

УДК 662.743

Термическое разложение углей Тувинского месторождения

Н. И. КОПЫЛОВ, Ю. Д. КАМИНСКИЙ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: kolyubov@narod.ru*

(Поступила 31.05.12; после доработки 13.11.12)

Аннотация

Представлены результаты работ по термическому разложению углей пластов Улуг и Чаданский Каа-Хемского участка Тувинского месторождения, а также влиянию механоактивации углей на процесс разложения. Показана возможность брикетирования углей после удаления из материала газовых и легкокипящих жидких фракций.

Ключевые слова: угли, термический анализ, механоактивация, термическое разложение, брикетирование, конденсируемые возгоны

ВВЕДЕНИЕ

Угли Тувинского угольного бассейна и продукты их переработки представляют собой реальный и надежный энергоресурс промышленного развития Республики Тувы. В целом, только по коксующимся углям ресурс республики оценен в 14.2 млрд т. По марочному составу 88 % запасов представлены углями марки ГЖ, 12 % – марки Г (согласно ГОСТ 25543–88) [1], благодаря чему их можно использовать не только в качестве сырья для топливной энергетики, но и в коксохимии и химической промышленности.

С целью практического использования проведен большой объем работ по определению разведанных запасов, геологических и классификационных характеристик углей данного месторождения, их состава, характерных свойств, качества и коксуемости [2–17 и др.]. Так, например, в работе [16] был исследован ряд проб каа-хемского угля, отобранных в разное время из пласта 2-Улуг. Показано, что данные угли характеризуются стабильными свойствами, а при их полукоксовании образуется газ с повышенным содержанием

углеводородов и водорода. Жидкие продукты гидрогенизации содержат сравнительно небольшое количество асфальтенов и гетероатомных соединений. По мнению авторов [16], данные угли могут служить ценным сырьем для получения химических продуктов. В работе [17] был осуществлен пиролиз каа-хемского угля и образцов сравнения (углей марок Б, Г, Ж). Выявлены особенности каа-хемских углей, отличающие их от газовых углей Кузбасса, близких по степени метаморфизма. Особенности термохимических превращений каа-хемского угля обуславливают его высокую спекающую способность и перспективность его применения в качестве сырья для коксования.

Однако, несмотря на достаточно большой объем и широкий спектр полученных данных, добываемый уголь Тувинского бассейна продолжает использоваться только в качестве энергоносителя, без какой-либо предварительной обработки.

Высокое содержание летучих компонентов (неконденсируемых газов, каменноугольных смол) и образование спеков при горении угля в печных топках и котлоагрегатах препятствуют полному выгоранию угля, в результате

чего происходит системный выброс в атмосферу экологически опасных продуктов. Кроме того, специфическое географическое положение Тувинского региона (расположение городов и населенных пунктов в замкнутых пространствах горных долин в условиях ветровой “тени”) и его сложные климатические условия (континентальность, резкие сезонные перепады и снижение температуры с глубокими минусовыми аномалиями в зимнее время) в значительной степени усугубляют эту экологически неблагоприятную ситуацию. Отсутствие необходимой циркуляции надземных воздушных масс способствует образованию смога и, как следствие, загрязнению атмосферного воздуха продуктами неполного сгорания углей, что приводит к значительному загрязнению окружающей среды канцерогенными веществами [9].

Эти факторы определяют актуальность дальнейших исследований с целью поиска экологически приемлемых технологий переработки углей данного месторождения и их рационального использования.

Для использования углей не только по топливно-энергетическому назначению, но и как сырье для коксохимии и химического производства, необходимо обеспечить их высокую реакционную способность, например, посредством активации.

В ТуВИКОПР СО РАН (Кызыл, Тува) проведены опыты по химической активации угля Элегестского разреза угольного бассейна Тувы [18–20]. Показано, что предварительная обработка угля растворами неорганических кислот и щелочей оказывает существенное влияние на структуру и свойства угля. Установлено, что при химической активации угля уменьшается прочность связей в структуре угля и возрастает его пористость. При этом химическая активация раствором щелочи оказывается более эффективной. Кроме того, химическая активация угля способствует возрастанию скорости и глубины превращения органической массы угля (ОМУ) в жидкие и газообразные продукты, а также увеличению их выхода.

Однако этот способ активации предполагает использование химических реактивов, растворов и, следовательно, требует наличия соответствующей аппаратной схемы подготов-

ки и последующей очистки растворов. Более перспективным для активации углей в этой связи может быть метод механоактивации.

