

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. акад. М.С. ОСИМИ

На правах рукописи



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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Шарифов Абдумумин

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЯ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ВЕЩЕСТВА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ	9
1.1. Состав и свойства угля	9
1.2. Технология газификации угля	11
1.3. Кинетика и моделирование процесса газификации угля	17
1.4. Использование образующихся продуктов газификации угля.....	22
1.4.1. Утилизация золы угля в производстве материалов	22
1.4.2. Утилизация побочных компонентов горючей части угля	27
1.5. Формулировка цели и задачи исследования	28
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	31
2.1. Материалы и методы исследования	31
2.2. Уголь Фон-Ягнобского месторождения	31
2.3. Зола угля Фон-Ягнобского месторождения	32
2.4. Природный и жидкий газы	36
2.5. Вяжущие материалы и заполнители бетона	36
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ СОВМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛА И ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	38
3.1. Экологические проблемы использования угля для газификации или в качестве энергоносителя	38
3.2. Оптимизация процесса паро-воздушной газификации угля для повышения выхода горючих газов	43
3.3. Разработка технологии газификации угля для совмещённого производства тепла и химических материалов.....	48
3.3.1. Паро-воздушная газификация угля для получения технологического	

газа – сырья для производства химических веществ (1 вариант)	51
3.3.2. Паро-воздушная газификация угля для получения газа-энергоносителя (вариант 2)	57
ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА И КАРБАМИДА	59
4.1. Стадии производства аммиака и карбамида из углеродсодержащего сырья	59
4.2. Использование угля Фон-Ягнобского месторождения	63
4.3. Использование природного газа	65
4.4. Использование жидкого газа	66
4.5. Материальные и энергетические аспекты получения технологического газа для производства аммиака и карбамида газификацией угля	69
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ СПОСОБОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	74
5.1. Классификация отходов газификации угля Фон-Ягнобского месторождения	74
5.2. Минеральный наполнитель вяжущих материалов из золы угля Фон-Ягнобского месторождения	75
5.3. Гипсовые композиции с минеральным наполнителем из золы угля Фон-Ягнобского месторождения	76
5.4. Смешанные цементы с минеральным наполнителем из золы угля Фон-Ягнобского месторождения	81
ВЫВОДЫ.....	86
ЛИТЕРАТУРА	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время использование угля стало альтернативным способом обеспечения потребностей промышленных предприятий и населения Таджикистана в местном энергоносителе. Это оправдано не только отсутствием других эффективных энергоносителей, например природного газа, но и тем, что месторождения угля имеются во многих регионах и их запасы огромны. По данным [1] мощность всех месторождений угля в Таджикистане оценены в 4.3 млрд.т., что составляет 0.03% мировых запасов данного вида ископаемого энергоносителя. Эти огромные количества угля при разумном их использовании обеспечат потребности наших потомков на вечные времена. Однако, в современном мире, когда остро стоят вопросы охраны окружающей среды и в всемирном масштабе ставятся ограничения на выбросах двуокиси углерода и других продуктов сжигания не только угля, но и всех ископаемых энергоносителей, использование угля как энергоноситель должно быть не только процессом сжигания углерода для получения тепла, но и включать в себя решения многих других проблем, сопутствующих процессам теплоспользования. Эти проблемы можно сгруппировать под общим названием как экологические. Они возникают из-за того, что уголь не является однокомпонентным веществом, состоящим только из углерода, дающего при сжигания тепло, а состоит из многих химических элементов [2]. Хотя содержания этих сопутствующих элементов всегда меньше, чем содержание углерода в составе угля, но при правильном использовании технологии их выделения из состава угля можно получить продукт меньший по количеству, но дающий большой эффект при использовании в соответствующих отраслях экономики. Поэтому, технология использования угля в качестве энергоносителя должна быть в комплексе с технологией получения других веществ, можно сказать всех компонентов его состава. Тогда достигается высокая эффективность

использования угля в экономическом выражении и обеспечивается экологическая чистота данной эффективности, не наносящая ущерб природе. *Следовательно, концепция использования угля в качестве теплоносителя или для газификации должна выражаться в комплексном строительстве производства основного потребителя угля с производствами очистки продукции от отходов, разделения отходов и использования продуктов их состава для получения попутных веществ и материалов.*

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.

Целью диссертационной работы является разработка технологических основ комплексного процесса газификации угля и использования её продуктов.

Задачами исследований являются:

- анализ составов угля Фон-Ягнобского месторождения для оценки возможности его газификации;
- 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 процесса газификации угля Фон-Ягнобского месторождения 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, материалоемкости – 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;

- 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 ценность работы:

- результаты работы могут быть полезными научно-техническим работникам отраслей промышленности по использованию угля в качестве энергоносителя и для газификации;

- предложенная технология газификации угля Фон-Ягнобского месторождения, разделения компонентов технологического газа и получения материалов на их основе может стать основой организации нового комплексного производства по безотходному использованию угля в качестве энергоносителя и получения качественных материалов;

- по результатам диссертации можно осуществить оптимизацию технологических режимов работающих газогенераторов на производствах ТАЛКО для повышения теплотворной способности получаемого технологического газа из угля Фон-Ягнобского месторождения;

- использование отходов газификации позволяет получить дополнительно новые качественные материалы, что способствует единовременному снижению энергоёмкости процесса газификации угля, снижению себестоимости газификации и 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 химий», (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 2016 г.); 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 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 99 страницах текста компьютерного текста, включая 19 таблиц и 9 рисунка.

ГЛАВА 1. ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЯ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ВЕЩЕСТВА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

1.1. Состав и свойства угля

Уголь характеризуется рядом показателей [3]. Его состав характеризуется содержанием следующих частей:

- рабочая масса, состоящая из сухой массы топлива и влаги;
- сухая масса, включающая горячую массу и минеральную часть;
- горячая масса, содержащая органическую массу и серу в виде сульфидов (FeS и FeS_2);
- аналитическая масса, включающая сухую массу топлива и аналитическую влагу;
- органическая масса, содержащая углерод C , водород H_2 , кислород O_2 , азот N_2 и органическую серу S (таблица 1.1).

В таблице 1.2 приведены усреднённые данные по вещественному составу угля.

Таблица 1.1 – Классификация массы угля и его состав [3]

Индекс массы	Углерод C	Водород, H	Кислород, O	Азот, N	Сера органическая, $\text{S}_{\text{орг}}$	Сера колчеданная, $\text{S}_{\text{к}}$	Балласт		
							зола	Влага	
								аналитическая, $\text{W}^{\text{а}}$	внешняя, $\text{W}_{\text{вн}}$
О	Органическая масса								
Г	Горючая масса								
С	Сухая масса								
А	Аналитическая масса								
Р	Рабочая масса (рабочее топливо)								

Минеральная часть угля в основном состоит из силикатов алюминия, железа, кальция, магния с включением соединений серы, фосфора, натрия, калия и редкоземельных элементов. Состав угля принято обозначать следующим образом; V – летучие вещества, A – зола, W – влага; содержащиеся в топливе элементы обозначаются химическими символами (C , H , O , N , S и др.); сера общая – $S_{\text{общ}}$; сера колчеданная – $S_{\text{к}}$, сера органическая $S_{\text{орг}}$, сера сульфатная $S_{\text{с}}$; сера горючая - $S_{\text{г}} = S_{\text{к}} + S_{\text{орг}}$.

Таблица 1.2 – Характеристика вещественного состава угля [3]

	Содержание, %					Теплота сгорания, МДж/кг	Спекаемость
	Влажность-свежедобитого угля	Летучие составные части	Углерод	Водород	Кислород		
			(в расчёте на горючую массу)				
Бурный уголь	45-60	50-70	65-70	5-9	18-30	25-27	Не спекаемый
Каменный уголь	4-7	40	75-82	5-6	8-9	33	То же

Качество угля характеризуют их физико-химические и механические свойства: влажность, зольность, элементный состав горючей массы, выход летучих веществ и смолы, характеристика кокса (остатка), состав золы, ее плавкость, теплота сгорания топлива, его реакционная способность, класс крупности, плотность, теплоёмкость, теплопроводность, механическая прочность, термостойкость, способность к размолу и удельный расход энергии на размол, пожаро- и взрывоопасные свойства. В таблице 1.3 приведены характеристики состава каменного угля и его теплота сгорания.

Таблица 1.3 – Состав и теплота сгорания каменного угля [3]

Топливо	Состав горючей массы, %					Выход летучих веществ $Y^g, \%$	Теплота сгорания $Q_H^g, \text{МДж/кг}$
	C^g	S^g	H^g	O^g	N^g		
Каменный уголь	75 – 90	0.5 – 6	4 – 6	2 – 12	1 – 2.7	9 – 50	31 – 35

Для исследования состава золы ее анализируют на содержание SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 и при необходимости на оксиды других металлов. Плавкость золы определяют по температуре начале ее деформации T_1 , температуре плавления T_2 и температуре жидкоплавкого состояния T_3 .

Важное значение имеет химическая активность или реакционная способность углей в процессах газификации, так как этот показатель характеризует скорость газификации. Химическая активность угля определяется по отношению к кислороду, двуоксиду углерода, водяному пару и может выражаться как скорость газификации углерода состава угля при использовании частиц угля размерами 0.1–0.2 мм и в качестве газифицирующего вещества водяной пар при давлении 1 МПа.

Химическая активность угля снижается с ростом степени его углефикации. При температурах ниже 1000°C на химическую активность угля могут влиять примеси состава золы, каталитически действующие на процессы газификации выше 1200°C .

1.2. Технология газификации угля

Впервые промышленный способ газификации угля был предложен немецким инженером Драве в 1927 году [4]. Он показал возможность осуществления газификации угля смесью кислорода и водяных паров под давлением при одновременном удалении золы в твердом состоянии. Уже в 1932 году в Германии была сооружена полупромышленная установка для

газификации бурого угля под давлением. Наибольший рост развития процесса газификации угля произошёл во второй половине двадцатого века, установки по газификации угля, в том числе и каменного угля, появились во многих европейских странах мира [5]. Такие установки назывались газогенераторами.

Газификация угля для стран с большими запасами угля является эффективным способом обеспечения бытовых и промышленности потребностей. Например, для Российской Федерации, где запасы угля 20 % от мировых и составляют около 725 млрд.т., что в 200 раз больше запасов природного газа, данный способ получения энергоносителя считается стратегической задачей энергетики [6]. Попутно можно отметить, что процессам газификации подвергаются не только традиционные твердые топлива, как каменный и бурый угли, но и нетрадиционные виды топлива, такие как биомассы растительного и животного происхождения [7].

Процесс газификации угля основан на пиролизе или термическом разложении твердого топлива [8]. При газификации угля образуется газ, пригодный для сжигания или использования в качестве сырья в производствах некоторых химических веществ.

Газификация угля в зависимости от вида газифицирующих реагентов, давления и температуры процесса, используемых технологических приёмов приводит к получению различных газов, которые указаны в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Виды газификации угля [3]

Газифицирующие вещества	Получаемый газ	Состав	Назначение
Воздух и водяной пар	Генераторный газ	CO, H ₂ , CH ₄ , N ₂	Для промышленного использования
Кислород и водяной пар	Технологический газ	CO, H ₂ , N ₂	Для синтеза NH ₃ , CH ₃ OH, жидких топлив и оксосинтеза
Водород и водяной пар	Бытовой газ	CH ₄ , N ₂ , CO, H ₂	Для бытовых целей

Процесс газификации угля можно охарактеризовать как совокупность гетерогенных и гомогенных реакций, в результате которых образуется смесь CO, H₂, CH₄ в качестве основных теплотворных компонентов целевого газа. Эти реакции достаточно полно описываются уравнениями, приведёнными в таблице 1.5, взятой из работы [3].

Таблица 1.5 – Реакции, протекающие при газификации угля [3]

№ реакции	Реакция	Энтальпия реакции, H _{298,16} , кДж/моль
Реакции горения и газификации угля		
1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	+393.6
2	$C + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$	+110.6
3	$CO + 1/2O_2 \leftrightarrow CO_2$	+283.0
4	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	-131.5
5	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	-88.8
6	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	-172.5
7	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	+41.0
8	$H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$	+286.0
Реакции термического распада и газификации углеродсодержащих веществ		
9	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	+74.9
10	$2C + 2H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-15.9
11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	+206.4
12	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	+247.4
13	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	+165.0
14	$CO + H_2 + H_2O + C \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	+116.0
15	$C_2H_4 + 2H_2 \leftrightarrow 2CH_4$	+202.2
16	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	-74.9
17	$C_2H_6 \leftrightarrow 2C + 3H_2$	-83.2
18	$C_3H_8 \leftrightarrow 3C + 4H_2$	-102.1
Побочные реакции горения и газификации угля		
19	$0,5S_2 + H_2 \leftrightarrow H_2S$	+20.1
20	$0,5S_2 + CO \leftrightarrow COS$	+143.19
21	$S_2 + C \leftrightarrow CS_2$	-72.43
22	$C + 0,5H_2 + 0,5N_2 \leftrightarrow HCN$	-131.05
23	$2Fe + 3H_2O \leftrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2$	+858.3 в кДж/кг
24	$2Fe + 3CO_2 \leftrightarrow Fe_2O_3 + 3CO$	+247.0 в кДж/кг
25	$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$	+3165 в кДж/кг

Из всего многообразия химических реакций, протекающих в процессах газификации угля, решающее влияние на равновесный состав газа, получаемого в процессе высокотемпературной газификации, имеют реакция полного горения углерода (1), реакция Будуара (6), реакция разложения водяного пара (4), реакция гидрирования углерода (9), реакция водяного газа (7) и реакция метанирования оксида углерода (11).

Собственно газификация углерода характеризуется сильно эндотермическими реакциями (4) и (6), что требует затраты большого количества тепла, поэтому промышленные процессы газификации угля протекают в основном при температуре выше 900°C . Подвод тепла осуществляется либо косвенным путём, либо за счёт одновременного сжигания части газифицируемого угля до CO_2 .

Образующийся газ от газификации угля имеет две основные применения: в качестве теплоносителя и в качестве сырья в химическом производстве углерод и водородсодержащих веществ. Первое применение зависит от теплоты сгорания химических элементов состава образующегося газа, которая определяется в основном наличием CO и H_2 в составе газа [9]. Образующийся газ обычно называют терминами, в первом случае «генераторный газ», а во втором случае «синтез-газ» [10]. В некоторых случаях проводят частичную газификацию, когда кроме газа целевым продуктом является также твердый остаток, который помимо высокой калорийности может иметь свойства, позволяющие использовать его для химических производств [11].

Единственным твердым остатком при газификации должна явиться негорючая часть угля — зола. В действительности не удается полностью перевести органическую массу угля в газ, и в шлаке остается часть горючей массы топлива.

Генераторный газ в основном используют для различных энергетических нужд, например, для сжигания в отопительных целях или для получения электроэнергии в газотурбинных установках [12]. Эффективность

использования способа газификации угля по сравнению с прямым его сжиганием растет с уменьшением сортности топлива. Для низкосортных видов угля их газификация может стать наиболее целесообразным путем термохимической конверсии [13].

В промышленности применяют следующие способы [14-16]: газификация плотного слоя угля, газификация угля в кипящем слое, поточный способ газификации угля. По виду применяемых окислителей газификация угля может быть воздушная, паровоздушная, кислородная, парокислородная, паровая, углекислотная. Отдельно выделяется способ гидрогенизации угля, который осуществляется на поверхности катализаторов для получения жидких углеводородов. Процессы газификации угля бывают автотермическими, протекающими за счёт собственной теплоты, и аллотермическими, протекающими за счёт подвода тепла извне. Различные варианты улучшения способа газификации угля предложены в работах [17-19].

Газификация угля представляет собой сложное сочетание гетерогенных и гомогенных процессов. Термодинамические расчеты позволяют определить равновесные составы газов в зависимости от температуры и давления газификации. Однако использовать результаты этих расчетов для предсказания реального состава газов трудно из-за значительных различий в скоростях реакций и влияния на процесс ряда технологических факторов.

Скорость реакций газификации угля может лимитироваться скоростями химических превращений в газовой фазе и на поверхности твердой фазы, а также скоростью диффузии газообразующих веществ в слой угля. При температурах 700–800°C процесс газификации угля тормозится преимущественно химической реакцией, т.е. реакция протекает в кинетической области, а при температурах выше 900°C — преимущественно диффузией реагентов в слой угля. В реальных условиях суммарный процесс

газификации угля протекает в промежуточной области, и скорость его зависит от кинетических и диффузионных факторов.

Процессы газификации угля интенсифицируют путем повышения температуры, увеличения давления газификации, что позволяет значительно увеличить парциальные давления реагирующих веществ, а также увеличения скорости дутья, концентрации кислорода в дутье или развития реакционной поверхности.

Для уменьшения влияния диффузионных факторов на скорость реакции газификации и осуществления процесса газификации угля к кинетической области используют тонкоизмельченный уголь и ведут процесс при высоких скоростях газовых потоков.

Процессы газификации угля можно классифицировать по следующим признакам [20]:

- 1) по теплоте сгорания получаемых газов в МДж/м³: получение газов с низкой (4.18 — 6.70), средней (6.70 — 18.80) и высокой (31 — 40) теплотой сгорания;
- 2) по назначению газов: для энергетических и технологических целей;
- 3) по размеру частиц используемого топлива: газификация крупнозернистых, мелкозернистых и пылевидных частиц;
- 4) по типу дутья: воздушное, паровоздушное, кислородное, парокислородное, паровое;
- 5) по способу удаления минеральных примесей: мокрое и сухое золоудаление, жидкое шлакоудаление;
- 6) по давлению газификации: при атмосферном (0.1 — 0.13 МПа), среднем (до 2—3 МПа) и высоком давлении (выше 2—3 МПа);
- 7) по характеру движения газифицируемого топлива: в псевдостационарном слое, в кипящем слое, в движущемся потоке пылевидных частиц;
- 8) по температуре газификации: низкотемпературная (до 800°С), среднетемпературная (800 — 1300°С) и высокотемпературная (выше 1300°С);
- 9) по балансу тепла в процессе газификации: автотермический и

аллотермические виды газификации угля. Внешний подвод тепла можно осуществлять с помощью твердых, жидких и газообразных теплоносителей.

В работе [21] проведена паро-воздушная газификации угля Фон-Ягнобского месторождения при расходах окислителей 2.7-3.5 кг/кг воздуха и 0.4-0.5 кг/кг пара. Степень газификации угля составила от 88.9 до 93.8 %. При этом получена смесь газов с содержаниями горячих газов (CO , H_2 , CH_4) в пределах от 27.1 до 39.1% с теплотой сгорания от 3.86 до 5.27 МДж/м³. Однако непонятно, почему в составе образующихся газов имеется от 0.2 до 0.4% O_2 , когда кислород самый реакционноспособный окислитель должен быть полностью израсходован.

1.3. Кинетика и моделирование процесса газификации угля

В работе [22] более подробно рассмотрены некоторые аспекты кинетики процесса газификации угля. Указано, что для моделирования промышленных процессов газификации угля скорость реакции можно описать уравнением первого порядка. Процесс газификации угля протекает в основном в гетерогенной фазе, где на пористой поверхности частиц угля протекают химические реакции окисления углерода и других элементов состава угля. Протекания газификации угля подчиняется моделью диффузионно-кинетического механизма химических процессов, где стадии процесса осуществляются на поверхности и в порах твердых частиц. Эта теория применительно к каталитическим реакциям на поверхности пористого катализатора впервые была предложена в работе [23] и она известна как теория Зельдовича. Диффузионно-кинетическая теория горения углерода рассмотрена в работах [24-27].

Согласно данной теории стадии процесса газификации угля можно представить в следующем порядке [28]:

- 1) диффузия окислителя из газовой фазы к внешней поверхности частиц угля;

- 2) диффузия окислителя с поверхности частиц угля во внутренние их поры;
- 3) адсорбция молекул окислителя на активированных центрах пор частиц угля;
- 4) протекание химических реакций взаимодействия окислителя с активными компонентами состава угля;
- 5) десорбция продуктов химической реакции с активных центров;
- 6) диффузия продуктов газификации на поверхность частиц угля;
- 7) диффузия продуктов газификации от поверхности в основной газовый поток.

Такая схема протекания стадии процесса газификации угля подобна протеканию каталитических реакции на поверхности пористого катализатора с той разницей, что пористый катализатор остаётся неизменным в структуру и процесс десорбции продуктов реакции протекает с пор с неизменными размерами. В случае газификации угля поры частиц угля не остаются неизменными, в результате химических реакции газификации они постепенно сокращаются в размерах вплоть до полного исчезновения частиц. Можно считать, что реакции газификации в основном протекают на внешних поверхностях частиц угля и по мере исчезновения каждого слоя процесс аналогичным образом переходит к другому слою.

