

УДК 662.6:662.7

## Процессы переработки канско-ачинских бурых углей в синтетические топлива

Б. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1,2</sup>, М. Л. ЩИПКО<sup>1</sup>, В. И. ШАРЫПОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет,  
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

### Аннотация

Обобщены результаты выполненных в Институте химии и химической технологии СО РАН исследований в области совершенствования технологий получения синтетических твердых, газообразных и жидких топлив из бурых канско-ачинских углей. Разрабатываемые технологии основаны на процессах автотермического пиролиза и газификации бурого угля в реакторах с кипящим слоем каталитически активных шлаков, а также на процессах терморастворения угля и его смесей с углеродсодержащими отходами в присутствии активированных железорудных катализаторов, обеспечивающих получение жидких топлив и связующих для дорожного строительства.

**Ключевые слова:** бурые угли, процессы пиролиза, газификации, терморастворения, железосодержащие катализаторы, синтетические твердые, газообразные и жидкие топлива

### ВВЕДЕНИЕ

В Красноярском регионе сосредоточены огромные ресурсы природного органического сырья. Здесь расположен уникальный Канско-Ачинский бассейн (КАБ), где дешевым открытым способом можно добывать до 1 млрд тонн угля в год. Объем перевозок канско-ачинских углей в соседние регионы и на экспорт ограничен высокими транспортными издержками. Экономически более целесообразно развивать глубокую переработку угля в ассортимент востребованных продуктов с низкой транспортной составляющей в их стоимости [1]. В настоящее время канско-ачинские угли используются почти исключительно для энергетических целей, хотя являются перспективным сырьем для переработки в синтетические топлива и химические продукты благодаря их физико-химическим характеристикам и высокой реакционной способности.

На базе этого угольного месторождения 25 лет назад стал формироваться Канско-Ачинский топливно-энергетический комплекс (КАТЭК)

для крупномасштабного производства электроэнергии, синтетических топлив и химических продуктов из бурых углей [2]. В это же время в Институте химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН получили развитие работы по изучению процессов пиролиза, газификации и гидрогенизации бурого угля. Целью выполняемых исследований стало создание научных основ технологий получения из углей КАБ транспортабельного твердого топлива (полукокса), топливного газа и синтез-газа, жидких топлив и малотоннажных продуктов (сорбентов, гуминовых веществ и т.д.).

Промышленное освоение известных технологий глубокой переработки углей сдерживается их низкой по сравнению с процессами нефтепереработки производительностью и высокими капитальными затратами [3, 4].

Возможности улучшения технико-экономических показателей технологий углепереработки за счет повышения температуры, давления и модификации аппаратуры уже близки к исчерпанию. Поэтому многие новые разработки в области глубокой переработки угля

базируются на применении эффективных катализаторов. Некоторые примеры успешного использования каталитических процессов в химической переработке ископаемых углей и древесного сырья рассмотрены в ряде ранее опубликованных обзоров [5–8].

Подбор катализаторов для процессов глубокой переработки твердого ископаемого сырья осложняется рядом факторов, связанных с топохимической природой протекающих химических превращений, повышенной дезактивацией катализаторов примесями, содержащимися в сырье, трудностью регенерации катализаторов. Некоторые из этих проблем решаются путем подбора дешевых каталитически активных материалов, например железосодержащих руд и шлаков [9, 10].

В настоящей работе представлены результаты исследований по совершенствованию процессов получения синтетических топлив из канско-ачинских бурых углей, выполненных в ИХХТ СО РАН за последние годы.

#### **ПОЛУЧЕНИЕ ОБЛАГОРОЖЕННЫХ ТВЕРДЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ИЗ БУРОГО УГЛЯ**

Из всех видов ископаемых топлив уголь является наиболее опасным, с экологической точки зрения, энергетическим сырьем вследствие повышенной эмиссии вредных веществ при его сжигании. Снижение ущерба окружающей среде от угольной энергетики может быть достигнуто при переходе к использованию экологически чистых топлив угольного происхождения. К ним относятся облагороженный или “чистый” уголь, синтетические газообразные и жидкие топлива, полученные путем химической переработки угля. Эмиссия вредных веществ при сжигании этих синтетических топлив значительно ниже, чем при использовании рядового угля.