Для рационального использования тувинских углей представляет интерес исследование их термического разложения с выделением газовых и легкокипящих составляющих в промпродукты для химических производств и получением твердого сухого топливно-энергетического продукта (брикетов).

В работе [21] предварительные опыты по термолизу угля Каа-Хемского месторождения показали, что в ходе нагрева в нейтрально-восстановительной среде при температурах свыше 350 °С происходит умеренное спекание материала пробы. Последующее нагревание сопровождается отгонкой в газовую среду легкокипящих компонентов угля, затем материал слабо спекается и становится сначала пористым, а при достижении температуры порядка 700 °С и выше – сыпучим. При этом потери массы (при термической выдержке) могут достигать 60–70 % от исходной.

При механоактивации исходных проб угля в течение 10 мин в атмосфере собственной газовой среды осуществляются фазовые преобразования с разложением и образованием активных центров, что, по-видимому, обуславливает насыщение материала кислородом за счет сорбции, а при нагреве – дальнейшее медленное его окисление с образованием карбонатов и их разложение с выделением CO₂.

С целью исследования возможности брикетирования углей проведены опыты по определению характера и температур спекания и последующей отгонки легкокипящих компонентов с использованием проб углей, отобранных на различных участках пластов Улуг и Чаданский Каа-Хемского месторождения [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исследуемых углей пластов Улуг и Чаданский Каа-Хемского месторождения приведены в табл. 1. Помимо термического анализа, проведены опыты по определению температурных границ выделения отдельных фракций, образующихся в результате термолиза.

ТАБЛИЦА 1

Технические и химические характеристики угольных проб

Участки	Место отбора	Индекс пробы	Технический анализ, %				Элементный анализ, % на органическую массу					Марка угля
			W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d	C	H	N	O	S	
Разрез Чаданский, пласт Чаданский	Северный фланг	05-03	0.6	10.8	39.8	0.52	87.22	5.61	1.04	5.53	0.60	Ж
	« «	06-03	0.4	9.2	40.8	0.21	88.46	5.58	0.99	4.73	0.24	Ж
	Южный фланг	07-03	0.8	5.2	35.2	0.20	87.66	5.20	0.95	5.97	0.22	Ж
Разрез Каа-Хемский, пласт 2-Улуг	Северный фланг	08-03	1.2	6.4	47.6	0.17	83.90	5.73	1.11	9.09	0.17	Г
	Южный фланг	09-03	1.2	5.9	48.9	0.19	84.00	5.52	1.08	9.19	0.21	Г-ГЖ
	« «	10-03	1.2	9.0	48.6	0.17	83.63	5.70	1.19	9.29	0.19	Г-ГЖ
	Центральная часть	11-03	1.2	6.0	47.6	0.14	83.02	5.97	1.27	9.59	0.15	Г

Опыты по термическому исследованию проводили с использованием дериватографа модели MOM-1000 (MOM, Венгрия). Скорость нагрева поддерживали на уровне 10 °С/мин. Нагрев осуществляли в условиях собственной газовой среды и свободной диффузии образующейся газовой фазы из материала пробы. Для предотвращения воспламенения пробы и создания условий свободного удаления легкокипящих компонентов угля тигель закрывался науглероженной крышечкой из пенокорунда, которая препятствовала свободному доступу воздуха из объема печи и в то же время пропускала образующиеся в массе пробы газообразные продукты термолитиза. Масса навески составляла 600 мг. Опыты повторялись

на воспроизводимость. Для активации исходного материала использовали планетарную мельницу АГО-2 с водным охлаждением при временных режимах 1, 3 и 10 мин. Опыты по получению выделяемых фракций проводили на установке, включающей муфельную печь, кварцевую ампулу с системой отсоса и улавливания конденсируемых возгонов. Разрежение в ампуле составило 0.1–0.2 атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика термического разложения, полученная при проведении термического анализа проб исходных углей, представлена в табл. 2 и на рис. 1–3.