Как и в гетерогенном катализе, при горении и газификации угля могут проявляться эффекты заполнения реакционной поверхности. Например, при адсорбции продуктов может происходить заполнение реакционной поверхности инертными соединениями и, как следствие, уменьшение скорости реакции. При паровой газификации угля его поверхность заполняется водородом [29, 30], при газификации угля двуоксидом углерода - монооксидом углерода [31-35]. В процессах каталитической газификации угля продукты реакции могут блокировать активные каталитические центры [36].

В работе [37] был обнаружен неаддитивный характер скоростей стадий реакции при газификации кокса смесью двуоксида углерода и водяного пара. Было показано, что при выбранных условиях скорость газификации водяным паром выше, чем углекислотой, однако адсорбционное равновесие смещено в сторону адсорбции углекислоты, поэтому реакционная поверхность оказалась занята преимущественно CO_2 .

Исследования [38] показывают, что пористая структура твердого топлива существенно меняется в процессе выгорания. При кинетическом и внутридиффузионном режимах протекания реакции происходит интенсивная разработка пор, в то же время, во внешедиффузионном режиме пористая структура топлива меняется мало, выгорание происходит за счет уменьшения диаметра частиц [39, 40].

Несмотря на то, что углерод обладает значительной поверхностью пор, активная поверхность составляет лишь малую долю. В работе [41] доля активной поверхности технического углерода составила 2% от общей. В работе [42] при расчете газификации кокса была принята величина 4%. В работах [43, 44] указывается, что при горении антрацита при температурах 573-873 К реакционная поверхность практически равна внешней. Такой факт может быть связан с неравномерным распределением поверхностных реакционных центров по энергиям. Как указывается в работах [45, 46] доля активных реакционных центров зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса.

Значительное влияние на скорость газификации угля оказывает также структура приповерхностного слоя газа [47]. С повышением температуры углеродное вещество графитизируется, образуя устойчивую полиароматическую структуру [48]. Поэтому относительная реакционная способность топлив с ростом содержания углерода и повышением температуры уменьшается [49].

Как было отмечено, процесс газификации угля подобен каталитическим процессам химических реакции на поверхности пористого катализатора. Однако, вышеуказанные авторы правильно отмечают, что отличие выражается в том, что в каталитических реакциях катализатор остаётся неизменным, а при газификации угля поверхность угля по мере развития скорости газификации исчезает. Исходя из этого, можно предположить, что поскольку процесс газификации идёт в основном на внешней поверхности частиц угля, то стадии 2 и 6 исключаются из общего механизма протекания реакции и скорость реакции газификации зависит от скоростей стадий 1,3,4.5 и 7 и от скоростей внутренних диффузии газов в порах частиц угля не зависит.

Обычно для составления кинетических моделей процессов газификации угля используют уравнение скорости реакции первого порядка. При стационарном протекании гетерогенной реакции её скорость уравнивается со скоростью массопереноса газов к поверхности частиц угля. Это положение для реакции первого порядка можно выразить уравнением:

$$r = kC_s = \beta (C - C_s),$$

где r - удельная скорость гетерогенной реакции, моль/(м²·с); k - константа скорости гетерогенной реакции, м/с; β - коэффициент массоотдачи, м/с; C - концентрация реагента в основном потоке, моль/м³; C_s - концентрация реагента у поверхности, моль/м³.

Данное уравнение устанавливает взаимоотношение между кинетическими и диффузионными факторами. Отношение константы скорости реакции и коэффициента массоотдачи является определяющим фактором для оценки области протекания процесса газификации угля.

В работах [41, 50] рассмотрены механизмы протекания реакции горения угля при разных температурах. Обнаружено [41], что при температурах 700-800°С реакция горения угля имеет нулевой порядок по кислороду. В этой реакции образуется эквивалентное количество СО и СО₂. При более высоких

температурах порядок реакции увеличивается до 1.6 и в результате реакции в основном образуется окись углерода CO. Исходя из этого, авторы работы [50] предполагают об образовании двух типов промежуточных комплексов - C(O) и C(O₂) на поверхностях частиц угля, где при низких температурах менее стабильным является промежуточное комплексное образование C(O₂), который при разрушении образует CO₂, а высоких температурах наименее стабильным является C(O), которое образует CO.

В работе [51] экспериментальные данные показывают, что в области температур 973-1173 К и давлении 0.1 МПа порядок реакции по кислороду равен 0.5, продуктом газификации является преимущественно CO.

В работе [52] показано, что в зависимости от температуры меняется порядок реакции CO₂ с углеродом. Если при низких температурах порядок реакции близок к 0, то при высоких приближается к 1. В работе [53] была исследована кинетика реакции углерода с CO₂ при температурах 700-1400°C, принять первый порядок реакции и значение энергии активации 250 кДж/моль.

Из вышеизложенного следует, что ввиду многочисленности химических реакций точное определение механизма реакции для описания кинетики реакции сложно. В данной ситуации наиболее правильным будет определение наблюдаемой скорости реакции с определением экспериментальных параметров уравнения скорости, т.е. порядка реакции и константы скорости, которые смогут характеризовать кинетическую модель процесса газификации угля.

Процесс газификация угля включает как химические превращения компонентов, так и их перенос в слое неподвижного топлива и газового потока. Поэтому моделирование процесса газификации угля проводится с учётом кинетических зависимостей и процессов тепломассопереноса. На данном положении основывается большинство моделей газификации угля в

слое. Например, в работе [54] была предложена модель горения углерода в слое при высоких температурах, когда температуры достаточно высоки для перехода процесса в диффузионный режим. Такое упрощение позволило рассчитать газообразование и температурный режим по высоте слоя.

В работах [55-57] предложена кинетико-термодинамическая модель слоевой газификации угля с распределенными параметрами. Кинетическая часть модели позволяет рассчитать массу угля, переходящего в газовую фазу, а распределение элементов в газовой фазе определяется условиями термодинамического равновесия.

В работе [58] проводится математическое описание процесса автотермической газификации твердого топлива с паро-кислородным дутьём при атмосферном давлении. Разработана блок-схема расчёта состава газа, температуры процесса, удельного выхода генераторского газа, геометрических размеров реактора и времени пребывания частиц топлива в нём.

1.4. Использование образующихся продуктов газификации угля

1.4.1. Утилизация золы угля в производстве материалов

Использованию золы угля для производства разных материалов посвящено работ [59-67]. Зола обладает химической активностью и в присутствии воды взаимодействует с гидратоксидом кальция, образующимся при гидратации портландцемента, с образованием гидросиликатов кальция, упрочняющих цементный камень.

На основе высококальциевой золы может быть получено вяжущее вещество состава, масс. %: высококальциевая зола-унос 46.7-52.2; портландцемент 21.3-23.8; порошок неполнообожженной глины 17-19; мраморная мука 5-15 [68]. На свойства буроугольной золы и вяжущих на ее основе большое влияние оказывает содержание свободной извести. Вместе с тем, даже при повышенном содержании буроугольной золы (40 % мас.), используемой совместно с портландцементом (40 %) и шлаковой мукой, могут

быть получены вяжущие, удовлетворяющие по свойствам современным требованиям [68].

Для активации золы-уноса от углей, содержащих повышенное количество свободных оксидов CaO и MgO, в работе [69] использован щелочесодержащий отход целлюлозно-бумажного производства. Он представляет собой продукт бисульфидной варки на магниевом основании и обеспечивает повышение дисперсности золы. После обработки свободный CaO не обнаруживается. Отмечено частичное расстекловывание золы. Обработка этим модификатором золы обуславливает возможность использования ее в качестве добавки к цементу и мелкозернистого заполнителя в бетонных смесях.

В роли активаторов золы могут быть использованы гидратоксид или карбонат калия или натрия. Он вводится в количестве 0.3–11 % масс. в композицию, имеющую состав, % масс.: вода 14.52 – 21.77; вяжущий материал 5-23; зола-унос от сжигания битуминозных смесей 50.33 – 83.36; борная кислота 0.1 – 1.25; бура – 0.2 – 0.8; измельченный кремнезем - до 8; лимонная кислота 0.25 – 2.83. Соотношение песка и цемента в цементно-песчаном растворе может составлять от 0.25 до 4 [69].

Композиции с повышенным содержанием золы-уноса и шлака могут быть использованы в смеси с карбонатными и щелочными растворами, снижая подвижность суспензий [70]. При этом в течение первых месяцев гидратации после обработки при повышенных температурах образуется гидросиликат кальция CSH с высокой степенью полимеризации. Выделение гидратоксида кальция уменьшается [70].

Золы ТЭЦ могут быть использованы при получении легких и безцементных бетонов неавтоклавного твердения при активации их серной кислотой [71]. Для активации зол от сжигания твердых отходов с целью их использования в цементных системах также может быть использован CaCl₂ [72].

Активатором твердения смесей золы-уноса и цемента может быть ангидрит CaSO_4 [73]. В качестве вяжущего используют цемент с добавкой 0-55% золы-уноса. Ангидрит вводят в количестве 10% в цементно-песчаный раствор, имеющий соотношение песок: вяжущее, равное 1.5. Водо-вяжущее соотношение составляет 0.3. Пропаривание образцов проводят при температуре 60°C в течение 6 ч. Охлажденные образцы выдерживают в воде в течение 3-90 сут. После 3 сут твердения введение ангидрита обеспечивало повышение прочности на 70 %. Улучшалось также распределение пор по размерам.

Активация твердения зольного цемента может быть достигнута двумя способами: путем интенсификации взаимодействия активных компонентов золы с гидратоксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и путем активации процесса гидратации цементного клинкера [74]. Влияние первого способа более заметно на поздних стадиях твердения и при большем содержанием золы. Второй метод проявляется при сравнительно малом содержании золы. Наибольший эффект обеспечивается при комбинации различных видов активации золы.

Активация золы позволяет повысить прочность цементного камня, по сравнению с использованием неактивированной золы, в трехсуточном возрасте на 10.7 %, а в 28-суточном возрасте на 15.5 % [75].

При добавлении к цементным системам наряду с золой также быстрогасящейся извести в течение первых 7 дней гидратации наряду с портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидросульфоалюминатом кальция образуется геленит (C_2ASH_8). Быстрогасящаяся известь вносит определяющий вклад в образование вторичной C-S-H- фазы около зерен золы-уноса. Образующиеся в результате гидратации гель, конгломератные продукты и тонкодисперсные кристаллы обуславливают уплотнение структуры и увеличение прочности цементного камня. Общая пористость цементного камня снижается, увеличивается доля мелких пор. При этом отмечена практически линейная связь между общим объемом пор и долей гелевых пор [76]. В качестве

активатора цементных систем, содержащих большое количество золы, может выступать карбидный шлак [77]. При этом повышается водопотребность полученной смеси для достижения нормальной густоты. В случае гидротермальной активации смеси золы-уноса и карбидного шлака достигается прочность образующего продукта при сжатии 47.6 МПа.

В работах [78-80] показана целесообразность использования смешанных вяжущих, содержащих золу гидроудаления и добавки цеолитовых пород. При введении 2-8% масс. цеолитового туфа и топливного шлака содержание золы может быть повышено до 40 - 50 %.

В работе [81] предложен способ переработки золошлаковых отходов ТЭС в вяжущее. Для этого производят тонкий сухой помол золошлаковых гранул без и с добавкой активаторов твердения с последующим смешением продукта помола при интенсивном перемешивании с водой и золой-уносом при следующем соотношении компонентов, масс. %: зола-унос 72-81, шлаковое вяжущее 9.0-18.0, вода не более 10, добавки-активаторы твердения – до 0.5.

В работе [82] осуществлена переработка алюминийсодержащей золы путём её сепарации на слабомагнитные и сильномагнитные фракции. Слабомагнитную фракцию золы шихтуют с известняком и содой, затем спекают. Образующийся спек выщелачивают раствором соды и выделяют алюминий из раствора, а оставшийся твердый остаток используют для получения цемента.

В работе [83] предложен комплексный способ переработки золы угля углеродным сорбентом и смесью фторида аммония и серной кислоты. После нагревания смеси материалов при температурах до 120-125°C в неё вводят раствор гидроокиси алюминия до осаждения SiO_2 , затем вводят концентрированную серную кислоту и обрабатывают водой. При такой переработке золы получают высокодисперсный SiO_2 , сульфат аммония и концентрат редких и редкоземельных элементов.

В наших работах [1,84-94] проведено исследование различных составов гипсовых и цементных композиций с использованием золы угля Фон-Ягнобского месторождения. Введение золы угля в составах гипсового вяжущего и цемента в количествах до 20-25% позволило повышать прочность, водостойкость и коэффициент размягчения гипсового камня, а также прочность и коррозионностойкость бетона. Некоторые результаты экспериментальных исследований представлены в соответствующих разделах данной работы.

Подытоживая можно подчеркнуть, что зола угля является эффективным компонентом в составе многих строительных материалов. Рациональное ее использование позволяет не только утилизировать отход производства от сжигания или газификации угля, но и попутно производит более качественные строительные материалы, имеющие высокие эксплуатационные характеристики и обеспечивающие долговечность строительных изделий и конструкции.

1.4.2. Утилизация побочных компонентов горючей части угля

Ряд работ посвящён разработке усовершенствованных технологии газификации угля, отличающихся от традиционных тем, что осуществляется предварительная очистка угля от сопутствующих примесей, эти примеси выделяются и используются по соответствующим назначениям. Так, в работе [95] предложен способ, согласно которому уголь загружают в герметически закрытую камеру и подают кислород для сжигания части угля с целью получения тепла для выделения летучих веществ состава угля и обогащённого водородом неочищенного газа, содержащего выделенные из угля канцерогенные дистилляты и углеводороды вместе с горячим полукоксом. Дальнейшая соответствующая переработка полученных газов и полукокса позволяют полностью выделить все примеси их состава, получить чистый синтез газ и шлаковое вяжущее на основе золы угля.

В работе [96] предложен способ переработки угля путём предварительного приготовления масляно-угольной суспензии и дальнейшего полукоксования данной суспензии при температурах 500-680°C. После выделения полукокса парогазовую смесь разделяют на бензиновую и газойлевую фракцию и тяжёлое масло, полукокс и тяжёлое масло подвергают парокислородную газификацию для получения синтез газа.

В работе [97] предложен способ газификации угля, выразившийся в том, что охлаждением газов пиролиза их очищают от аммиака, нафталина и сероводорода, проводят абсорбцию сырого бензола и выделяют водород. Выделенную при коксовании смолу перерабатывают совместно с водой, при этом образуется эмульсия, которая включает в себя фусы и жидкие органические отходы. Осуществляют газификацию данной эмульсии в аллотермическом газогенераторе с получением водяного газа с соотношением $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$, который обогащается водородом для получения смеси с соотношением $\text{CO}:\text{H}_2=1:2-2.5$, пригодным для синтеза химических продуктов.

В работе [98] проведена экологическая оценка процесса газификации угля. Установлено, что в областях температуры 1200-1700К возрастает количество сероводорода в генераторском газе, в то время содержание азотсодержащих веществ NO , NH_3 и HCN незначительно.

1.5. Формулировка цели и задачи исследования

Вышеприведённый анализ литературных данных позволяют делать заключение о том, что процессы газификации угля ввиду сложности химико-технологических стадий протекания и многочисленности химических реакций имеет широкое поле для дополнительных исследований. Этому также предопределяет то, что составы и свойства углей разных месторождений могут отличаться настолько, что результаты исследований, полученные для одного угля не могут удовлетворят других. Поскольку сейчас расширяется использование углей Фон-Ягнобского месторождения в промышленности и энергетики республики, то проведения исследований применительно к

процессам газификации данных углей и использования их отходов становится актуальной темой для разработки эффективных технологий получения ценных химических веществ из угля.

В производственном процессе развиваются два способа применения угля: 1) прямое сжигание угля для получения тепла на теплоэлектростанциях (ТЭС), как топливо в производствах цемента, кирпича и других энергоёмких и многотоннажных материалов, и, 2) газификация угля, технологический газ который применяется в качестве энергоносителя или сырья в некоторых производствах, например, как энергоноситель для обжига анодов электролизных ванн получения алюминия на производствах ТАЛКО, и как сырьё планируется использовать для производства аммиака и двуокиси углерода при производстве карбамида на таджикско-китайском совместном предприятии ОАО "Нуриҳои Осӣ". В обоих способах тепло образуется благодаря химическим реакциям окисления углерода состава угля кислородом воздуха и водяным паром, при этом основными продуктами этих химических реакций являются двуокись углерода CO_2 и водяной пар H_2O , а также азот N_2 и другие газы состава воздуха и образующиеся из примесей угля.

Состав угля состоит из двух групп химических элементов: сгораемые и газообразующие элементы С–углерод; Н–водород; О–кислород, S–сера, которые составляют основную массу, и элементы минерального происхождения, т.е. оксиды металлов и другие несгораемые неорганические твёрдые вещества. При горение угля и его газификации эта часть состава угля выделяется как зола. Чем больше содержание золы в составе угля, тем меньше теплотворная способность данного угля и соответственно меньше образуется технологический газ при его газификации. Зольность углей некоторых месторождений Таджикистана иногда может быть до 40% [2], разумеется, что использование угля с большой зольностью является малоэффективным.

Газификация угля в зависимости от параметров технологического процесса (температура, давление, соотношение углерод :газифицирующее

вещество и др.) приводит к получению смеси газов разного состава. В реакциях газификации угля участвуют C, H₂, S, P, O₂. В зависимости от соотношения количеств кислорода и водорода к углероду основными продуктами газификации угля являются CO₂, CO, CH₄, H₂, H₂O, H₂S, присутствуют также азот и инертные газы состава воздуха. Газы CO, CH₄, H₂ и H₂S являются теплотворными, т.к. при дальнейшем окислении они выделяют тепло, в то же время CO₂, H₂O, N₂, Ar и другие не имеют теплоты сгорания. Обычно при газификации угля в качестве газифицирующих веществ применяют паро-воздушную смесь. Можно использовать чистый кислород, но его дороговизна по отношению к воздуху не обеспечивает достаточную экономическую эффективность способа газификации угля. В то же время, использование воздуха разбавляет образующийся газ инертным азотом, не имеющим теплотворную способность. В результате, технологический газ, имея большой объём образования из-за наличие азота, проявляет низкие теплотворные качества. Возникает задача с противоречием, как можно, используя воздух, снизить количество азота и увеличить количества газов (CO, CH₄ и H₂), повышающих теплотворность генераторского газа, и, одновременно решить проблему использования азота состава технологического газа. Ещё надо учитывать, что при использовании генераторского газа в качестве теплоносителя, продукты его сжигания, как и при сжигания самого угля, выбрасываются в атмосферу. Зола угля также выделяется как отход производства газификации или сжигания угля. Все эти выбросы, снижая эффективность угля как энергоноситель, одновременно являются загрязнителями воздуха, почвы и воды.

Современная химическая технология позволяет разделить смеси газов на отдельные компоненты различными методами, в том числе с использованием полупроницаемых мембран [84] можно выделить каждый газ из смеси. Однако, оптимальность применения технологии разделения газов на полупроницаемых мембранах возрастает при одновременного использования

продуктов газификации угля в качестве теплоносителя и химического сырья, т.е. при использовании угля в совместном производстве тепла и определённых химических веществ.

Из одного и того же состава угля в зависимости от вида и удельного количества применяемых газифицирующих веществ можно получить газ-сырьё для производства химических веществ или газ-теплоноситель для получения энергии. Во втором случае необходимо, чтобы образующаяся смесь газов имела наиболее высокое теплотворное качество, что обеспечивается общим содержанием CO , CH_4 , H_2 и H_2S и соотношениями между ними, поскольку каждый из них имеет свою теплотворность.

Применение комплексной технологии использования угля возможно в химических предприятиях многопрофильного назначения. При этом, все продукты состава угля могут найти полезное применение. Исходя из этого, целью данных исследований является разработка технологических основ комплексного процесса газификации угля и использования её продуктов. Поставленная цель определяла вышеуказанные задачи исследования.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами данных исследований являются уголь Фон-Ягнобского месторождения, зола данного угля после газификации на газогенераторах ТАЛКО или сжигания на ТЭЦ-2 города Душанбе, газовые составы газификации угля Фон-Ягнобского месторождения, природный и жидкий газ, газовые составы конверсии природного и жидкого газов, 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.

2.1. Материалы и методы исследования

В работе использованы кинетические исследования процессов газификации угля Фон-Ягнобского месторождения и твердения вяжущих смесей с минеральными продуктами состава угля, материально-тепловые расчёты процессов газификации угля Фон-Ягнобского месторождения и технологических процессов превращения генераторского, природного и жидкого газов, экспериментальные исследования способов утилизации золы и других отходов для получения химических материалов. Сущность использованных методов и способов исследования изложены в соответствующих главах экспериментальной части работы.

Химический состав золы угля Фон-Ягнобского месторождения определён путём проведения стандартного силикатного анализа состава химических веществ.