Синтетические твердые топлива (СТТ) представлены широким кругом облагороженных (улучшенных) топлив, включающих “чистый уголь”, угольные брикеты, полукоксы, термоуголь, автоклавированный уголь. Получение из бурого угля СТТ с улучшенными характеристиками осуществляют различными методами, в зависимости от вида сырья и предполагаемой области использования СТТ.

Повышение качества бурых углей, имеющих низкую теплоту сгорания из-за высокого содержания влаги и кислорода, обычно достигается путем их облагораживания при пиролизе. Термообработка бурого угля не только повышает теплоту сгорания полученного полукокса, но и снижает эмиссию  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ . Полукоксы являются хорошим бытовым топливом, а также используются в качестве восстановителя в ферросплавном и других производствах, как сырье для газификации.

Перспективные технологии переработки канско-ачинских углей в СТТ основаны на использовании мелкодисперсного сырья, что снижает роль диффузионных ограничений по тепло- и массопереносу и существенно увеличивает производительность процесса. Примером таких отечественных технологий могут служить разработки Энергетического института (ЭТХ и ТККУ) и Института горючих ископаемых (термоуголь) [11–13].

В ИХХТ СО РАН разработаны основы более экономичного варианта получения облагороженных твердых топлив – процесса автотермической карбонизации бурого угля в псевдооживленном слое катализатора окисления или каталитически активного шлака. В отличие от традиционных аллотермических технологий пиролиза, все стадии процесса термообработки совмещены в одном реакционном объеме, что существенно снижает металлоемкость технологии и повышает ее энергоэффективность [14]. Выделяемые из угля летучие вещества окисляются на катализаторе, поэтому данная технология исключает образование смол пиролиза, а в газообразных продуктах резко снижено содержание бенз-а-пирена. Путем изменения технологических параметров можно регулировать свойства получаемых твердых продуктов в широком диапазоне. Процесс отработан на пилотной установке ИХХТ СО РАН с производительностью до 200 кг угля в час.

Твердые продукты автотермического пиролиза прошли успешное опробование в качестве облагороженного энергетического топлива, добавки к шихтам для коксования, сорбентов одноразового применения для очистки воды от нефтепродуктов [14–17].

Другие перспективные направления использования пылевидного полукокса из канско-

ачинских углей – это вдувание в домны с целью экономии дорогостоящего кокса, замена мазута в производстве глинозема и получение синтез-газа.

Описанный автотермический метод получения СТТ использован при разработке различных вариантов газификации бурого угля в аппаратах псевдооживленного слоя.

Недостатки большинства промышленных технологий газификации обусловлены необходимостью применения высоких температур, чистого кислорода, повышенных давлений и высоких капитальных затрат. Наиболее востребовано получение смеси водорода и монооксида углерода (так называемого синтез-газа) путем взаимодействия водяного пара с углеродом по реакции  $C + H_2O = CO + H_2$   $\Delta H = 118.5$  кДж/моль. Поскольку эта реакция эндотермическая, необходимо использование технологических решений, основанных на сжигании части топлива и рециркуляции твердого теплоносителя.

Один из путей решения этой проблемы – объединение реактора-газификатора с другим реактором, в котором тепло производится за счет сжигания части продуктов терморазложения топлива и нагревания твердого рециркулирующего теплоносителя [17–19].

Преимущества разрабатываемых технологий паровой газификации в реакторах псевдооживленного слоя значительны: нет необходимости использовать чистый кислород, снижаются капитальные затраты за счет применения более дешевых материалов для реакторов и коммуникаций, возрастает содержание в продуцируемом газе водорода. Благодаря этому интерес к исследованию процессов газификации твердого топлива, осуществляемых с использованием двух аппаратов с псевдооживленным слоем, в последние годы растет [20, 21].

В ИХХТ СО РАН изучены особенности газификации бурого канско-ачинского угля в установке с двумя реакторами с псевдоожив-

ленным слоем. В первом реакторе в автотермическом режиме осуществлялась окислительная карбонизация мелкодисперсного сырья в псевдооживленном слое мартеновского шлака, проявляющего каталитическую активность в реакциях окисления летучих веществ. На второй стадии проводилась газификация карбонизованного топлива водяным паром. При этом тепло в газификатор подводилось потоком мартеновского шлака и полукокса, рециркулирующим между карбонизатором и газификатором.

Особенности автотермической карбонизации мелкодисперсного топлива, соответствующие условиям работы первого реактора, рассмотрены в предыдущих публикациях. В данной работе основное внимание уделено второй стадии процесса – газификации полукокса водяным паром. Характеристики используемого сырья приведены в табл. 1.