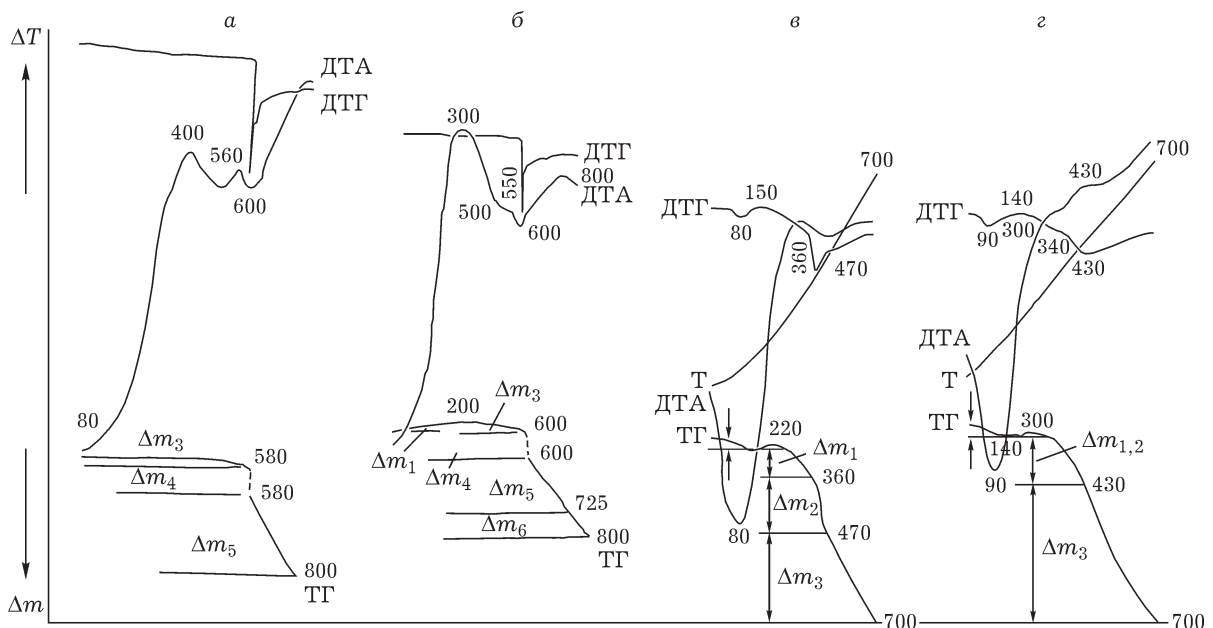


Рис. 1. Данные ДТГА пробы 05-03 угля Чаданского разреза (пласт Чаданский): а – исходная; б-г – после предварительной механоактивации в течение 1, 3, 10 мин соответственно.

ТАБЛИЦА 2

Результаты термического разложения угля при обжиге (данные ДТГА, см. рис. 1-3)

Индекс исходной пробы	Время активации, мин	Изменение массы пробы при нагреве												
		Эндоэффекты												
		1	2		3		4		5		6		$\Sigma \Delta P$,	
T, °C	Δm_1 , %	T, °C	Δm_2 , %	T, °C	Δm_3 , %	T, °C	Δm_4 , %	T, °C	Δm_5 , %	T, °C	Δm_6 , %	%		
05-03	-	-	-	-	-	397-560	1.1	560	4.2	560-800	13.1	-	-	18.4
06-03	-	-	-	-	-	410-580	1.2	580	4.0	580-800	13.5	-	-	18.7
07-03	-	-	-	-	-	380-510	1.6	510	2.9	510-800	14.0	-	-	18.5
08-03	-	-	-	-	-	390-500	1.7	500	8.9	500-800	25.0	-	-	35.6
09-03	-	-	-	-	-	400-495	1.5	495	9.1	495-800	25.5	-	-	36.1
10-03	-	-	-	-	-	380-480	1.3	480	6.0	470-800	21.0	-	-	28.3
11-03	-	-	-	-	-	220-390	0.7	390	5.0	400-620	10.5	620-800	12.0	28.2
05-03	1	25-85	1.8	85-200	1.4	200-600	2.0	600	3.5	600-730	10.0	730-800	3.0	18.9
05-03	3	25-100	2.0	100-200	1.2	200-360	1.0		360-470*	7.6	470-700	8.2	17.6	
05-03	10	25-140	1.5	140-300	0.5	300-340	0.5		340-430*	6.5	430-700	9.1	17.1	
06-03	3	25-120	1.1	120-210	0.4	210-280	0.3	280-400	4.2	400-450	3.2	450-700	8.4	15.8
06-03	10	25-120	0.8	120-240	0.2	240-260	0.1		260-440*	5.7	440-700	10.1	16.5	
07-03	3	25-120	1.0	120-220	0.2	220-240	0.1	240-430	2.0	340-440	5.9	440-700	7.9	16.7
07-03	10	25-130	1.5	130-240	0.1	240-270	0.1		270-450*	4.9	450-700	9.5	15.9	
08-03	1	-	-	100-240	0.8	240-525	1.6	525	3.7	525-585	12.2	585-800	15.3	35.1
08-03	3	25-130	2.0	-	-	-	-	300-410	4.5	410-450	8.2	450-700	13.2	27.9
08-03	10	25-130	1.4	-	-	-	-	220-380	3.8	380-420	6.1	420-700	14.3	25.6
09-03	10	25-130	2.0	-	-	-	-	210-400	2.8	400-440	6.9	440-700	13.9	25.6
10-03	10	25-150	0.9	-	-	-	-	230-370	2.0	370-450	5.8	450-700	15.5	23.2
11-03	1	25-300	0.6	-	-	300-480	0.9		480-580*	12.5	580-800	14.4	27.1	
11-03	10	25-140	1.6	-	-	-	-		200-420*	5.8	420-700	17.9	25.3	