Рентгенограмма фазового состава золы угля снята на дифрактометре ДРОН-3М.

2.2. Уголь Фон-Ягнобского месторождения

Основные месторождения Таджикистана достаточно изучены по запасам и по определению составов и свойств угля. Специальная литература имеет много экспериментальных данных, позволяющих оценить составы углей и на

их основе определить технологии их переработки и эффективного использования. Можно назвать хотя бы работу [2], где обобщены результаты многолетних экспериментальных исследований состава и свойств трёх месторождений угля, находящихся в Зеравшанской долине (Фон-Ягнобское, Киштут-Зауранское и Тавасанг), разведённые ещё в первой половине двадцатого века и оценённые их запасы в 3.817 млрд.т. Тогда же были анализированы химические составы и другие характеристики данных углей, они подвергались флотационному обогащению для получения малозольных концентратов для последующего их коксования, исследована коксующесть углей и определены составы образующихся продуктов выделения.

В таблице 2.1 приведены пределы изменения составов углей Фон-Ягнобского месторождения по данным работы [2]. Эти составы являются многокомпонентными. По сообщениям авторов работы при коксовании углей, кроме кокса как основной массы, ещё образуются вода, смола, сырой бензол, аммиак, сероводород и коксовый газ. Для углей Фон-Ягнобского месторождения из разных пластов содержания этих веществ составили, %: кокс 70.89-76.03, смола 4.20-6.90, сырой бензол 0.97-1.04, вода 3.80-5.90, аммиак 0.16-0.21, сероводород 0.023-0.035, коксовый газ 13.16-16.90, причём из 1 т угля образуется от 275 до 350 м³ коксового газа. Смола, сырой бензол и коксовый газ также являются многокомпонентными.

Таблица 2. 1 – Пределы изменения состава Фон-Ягнобских углей [2]

Влажность, %	Зольность, %	Летучие вещества, %	Соединения серы, %	Фосфор, %	Элементарный состав, %	
					С	Н
0.25-2.62	3.18-38.81	20.73-40.52	0.17-6.84	0.05-0.237	79.06-87.53	4.73-6.33

Согласно того же источника в составе смолы имеются фенолы фракции до 300 и 300-360°С в общей сумме от 3.21 до 18.15%, пиридиновые соединения

(фракции 300 и 300-360°С) от 0.71 до 9.90%, и высокомолекулярные масла (остальное). Сырой бензол состоит из фракции бензола (35.30-57.70%), толуола (16.00 – 20.13%), ксилола (4.08-7.30%) и других компонентов данного семейства. Состав коксового газа CH_4 (15.40-23.90%), C_nH_m -гомологи метана (1.90-3.06%), CO (8.30-10.10%) и H_2 (59.00-70.40%). Выяснено, что основная масса серы и фосфора в углях связана с угольным веществом, обычными методами обогащения не удастся снизить их содержание, поэтому они будут сопутствовать углероду в процессах сжигания или газификации угля.

2.3. Зола угля Фон-Ягнобского месторождения

Зола в чистом виде это продукт газификации угля или сжигания угля на теплоэлектростанциях (ТЭС). В многих предприятиях по производству строительных материалов, таких как производство клинкера и кирпича, зола остаётся в составе готового продукта, т.е. уже утилизируется на стадии образования. В настоящее время в Республики Таджикистан ТЭЦ-2 города Душанбе работает на угле, также уголь Фон-Ягнобского месторождения используется для газификации на газогенераторах ТАЛКО, планируется также использовать данный уголь для газификации на ОАО "Нуриҳои Осӣ", где китайская компания "Хенан Чжуня гурухи холдинг" устанавливает газогенераторы для получения синтез-газа для производства аммиака и карбамида. Тенденция развития использования угля на предприятиях республики возрастает.

Золу в виде тонкодисперсного продукта получают электростатическим или механическим выделением твердых частиц из отходящих потоков газов, в которых сжигают измельченный до пылевидного состояния уголь. Обычно зола представляет собой частицы с размером от 5 до 140 мкм, находящихся преимущественно в стекловидной фазе. Содержание стеклофазы в составе золы, зависящее от способов сжигания в топочных камерах, определяет ее реакционную способность. Также в золах чаще всего содержится некоторое количество несгоревших частиц угля.

В работе [2] указывается, что содержание золы в составе угля Фон-Ягнобского месторождения в зависимости от места его выработки изменяется в пределах 3.18-38.81 %. Состав золы в зависимости от пробы угля также варьируется в широких пределах изменения содержания компонентов, масс. %: SiO_2 15.8-57.2 Fe_2O_3 1.6-29.6, Al_2O_3 -10.0-38.45, CaO 0.28-28.9, MgO 0.6 – 4.4. Мы проводили более детальный анализ состав золы угля Фон-Ягнобского месторождения, применяемого в газогенераторах ТАЛКО [85]. В таблице 2.2. приведён химический состав нескольких проб золы.

Как следует из данных таблицы 2.2, состав золы многокомпонентный и состоит из металлических и неметаллических химических элементов, однако основными компонентами являются кремнезём SiO_2 и оксид алюминия Al_2O_3 , среднее суммарное содержание этих компонентов составляет 78.68%. Большое количество данных оксидов в составе золы делает её потенциальным сырьём для получения глинозёма, кремнезёма, и попутно других существующих компонентов. Однако, разработка технологии разделения золы на отдельные компоненты является темой отдельных исследований, которая в данной работе не рассматривается.

Таблица 2.2 – Химический состав пробы золы угля Фон-Ягнобского месторождения [85]

Проба золы	Состав золы, %									
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_3O_4	$\text{CaO}+$ MgO	$\text{K}_2\text{O}+$ Na_2O	P_2O_5	$\text{S}+$ SO_3	H_2O	П.п.п.
1	51.52	0.85	21.56	3.99	2.79	2.63	0.11	0.14	0.57	13.45
2	52.90	0.89	26.90	4.16	2.09	2.57	0.21	0.46	0.31	4.06
3	58.88	0.92	24.33	2.75	1.21	2.63	0.08	0.06	0.50	10.76
4	55.32	0.99	22.15	2.75	1.35	2.72	0.08	0.08	0.60	14.00
5	56.26	0.85	23.54	4.16	2.21	2.64	0.16	0.13	0.51	9.51
Сред- нее	54.98	0.90	23.70	3.56	1.93	2.64	0.13	0.17	0.50	10.36

На рисунке приведена рентгенограмма фазового состава использованной в исследованиях пробы золы угля Фон-Ягнобского месторождения.

По данным рентгенограммы фазового анализа зола угля месторождения Фон-Ягноба характеризуется относительно простым минеральным составом. Главные эффекты в них связаны с дифракционными линиями, обусловленными кварцем (SiO_2 тригональный) и β -кристабалитом (SiO_2 кубический) соответственно. Эти наиболее представительные минеральные фазы в стекловатой массе золы составляют не менее 10%. В данной работе зола использована как минеральный наполнитель для получения смешанных цементных и гипсовых вяжущих. При использовании золы угля в качестве минерального наполнителя важным показателем также является гранулометрический состав частиц. Гранулометрический состав для исследуемой пробы золы характеризуется данными таблицы 2.3. Основная масса частиц золы (81.4%) имеет размер меньше 0.315 мм. Поскольку размер частиц гипса должен быть до 0.2 мм, а размер частиц цемента-до 0.08 мм, поэтому при использовании золы в качестве минерального наполнителя проводили дополнительный помол частиц золы и получили порошок с размерами частиц меньше 0.14 мм [89].

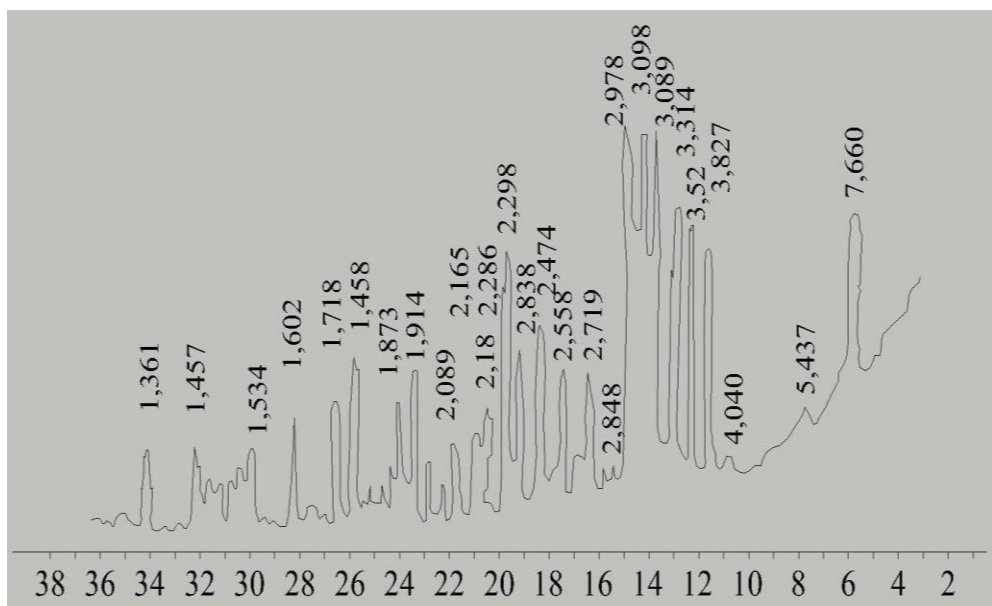


Рисунок – Рентгенограмма фазового анализа состава золы угля месторождения Фон-Ягноба.

- сроки схватывания, ч-мин:

начало	1-20
конец	3-40
-активность (прочность при изгибе), МПа	6.70
-активность (прочность при сжатии), МПа	42.1.

Заполнители для бетона

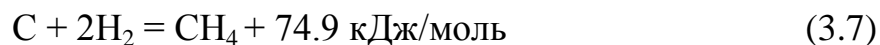
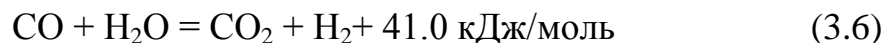
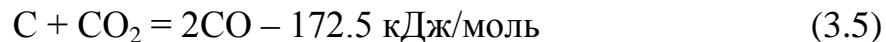
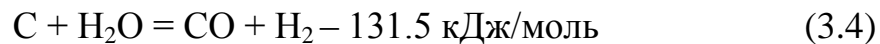
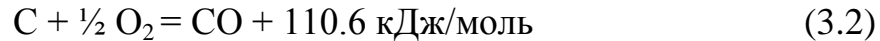
При приготовлении бетона на смешанном цементе с минеральным наполнителем из золы угля Фон-Ягнобского месторождения в качестве заполнителей бетонных смесей использовали песок фракции 0.14...5 мм и щебень фракции 5...20. Качества применяемых заполнителей соответствовали требованиям ГОСТ 8736-93, ГОСТ 8735-88 и ГОСТ 8267-93, ГОСТ 8269.0–97. [98-101].

ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ СОВМЕЩЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛА И ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Экологические проблемы использования угля для газификации или в качестве энергоносителя

Экологические проблемы использования угля в качестве энергоносителя или для газификации связаны с изменением климата под воздействием выбросов парниковых газов от сжигания органического топлива, истощением озонового слоя, образованием кислотных дождей, накоплением твердых отходов и загрязнением окружающей среды тяжелыми металлами, органическими соединениями и другими веществами состава угля. В связи с данными проблемами использование угля для развития национальной экономики должна быть таким, чтобы образование отходов углепользования не приводило к большому загрязнению окружающей среды и изменению климата данной среды. В итоговом документе Конференции ООН по окружающей среде и развитию, состоявшейся в Рио-де-Жанейро в июне 1992 г.) отмечается, что «большинство видов топлива, используемого сегодня, загрязняет атмосферу и не соответствует принципу «устойчивого развития». Необходимо повысить эффективность использования видов энергии и их экологическую приемлемость путем перехода к чистым технологиям на базе новых и возобновляемых источников энергии...» [102]. Поскольку, в настоящее время наша страна не может отказаться от применения угля, то необходимо принять соответствующие меры по использованию более эффективных технологий газификации угля и его использования в качестве энергоносителя. Традиционная технология газификации угля также нуждается в оптимизации, которая позволила бы получить генераторский газ с наибольшим теплотворным эффектом.

При газификации угля протекают химические реакции, указанные в таблице 1.3, однако основными являются реакции 1-4 и 6 -9 [84]:



Процесс горения угля в основном определяется реакциями 3.1 - 3.3 и 3.8. Теплоотдача угля происходит в результате химических реакций образования CO_2 и H_2O . В зависимости от наличия примесей в составе угля образуются также оксиды азота (N_2O , NO , NO_2), аммиак (NH_3), соединения серы (SO_2 , SO_3 , H_2S) и другие вещества. Все эти газы, за исключением паров воды (H_2O), являются загрязнителями атмосферного воздуха. В среднем, если сжигания 1 т угля разного сорта даёт от 5.5 до 7.4 МВт-час энергии, то при этом выделяется от 1.85 до 2.7 т CO_2 . Масса молекул CO_2 в 1.517 раз тяжелее массы молекул воздуха. Разумеется, что CO_2 накапливается в нижних слоях атмосферы, загрязняя воздух уменьшает содержание кислорода в нём. Загрязняющий эффект CO_2 усиливается за счёт других примесей. Например, если в составе угля содержится 3.5% серы S, то при сжигания 1 т угля образуется 70 кг сернистый ангидрид SO_2 или 87.5 кг серный ангидрид SO_3 , из которого в конечном счёте образуется 107.5 кг серная кислота H_2SO_4 . Наличие паров H_2SO_4 в атмосфере приводит к образованию «кислотного дождя», который может загрязнять не только атмосферный воздух, но и землю и воду, всех живых организмов.

Зола угля также является загрязнителем земли и воды. В составе золы имеются не только такие элементы, как Fe, Al, Na, K, Ca, Mg, Ti, Ni, Co, Cd,

Sb, Cr, Mn, Hg, Si, но могут быть и радиоактивные элементы, как U, Th, Ra и Po, которые в хранилище золы будут накапливаться как источник радиоактивного излучения.

Вышеприведённые данные показывают, что использование угля даёт не только энергию, необходимую для нужд нашей экономики, но и имеет огромные отходы, которые, если не принять соответствующие технические, технологические и организационные мероприятия по их утилизации, могут нанести природе нашей страны невосполнимый ущерб в виде загрязнения воздуха, воды и земли, что в конечном счёте приводит к распространению разных болезней среди людей и других живых организмов. Сейчас Таджикистан по степени выбросов CO₂ и других газов в атмосферу является чистой страной, но если тенденция использования угля без утилизации его отходов будет развиваться, то в ближайшие годы территория нашей страны превратится в некоторую полумертвую зону для жизнедеятельности живых существ. Конечно это не означает, что мы не должны использовать угля в качестве энергоносителя для развития нашей промышленности. Уголь как местный теплоноситель имеет много месторождений в разных регионах страны, но его использование будет выгодным, если осуществиться с использованием передовых безотходных и экологически чистых технологий.

При, как газификации так и сжигания угля, образуются три вида отходов: зола, двуокись углерода и сопутствующие газы. Все они по вещественному составу являются ценными видами сырья для получения многих химических продуктов, они попутно образуются, поэтому их использование позволяет не только защитить атмосферу наших регионов от загрязнения, но и производить на их основе ценные вещества и материалы при сравнительно низких финансовых затратах.

В данной работе рассмотрены наиболее эффективные методы и способы утилизации CO₂ и золы, которые могут быть приемлемыми для применения в производствах газификации угля в условиях нашей

республики. Двуокись углерода широко применяется для производств карбонатсодержащих веществ (сода, карбамид, карбонат аммония и т.п.), сухого льда, газированной воды и напитков, средств огнетушения, защитного слоя для хранения пищевых продуктов, в сварочном деле и многих других назначений. В республике существуют производства карбамида, соды и сухого льда, где CO_2 получали методом конверсии метана и разложением карбонатсодержащего сырья (CaCO_3). По некоторым причинам, эти производства сейчас не работают, однако потребность в CO_2 со временем возрастает. Поэтому, оптимальным будет, если использовать для получения вышеназванных веществ CO_2 , образующийся при газификации или сжигания угля. Попутно нужно отметить, что в связи с расширением строительства цементных заводов в республике интенсивно возрастает сравнительно большой источник образования CO_2 , ведь при разложение 1 т CaCO_3 в производстве цемента образуется 440 кг CO_2 , не считая количество CO_2 , выделяющегося от сжигания угля при обжиге сырья. Однако, надо учитывать, что при использовании угля CO_2 выделяется не в чистом виде, а в смеси с другими газами, которые указали выше. При сжигание угля, которое протекает в смеси с воздухом, в этой смеси присутствуют также азот N_2 , аргон Ar и другие инертные газы состава воздуха. Поэтому использование всех этих газов возможно только после разделения образующейся смеси на отдельные газы.

В современной технологии производства материалов имеются многочисленные методы и способы разделения смеси газов, которые можно разделить на три группы [85]:

- выделение отдельного газа от смеси растворами соответствующих абсорбентов, способных с этим газом образовать химическое соединение;
- разделение газов на полупроницаемых мембранах;
- охлаждение и конденсация отдельных газов при низких

температурах.

Наиболее легко осуществляемым является первый способ разделения газов. Однако эти способы можно комбинировать, т.е. CO_2 , который имеет большое содержание в составе смеси газов, выгоднее отделить методом абсорбции, а для смеси оставшихся газов применять разделение на мембранах или методом конденсации. Выбор метода разделения зависит от степени полноты разделения, технических возможностей производства и финансовых затрат на утилизации этих газов.

Для абсорбционного выделения CO_2 из смеси газов применяют такие известные реагенты, как вода, гидратная известь, сода, растворы аминов и другие, которые не являются дефицитными веществами, поэтому этот способ в настоящее время широко применяется на различных производствах с участием CO_2 . Наиболее эффективным является использование раствора моноэтаноламина (МЭА), он обеспечивает выделение двуокиси углерода из смеси газов до остаточного содержания CO_2 $40 \text{ см}^3/\text{м}^3$ [85].

Из вышесказанного вытекает, что на производствах, применяемых угля для газификации или непосредственно как топливо, для сохранения чистоты воздуха окружающей среды и снижения себестоимости получаемого газа и тепла, а также дополнительного получения других нужных экономике страны веществ и материалов обязательным является дополнительный сектор утилизации всех выделяющихся газов. Данный сектор утилизации этих газов также должен быть обязательным в производствах цемента и извести, где CO_2 является ещё и частью сырья, кирпича и других материалов, получаемых путём обжига теплом от сжигания угля.

Таким образом, можно заключить, что эффективность использования угля в качестве топлива или как сырья для получения технологического газа в первую очередь должна оцениваться в зависимости от полноты полезного использования всех участвующих компонентов производственного

процесса. При такой оценке появится возможность без загрязнения природы регионов страны получить сравнительно дешёвое тепло и много нужных веществ и материалов различного назначения. Этого можно достичь только при внедрении комплексной технологии использования угля и продуктов его горения в практику возведения новых ТЭС, заводов и промышленных предприятий по выпуску материалов.

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

В зависимости от цели газификации угля регулированием количества и состава газифицирующих веществ, в данном случае O_2 и H_2O , можно проводить реакционный процесс таким образом, чтобы в нём преобладала конкретная реакция и обеспечивала получение нужных веществ. Для увеличения доли CO , CH_4 и H_2 в смеси надо стимулировать преобладание реакции (3.2), (3.4) и (3.7), что можно достичь снижением количества кислорода, следовательно воздуха, и увеличением содержания водяного пара в составе газифицирующей смеси.

Составы образующихся газов обычно определяются выполнением расчётов материально-тепловых балансов, по содержанию компонентов можно вычислить теплотворную способность смеси.

Взяв за основу состав угля Фон-Ягнобского месторождения, применяемого на газогенераторах, работающих на заводе ТАЛКО, нами проведены расчёты для нахождения оптимальных расходов газифицирующих веществ для получения смеси газов с повышенными содержаниями CO , CH_4 и H_2 , которые в скупе увеличивают теплотворную способность образующегося теплоносителя [84]. Содержание элементов в исследуемой пробе угля принято по результатам химического анализа, масс. %: влага – 4; зола -5.3; С-81; Н-5.2; N-1; O-2; S-1.4.

