳлили таркиботи ангишти кони Фон-Яғноб барои муайян кардани имконоти истифодабарии тамоми ҷузъҳои он;
- тақмили раванди газкунии буғу ҳавоии ангишти кони Фон-Яғноб барои баланд кардани қобилияти гармидиҳии гази технологӣ;
- тартиб додани технологияи комплекси газкунии ангишти кони Фон-Яғноб барои истеҳсоли гармӣ ва масолеҳи химиявӣ мувофиққардашуда;
- таҳлил ва санҷидани истифодабарии тарзи газкунии ангишт барои ҳосил кардани гази технологӣ ба сифати ашёи хом дар истеҳсолоти аммиак ва карбамид;
- коркарди технологияи истифодаи партови хокистари ангишти кони Фон-Яғноб дар истеҳсолоти моддаҳои часпаку омехтаҳои сохтмонӣ ва омӯзиши хосиятҳои техникий онҳо.

Рисолаи диссертатсионӣ аз муқаддима, панҷ боб, хулосаҳо ва рӯйхати адабиётҳои истифодашуда 108 номгӯй дар 99 саҳифаи чопи компютери 9 расм ва 19 ҷадвал иборат мебошад.

Оид ба мавзӯи рисолаи номзади 13 мақола, аз ҷумла 6 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи ҚОА назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва 7 мақола дар маводҳои конферонсҳои байналмиллалӣ ва ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалӣ нашр шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: ангишт, газгардонӣ, синтез-газ, энергиябаранда, сӯхтан, таҳлили химиявӣ ангишт ва хокистар, истифодабарии хокистар, маҷмӯи технология, оксиди карбон (II), метан, гидроген, оксиди карбон (IV), нитроген, қобилияти гармидиҳии газ.

РЕЗЮМЕ

к диссертации Шодиева Голибджона Гаюровича на тему: «Технологические основы газификации угля Фон-Ягнобского месторождения для совмещенного производства тепла и химических материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ

Цель работы заключается в разработке технологических основ комплексного процесса газификации угля и использования её продуктов.

Объекты исследования – уголь Фон-Ягнобского месторождения Республики Таджикистан и продукты его газификации. В работе выполнены следующие исследования:

- анализированы составы угля Фон-Ягнобского месторождения для определения возможностей использования всех компонентов, входящих в них;
- проведена оптимизация процесса паро-воздушной газификации угля Фон-Ягнобского месторождения для повышения теплотворной способности технологического газа;
- разработана комплексная технология газификации угля Фон-Ягнобского месторождения для совмещённого производства тепла и химических материалов;
- проведена оценка процесса газификации угля для получения технологического газа в качестве сырья в производствах аммиака и карбамида и показана его нерентабельность по сравнению с применением углеводородных газов;
- разработана технология утилизации золы угля Фон-Ягнобского месторождения в производствах вяжущих веществ и строительных смесей.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 108 наименований, изложена на 99 стр. компьютерного набора, иллюстрирована 9 рисунками и 19 таблицами.

По теме диссертации опубликованы 13 статей, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 7 статей в материалах международных и республиканских научно-практических конференциях.

Ключевые слова: уголь, газификация, технологический газ, энергоноситель, комплексная технология получения тепла и химических веществ, теплотворная способность газа, утилизация золы.

SUMMARY

to the dissertation of Shodiev Golibjon Gayrovich on the theme: "Technological bases of coal gasification of the Fon-Yagnob deposit for the combined production of heat and chemicals", presented for the degree candidate of technical sciences in specialty 05.17.01 - technology of inorganic substances

Objective is to develop the technological basis for the integrated process of coal gasification and use of its products.

Objects research - Fon-Yagnob coal of the Republic of Tajikistan and its gasification products. The following studies were performed:

- analyzes composition of coal the Fon-Yagnob deposit to determine the possibilities of using all the components included in them;
- optimization of the process of steam-air gasification of the Fon-Yagnob coal field to increase the calorific value of the process gas;
- developed a complex gasification technology for the coal of the Fon-Yagnob field for the combined production of heat and chemical materials;
- evaluation of the process of coal gasification to produce process gas as a raw material in the production of ammonia and urea was carried out and its unprofitability was shown compared to the use of hydrocarbon gases;
- the technology for utilization of coal ash from the Fon-Yagnob deposit in the production of binders and building mixtures has been developed.

The thesis consists of an introduction, the fifth chapters, conclusions and a list of references, including 108 titles, set out on 99 pages of a computer kit, illustrated with 9 figures and 19 tables.

On the topic of the dissertation 13 articles were published, including 6 articles in journals recommended by the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan and 7 articles in the materials of international and republican scientific and practical conferences.

Keywords: coal, gasification, synthesis gas, energy carrier, combustion, chemical analysis of coal and ash, utilization of ash, complex technology, carbon monoxide, methane, hydrogen, carbon dioxide, nitrogen, calorific value of gas.

Разрешено в печать 28.11.2018г., подписано в печать 15.01.2019г.
Формат 60X84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