Примечание. Прочерк означает, что термоэффектов нет.

* Температурный интервал эндоэффектов 4 и 5.

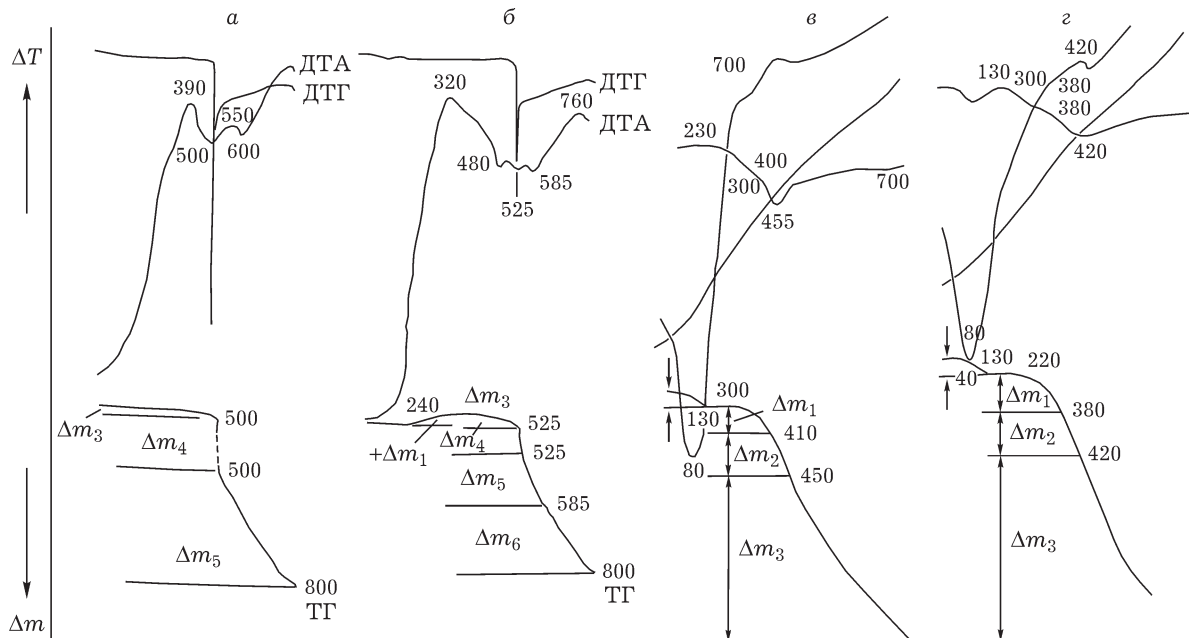


Рис. 2. Данные ДТГА пробы 08-03 угля Каа-Хемского разреза, пласт Улуг: а - исходная проба; б-г - пробы после предварительной механоактивации в течение 1, 3, 10 мин соответственно.

Общий характер поведения всех исследуемых проб углей при их нагреве идентичен, однако по динамике хода кривых ДТГА проб они четко подразделяются на две группы – первая включает угли Чаданского пласта, а вторая – пласта Улуг.

Интенсивное разложение всех проб начинается при температурах свыше 300 °С. Процесс термолита развивается в режиме возможного образования жидкой фазы и отгонки газовой фаз. На кривой ДТА отмечается плавный эндотермический эффект выделения жидкой составляющей и наложение на него эндотермического эффекта последующей стадии удаления газовой фазы.

Начальная стадия процесса проб Чаданского разреза (например, пробы 05-03, см. рис. 1, табл. 2) характеризуется плавлением низкоплавких составляющих угольного конгломерата. Температура начала размягчения и образования жидкой фазы варьирует в пределах 380–400 °С, а фаза разложения завершается при 510–580 °С. При этом масса пробы практически не изменяется, а ее убыль в среднем составляет 1.1–1.6 %.