В основу оптимизации процесса газификации угля для увеличения количества горючих газов принято условие: количество CO_2 в составе

генераторского газа должно быть минимальным и постоянным, а основными теплотворным газами будут метан и водород, количество другого теплотворного газа CO будет определяться из баланса количеств окислителей углерода. Это условие можно выразить как:

$$\text{CO}_2 = \min = \text{const}; \text{CH}_4 + \text{H}_2 = \max. \quad (3.9)$$

Принятое условие оптимизации процесса газификации угля выполниться, если скорость реакции 3.1 будет постоянной, а ускориться скорость реакции 3.4 и 3.6 для увеличения степени образования водорода. Образующийся водород стимулирует ускорению реакции 3.7 и 3.8. Быстрая и высокоэкзотермическая реакция 3.8 обеспечивает протеканию реакции 3.4 не только повышением парциальных давлений водяного пара в реакционной среде, но и теплом для ускорения её скорости. Повышение степени выхода водорода, следовательно и метана по реакции 3.7, зависит от парциальных давлений водяного пара, чем выше содержание водяных паров при газификации угля, тем больше образуются водород и метан. При этом, содержание оксида углерода CO зависит от положения реакции водяного газа 3.6. Такой механизм процесса газификации угля обеспечивается при выборе оптимальных соотношений окислителей углерода, т.е. определяется соотношениями количеств водяного 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

$$\Sigma m_{\text{исх.}} = \Sigma m_{\text{кон.}}, \quad (3.10)$$

$$\Sigma Q_{\text{прих.}} = \Sigma Q_{\text{расх.}}, \quad (3.11)$$

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

газогенератор, кДж/кг; $\Sigma Q_{\text{расх.}}$ – суммарное количество расходуемого тепла в газогенераторе, кДж/кг.

Составляя модель материального и теплового балансов газогенератора, решаем её с учётом условия (3.9).

Решение модели материального и теплового балансов проведено по методу профессора Грум-Гржимайло [103]. Разумеется, целью расчёта должны быть уменьшение количества CO_2 и увеличение CH_4 . В расчётах нами принято, что 5% углерода превращается в CO_2 , а количество углерода для образования метана варьируется от 5 до 45% из общего его содержания в составе угля. Оставшийся углерод превращается в CO .

В таблице 3.1 приведены рассчитанные по уравнениям материального и теплового балансов составы газов газификации угля Фон-Ягнбского месторождения следующего состава, масс. %: С – 81.0; Н – 5.2; N – 1.0; О – 2.0; S – 1.4; зола – 5.3; влажность угля – 4.0.

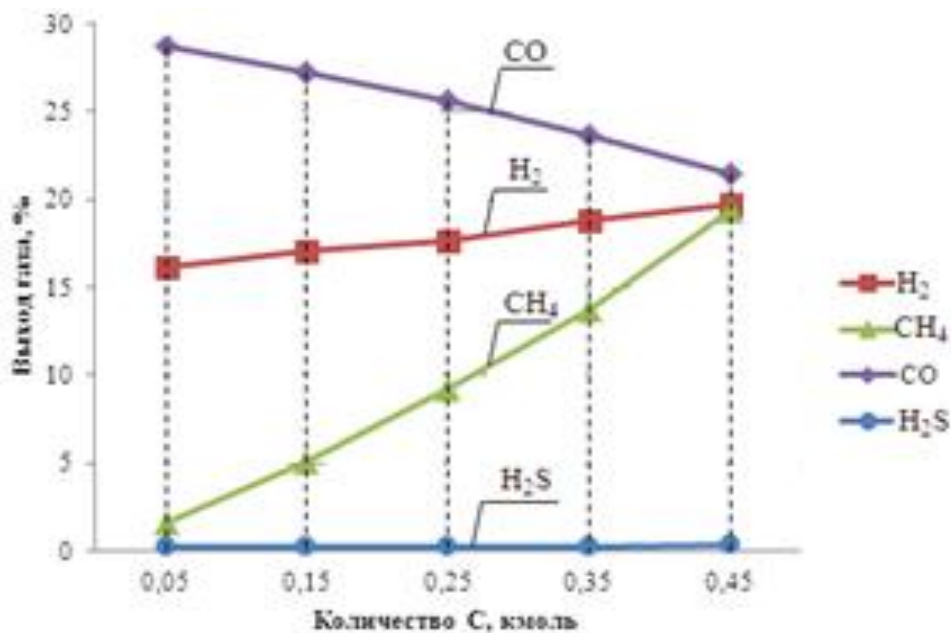
Таблица 3.1 – Составы генераторского газа

Компоненты	Соотношение углерода для образования CO_2 : CH_4				
	1/20:1/20	1/20:1/6.67	1/20:1/4	1/20:1/2.86	1/20:1/2.22
CO_2	1.60	1.70	1.80	2.00	2.10
CO	28.70	27.30	25.60	23.70	21.50
CH_4	1.60	5.10	9.20	13.80	19.40
H_2	16.50	17.10	17.70	18.82	19.80
H_2O	1.85	2.00	2.10	2.30	2.50
N_2	49.55	46.60	43.10	39.13	34.40
H_2S	0.20	0.20	0.20	0.25	0.30
Всего	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

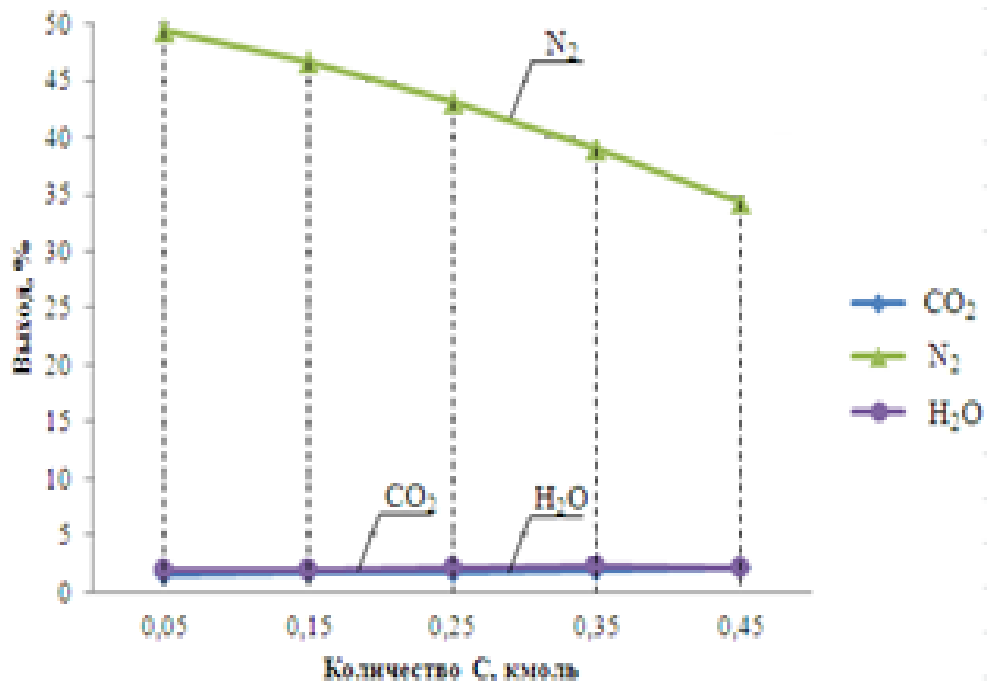
На рисунке 3.1 показан характер изменения количества образующихся компонентов при паро-воздушной газификации угля. Как видно, при практически неизменности содержания CO_2 в составе генераторского газа

содержания водорода и метан имеют тенденцию возрастания, а содержание CO – тенденцию снижения. В общем объеме газа, при возрастании доли реакции 3.1.7 от 5 до 45 % содержание CO₂ варьируется в пределах всего 1.6 - 2.1%, практически не изменяется содержание H₂S (0.2 – 0.3%), т.к. его количество зависит от содержания серы в составе угля, влажность газа также практически низка и постоянна. В то же время, содержание CH₄ возрастает от 1.6 до 19.4%, содержание водорода изменяется в пределах 16.5 – 19.8%, а содержание CO уменьшается от 28.7 до 21.5%.

а)



б)



Рисунка 3.1 – Изменение состава газа в зависимости от условий протекания реакции газификации угля: а) - состав горючих газов; б) - состав не горючих газов.

В таблице 3.2 приведены количественные данные расходов углерода, воздуха и водяного пара в газогенераторе, количество образующегося газа, его состав и теплотворная способность. Из данных таблицы 3.2 видно, что при увеличении доли реакции 3. 7 от 5 до 45 % при постоянстве реакции 3.1 в общем реакционном объёме, количество газифицирующих веществ уменьшается в 1.94 раза, при этом, объём образующегося газа уменьшается в 1.36 раза. За счёт возрастания количества образующихся водорода и метана теплотворная способность газа увеличивается в 2.03 раза, и при этом, количество тепла образующегося объёма газа также возрастает в 1.49 раза. Мощность образующегося газа по теплоте сгорания будет эквивалентна 1.8 – 3.64 кВт-ч/м³ электроэнергии, при этом, 1т угля будет способна прииспользование предложенного подхода получения из него газа вырабатывать 8350-12470 кВт-ч электроэнергии. Это количество каменного угля при непосредственном сжигание способно вырабатывать всего 7500 кВт-ч электроэнергии.

Таблица 3.2 – 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 способ. газа, мДж/м ³	Количество теплоты образующегося объёма газа, мДж
	СО ₂	СН ₄	Воз Дух	Вод-яной пар	Всего		СО ₂ , Н ₂ О, N ₂	СН ₄ , Н ₂ , СО, Н ₂ S		
	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

100	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

Таким образом, для повышения эффективности процесса газификации угля, прежде всего, надо создать благоприятные условия для протекания реакции образования метана и водорода, наиболее теплотворных газов. При этом, поскольку для газификации определённого количества угля пропорционально снижаются удельные расходы окислителей углерода, а также уменьшается общий объём образующегося газа, соответственно это приводит к уменьшению основных размеров газогенератора и технологических линий, соответственно снижаются также их эксплуатационные расходы. Следовательно, при заданных размерах и мощностях газогенератора можно увеличить производительность процесса газификации угля или для получения определённый объём образующегося газа уменьшить размеры технологического оборудования, в обоих случаях повышается эффективность производство технологического газа на угольных газогенераторах.

По данным авторов работы [104] при газификации угля образуется синтез газ с теплотворной способностью всего 11.5 МДж/м^3 , что практически в три раза меньше чем у природного газа. Рассчитанные нами значения теплотворной способности полученного из угля Фон-Ягнобского месторождения генераторского газа разных составов имеет теплотворную способность от 6.46 до 13.08 МДж/м^3 , что согласуется с усреднённым значением согласно данной работе.

Низкая теплотворная способность генераторского газа позволила авторам работы [105] делать вывод, что технология получения синтез газа газификацией угля значительно сложнее, чем путём конверсии природного газа, поэтому данная технология может быть использована в районах, где нет возможности использовать природный газ.

3.3. Разработка технологии газификации угля для совмещённого производства тепла и химических материалов

Многокомпонентность состава угля предполагает протеканию разных реакций превращения существующих элементов и образованию новых веществ при сжигании и газификации угля. Теплотворность образующегося газа определяется удельным количеством тепла от полного сжигания образующихся H_2 , CO и CH_4 , поэтому конечными продуктами горения данных газов являются те же компоненты, что и при полном горении угля. Основные реакции газификации и сжигания угля приведены в таблице 2.1.

Основными продуктами сжигания C и H_2 являются CO_2 и H_2O , однако, попутно образуются сероводород H_2S , COS , CS_2 , HCN в газовой фазе, а оксиды железа ($FeO + Fe_2O_3$) и карбонат кальция $CaCO_3$ совместно с другими минеральными компонентами переходят в состав золы. Между указанными газами также протекают реакции взаимопревращения, в результате которых образуются окислы азота, метан и другие вещества. В газе и в золе будет присутствовать ещё фосфор. Обобщая, считаем, что вся сера состава угля переходит в SO_3 , а фосфор окисляется до P_2O_5 . В итоге, в составе газа от сжигания углей входят CO_2 (главный компонент), CH_4 (при недостатке окислителей), окислы азота, SO_3 , P_2O_5 , азот, аргон и другие инертные газы воздуха, а состав золы характеризуется компонентами таблицы 2.2.

Образующиеся вещества сгруппируются на газообразные и твердые. Проводим расчёты количеств образующихся веществ на основе экспериментальных данных таблицы 1.1 с учётом превращения компонентов состава угля Фон-Ягнобского месторождения до соответствующих конечных продуктов. Элементы состава угля превращаются в конечные продукты: углерод C в CO_2 , водород H_2 в H_2O , сера S в H_2SO_4 , окислы азота в HNO_3 , CH_4 остаётся как метан, фосфор P в H_3PO_4 , зола как твердый продукт остаётся в твердом отходе. В таблице 3.3 приведены результаты расчёта

применительно к конечными данными состава угля по таблице 1.1.

Из данных таблицах 3.3 следует, что при сжигание 1 т исследуемого угля в общем образуются, без учёта количеств метана, окислов азота и др., до 4409.2 кг химических веществ. Эти огромные количества химических веществ выбрасываются как побочный продукт в зонах нахождения тепловых станций или газогенераторов. Это свидетельствует, что применение угля традиционным способом для получения тепла является неэффективным из-за бесцельного выброса огромного количества продуктов теплоразделения и загрязнения земли и воздуха этим количеством химических веществ. Кроме того имеется опасность возникновения "парникового эффекта" от выброса до 3212.4 кг CO₂ и появления "кислотных дождей" от выброса до 209.5 кг серной кислоты и до 3.27 кг фосфорной кислоты (не считая количество азотной кислоты) от использования каждой тонны угля. Поэтому, традиционное использование угля для газификации или сжигания является малоэффективным и грязным способом получения тепла.

Таблица 3.3 – Количества образующихся продуктов от сжигания 1т Фон-Ягнобского угля для составов таблицы 1.1.

Количества продуктов сжигания 1 т угля, кг					
H ₂ O (с учётом влажности угля)	CO ₂	Зола	Кислоты		CH ₄ , HNO ₃ и другие
			H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	
428.7- 595.9	2901.5-3212.4	31.8-388.1	5.21-209.5	1.38-3.27	Не определено

Некоторые идеи по утилизации отходов сжигания и газификации угля нами изложены в работе [1]. Они могут быть применимы к существующим производствам использования угля для снижения степени загрязнения

атмосферы выбросами. В то же время, согласно современным требованиям сохранения чистоты природы новые производства с участием угля теплоносителя необходимо организовать по технологиям, в корне отличающихся от традиционного его сжигания в тепловых станциях и котельных. Основываясь на вышеприведённые составы угля нами разработана комплексная технология газификации угля для совмещённого производства тепла и сырья для химических веществ [85], которая основывается на принцип, что уголь первоначально является ценным сырьем для получения многих химических веществ, а затем как энергоноситель для получения тепла. Хотя цель газификации угля может быть разная, т.е. для получения технологического газа или газа энергоносителя, но согласно предложенной нами технологии в обоих случаях будут использованы и тепло от газификации угля, и все продукты состава угля. Поэтому согласно целям газификации угля ниже приведены описание двух вариантов способа паро-воздушной технологии газификации угля:

Вариант 1—газификация угля осуществляется с целью получения технологического газа в качестве сырья для получения соответствующих химических веществ, например, аммиака, CO_2 , карбамида и др.

Вариант 2—газификация угля осуществляется с целью получения газа-энергоносителя, как, например, в производствах ТАЛКО в Таджикистане.

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

На рисунке 3.2 показан первый вариант принципиальной технологической схемы способа газификации угля для совмещённого производства тепла и химических веществ.

Предлагаемый способ газификации угля осуществляется следующим образом. Первоначально до газификации в газогенераторах уголь поступает в так называемом тепловом реакторе (1), который через стенку

осуществляется нагрев до температурах 350 - 450⁰С нагретым газом от процесса газификации угля. В тепловом реакторе (1) уголь очищается от всех летучих веществ своего состава. Летучие вещества, состоящие из тяжелых углеводородов, бензола с его производными, фенолов, высокомолекулярных и гуминовых органических кислот, охлаждаются в специальном теплообменнике-холодильнике (2) для перевода их в жидкое состояние и собираются в сборнике (3) для последующего их разделения на отдельные компоненты. В реакторе (1) остаётся смесь углеродистого полупродукта и смолистых веществ. После реактора данная смесь подвергается механическому разделению в разделителе (4), смолистые вещества используются для получения угольного пека, а углеродистый материал с содержанием С более 80 % направляется для газификации в газогенератор (5). В газогенераторе (5) подаются также в качестве окислителей углерода необходимые количества водяного пара и воздуха. В газогенераторе протекает автотермический процесс газификации очищенного от примесей углеродистого материала.

Из газогенератора (5) образующийся технологический газ поступает в первый котёл-утилизатор (6), где часть тепла газа используется для получения водяного пара. Полученный водяной пар используется для газификации угля в газогенераторе и для других потреблений производства технологического газа.

Из котла утилизатора (6) технологический газ поступает в межкорпусное пространство теплового реактора (1), где используется как энергоноситель для нагрева поступающего угля. В реакторе предварительного нагрева технологический газ нагревает поступающего в реактор угля до температурах 350- 450⁰С с целью выделения из его состава летучих и смолистых веществ.

Летучие вещества состава угля поступают в холодильник-теплообменник (2), который охлаждается водой. Соотношение количеств

охлаждающей воды и летучих веществ состава угля выбирается таким образом, чтобы превратить летучие вещества в жидкую смесь, которая собирается в сборнике (4) для дальнейшего разделения на отдельные составляющиеся. В зависимости от температуры поступающих в холодильник-теплообменник (2) летучих веществ образуется водяной пар или горячая вода, которые будут использованы для технических, технологических или бытовых нужд.

Из теплового реактора (1) технологический газ направляется во второй котёл-утилизатор (7), где за счёт его остаточного тепла образуется водяной пар, который будет использован в газогенераторе (5) в качестве окислителя углерода. Если производительность котла-утилизатора недостаточна для снятия всего тепла и снижения температуры газа до нормального уровня, то предусмотрено ещё дополнительное охлаждение газа в теплообменнике-холодильнике (8), где за счёт остаточного тепла газа нагревается вода, которая затем направляется в котёл-утилизатор (7) для получения пара.

Технологический газ после снятия его тепла в теплообменнике (8) и достижения температуры до 18-20⁰С направляется в абсорбер (9), где из его состава выделяется CO₂. Выделение CO₂ осуществляется его связыванием щелочами в виде твердых продуктов, например, поглощением CO₂ щелочью NaOH можно получить соду Na₂CO₃ или применяя гашённую известь Ca(OH)₂ получить кальцит кальция CaCO₃, используемый в производствах искусственного камня, минеральных красок и т.п. Если имеется необходимость в получение чистого двуоксида углерода, например для получения карбамида или других углеродсодержащих веществ, то эффективным является применение способа абсорбции CO₂ растворами этаноламинов с последующей десорбции CO₂ из них. Данный способ широко применяется в химической промышленности и является эффективным ввиду хорошей адсорбционной способности растворов этаноламинов по отношению к двуоксида углерода и многократного их

использования по циклической схеме. Из этаноламинов в основном применяют растворы моноэтаноламина (МЭА) и диэтаноламина (ДЭА) [3].

Очищенный от CO_2 технологический газ направляется в отделение мембранного разделения газов (10), где на полупроницаемых мембранах, разделяется на отдельные газы N_2 , Ar , CH_4 , H_2 , SO_3 , окислы азота, P_2O_5 и другие. В работах А. Шарифова [106, 107] разработаны способы разделения газов аналогичных составов на соответствующих полупроницаемых мембранах.

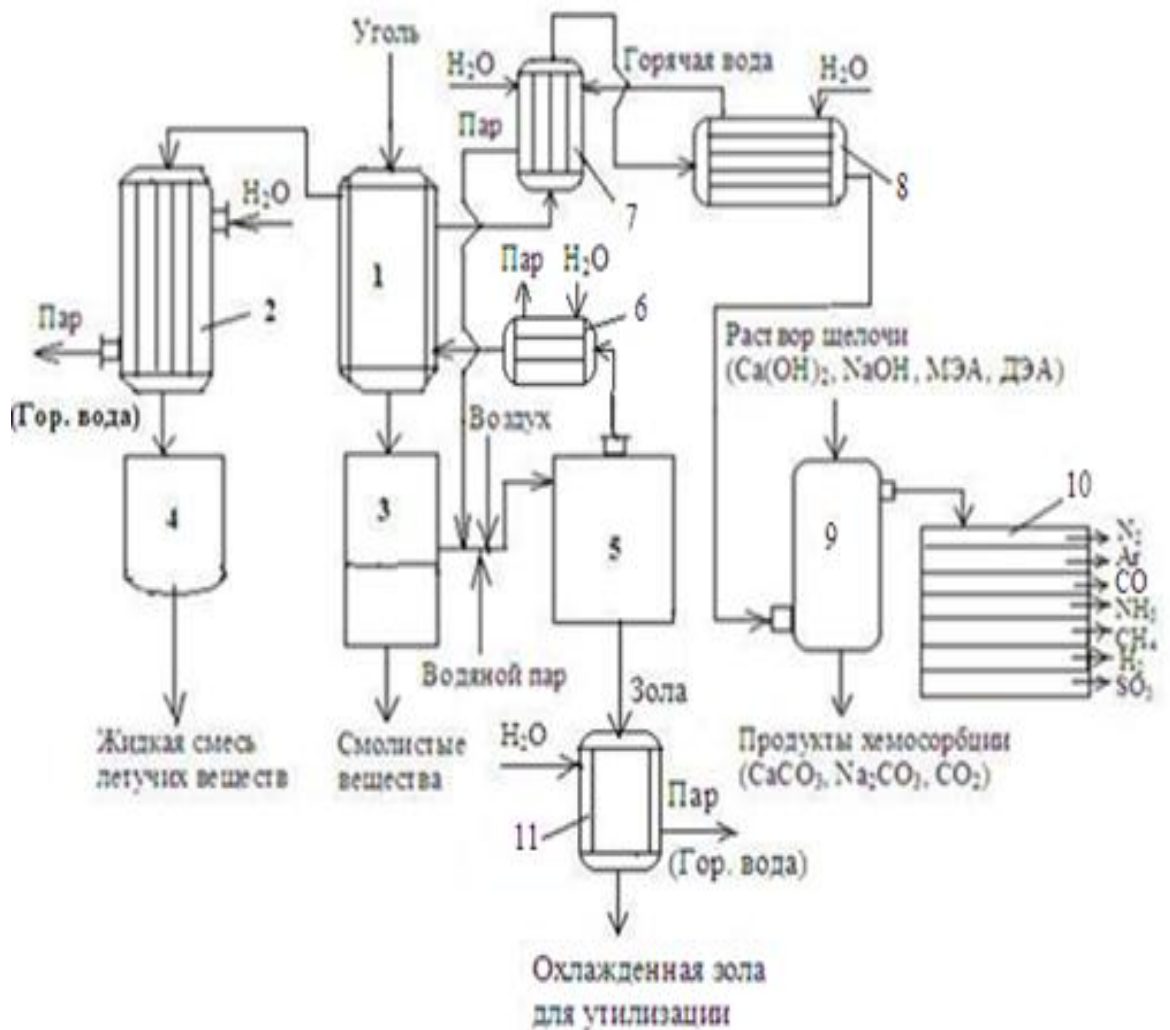


Рисунок 3.2 – Технологическая схема получения технологического газа способом газификации угля в совмещённом производстве тепла и химических веществ: 1- реактор предварительного нагрева угля, 2 – теплообменник-холодильник, 3 – разделитель углеродистого продукта и

смолы, 4 – сборник смеси летучих веществ, 5 – газогенератор, 6-первый котёл-утилизатор тепла, 7- второй котёл-утилизатор тепла, 8- теплообменник-холодильник, 9- абсорбер для поглощения CO_2 растворами щелочей, 10 – мембранный разделитель смеси газов, 11 - теплообменник-холодильник золы.

Современная технология разделения газов позволяет полностью разделить любую смесь на отдельные газы. Получаемые чистые газы в отдельности будут ценными видами сырья в производствах соответствующих химических веществ. Выделяемая в газогенераторе (5) зола охлаждается в теплообменнике-холодильнике (11) до нормальных температур, затем она будет использована в производстве строительных материалов (кирпич, вяжущие вещества, бетон и т.п.), а также для переработки с целью выделения таких оксидов, как Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и другие. Получаемая при охлаждении золы горячая вода и водяной пар используется для технологических нужд производства.

Пример осуществления способа газификации угля. Для газификации угля использована проба угля Фон-Ягнобского месторождения следующего состава, масс. %: С-81.0; Н-5.2; N-1.0; O-2.0; S-1.4; зола-5.3; влажность угля-4.0, причём содержание летучих веществ 0.98%, содержание смолы 4.5%. Газификация угля осуществляется при температуре $1050^{\circ}C$. В качестве окислителей используется смесь водяного пара и воздуха. Расходы окислителей (воздух и водяной пар) на единицу количества угля, количества образующихся компонентов и состав технологического газа определяются расчётом материального баланса способа, а количества тепла определяется расчётом теплового баланса всего цикла предложенного способа.

В данном примере для увеличения количества теплотворных газов (CH_4 , H_2 , CO и H_2S) и снижения доли нетеплотворных газов (CO_2 , H_2O , N_2) в составе технологического газа расчёты материального баланса проведено согласно принципу, что $1/20$ часть углерода превращается в CO_2 , а 45%

углерода в метан, остальное количество углерода превращается в СО. При этом, для газификации 1000 кг угля по данному принципу необходимо израсходовать 1962 кг воздуха и 187 кг водяного пара, при этом образуется 3430 м³ технологический газ следующего состава, масс. %: СО₂ – 2.10, СО – 21.5, СН₄–19.4, Н₂–19.8, Н₂О–2.50, N₂–34.40, Н₂S–0.30. Удельная теплотворность полученного технологического газа 13.09 мДж/м³, из 1000 кг угля данного состава образуется газ с теплотворностью 44899.0 мДж, что эквивалентно 12470 кВт-ч электроэнергии.

Способ осуществляется при следующем температурном режиме: паровоздушная газификация угля осуществляется в реакторе (5) при температуре 1050⁰С, затем образующийся технологический газ с этой температурой поступает в котёл-утилизатор (6), где отдаёт часть своего тепла и охлаждается до 450⁰С. В котле-утилизаторе (6) образуется 1412 кг водяного пара с температурой 100⁰С. Технологический газ поступает в межкорпусное пространство реактора (1), где нагревает поступающий уголь до температуры 352⁰С, далее газ поступает в котёл-утилизатор (7) и теплообменник-холодильник (8), где освобождается от остаточного тепла и с температурой до 20⁰С поступает в абсорбер выделения из его состава СО₂. При охлаждении технологического газа в котле-утилизаторе (7) образуется 856 кг водяного пара с температурой 100⁰С. Очищенный от СО₂ технологический газ поступает в мембранный разделитель (10), где на полупроницаемых мембранах разделяется на отдельные газы, которые будут использованы для получения соответствующих химических веществ или в качестве чистых газов. При разделении 3430 м³ смеси газов образуются чистые газы в количествах, м³: СО₂ -72.03, СО -737.45, СН₄ -665.42, Н₂-679.14, Н₂О- 85.75, N₂ -1179.92, Н₂S -10.29.

Выделенные летучие вещества в реакторе (1) в количестве 9,8 кг и с температурой 352⁰С поступают в теплообменник-холодильник (2), где охлаждаются до 18⁰С и собираются в сборнике (4) для дальнейшего

разделения на отдельные компоненты. В теплообменнике (2) образуется 2,4 кг водяного пара с температурой 100⁰С.

Из газогенератора (5) нагретая зола угля поступает в теплообменник-холодильник (11), где охлаждается водой до температуры 20⁰С, при этом образуется 20 кг водяного пара с температурой 100⁰С, который используется в технологическом производстве.

3.3.2. Паро-воздушная газификация угля для получения газа-энергоносителя (вариант 2)

В случае, если технологический газ от газификации угля применяется в качестве энергоносителя и сжигается, как, например на производствах ТАЛКО, тогда предложен второй вариант технологической схемы комплексного использования угля в качестве теплоносителя и для производства химических продуктов. Данная технологическая схема представлена на рисунке 3.3. Согласно данной технологической схемы образующийся газ после газификации угля с приобретенной температурой от реакции газификации смешивается с определённым количеством воздуха и газо-воздушная смесь направляется в реактор (6), где происходит процесс сжигания смеси. Тепло от сжигания газа используется для получения электроэнергии или для других технологических нужд.

Из реактора (6) образующиеся дымовые газы от сжигания генераторского газа направляются в межстенновое пространство реактора предварительного нагрева (1) для обогрева поступающего в реактор угля. Далее дымовые газы, аналогично как в первой технологической схеме, проходя котёл-утилизатор тепла (7) и теплообменник-холодильник (8) охлаждаются до нормальных температур. Дальнейшие стадии очистки газа от CO₂ и его разделения на отдельные компоненты также осуществляются аналогично первому варианту технологической схеме.

В обоих технологических схемах для выделения CO₂ предусмотрена

отдельная стадия. Это оправдано тем, что двуоксид углерода лучше поглощается растворами соответствующих абсорбентов и при регенерации абсорбирующего раствора также легко выделяется от него, что позволяет обеспечить достаточно высокую адсорбционную способность раствора во всех циклах абсорбции – десорбции CO_2 и полноту его выделения из смеси газов.

Разработанная и предложенная комплексная технология газификации

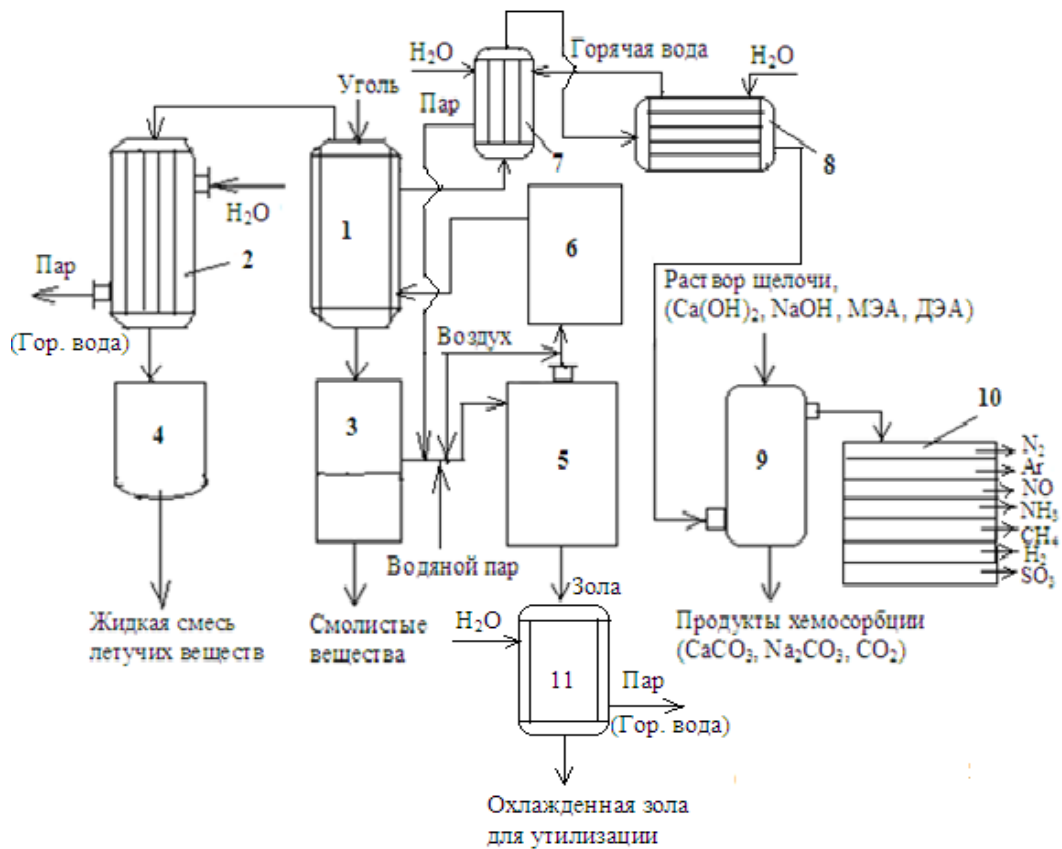


Рисунок 3.3 – Технологическая схема получения газа-энергоносителя при газификации угля в совмещённом производстве тепла и химических веществ: 1- реактор предварительного нагрева угля, 2 – холодильник, 3 – разделитель углеродистого продукта и смолы, 4 – сборник смеси летучих веществ, 5-газогенератор, 6-реактор для сжигания генераторского газа, 7-котёл-утилизатор остаточного тепла, 8-теплообменник-холодильник, 9-абсорбер для поглощения CO_2 растворами щелочей, 10 – мембранный разделитель смеси газов, 11 – холодильник золы.

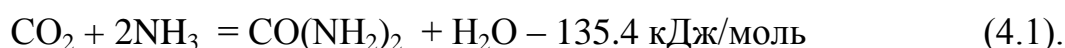
угля и использования продуктов его состава многоцелевая, её реализация в промышленном масштабе способна решать потребность предприятий и в энергии и во многих ценных материалов без образования выбросов, загрязняющих природу наших городов и регионов. Её комплексность позволяет получить более дешёвые вещества и тепла, чем при существующих технологиях использования угля.

ГЛАВА 4. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА И КАРБАМИДА

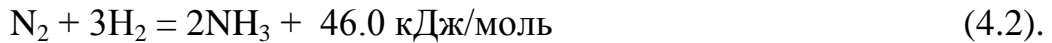
4.1. Стадии производства аммиака и карбамида из углеродсодержащего сырья

В работе [93] приведены результаты сравнительных исследований использования угля Фон-Ягнобского месторождения и других углеродсодержащих видов сырья для получения технологического газа в производствах аммиака и карбамида. Эти исследования были проведены в связи с тем, что в настоящее время осуществляется реконструкция завода по производству карбамида в г.Леваканд Республики Таджикистан с использованием сырья от газификации угля. Планируется ежегодно газифицировать 500 000 т угля для производство 500 000 т карбамида. Чтобы оценить эффективность этого проекта, мы проводили соответствующие исследования, результаты которых составили содержание данного раздела.

Синтез карбамида протекает без катализатора при температурах 190-200°C и давлении 20 МПа по реакции



Для получения 1 т карбамида расходуются 733.33 кг CO₂ и 566.67 кг NH₃, при этом попутно образуется ещё 300 кг водяной конденсат. При этом, синтез аммиака осуществляется при температурах 350-500°С и давлениях до 100 МПа по реакции



Согласно реакции (4.2) для получения 1 т аммиака надо израсходовать 823.53 кг азота и 176.47 кг водорода или 658.824 м³ H₂ и 1976.472 м³ N₂, т.е. 2635.3 м³ азото - водородной смеси (АВС).

Согласно реакциям (4.1) и (4.2) в производстве карбамида необходимо использовать сырьё, позволяющее на его основе получить H₂, N₂ и CO₂. Такое сырьё является смесь углеродсодержащего вещества с водяным паром H₂O и воздухом. Названные вещества обеспечивают совместное присутствие в реакционной смеси С, H₂, N₂ и O₂, позволяющие получить CO₂ и NH₃, из которых в дальнейшем синтезируется CO(NH₂)₂. Потенциальными углеродсодержащими компонентами данной смеси являются уголь, природный газ и жидкий газ фракции пропана или бутана.

Процессы получения аммиака и карбамида из углеродсодержащего сырья можно разделить на следующие стадии (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Стадии производства аммиака и карбамида

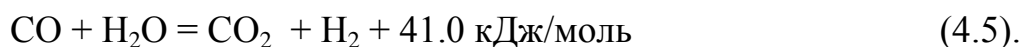
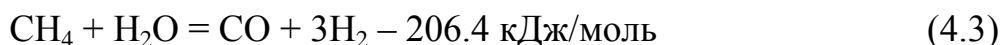
№ п/п	Последовательность стадии производства карбамида
1	Получение углеводородсодержащего газа
2	Конверсия углеводородсодержащего газа и получения АВС (H ₂ +N ₂)
3	Очистки АВС (H ₂ +N ₂) от СО и СО ₂ и выделения СО ₂ как чистого продукта

4	Синтез аммиака
5	Синтез карбамида

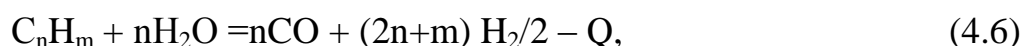
При использовании в качестве углеродсодержащего сырья природный газ (ПГ) и жидкий газ (ЖГ) стадия 1 в производстве карбамида отсутствует, поскольку сырьё само находится в виде углеводородов C_nH_m (n – число углерода, m – число водорода в молекуле углеводорода), пригодное для превращения в оксид углерода CO и H_2 . Отсутствие данной стадии значительно снижает сложность и материало- и энергоёмкость всего производства карбамида, поскольку при использовании угля надо провести его паро-воздушную или паро-кислородную газификацию по реакциям, приведённым в таблице 1.1, при температурах $1000^\circ C$ и выше [3].

Стадия 2 является основной для получения H_2 , N_2 и CO_2 . Первые две газы в дальнейшем используются для получения аммиака, причём конверсию углеводородов надо провести таким образом, чтобы в технологическом газе соотношение количеств водорода к азоту было 3.1..3.2 ($H_2:N_2 = 3.1...3.2$). В случае использования природного или жидкого газов в качестве углеродсодержащего сырья такое соотношение легко можно обеспечить регулированием соотношения количеств воздуха и водяного пара, применяемых для окисления CH_4 и других углеводородов, в то же время, при использовании генераторского газа получение такого соотношения затруднено ввиду сложности состава продуктов газификации угля.

Конверсия природного газа проводится при температурах $600-950^\circ C$, а конверсия жидкого газа, т.е. гомологов метана, осуществляется при температурах до $600^\circ C$ [3]. Конверсию генераторского газа также надо привести при температурах до $950^\circ C$ для перевода метана его состава до CO и H_2 . При этом протекают реакции



Реакции окисления гомологов метана (углеводородов состава ЖГ) протекают аналогично, их взаимодействия с водяным паром можно выразить в общем виде реакцией



где Q-тепловой эффект реакции.

В условиях конверсии метана реакция (4.5) достигает равновесия и от этого равновесия зависит количественное соотношения образующихся газов CO и CO₂. Но, поскольку, для получения карбамида нужен углекислый газ CO₂, поэтому после конверсии метана ещё проводят отдельно конверсию CO до CO₂ при оптимальных температурах 400-450°С. В случае использования жидкого газа возможно обеспечение примерно одинакового температурного режима для обоих видов конверсии, т.е. конверсию C_nH_m до CO и конверсию CO до CO₂ можно проводить в температурном интервале 400-600°С, что позволяет стабилизировать температурный режим всего производства на указанном уровне температур при значительном снижении энергоёмкости производства CO и H₂.

Стадии 3, 4 и 5 производства карбамида будет осуществляться по существующим стандартным технологическим схемам и режимам работы оборудования. Важным является использование более эффективных способов очистки ABC от CO и CO₂, а в случае использования угля ещё и от других газов (H₂S, COS, HCN, CS₂ и т.п.), современных адсорбентов для очистки газа и катализаторов для синтеза аммиака, высокопроизводительных оборудования и недопущения выбросов газа в

атмосферу. В зависимости от баланса попутными продуктами производства будут излишки аммиака или углекислоты, а в случае использования угля, как сырья ещё и примесей состава угля.

Чтобы определить наиболее эффективного углеродсодержащего сырья для производства карбамида, ниже приведены результаты сравнительного анализа данных расчётов материально-тепловых балансов по получению АВС и углекислого газа CO_2 из угля Фон-Ягнобского месторождения, природного газа месторождения Бухара (Республики Узбекистан) и жидкого газа поставки из Республики Казахстан. Расчёты осуществлены для 1000 кг углеродсодержащего сырья. Расходы водяного пара и воздуха, которые необходимы для газификации угля и конверсии генераторского газа, природного и жидкого газов до CO_2 и H_2 определены в зависимости от температурных режимов технологических процессов и степеней конверсии углеводородов до CO и превращения CO в CO_2 . Конечными продуктами всех технологических процессов, в зависимости от принятых режимов их осуществления, являются карбамид, аммиак, двуоксид углерода и водяной конденсат, причём основным является карбамид, остальные являются сопутствующими и их расходы зависят от полноты использования NH_3 или CO_2 для получения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

4.2. Использование угля Фон-Ягнобского месторождения

Для газификации угля в зависимости от её целей можно, изменяя соотношения расходов воздуха и воды, регулировать процесс получения генераторского газа нужного состава. В работе [84] и в разделе 3.2 нами приведены результаты анализа режимов газификации угля с целью увеличения доли горячих газов, обеспечивающих большую теплотворность генераторского газа. Надо отметить, что если газификация угля проводится с целью получения CO_2 и H_2 , то количество получаемого карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ зависит только от содержания углерода в составе угля, при этом согласно реакции 4.1 из 1кмоль C образуется 1кмоль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Поэтому,

предварительную оценку пригодности угля для газификации в производстве карбамида можно делать по содержанию С в угле. Содержания H_2 и N_2 в составе генераторского газа влияют на количество образующего аммиака из них.

Согласно данным таблицы 3.1 при сжигание 1 т угля месторождения Фон-Ягноб образуется от 2901.5 до 3212.4 кг CO_2 в зависимости от содержание углерода С в составе пробы. Из этого количества CO_2 при наличии от 2242.1 до 2482.3 кг эквивалентного количества аммиака, можно получить от 3956.6 до 4380.6 кг карбамида и от 1187 до 1314.2 кг водяного конденсата. Однако, на практике указанные количества продуктов не образуются, так как количества водорода и азота процесса газификации угля недостаточны для получения вышеуказанных эквивалентных количеств аммиака. Поэтому, чтобы полностью использовать образующийся углекислый газ, кроме аммиака, получаемого из азота и водорода, имеющихся в составе генераторского газа, надо ещё дополнительно получить аммиак из других источников, что делает производство карбамида из угля очень сложным.