Следующая фаза термолита – кипение легколетучей фракции угля – четко проявляется на термограммах проб угля данного разреза: температура начала – 510–580 °С, температура конца – 580 °С. Начало этой фазы термолита сопровождается резким обвальным изломом на интегральной кривой изменения массы (ТГ) и острым иглоподобным пиком на дифференциальной кривой изменения массы (ДТГ). После завершения фазы кипения и отгонки легкокипящих продуктов термолита образование газовой фазы и ее удаление из материала пробы продолжается практически с постоянной скоростью, вплоть до максимальных температур нагрева. Об этом свидетельствуют пологий монотонный ход кривой ДТГ и равномерный спад кривой ТГ. Суммарная потеря массы при этом составляет 18.5 %.

Процесс термолита проб угля Каа-Хемского разреза, пласта Улуг (например, пробы 08-03, см. рис. 2, табл. 2) в целом идентичен термолиту проб Чаданского разреза (см. рис. 1, а–в). Некоторое отличие заключается в большей активности на стадии вскипания и отгонки образовавшихся легколетучих фракций.

Так, образование расплава низкоплавкой фракции угля происходит в интервале температур от 380–400 до 480–500 °С. Убыль массы при этом незначительна и составляет в среднем менее 1.5 %. На кривой ДТА за эндотермическим эффектом первой фазы следует основной эффект стадии образования и кипения легкокипящей фракции с температурой начала порядка 500 °С и температурой завершения 590–600 °С.

Анализ дифференциальной кривой изменения массы (ДТГ) показывает, что начало стадии кипения смещается в температурную область плавления низкоплавких фракций угля. При этом процесс носит более выраженный взрывной характер, на что указывает обвальное падение кривой ТГ и более глубокий пик на кривой ДТГ уже в области температур завершения первой стадии (плавления). Особенно это характерно для пробы 08-03. После завершения второй стадии термолита (кипения) монотонный характер уменьшения массы не прерывается и плавно переходит в стадию высокотемпературной сухой отгонки газа. Суммарная потеря массы для этих проб значительно превышает убыль массы проб Чаданского разреза и составляет 28.3–36.1 %.

Особо следует отметить поведение пробы, отобранной в центральной части пласта Улуг, при нагреве (проба 11-03, см. табл. 2, рис. 3, а). На кривой ДТА наблюдаются три небольших эндоэффекта при температурах 380–400, 450–480 и 510–600 °С. Начало потери массы на кривых ТГ и ДТГ отмечается резким изломом хода интегральной кривой потери массы (ТГ) и иглообразным пиком на дифференциальной кривой потери массы (ДТГ). Далее на кривой ДТГ проявляется ряд перегибов, отражающих стадийный ход процесса потери массы в следующей температурной последовательности, %: до 380 °С – 0.5, 380–400 °С – 2.8, 400–480 °С – 7.6, 480–610 °С – 10.3, 610–800 °С – 10.8. Таким образом, образующиеся легкокипящие фазы начинают отгоняться из пробы уже при 380 °С, т. е. одновременно с началом плавления низкоплавких компонентов угля. Суммарная потеря массы при термографировании в интервале температур до 800 °С достигает 28.2 %.

Предварительная механоактивация углей в значительной степени определяет характер

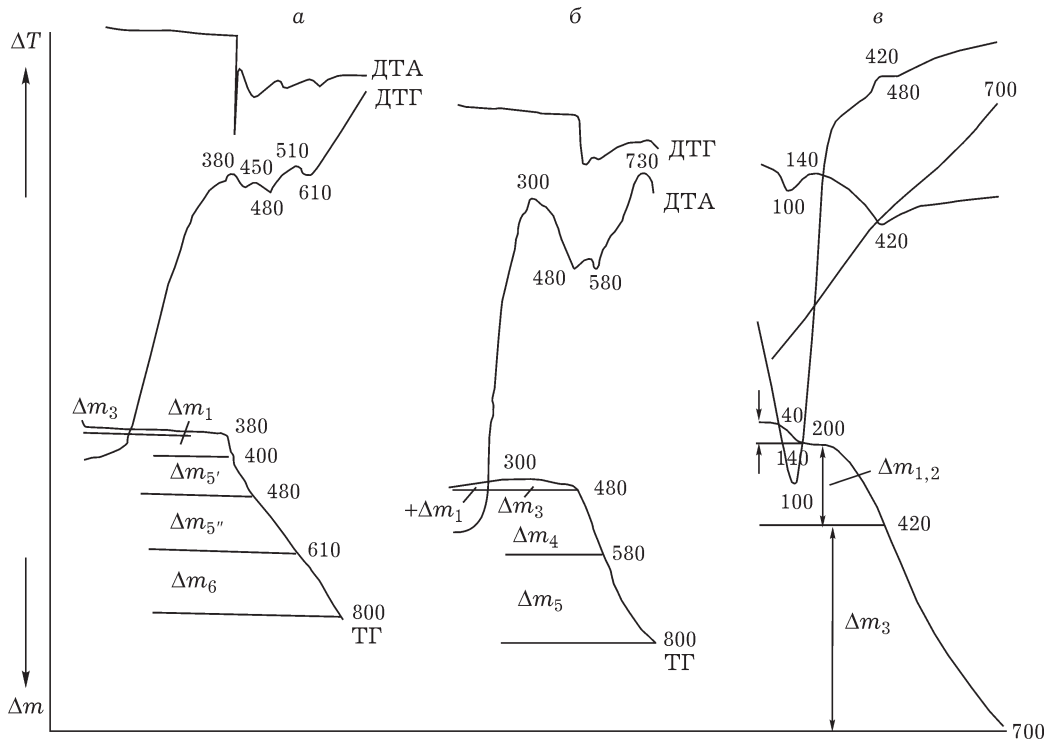


Рис. 3. Данные ДТГА пробы 11-03 (центральная часть пласта Улуг): а – исходная; б, в – после предварительной механоактивации в течение 1 и 10 мин соответственно.

преобразований при их термоллизе. Степень этих изменений зависит от продолжительности активации. Так, при нагреве материала проб 05-03, 08-03, 11-03 после активирования в течение 1 мин (см. табл. 2, рис. 1–3) эндозффекты плавления и вскипания значительно смещаются в область более низких температур. Их начало отмечается при 210–300 и 370–525 °С соответственно. При этом наблюдается некоторое расширение температурного диапазона эндозффекта плавкости и наложение на него эндозффекта вскипания. Характер термограмм практически не изменяется, однако уже 1 мин активации достаточно для существенного изменения структуры пробы угля. Взрывной характер эфффекта вскипания сохраняется для проб угля 05-03 и 08-03 (см. рис. 1, 2). Для пробы 05-03 сохраняется также и высокая взрывная температура вскипания (600 °С). Для остальных проб углей характерен плавный ход процесса вскипания, который преимущественно реализуется одновременно с плавлением низкоплавких составляющих. Процесс отгонки легкокипящих фракций в данном случае проходит, как правило, без взрывного вскипания, что отмечается на кривых ТГ резкими переги-

бами без обвального падения кривой, а на кривой ДТГ – пиком без четко выраженного иглообразного всплеска.

При более глубокой механоактивации пробы (например, в режиме активации в течение 3 и 10 мин) помол приобретает тонкодисперсную структуру и слегка рыжеватый оттенок. При их термоллизе все большее влияние на деструкцию материала оказывает продолжительность их начальной активации, что подтверждают данные ДТГА. Так, при термографировании на всех кривых ДТА и ДТГ сохраняются лишь реликты эфффектов образования плавкой и легкокипящей фаз, отмечаемых на кривых ДТГА исходных проб углей. Реликты проявляются в большей мере на термограммах проб после 3 мин активации и в меньшей степени – после 10 мин активации. В то же время характер интегральных кривых изменения массы (ТГ) примерно одинаковый, однако потери массы для этих проб несколько ниже по сравнению с неактивированными исходными пробами.

Также на кривых ДТА и ДТГ термограмм активированных проб появляются термические эфффекты при температурах до 200–

250 °С, причем в большей степени в случае активации в течение 10 мин и в меньшей – для активации в течение 3 мин. Этот интервал температур характеризуется увеличением массы пробы почти до 3,5 %. По-видимому, это обусловлено способностью материала проб, подвергнутых активации, к сорбции влаги, кислорода из воздушной среды и возможных газообразных составляющих, образующихся в результате происходящих на активированных центрах реакций окисления и гидротации. При нагреве происходит удаление влаги и частичное окисление продукта, с чем, по-видимому, связано появление на кривых ДТА глубоких эндоэффектов при 80–90 °С.