Для увеличения количества образующегося аммиака возможно регулированием соотношения количеств водяного пара и воздуха в реакциях газификации угля изменить соотношение количеств водорода H_2 и азота N_2 в составе генераторского газа, хотя при этом очень сложно получить АВС для получения такого количества аммиака, эквивалентное количеству CO_2 , чтобы в дальнейшем получить карбамид безотходно.

В таблице 4.2 приведены количественные показатели расходуемых видов сырья и получаемых продуктов для 2 вариантов газификации угля. Вариант 1-это газификация угля по традиционной технологии, а вариант 2-газификация угля согласно предложенному нами в работе [84] способу оптимизации процесса газификации с целью увеличения доли горючих газов (CO , H_2 и CH_4).

Таблица 4.2 – Количества образующихся продуктов на основе газификации угля

Вариант 1				Вариант 2			
Сырьё		Продукты		Сырьё		Продукты	
Вид	Количество, кг	Вид	Количество, кг	Вид	Количество, кг	Вид	Количество, кг
Уголь	1000.0	CO(NH ₂) ₂	2184.4	уголь	1000.0	CO(NH ₂) ₂	3729.0
Воздух	3816.0	CO ₂	1368.4	воздух	1962.0	CO ₂	235.5
Вода	1569.8	H ₂ O	655.3	вода	1966.4	H ₂ O	1118.7
-	-	H ₂ S	15.0	азот	225.2	H ₂ S	15.0
-	-	N ₂	191.5			Зола	53.0
		Зола	53.0			потери	2.4
		Потери	192.2				
Всего	6385.8	Всего	6385.8	Всего	5153.6	Всего	5153.6

Анализ данных таблицы 4.2 показывает, что по варианту 1 из 1 т угля с содержанием 81% С можно получить всего 2184.4 кг карбамида, в то же время несвязанными 1368.4 кг CO₂ из-за нехватки аммиака, и 1915.5 кг N₂ из-за нехватки водорода. Их использование требует создания дополнительного нового производства.

При газификации угля по варианту 2 схема производства упрощается, образуется 3729 кг карбамида из 1 т угля, при этом также остаётся 235.5 кг неиспользованной углекислоты, но потребуется ещё дополнительно 225.2 кг азота для связывания всего количества водорода в аммиак. Вариант 2 более эффективнее чем вариант 1, однако в обоих вариантах использования угля в

качестве углеродсодержащего сырья процесс получения аммиака и карбамида усложнён дополнительным высокотемпературным способом газификации угля и образованием попутных веществ (зола, CO_2 , N_2), использование, которых в условиях нашей республики будет затруднено, а также образованием H_2S и других вредных веществ из состава угля.

4.3. Использование природного газа

При использовании природного и жидких газов в качестве углеродсодержащего сырья производство технологического газа упрощается, поскольку так называемая "стадия газификации" (стадия 1 в таблице 4.1) отпадает из производственного цикла получения аммиака, CO_2 и карбамида. Но при этом, возможно протекание гидрирования пропана и других высших углеводородов с образованием метана по реакции



q - тепловой эффект реакции гидрирования.

Реакция (4.7) экзотермическая, при гидрировании гомологов метана выделяется тепло, что положительно влияет на теплообеспечение процесса конверсии углеводородов. Однако, эту реакцию можно исключить из производственного цикла, если использовать индивидуальный катализатор, позволяющий целенаправленно осуществить конверсию углеводородов согласно реакции (4.3) и (4.6).

Для превращения углеводородов (природный газ и жидкие углеводородные газы), также как и при газификации угля, применяют в качестве окислителей водяного пара и кислорода воздуха, причём возможно совместное применение водяного пара и воздуха (как в старом производстве завода "Точиказот" в городе Леваканд) для автотермического превращения углеводородов в CO и H_2 . Полученный технологический газ содержит также и азот, необходимый для синтеза аммиака. Расходы водяного пара и воздуха подбираются таким образом, чтобы в полученном технологическом газе

соотношение водорода к азоту было 3..3.2, необходимое для их стехиометрического превращения в аммиак. В таблице 4.3 приведены результаты материального баланса превращения 1т природного газа вышеприведённого состава в аммиак и карбамид.

Таблица 4.3 – Материальный баланс получения карбамида и аммиака из природного газа

Сырьё		Продукты	
Наименование	Количество, кг	Наименование	Количество, кг
природный газ	1000	карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	3607.7
водяной пар	1561.2	Аммиак	301.3
Воздух	2314.7	водяной конденсат	1082.3
Азот	119.72	Потери	4.32
Всего	4995.62	Всего	4995.62

4.4. Использование жидкого газа

В таблице 4.4 приведены данные материального баланса образования продуктов из жидкого газа двух разновидностей: фракции пропана и фракции бутана. Как видно, при использовании этих газов количество образующегося карбамида возрастает, но избыток аммиака не образуется, а в избытке остаётся CO_2 . Такое различие по сравнению с использованием природного газа объясняется тем, что при конверсии гомологов метана (компоненты состава жидких газов) часть водорода расходуется на гидрирование этих газов до метана по реакции (4.7), поэтому общее количество водорода для образования аммиака уменьшается, в то же время, количество CO_2 образуется больше чем при использовании метана. Поскольку, количество карбамида подсчитано исходя из эквивалентности к количеству аммиака, соответственно, в избытке остается CO_2 , а не аммиак. Если имеется возможность получения аммиака из других источников, например из запасов

предыдущей деятельности производства, то при использовании жидкого газа дополнительно можно получить карбамид в количествах: при использовании фракции пропана-228 кг, а при использовании фракции бутана-357.1 кг. Тогда, из 1 т жидкого газа можно получить: для фракции пропана $3862.6 + 228 = 4090.6$ кг, а при использовании фракции бутана- $3717.1 + 357.1 = 4074.2$ кг карбамида.

Таблица 4.4 – Материальный баланс получения карбамида и аммиака из жидкого газа

Жидкий газ: фракция пропана				Жидкий газ: фракция бутана			
Сырьё		Продукты		Сырьё		Продукты	
Наименование	Количество, кг	Наименование	Количество, кг	Наименование	Количество, кг	Наименование	Количество, кг
ЖГ	1000	CO(NH ₂) ₂	3862.6	ЖГ	1000	CO(NH ₂) ₂	3717.1
H ₂ O	1842.7	H ₂ O	1158.8	H ₂ O	1855.7	H ₂ O	1115.1
воздух	2363.1	CO ₂	167.2	воздух	2254.4	CO ₂	261.9
		потери	17.2			потери	16.0
Всего	5205.8		5205.8	Всего	5110.1		5110.1

В таблице 4.5 приведены сводные данные по получению химических продуктов из разного углеродсодержащего сырья. Сравнение данных показывает, что использование угля приведённого состава, где содержание углерода 81%, также позволяет получить карбамид в количествах, эквивалентных от использования жидких газов, но надо отметить, что содержание углерода в угле не постоянное и изменяется в зависимости от

Таблица 4.5 – Сводные данные по использованию разного углеродсодержащего сырья для производства аммиака и карбамида

Углеродсодержащее сырьё	Количество, кг		Окислители	
	Вид	Вид	расход, кг	
уголь Фон-Ягнобского месторождения	1000	Вода	1966.4	уголь Фон-Ягнобского месторождения
		воздух	1962.0	
		азот N ₂	225.2	
природный газ из Бухары (РУ)	1000	Вода	1561.2	природный газ из Бухары (РУ)
		воздух	2314.7	
		азот N ₂	119.72	
жидкий газ, фракция пропана (Казахстан)	1000	Вода	1842.7	жидкий газ, фракция пропана (Казахстан)
		воздух	2363.1	
жидкий газ, фракция бутана (Казахстан)	1000	Вода	1855.7	жидкий газ, фракция бутана (Казахстан)
		воздух	2254.4	

зольности угля в определённых пределах. Зольность угля, например из месторождения Фон-Ягноб, изменяется до 38.8% (см. табл. 1.1), следовательно при этом, содержание углерода уменьшается пропорционально увеличению содержания золы.

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 аммиака, который является более ценным продуктом, чем CO_2 , образующийся в избытке при использовании угля и жидких газов. При наличии свободного аммиака можно дополнительно организовать производства жидкого аммиака, азотной кислоты, аммиачной воды и нитратных минеральных удобрений (NaNO_3 , NaNO_2 , NH_4NO_3 и др.). Если имеется другой источник получения CO_2 , то из 301.3 кг аммиака можно будет ещё дополнительно получить 531.7 кг карбамида и 159.5 кг водяного конденсата. Тогда, из 1т природного газа образуются карбамид в количестве $3607.7+531.7=4139.4$ кг и водяной конденсат в количестве $-1082.3+159.5=1241.8$ кг. Как видно, эффективность использования природного газа по выходу карбамида выше использования остальных углеродсодержащих видов сырья.

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

Выше описаны стадии производства газа для получения карбамида. При использовании угля, необходимо осуществление всех указанных стадий. Из этих стадий самая сложная и высокоэнергетическая, но малоэффективная, является газификация угля, осуществляемая при температурах более 1000°C . Так, по данным [105] для обеспечения температурного режима работы газогенератора, где осуществляются эндотермические реакции газификации угля, удельный расход топлива составляет до 40% от массы газифицирующего угля, т.е. чтобы газифицировать 1 т угля надо ещё сжигать 0.4 т угля для обогрева газогенератора. Если учитывать расход топлива для обогрева газогенератора к общему расходу угля, тогда выход газа будет на 40% меньше, соответственно также на 40% уменьшится выход аммиака и карбамида из 1т угля. Следовательно, при расчётном выходе количества карбамида из 1т угля Фон-Ягнобского месторождения 3729.0 кг по данным таблицы 4.2

фактический выход карбамида будет $3729 \times (40/100) = 2237.4$ кг. При такой низкой эффективности производство газификации угля является также многозатратным и по сложности оборудования (газогенератор и оборудования, обеспечивающие его функционирования), и по расходам других материалов (воздух, водяной пар, кислород), и по транспортным инфраструктурам, а также по хранению сырья-угля на складах предприятия.

Сложность стадии газификации угля также выражается в том, что, поскольку уголь имеет непостоянный состав, то стабильный режим газификации трудно установить, и при этом, состав получаемого газа будет не постоянным по времени газификации. Непостоянный состав генераторского газа влияет на стабильность режимов других стадий производства: конверсии метана и окиси углерода, синтеза аммиака и получения карбамида. В целом, режим работы всего производства будет переменным по времени, что отрицательно влияет на производительность производства карбамида и других попутных продуктов, стабильности работы аппаратов и оборудования, температурных режимов химических процессов.

В случае использования природного газа или жидкого газа стадия газификации угля отсутствует, также стабильность производства от начала до конца будет обеспечено благодаря постоянным составом углеводородного сырья. При этом, резко сокращаются аппаратное оформление производства и его энергоемкость, поскольку самая энергоемкая стадия производства карбамида-стадия газификации угля отсутствует. Упрощается управление технологического процесса и обеспечения стабильности работы технологических оборудования и температурного режима производства. Производство с газами и жидкостями всегда более легко управляемое, чем производство с твердыми веществами.

Другим важным вопросом является транспортировка и хранение сырья. Если используются природный и жидкие газы, то их транспортировка и

хранение технологически легко выполняются: природный газ транспортируется по трубопроводу и хранится в газгольдерах (емкостях на территории завода), жидкий газ транспортируется железнодорожным составом и также хранится в газгольдерах. Их транспортировка и хранение не оказывает вредное влияние на окружающую среду и при этом, не возникают транспортные проблемы на автодорогах страны.

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, поскольку при транспортировке, переработки и хранения угля его мелкие частицы выветриваются и рассеиваются в окружающую среду. Кроме того, надо учесть то, что смогут ли угледобывающие компании систематически обеспечить потребности завода в таком количестве угля?

Подытоживая вышеприведённые результаты можно заключить:

1. Все виды углеродсодержащего сырья (уголь, природный и жидкие газы) по количеству углерода их состава, которое эквивалентно востребует определённые количества воздуха и воды, пригодны для использования в производствах двуоксида углерода и аммиака, которые необходимы для получения карбамида;

2. Природный газ и жидкие газы имеют практически стабильные однородные составы, в то же время, состав угля непостоянный и зависит не только от месторождения, но и в пределах одного месторождения от отдельной. Непостоянный состав угля не обеспечивает стабильность работы производства карбамида;

3. Газификации угля для получения технологического газа в производствах аммиака и карбамида является материало-и энергоемким, большой расход топлива для обеспечения реакции газификации теплом повышает удельный расход угля для получения карбамида до 40% по сравнению со стехиометрическими соотношениями количеств углерода в составах угля и карбамида;

4. Природный газ и жидкий газ из попутных элементов в основном содержат меркаптаны (соединения серы), которые перед конверсией углеводородов отделяются методом сероочистки, в то же время, состав угля очень многокомпонентный (см. таблицу 1.1) и при газификации образуются разные вещества, некоторые из них являются загрязнителями атмосферного воздуха. Большая зольность углей также снижает их эффективность для газификации;

5. Транспортировка и хранение природного и жидкого газов технологически легко выполняются без воздействия на окружающую среду и других объектов инфраструктуры страны (например дороги), в то же время, транспортировка и хранение угля вносят определённое отрицательное влияние на интенсивности движения автотранспорта на дорогах, устойчивости дорог, чистоты окружающей среды и т.п. Хранение угля осуществляется на открытых складах, которые занимают большие площади территории завода;

6. В общем, использование газов в качестве углеродсодержащего сырья по всем показателям производства: производительности, материально - энергоёмкости, чистоты технологических процессов, управления химико-технологическими процессами, занимаемой площади под оборудования, автономности перевозок и хранения сырья и других факторов является эффективнее, чем использования угля.

**ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ СПОСОБОВ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ГАЗИФИКАЦИИ
УГЛЯ ФОН-ЯГНОБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В
ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

**5.1. Классификация отходов газификации угля
Фон-Ягнобского месторождения**

В разделе 3.3. 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 отходов можно систематизировать в виде таблице 5.1.

Таблица 5.1 – 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 CO(NH ₂), Na ₂ CO ₃ , CaCO ₃ , NaHCO ₃ и др.
	N ₂	от количества воздуха для газификации	Чистый газ, производство аммиака, окислов азота, азотных удобрений
	N _x O _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 ₂ O ₅	от состава угля	Производство фосфорной кислоты и удобрений
	Ar и др.	от количества воздуха	Чистые инертные газы

<i>Продолжение таблицы 5.1</i>			
Жидкие отходы	Ароматические углеводороды	от состава угля	Для получение органических растворителей
Смолистые вещества	Фенолы и их производные	от состава угля	Для получение фенольных соединений и их производных
Твердые отходы	Зола и шлаки	от состава угля	Разделение для получения отдельных компонентов; Производство вяжущих материалов и бетонов.

5.2. Минеральный наполнитель вяжущих материалов из золы угля Фон-Ягнобского месторождения

В работах [86-94] нами приведены результаты экспериментальных исследований по использованию золы угля Фон-Ягнобского месторождения в качестве техногенного сырья в составах гипсовых и цементных вяжущих, строительных растворов и бетонов, а также в производствах силикатного и керамического кирпича. Здесь приводим некоторые выборочные результаты данных исследований.

Применение золы угля Фон-Ягнобского месторождения для приготовления минерального наполнителя вяжущих материалов выгодно по следующим признакам:

- в составе золы имеются стекловидные частицы, способные вступать в реакции присоединения с вяжущими веществами с образованием достаточно прочных продуктов твердения минералов состава вяжущего;

- размер частиц золы близок к размерам частиц цемента (0.08 мм) и строительного гипса (0.2 мм), что для приготовления минерального наполнителя вяжущих из золы не требуется больших материальных и энергетических затрат для дополнительного помола частиц золы;

- минеральный наполнитель из золы при повышении качества вяжущих эквивалентно своей массой в составе вяжущего снижает удельный расход цемента или гипса, что позволяет повышать эффективность получения строительных композиций из наполненных вяжущих материалов при одновременном снижении себестоимости их производства;

- производства вяжущих веществ и материалов на их основе являются многотоннажными, поэтому способны к утилизации большого количества золы.

Надо отметить, что для определения эффективности использования золы определённой пробы необходимо проведение комплекса технологических и физико-механических испытаний. Характер и степень влияния золы угля на свойства вяжущих в значительной степени зависят от её химико-минералогического и гранулометрического составов.

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

Для выяснения возможностей получения эффективных минеральных наполнителей для композиций из гипсовых вяжущих проводили исследование влияния золы газификации угля Фон-Ягнобского месторождения на строительные свойства строительного гипса. Использовали пробу золы, состав которой приведён в таблице 5.2 приведён химический состав пробы золы угля Фон-Ягнобского месторождения.

Таблица 5.2 – Химический состав пробы золы угля Фон-Ягнобского месторождения, использованной в составе гипсовых композиций

Компоненты	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	SO ₃	H ₂ O	п.п.п.	CO ₂
Содержание, %	56.86	1.04	18.79	1.44	1.67	0.91	0.57	3.10	2.00	0.13	0.44	0.027	0.06	10.86	0.00

Проведение ситового анализа исследуемой пробы показывает, что гранулометрический состав золы на 81.4% представлен частицами размером

меньше 0.315 мм. Поскольку размер частиц гипса должен быть до 0.2 мм, поэтому при использовании золы в качестве наполнителя гипсовых вяжущих проводили дополнительный помол частиц золы и получили порошок с размерами частиц меньше 0.14 мм.

Исследовали влияние частиц золы на нормальную плотность и сроков схватывания гипсового теста, прочность и водопоглощение гипсового камня. В качестве исходного вяжущего использовали строительный гипс производства ООО "Ангара".

На рисунке 5.1 показана зависимость изменения водопотребности гипсовой композиции от содержания минерального наполнителя золы в составе гипсового вяжущего. При замене до 15% гипса на минеральный наполнитель нормальная плотность гипсовой композиции снижается с 61.6 до 55%, далее при увеличении доли золы в составе вяжущего до 40% водопотребность гипсовой композиции постоянна и не снижается ниже 55%.

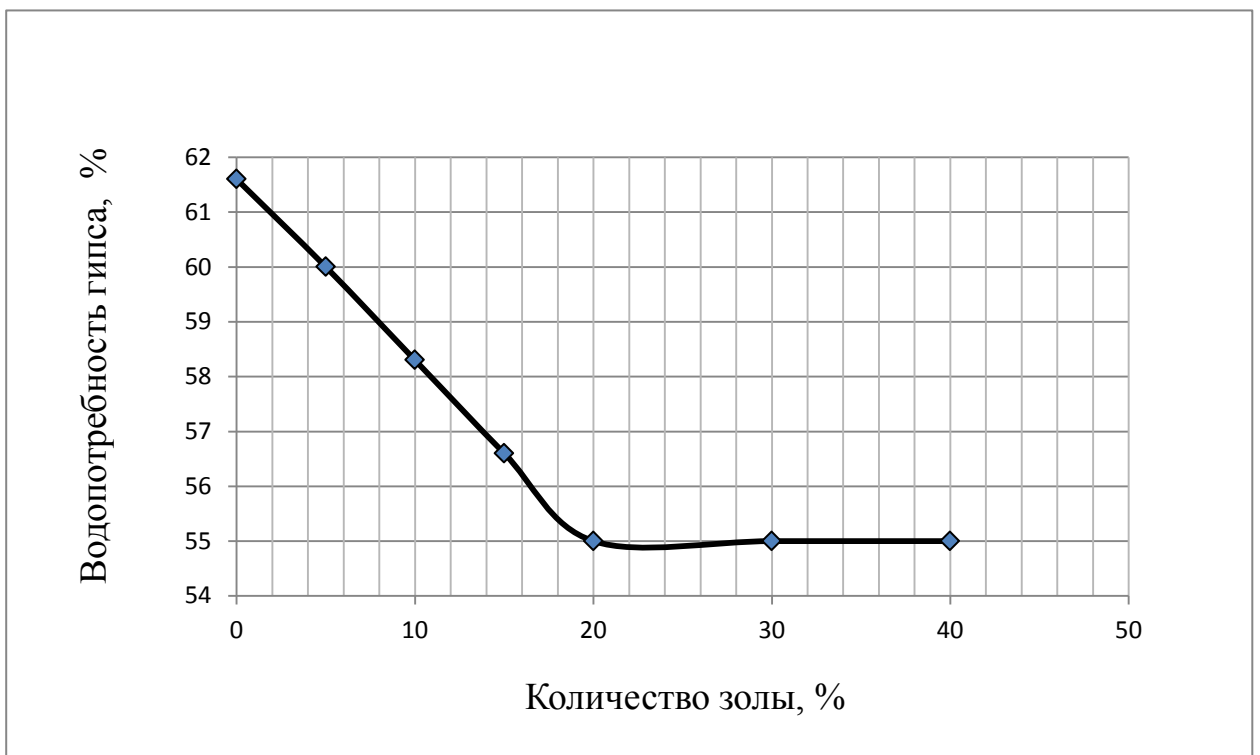


Рисунок 5.1 – Зависимость изменения водопотребности гипсовой композиции от соотношения количеств вяжущего и золы её состава.