В опытах по выявлению температурных диапазонов выделения отдельных угольных фракций в условиях созданного разряжения и отсоса парогазовых продуктов термоллиза в закрытой системе при температурах нагрева в пределах 180–200 °С начинается образование пара, его конденсация на холодной части кварцевой ампулы и последующее накопление небольшого жидкого слоя в холодной зоне ампулы. Первые признаки возгонов в виде жидкого конденсата в улавливающей системе отсоса отмечались при температурах 350–400 °С. Дальнейший медленный нагрев в пределах температур 400–550 °С сопровождается отгонкой и конденсацией основного количества возгоняющихся фракций. При температурах 650–660 °С процесс отгонки практически завершается.

Потеря массы исходной пробы составила 34,8 %. Твердый остаток представляет собой достаточно прочный спек серо-черного, чуть серебристого цвета с пористой структурой, который разрушается только при приложении некоторого усилия. Помимо твердого остатка при термоллизе образуются небольшое количество вязкой массы в холодной части ампулы и конденсат отогнанных возгонов. При проведении опытов в режиме непрерывного нагрева конденсат представляет собой темную, слегка маслянистую вязкую жидкость, которая при выстаивании расслаивается на два слоя – нижний, битумный, и верхний – жидкотекучий, темно-коричневого цвета.

В опытах с выдержками при температурах фазовых преобразований (350–400, 500–560, 600–660 °С) уже в ходе опыта конденсат разделяется на битумный слой и прозрач-

ную жидкость светло-желтого цвета. Последняя в контакте с нижним слоем через некоторое время темнеет и густеет. По-видимому, это связано с частичным растворением в ней нижнего битумного слоя.

В данном случае механоактивация также влияет на динамику термического разложения материала проб. Отмечается снижение температуры начала появления пара и настенного конденсата в холодной части ампулы примерно до 150 °С. Кроме того, наблюдается более четкое разделение легкокипящей жидкотекучей фракции и битумной составляющей при их возгонке и конденсации. С увеличением времени активации возрастает объем легкокипящей жидкой фракции возгонов и снижается количество битумной составляющей. Необходимо отметить следующее: если твердый остаток после термоллиза исходных проб углей представляет собой достаточно спекшийся продукт, то в активированных пробах, подвергшихся термоллизу, структура материала изменяется. С увеличением времени активации и повышением температуры выдержки (700–800 °С) материал становится менее прочным и сыпучим. Наибольшая разрыхленность материала отмечена при выдержке в течение 1,5 ч при 700 °С и предварительной активации продолжительностью 10 мин.

ВЫВОДЫ

1. Содержащиеся в составе исследуемых углей Тувы низкоплавкие и легколетучие фракции определяют свойства и поведение материала при его термоллизе. В зависимости от состава при нагреве в пробе устанавливается определенная последовательность стадий плавления и кипения органической составляющей угля. Особенно это характерно для проб угля марки Ж Чаданского пласта. Плавление их органической части реализуется в интервале температур от 380–400 до 460–500 °С, а кипение и возгонка – от 540–560 до 575–600 °С соответственно. При термоллизе проб пласта Улуг (марки углей Г–ГЖ и Г) происходит наложение температурных интервалов стадий плавления и кипения.

2. Предварительная механоактивация проб углей приводит к понижению температуры

начала плавления органической составляющей до 300 °С и ниже. Также смещаются и температуры начала их вскипания и возгонки. Наблюдается некоторое расширение температурного диапазона эндоэффекта плавления и наложение на него эндоэффекта вскипания. Возможно, механоактивация приводит к существенному изменению структуры материала. Сохраняется взрывной характер вскипания для проб угля 05-03 и 08-03. Для пробы 05-03 сохраняется также и высокая взрывная температура вскипания – 600 °С. Для остальных проб углей общая картина характеризуется плавным течением процесса вскипания, который в основном идет одновременно с плавлением легкоплавких составляющих. Процесс возгонки кипящих фракций в данном случае происходит, как правило, без взрывного эффекта вскипания. При термографировании проб с более глубокой активацией (3 и 10 мин) фиксируются лишь реликты эффектов образования плавкой и легкокипящей фаз, причем в большей мере они проявляются для проб после 3 мин активации и в меньшей – для проб после 10 мин активации. Кроме того, появление новых термических эффектов при температурах до 200–250 °С, по-видимому, связано с приобретением материалом проб абсорбционных свойств, в результате чего он интенсивно насыщается влагой, кислородом окружающей среды и газосоставляющими, образующимися при механоактивации. При нагреве в интервале температур до 80–100 °С удаляются влага и другие газообразные составляющие, далее до температур почти в 250 °С происходит формирование карбонат-ионной структуры, последующее ее разрушение и удаление в виде СО₂. Материал, полученный после термографирования активированных проб, значительно отличается от продуктов термолитиза исходных неактивированных углей: снижается его спекаемость, с увеличением времени активации материал становится менее прочным и сыпучим. Опыты по термолитизу активированных проб углей показали, что после хранения в течение 1 мес. они сохранили все приобретенные при активации свойства.