Снижение водопотребности гипсовой композиции с наполнителем по сравнению с водопотребности гипса её основы оставляет от 1.6 до 6.6 %. Однако снижению 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 (рисунка 5.2.2.2). Такое постоянство свидетельствует, что зола не участвует в реакциях гидратации зерен гипса и не влияет на процессов схватывания гипсового теста.

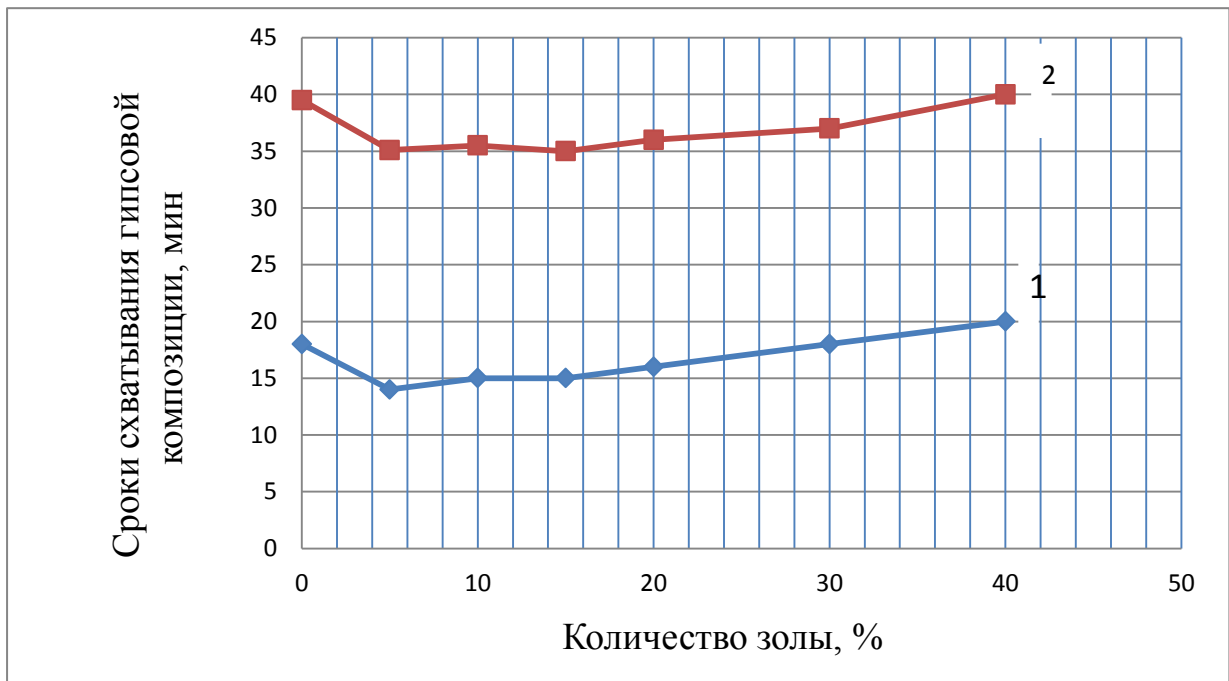


Рисунок 5.2 – Зависимость сроков схватывания гипсовой композиции от соотношения количеств вяжущего и золы её состава: 1-начало схватывания; 2-конец схватывания.

Меньшая водопотребность и практическое постоянство сроков схватывания гипсовой композиции благоприятно влияют на изменение прочности гипсового камня в зависимости от расхода золы. На рисунке 5.3 приведена зависимость прочности гипсового камня от состава композиции. Как видно, при расходах золы до 20% значения прочности гипсового камня

как при изгибе, так и при сжатии, возрастают по сравнению со значениями прочности исходного гипса. Затем, при возрастании расхода золы от 20% до 40% в составе композиции, её прочность снижается.

Повышение прочности происходит благодаря снижению водопотребности композиции и уплотняющему эффекту частиц наполнителя в структуре образующего гипсового камня. Это действие обеспечивается при содержаниях золы в составе композиции до 20%. Снижение прочности при расходах золы выше 20% возможно объясняется тем, что связывающая способность вяжущего ввиду его количественной недостаточности не способна обеспечить укрепления всего объёма гипсового камня. Поскольку золу вводим в состав композиции с целью повышения качества образующего гипсового камня, то замена части гипса на золу до 20% является оптимальной для обеспечения данной цели, поэтому, для приготовления гипсовых композиции с наполнителем из золы в производственных условиях содержание последней можно ограничить 20%.

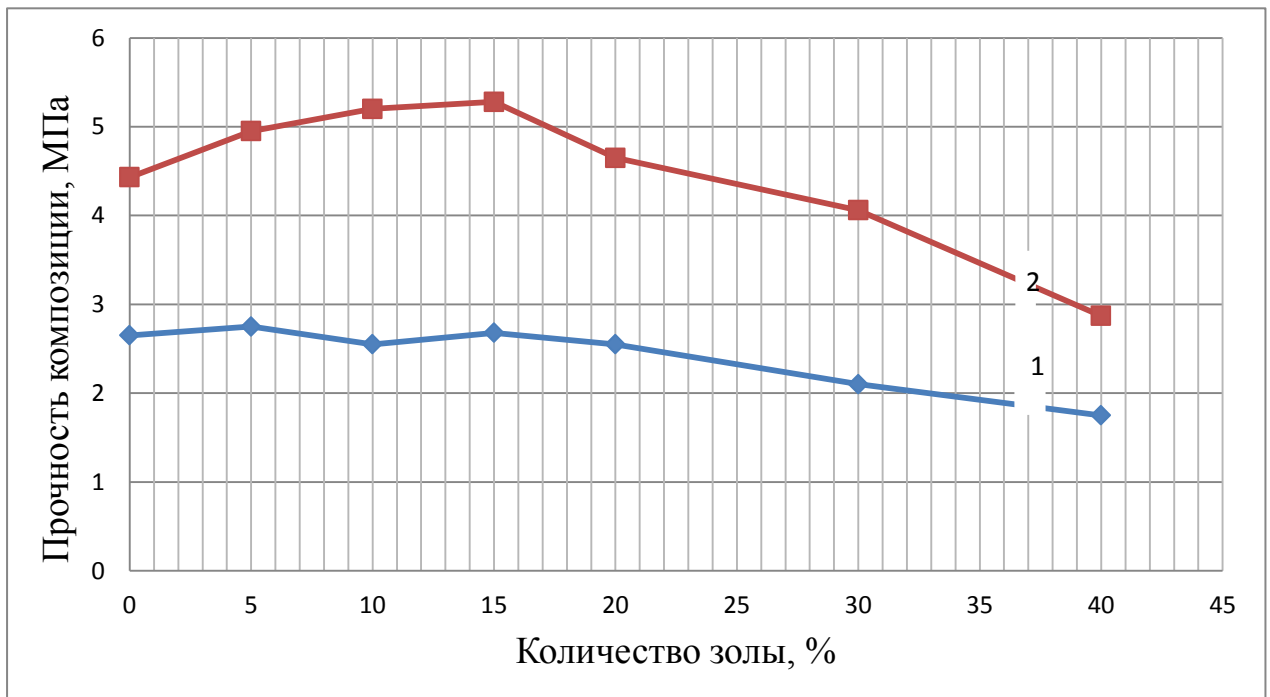


Рисунок 5. 3 – Зависимость прочности гипсовой композиции от соотношения вяжущего и золы её состава: 1 – при изгибе; 2 – при сжатии.

Наполняющее влияние золы в структуре гипсового камня повышает плотность данной структуры и ее непроницаемость. Этому можно оценить по величине водопоглощения и коэффициента размягчения гипсового камня, вычисленного как отношение прочности образца после водопоглощения к прочности эквивалентного сухого образца. В таблице 5.3 приведены значения массового водопоглощения и коэффициентов размягчения образцов гипсового камня, находившихся 24 ч в воде, а на рисунке 5.4 приведена зависимость прочности гипсового камня в воздушно-сухом и водонасыщенном состояниях от количества золы и вяжущего в составе композиции.

Как следует из представленных данных, величина водопоглощения гипсового камня с увеличением содержания золы в составе композиции уменьшается, при этом 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.

Таблица 5.3 – Состав гипсовой композиции и характеристики её водостойкости

Состав композиции, %		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

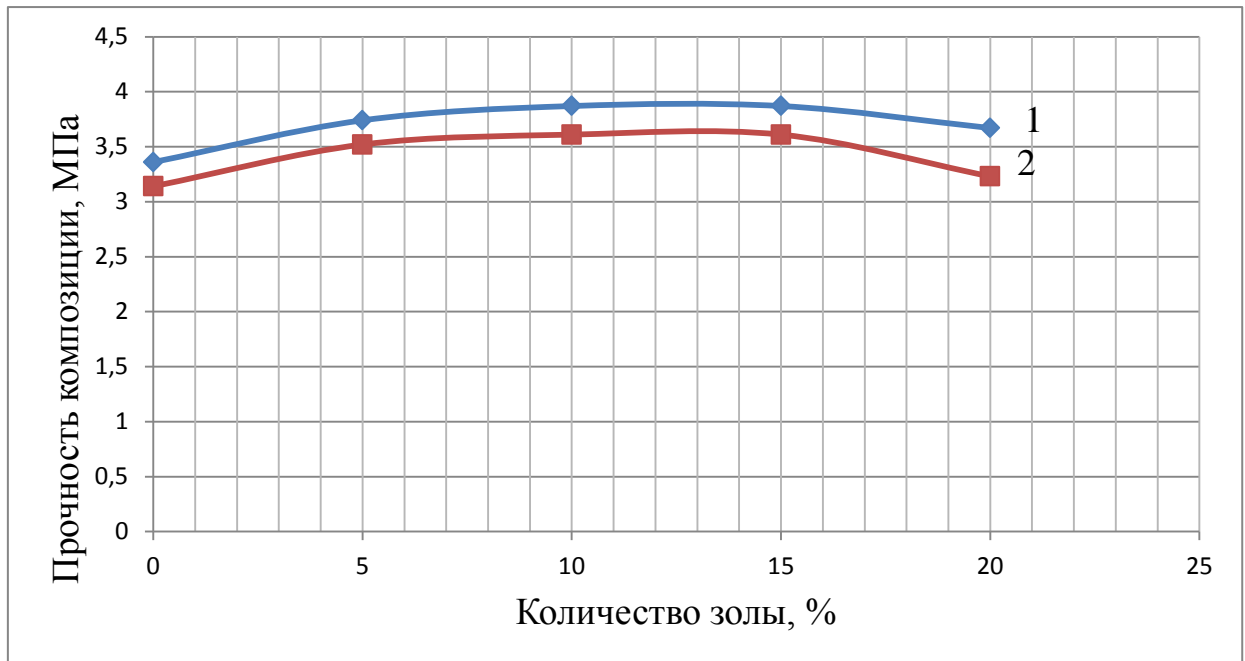


Рисунок 5.4 – Зависимость прочности гипсового камня при сжатии в воздушносухом (1) и водонасыщенном (2) состояниях от соотношения количеств вяжущего и золы в составе композиции.

Таким образом, зола угля Фон-Ягнобского месторождения является эффективным наполнителем состава гипсовых композиций. Она в оптимальных количествах способствует повышению качества гипсового камня и снижает расход вяжущего в составе композиции.

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

При введение минерального наполнителя из золы угля Фон-Ягнобского месторождения в составе цемента прежде всего изменяются нормальная плотность и сроки схватывания вяжущего [108]. При содержаниях золы от 5 до 20% в составе смешанном вяжущем на основе обычного цемента М400 нормальная плотность цементного теста снизилась на 3.5%, уменьшая от 24.75% до 23.9%. Сроки схватывания смешанного цемента несколько возросли и составили от 2^{10} до 4^{30} часа, когда исходный состав цемента схватывался в течении от 1^{20} до 3^{40} часов.

Снижение нормальной плотности смешанного цемента благоприятно повлияло на повышение прочности цементного камня. Для определения прочности смешанного цемента были изготовлены образцы в виде балочек 4x4x16 см из смеси состава (цементное вяжущее:вольский песок:вода) =1:3:0.4 при содержаниях минерального наполнителя в составе смешанного цемента от 5 до 20%. Образцы твердели 28 сут в нормальных условиях, затем их испытывали на изгиб и на сжатие. При прочности цемента без минерального наполнителя 6.7 МПа при изгибе и 42.1 МПа при сжатии (см.п.2.1.4.2) прочность смешанного цемента возрастала до 8.2...9.2 МПа при изгибе, а при сжатии – до 43.1- 48.5 МПа. Прирост прочности смешанного цемента составил при изгибе от 22.4 до 37.3%, а при сжатии- от 2.4 до 15.2%, причём такой прирост прочности смешанного вяжущего образуется при снижении расхода цемента в его составе от 5 до 20%. Существенное повышение прочности смешанного цемента свидетельствуют, что частицы золы играют также роль армирующего компонента в среде твердеющих минералов цемента.

Положительное влияние золы на повышение прочности цемента объясняется рядом причин. Во-первых, состав золы до 56% содержит кремнезём SiO_2 , который в составе цемента снижает соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, что способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция с общей формулой $\text{CSH}(B)$. Эти гидросиликаты кальция имеют более высокие прочности, чем высокоосновные гидросиликаты кальция типа $\text{CSH}(A)$. Во-вторых, реакционноактивные частицы золы способны вступать в реакцию связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликатов кальция, имеющих повышенную прочность, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Во-третьих, неактивные частицы золы будут играть роль микронаполнителей структуры твердеющего цементного камня.

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 5.5 приведена зависимость изменения прочности бетона в 28 сут возрасте от состава смешанного цемента.

Из зависимостей рисунка 5.5 следует, что прочность бетона при содержании 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.

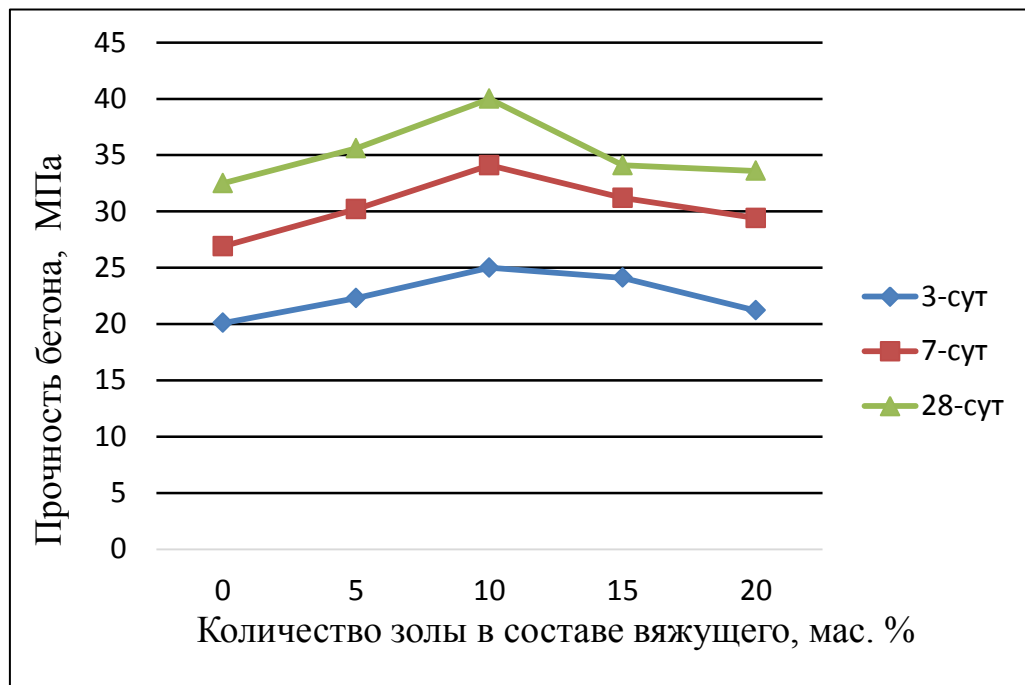


Рисунок 5.5 – Зависимость прочности бетона от состава смешанного цемента.

Вышеприведённые результаты показывают, что применение золы в качестве минерального наполнителя смешанных цементов приводит к повышению качества бетонов. Использование золы угля Фон-Ягнобского месторождения в производствах монолитных сборных бетонных и железобетонных конструкций позволяет управлять процессами

структурообразования цементного камня, регулировать подвижность и жизнеспособность бетонной смеси, ускорить скорость твердения и набора прочности бетона в заданном возрасте. Эффективность использования золы в одинаковой степени зависит как от характеристик исходных материалов (золы и цемента), так и от правильного подхода к выбору направления ее использования. Использовать золу угля в бетонах следует в трех направлениях:

- зола как минеральная добавка в составе смешанных цементов;
- зола без дополнительного помола взамен части песка;
- зола в качестве самостоятельного компонента, т.е. активного микро-наполнителя структуры бетона для повышения её плотности.

Смешанный цемент с минеральным наполнителем из золы угля можно также эффективно использовать и для производства легких керамзитовых бетонов и пенобетона. Для керамзитового бетона желательно обеспечение плотной структуры образующегося каркаса бетона без межзерновых пустот крупного заполнителя. Обычно для обеспечения данного условия вводят некоторое количество мелкого заполнителя из тяжёлых песков. Зола угля является эффективным заменителем песка и может частично или полностью заменить его. Эффективность использования золы угля возрастает ещё благодаря её активности для вступления во взаимодействия с гидратированными минералами цемента, когда обычный песок является инертным материалом и только своей поверхностью сцепляется с продуктами твердения минералов цемента.

Введение в пенобетонную смесь золы угля позволяет повысить агрегативную устойчивость смеси в период от начала до конца схватывания цементного теста, тем самым предотвратить перемещение компонентов в пространстве под действием гравитационных сил, негативно влияющих на формирование структуры бетона. Также мелкодисперсный состав золы способствует созданию плотной упаковки частиц в межпоровой перегородке

пенобетона. Если же в межпоровой перегородке не достигается стесненного состояния, то образовавшиеся первичные продукты гидратации будут находиться преимущественно в гелеобразном состоянии, при высыхании которых начнут развиваться усадочные явления, как в межпоровых перегородках, так и во всем массиве пенобетонного изделия. В таких условиях сформировавшаяся перегородка будет обладать небольшой прочностью, которая может привести к резкому снижению прочностных характеристик пенобетона.

Результаты исследования по применению золы угля Фон-Ягнобского месторождения в составах силикатного и керамического кирпича приведены в работе [94], здесь их не приводим.

Подытоживая можно подчеркнуть, что зола угля является эффективным компонентом в составе многих строительных материалов. Рациональное ее использование позволяет не только утилизировать огромный отход производства от сжигания угля, но и попутно производит более качественные строительные материалы, имеющие высокие эксплуатационные характеристики и обеспечивающие долговечность строительных изделий и конструкции.

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 пропорционально снижению удельных расходов окислителей углерода и общего объёма образующихся газов;

2. Разработанная комплексная технология газификация угля для совмещенного 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, материалоемкости, энергоемкости, 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;

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%.

ЛИТЕРАТУРА

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. Караваев, Н.М. Способы использования углей Зеравшанской долины в промышленности и их технико-экономические показатели / Н.М. Караваев, З.А. Румянцева, З.И. Певзнер // Душанбе: АН Таджикской ССР.– 1963. – 156 с.
3. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. - М.: Химия. – 1986. – 512 с.
4. ShellInternational, В.В. Технологии Shell для газификации угля// newchemistry.ru/printletter?nid=6429.
5. [e – him.ru](http://e-him.ru)
6. Реземов, А.В. Подземная газификация углей как альтернатива существующим технологиям добычи угля / А.В. Реземов, В.В. Ермак // Вестник КузГТУ. – 2005, № 2, – С. 110-113.
7. Ефимов, Н.Н. Газификация органических топлив и биомасс / Н.Н.Ефимов, Н.В. Федорова, А.И. Миргородский, А.М. Коломийцева // Успехи современного естествознания. – 2007. – № 4. – С. 15-21.
8. Лесных, А.В. Условия эффективного применения газогенераторов в промышленной энергетике приморского края / А.В. Лесных, К.А. Штым, С.В. Головастый // Вологдинские чтения. – 2012, № 80, – С. 179-181.
9. Газогенераторные технологии в энергетике // Под ред. А.Ф. Рыжкова. – Екатеринбург: Сократ, 2010. – 610 с.
10. Копытов, В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития / В.В. Копытов. – // М.: Салют-Биорекс, 2012. – 509 с.