3. Угли Тувинского месторождения могут быть использованы для получения брикетов. При этом выделяемые газообразные и кон-

денсированные продукты термолитиза могут служить сырьем для углехимической промышленности. Наиболее перспективны в этом плане угли Чаданского разреза. Для углей пласта Улуг температурные режимы брикетирования необходимо ограничить пределами, близкими к температурам начала плавления их органической составляющей. Операция брикетирования может быть проблематична для углей центральной части Каа-Хемского разреза (проба 11-03), поскольку стадии плавления и возгонки, по данным ДТГА, имеют один и тот же температурный интервал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Каминский Ю. Д., Полугрудов А. В., Куликова М. П., Копылов Н. И., Соян М. К., Молдурушку М. О., Кара-сал Б. К., Котельников В. И., Бурдин Н. В. Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов (на примере объектов горно-промышленной агломераций Тувы и сопредельных регионов): Сводный отчет по конкурсному проекту СО РАН № 28.4.8 (2004–2006 гг.). Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2006. 116 с.
- 2 Семенов П. П. // Кокс и химия. 1958. № 6. С. 10–11.
- 3 Лоскутов Е. Ж. // Ученые записки ТНИИЯЛИ. 1959. Вып. 7, № 7. С. 210–212.
- 4 Тимофеев П. П. // Тр. Геолог. ин-та. М.: Наука, 1964. Вып. 94.
- 5 Лосев А. П. Угольные бассейны и месторождения ТувыАССР. Т. 8. М.: Недра, 1964.
- 6 Решетко А. Н. // Тем. сб. науч. тр. ВУХИН. М.: Металлургия, 1971. Вып. 9. С. 14.
- 7 Фаткулин И. Я., Стуков М. И., Ольшанецкий Л. Г., Киселев Б. П. // Кокс и химия. 1987. № 7. С. 7–10.
- 8 Русьянова Н. Д., Максимова Н. Е., Полякова И. А. // ХТТ. 1989. № 2. С. 32.
- 9 Шибанов В. И., Яковлев И. Ю. // ХТТ. 1989. № 6. С. 52.
- 10 Максимова Н. Е., Полякова И. А., Русьянова Н. Д. // Кокс и химия. 1992. № 11. С. 2.
- 11 Шибанов В. И. Обобщение результатов геолого-разведочных работ по Улуг-Хемскому угольному бассейну по состоянию на 01.01.1993 г. Кызыл: ТТФГИ, 1994.
- 12 Фаткулин И. Я., Ольшанецкий Л. Г., Пантелеев Е. В., Киселев Б. П. // Кокс и химия. 1994. № 7. С. 2–5.
- 13 Габеев В. А. Оценка прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых Республики Тува по состоянию на 01.01.1998. Кызыл: ТТФГИ, 1998.
- 14 Лебедев В. И., Кузугет К. С. Минерально-сырьевой потенциал Республики Тува. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 1998. С. 22–24.
- 15 Сводный отчетный баланс запасов угля по Республике Тува за 2001 г., Кызыл: ТТФГИ, 2002.
- 16 Соднам Н. И., Шипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // ХТТ. 1987. № 6. С. 12–14.
- 17 Соднам Н. И., Бондаренко О. Д., Шкляев А. А. // ХТТ. 1989. № 1. С. 22–28.
- 18 Куликова М. П., Саая А. А. // Вестн. ТывГУ. Естеств. науки. 2009. Вып. 1. С. 38–43.

- 19 Куликова М. П., Саая А. А., Хамнагдаев С. А. // Материалы 9-й Междунар. конф. "Природные условия, история и культура Западной Монголии и сопредельных регионов". Монголия, Ховд, 2009. С. 259–266.
- 20 Куликова М. П., Каминский Ю. Д. // Материалы 7-й Всерос. конф. "Горение твердого топлива". Новосибирск, 2009. С. 78–82.
- 21 Каминский Ю. Д., Копылов Н. И., Куликова М. П., Каминская Н. А. // Науч. тр. ТувИКОПР СО РАН. Кызыл, 2005. Вып. 8. С. 123–128.
- 22 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Куликова М. П. // Хим. технология. 2008. Т. 9, № 4. С. 168–172.