11. Михалев, И.О. Энерготехнологическое производство на основе частичной газификации углей низкой степени метаморфизма / И.О. Михалев, С.Р. Исламов // Горение твердого топлива: Доклады VIII Всерос. конф. с междунар. участием, Новосибирск, 13-16 ноября 2012 г. - Новосибирск: Изд-во ИТ СО РАН. – 2012. – С. 66.1-66.5.
12. Ольховский, Г.Г. Перспективные газотурбинные и парогазовые установки для энергетики (обзор) / Г.Г. Ольховский // Теплоэнергетика. – 2013. – № 2. – С. 3-12.
13. Кейко, А.В. Системная оценка технологии термохимической конверсии низкосортного твердого топлива. дисс. ... д.т.н. (05.14.01). - Иркутск: ИСЭМ. – 2012. – 386 с.
14. Федосеев, С.Д. Полукоксование и газификация твердого топлива / С.Д. Федосеев, А.Б. Чернышев. – М.: Изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1960. – 328 с.
15. Сучков, С.И. Экспериментальная проработка и проектирование горнового газогенератора на паровоздушном дутье для опытной ПГУ / С.И. Сучков, В.И. Бабий, Е.В. Щукин, В.А. Нечаев, А.Н. Абросимов, Ю.Н. Втюрин, Л.А. Николаев // Электрические станции. – 1991. – № 10. – С. 27-34.
16. Технологии газификации в плотном слое: Монография / Р.Ш. Загрутдинов, А.Н. Нагорнов, А.Ф. Рыжков, П.К. Сеначин; под ред. П.К. Сеначина. – Барнаул: ОАО "Алтайский дом печати", 2009. – 296 с.
17. Манелис, Г.Б. Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах / Г.Б. Манелис, С.В. Глазов, Д.Б. Ламперт, Е.А. Салганский // Известия АН. Серия химическая. - 2011. – № 7. – С. 1278-1294.
18. Салганский, Е.А. Особенности фильтрационного горения пиролизующегося твердого топлива / Е.А. Салганский, В.М. Кислов, С.В. Глазов, А.Ф. Жолудев, Г.Б. Манелис // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46. – № 5. - С. 42-47.

19. Исламов, С.Р. Энерготехнологическое использование угля на основе процесса слоевой газификации угля "Термококс-С" / С.Р. Исламов, И.О.Михалев // Промышленная энергетика. – 2009. – № 10. – С. 2-4.
20. Зоря, А.Ю. Новые возможности использования угля Кузбасса / А.Ю. Зоря, Е.В. Крейнин, С.Н. Лазаренко // Межрегиональный научно-практический журнал. – 2009. - №4.
- 21.Сафиев, Х. Получение синтез-газа из угля Фон-Ягнобского месторождения / Х. Сафиев, Р. Усманов, Б.С. Азизов, Х.А. Мирпочаев, Ф.А. Сайдалиев, Э.Х. Каримов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2012. – Т. 55, № 7.- С. 577-581.
22. Донской, И. Г. Моделирование и оптимизация режимов работы газогенератора плотного слоя для парогазовой мини-ТЭС: дис... кан.тех. наук: 05.14.01 / Донской Игорь Геннадьевич. – Иркутск, 2014, – 122 с.
23. Иоффе, И.И. Инженерная химия гетерогенного катализа /И.И. Иоффе, Л.М. Письмен. – Л.: Химия, 1972 с.
24. Канторович, Б.В. Основы горения и газификации твердого топлива. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 600 с.
25. Чуханов, З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. – М.: Изд-во АН СССР.- 1961. – 480 с.
26. Процесс горения угля. Механизм горения углерода и пути интенсификации сжигания твердых топлив / Под ред. А.С. Предводителява. – М.-Л.: ГОНТИ, 1938. – 132 с.
27. Tu, C.M.Combustion rate of carbon. Combustion of spheres in flowing gas streams / C.M.Tu, H.Davis, H.C.Hottel // Industrial and Engineering Chemistry. – 1934. – V. 26. – No. 7. – P. 749-757.
28. Слинько, М.Г. Моделирование химических реакторов. – Новосибирск: Наука, 1968. – 96 с.

29. Fushimi, C. Inhibition of steam gasification of biomass char by hydrogen and tar / C. Fushimi, T. Wada, A. Tsutsumi // *Biomass and Bioenergy*. – 2011. – V. 35. – P. 179-185.
30. Альтшулер, В.С. Кинетика реакции восстановления CO_2 углеродом / В.С.Альтшулер, З.Ф.Чуханов // *ДАН СССР*. – 1940. – Т. 28. – № 8. – С. 707-711.
31. Muhlen, H.-J. Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H_2 , CO_2 and CO / H.-J. Muhlen, K.H. van Heek, H. Juntgen // *Fuel*. – 1985. – V. 64. – P. 944-949.
32. Hurt, R.H. Semi-global kinetics for char combustion modeling / R.H. Hurt, J.M. Calo // *Combustion and Flame*. – 2001. – V. 125. – P. 1138-1149.
33. Самуйлов, Е.В. Модель и расчет процесса газификации одиночной углеродной частицы / Е.В. Самуйлов, М.В. Фаминская, Е.С. Головина // *Физика горения и взрыва*. – 2004. – Т. 40. – № 1. – С. 86-94.
34. Liu, G.-S. Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification / G.-S. Liu, S. Niksa // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2004. – V. 30. – P. 679-717.
35. A mechanism for sodium oxide catalysed CO_2 gasification of carbon / J.M. Saber, K.B. Kester, J.L. Falconer, L.F. Brown // *Journal of Catalysis*. – 1988. – V. 109. – P. 329-346.
36. Roberts, D.G. Char gasification in mixtures of CO_2 and H_2O : Competition and inhibition / D.G. Roberts, D.J. Harris // *Fuel*. – 2007. – V. 86. – P. 2672-2678.
37. Горение углерода / А.С. Предводителев, Л.Н. Хитрин, О.А. Цуханова, Х.И. Колодцев, М.К. Гродзовский. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1949. - 407 с.
38. Laine, N.R. The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction / N.R. Laine, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr. // *J. Phys. Chem.* – 1969. – V. 67. – No. 10. – P. 2030-2034.

39. Modeling of gasification and fragmentation behaviour of char particles having complicated structures / T. Yamashita, Y. Fujii, Y. Morozumi, H. Aoki, T. Miura // *Combustion and Flame*. – 2006. – V. 146. – P. 85-94.
40. Яворский, И.А. Физико-химические основы горения твердых ископаемых топлив и графитов. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. – 1973. – 256 с.
41. Kulaots, I. Development of porosity during coal char combustion / I. Kulaots, I. Aarna, M. Calleji, R.H. Hurt, E.M. Suuberg // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2002. – V. 29. – P. 495-501.
42. Оренбах, М.С. О величине реакционной поверхности антрацита и его кокса // *Теплоэнергетика*. – 1967. – № 6. – С. 28-31.
43. Оренбах, М.С. Исследование внутреннего реагирования при горении коксов // *Горение твердого топлива. Труды II Всесоюзной конференции 19-23 ноября 1965 г.* / Отв. ред. И. А. Яворский. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. – 1969. – С. 114-126.
44. Hutterling, K.J. A method for the determination of active sites and true activation energies in carbon gasification: (I) Theoretical treatment // *Carbon*. – 1990. – V. 28. – No. 4. – P. 453-456.
45. Головина, Е.С. Об истинной кинетической константе гетерогенной газификации $C + CO_2$ / Е.С. Головина, А. А. Климов // *Физика горения и взрыва*. – 2001. – № 4. – С. 48-51.
46. Хитрин, Л.Н. О характеристиках гетерогенного взаимодействия при горении углерода // *Известия АН СССР. Отделение технических наук*. – 1948. – № 3. – С. 341-348.
47. Калинин, В.В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и теплообмена углеродных частиц с газами / В.В. Калинин // *Инженерно-физический журнал*. – 2001. – Т. 74. – № 2. – С. 51-55.
48. Hurt, R.H. A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion / R.H. Hurt, J.-K. Sun, M. Lunden // *Combustion and Flame*. – 1998. – V. 113 – P. 181-197.

49. Murphy, J.J. Effect of reactivity loss on apparent reaction order of burning char particles / J.J. Murphy, C.R. Shaddix // *Combustion and Flame*. – 2010. – V. 157. – P. 535-539.
50. Fritz, O.W. Active sites and intrinsic rates of carbon-gas reactions – a definite confirmation with the carbon-carbon dioxide reaction / O.W. Fritz, K.J. Huttinger // *Carbon*. – 1993. – V. 31. – No. 6. – P. 923-930.
51. Франк-Каменецкий, Д.А. Восстановление углекислоты углем // *ДАН СССР*. – 1939. – Т. 23. – № 7. – С. 662-664.
52. Ergun, S. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon // *Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – V. 60. – No. 4. – P. 480-485.
53. Дей, Р.Дж. Реакция углерода с кислородом при высоких температурах и больших скоростях газового потока / Р.Дж. Дей, П. Л. Уокер, С.С. Райт // *Реакции углерода с газами* / Под ред. Е.С. Головиной. – М.: Изд-во иностранной литературы, – 1963. – С. 257-299.
54. Чуханов, З.Ф. Неизотермическое горение частиц углерода (кокса) в слое // *ДАН СССР*. – 1949. – Т. 65. – № 5. – С. 673-676.
55. Каганович, Б.М. Технология термодинамического моделирования. Редукция моделей движения к моделям покоя / Б.М. Каганович, А.В. Кейко, В.А. Шаманский, И.А. Ширкалин, М.С. Зароднюк. – Новосибирск: Наука, – 2010. – 236 с.
56. Донской, И.Г. Численное исследование процесса газификации угля и влияния режимных параметров на его интенсивность / И.Г. Донской, В.А. Шаманский // *Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием «Горение твердого топлива» Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, – Иркутск. – 2012. С. 38.1 – 38.8.*
57. Донской, И.Г. Равновесия модель слоевой газификации угля с распределенными параметрами / И.Г. Донской, В.А. Шаманский, А.В. Кейко, А.Н. Козлов Д.А. Свищев // *Материалы VIII Всероссийской конференции с*

- международным участием «Горение твердого топлива» Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, – Иркутск. – 2012. С. 39.1 – 39.8.
58. Николаев, Ю.Е. Математическое описание процесса газификации твердого топлива в поточных автотермических газогенераторах / Ю.Е. Николаев, А.Н. Маркин // Вестник СГТУ. – 2011. – №1(54), выпуск 3. – С. 226.
59. Калиников, В.Т. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова //Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003.-Ч.1-234 с.
60. Шарова, В. В. Щелочные вяжущие и стеновые строительные материалы на их основе из местных отходов промышленности / В. В. Шарова, Ю. П. Карнаухов // Брат. индустр. Ин-т – Братск, 1995. – 9 с. – деп. В ВИНТИ 13.12.95, N 3293-B95.
61. Харитонов, А. М. Исследование дисперсных отходов промышленности Дальнего Востока для экономии цемента в бетонах / А. М. Харитонов, Ю. П. Карнаухов // Научно-технические и экономические проблемы транспорта. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2000. – Т. 2 – С. 123-126.
62. Владимирова, В. В. Перспективы утилизации золошлаков теплоэнергетики Свердловской области / В. В. Владимирова., В. М. Уфимцев., Б. Л. Вишня., Ф. Л. Капустин // Резервы пр-ва строит. матер.: Матер. между-нар. науч.- техн. конф., Барнаул [1997] – Барнаул, 1997. – Ч. 1 – С. 153-154.
63. Овчаренко, Г. И. Зола углей КАТЭКа в строительных материалах/ Г. И. Овчаренко. – 1991. – Красноярск: Изд-во ун-та – С. 214.
64. Сулейменов, С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности 1996. – М.: Манускрипт – С. 298.
65. Yang Hua-Quan. Research on the volume stability of ternary cementitious systems incorporating Fly ash and Slag Powder./ Yang Hua-Quan, Zhou Shi-Hua, Dong Yun // Key Eng. Mater. – 2009 – № 405 – 406. – С. 256-261.

66. Zhou Shuangxi. Orthogonal experiment on using activated coal gangue and fly ash to produced composite cement // *Shuinigongcheng Cement Eng.=Cement Eng.* 2008 – №3 – P.12-15.
67. Н. Кутлияров, Д. Н. Кутлияров, С. Е. Татарова // Международный студенческий форум «Образование, наука, производство», Белгород 22-24 мая, 2002 – Белгород: Изд-во Бел ГТАСМ. – 2002. – Ч. 2 – С. 145.
68. Хрулев, В. М. Вяжущее./ В. М. Хрулев, А. Г. Пластунов, Е. В. Макоганова, А. В. Павлов // Пат. Доклад 2185345. – Новосиб. гос. архитект. – строит.ун-т. – № 2000116256/03, заявл. 20.06.00.,опубл. 20.07.02.
69. Батрак, А. И. Утилизация высокоосновных зол-уноса, прошедших гирохимическую обработку, в производстве строительных материалов и изделий // А. И. Батрак, В. А. Яров, Н. Г. Василовская // Комплекс.пробл. строит. экол. и охраны окруж. природ. среды: прогр. и тез докл. Междунар. научн.-практ. конф., Кемер. Турция, 3–10 нояб., – 1996. С. 30-32.
70. Bakharey, T. Chemical evolution of cementitious materials with high proportion of fly ash and slag / T. Bakharey, A. R. Brough, Kirkpatrick, L. J. Struble, J. F. Jung // *Abstr. Matr. Res. Soc. Fall Meet., Boston, Mass., Nov. 27 – Dec. 1, 1995 – Boston (Mass), 1995. – P. R6.1/V22.1.*
71. Secu, A. Betoaneusoare cu cenusa de termocentrala / A. Secu, V. A. Jerghiuta // *Mater. Constr. – 1994. – Vol. 24. – N 2. – P.91-94.*
72. Poletini, A. Chemical activation in view of MSWI bottom ash recycling in cement-based systems / A. Poletini, R. Pomi, E. Fortuna // *J. Hazardous Mater. – 2009. – Vol. 162. – N 2 – 3. – P. 1292-1299.*
73. Poon, C. S. Activation of fly ash /cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO₄) / C.S. Poon, S.C. Kou, L. Lam, Z.S. Lin // *Cem. and Concr. Res.- 2001. – Vol.31. – N6. – P.873-881.*
74. Pan, G. Два направления улучшения свойств зольных цементов в ранние сроки твердения / G. Pan, B. Zhong, N. Jang // *Dongandaxuehuebao = J. Southeast Univ. – 1998. – Vol.28. – N1. – P.97-102.*

75. Li Cai-Ting. Исследование механических свойств активированной зольной пыли / Cai-Ting Li, Guangming Zeng, Yu-Peng Lin // Hunan daxuexuebao. Zuranxue ban = J. Hunan Univ. Natur. Sci. – 2002. – Vol.29. – N1. – P. 93-97.
76. Antiohos, S. Activation of fly ash cementitious in the presence of quicktime / S. Antiohos, A. Papageorgiou, S. Tsimas // Cem. And Concr. Res. – 2006. – Vol. 36. – N 12. – P.2123-2131.
77. QiuShu-heng. Изучение влияния карбидного шлака на цементный раствор с большим количеством золы-уноса / Shu-hengQiu, NiuCun-tao, HeQian, Qin Sheng-zhi // Guangxi daxuexuebao. ZiranxuebanJ. Guangxi Univ. Nat. Sci. Ed.=J. GuagxiUniv. Nat. Sci. Ed. – 2008. – Vol. 33. – N 2. – P. 151-155.
78. Овчаренко, Г. И. Композиционные материалы на основе золопортландцементов / Г. И. Овчаренко, В.Л. Свиридов, Л. Н. Маркова, В. В. Зайченко, В. В. Патрахина // Междунар. Науч.-техн. конф. «Композиты – в нар.х-во России» (Композит'95), Барнаул, 1995. – С. 62 – 63.
79. Изотов, В. С. Формирование структуры и свойства бетонов на активированных смешанных вяжущих: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. / В. С. Изотов.: Дис. докт. техн. наук – 2005 – Казан. архит. строит.ун-т, Казань – 41 с.
80. Овчаренко, Г. И. Золоцеолитовое вяжущее и стеновые материалы на его основе / Г. И. Овчаренко, В.Л. Свиридов, В. М. Каракулов, Е. Н. Матвеева, Л.В. Иванова // Научн.-техн. творчество студентов: Сб. тез. Докл. 53 Научн.-техн.конф. студ, аспирантов и проф. преп. Составы, Алт. гос. техн. ун-та им. И. И. Ползунова, Барнаул, 1995 г.
81. Ерихемзон-Логвиский, Л.Ю. Патент РФ № 2515786. Способ переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций для производства строительных изделий / Л.Ю. Ерихемзон-Логвиский, Н. Нойбергер, М.Я. Рахлин, Ю.К. Целыковский, А.М. Зыков // Приоритет изобретения от 31.10.2012 г.

82. Шаталов, В.В. Патент РФ № 2097329. Способ переработки алюминий-содержащих зол от сжигания углей / В.В. Шаталов, Ю.А. Лайнер, А.Н. Свиридов, И.С. Смирнова, С.М. Ряховский, В.Д. Федоров, И.И. Русаков, В.Е. Каушанский, Э.Ю. Якунина // Приоритет изобретения от 05.03. 1996 г.
83. Борбат, В.Ф. Патент РФ № 2502568. Способ комплексной переработки золы от сжигания углей / В.Ф. Борбат, Л.Н. Адеева, В.А. Борисов, В.Р. Шевцов // Приоритет изобретения от 20.02.2012 г.
84. Шарифов, А. Оптимизация выхода горючих газов при паро-воздушной газификации угля / А. Шарифов, Г.Г. Шодиев, Д.К. Субхонов, Т.С. Бобоев // Вестник Таджикского национального университета. – 2016. – №1/4(216). – С. 45-48.
85. Шарифов, А. Комплексное использование продуктов сжигание 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 ТТУ, – 2014. – С. 199-202.
86. 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 ТТУ, – 2015. – С. 185-188.
87. 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.

88. 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.

89. 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.

90. 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.

91. 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 ТТУ. – 2016. – № 2(34). – С. 37- 42.

92. 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 Комитета по архитектуре и строительству при правительстве РТ, ГУП «Научно – исследовательский институт строительства и архитектуры», – 2017. – С. 72-76.

93. 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.

94. 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.

95. Калдерон, А. Патент РФ № 2287010. Экологически чистый способ получения энергии из угля (варианты) / А. Калдерон, Т.Дж. Лобис // Приоритет изобретения от 08.07.2002 г.

96. Степанов, А.В. Патент РФ № 2413749. Способ комплексной переработки угля / А.В. Степанов, Е.В. Полункин, В.Н. Николаенко, Г.Г. Матусевич, Е.М. Белявская // Приоритет изобретения от 21.04. 2009 г.

97. Школлер, М.Б. Патент РФ № 2524605. Способ утилизации химических продуктов пиролиза твердых топлив / М.Б. Школлер, С.П. Мочалов, А.А. Ивушкин // Приоритет изобретения от 17.07.2012 г.

98. ГОСТ 8736 – 93. Песок для строительных работ. Технические условия.

99. ГОСТ 8735 – 88. Песок для строительных работ. Методы испытания.

100. ГОСТ 8267–93. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия.

101. ГОСТ 8269.0–97. Щебень и гравий из плотных горных пород для производства строительных работ. Методы физико-механических испытаний.

102. Agenda 21. Report of UN Conference on Environment and Development. Rio de Janeiro, 3–14 June 1994.

103. Бесков, С.Д. Технохимические расчёты / С.Д. Бесков. – М.: Высшая школа, 1966. – 520 с.

104. Афанасьев, В.В. Электротермическая газификация твердых топлив / В.В. Афанасьев, В.Г. Ковалёв, В.А. Тарасов и др. // Электронный научный журнал Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №1(часть 2)

105. Носов, А.А., Тупоносов В.Г. Газогенератор для газификации угля для твердооксидного топливного элемента / А.А. Носов, В.Г. Тупоносов // Матер.конф.молодых учёных УралЭНИИ, ФГАОУ ВПО "УрФУ". – 2016. – С. 33-34.
106. Шарифов, А. Патент РФ № 1197997. Способ получения газа для синтеза метанола и аммиака / А. Шарифов // Приоритет изобретения от 15.07.1983 г.
107. Шарифов, А. Авторское свидетельство СССР № 1407898. Способ получения метанола, аммиака и аргона / А. Шарифов // Приоритет изобретения от 22.04.1986 г.
108. 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.