Эксперименты проводились на установке, описанной в работе [22]. Реактор-пиролизер представляет собой вертикальную трубу из нержавеющей стали с внутренним сечением  $0.048$  м<sup>2</sup> и высотой  $4.2$  м. В нижней части реактора помещена воздухораспределительная решетка со свободным сечением  $3\%$ . Основная масса воздуха подается в реактор под распределительную решетку. Газификатор имеет аналогичную конструкцию при высоте  $1.5$  м. В первом реакторе псевдооживленный слой состоит из частиц мартеновского шлака размером  $0.5$ – $1.5$  мм. Во втором – из смеси относительно мелких частиц мартеновского шлака и термообработанного сырья (полукокса). Пылевидное сырье (уголь, гидролизный лигнин) сжатым воздухом подается над распределительной решеткой в нижнюю часть псевдооживленного слоя. Для загрузки сырья с плохой сыпучестью (березовые опилки) применяется шнековый питатель, через который пропускается то же количество воздуха, что

ТАБЛИЦА 1

Характеристики сырья, используемого для газификации (в расчете на рабочую массу), мас. %

Сырье	Влажность	Зольность	Выход летучих	C	H	N	S	O
Уголь бородинский	9.6	8.7	39.2	57.8	3.9	0.8	0.3	18.9
Опилки березы	42.2	0.7	–	32.4	3.4	0.1	0.0	21.2
Гидролизный лигнин	12.3	2.5	41.3	59.7	5.4	0.1	0.5	19.5

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры псевдооживленного слоя на выход продуктов газификации углеродного сырья водяным паром

Сырье	Температура, °С	Объемная доля водорода в сухом газе, %	Содержание смолы в сухом газе, г/нм <sup>3</sup>	Низшая теплота сгорания, МДж/нм <sup>3</sup>
Полукокс бурого угля	670–750	50–60	Следы	10.5–11.1
Уголь березовый	620–710	58–65	1.0	10.2–10.8
Уголь гидролизный	670–780	52–59	Следы	10.2–10.5

используется для пневмотранспорта пылевидного топлива.

В пиролизер загружали две фракции мартеновского шлака (0.8–1.2 и 0.10–0.25 мм). Крупная фракция при работе реактора находилась в псевдооживленном состоянии, а мелкая выносилась из него потоком газообразных продуктов и вместе с частицами карбонизованного топлива направлялась в газификатор. Основные компоненты шлака, мас. %: SiO<sub>2</sub> 19.4, CaO 38.6, MgO 14.3, MnO 5.7, Fe 6.7. Используемый материал является дешевым и легкодоступным, имеет высокую термическую и механическую устойчивость.

В табл. 2 приведены данные о влиянии температуры псевдооживленного слоя на выход продуктов газификации различных видов твердых топлив.

При газификации буроугольного полукокса и древесного угля в псевдооживленном слое каталитически активного шлака объемная доля водорода в продуцируемом газе достигает 60–65 %, в нем практически отсутствуют смолистые вещества.

Следует подчеркнуть, что температура в газификаторе определяется целым набором факторов, из которых важнейшими следует считать скорость рециркуляции теплоносителя между реактором автотермической карбонизации (пиролизером) и газификатором, а также соотношение расходов пара и сырья, подаваемых в газификатор. Теплоноситель представляет собой смесь мартеновского шлака фракции 0.1–0.25 мм и полукокса. Скорость его рециркуляции определяется интенсивностью уноса этих частиц из реактора автотермической карбонизации и представляет собой функцию линейной скорости газов в этом аппарате. Экспериментально скорость газов в верх-

ней части аппарата определялась, исходя из предположения о равенстве количеств азота, подаваемого в реактор и выходящего из него, по формуле:

$$W = \{G^B [N_2]^B / ([N_2]^F S)\} T_K$$

где  $W$  – линейная скорость газов на выходе из реактора автотермической карбонизации, м/с;  $G^B$  – расход воздуха на входе в аппарат, м<sup>3</sup>/с;  $[N_2]^B$  – объемная доля азота в дутье (в данном случае равна 0.78);  $[N_2]^F$  – объемная доля азота в газах, выходящих из аппарата;  $S$  – свободное сечение аппарата в его верхней части,  $S = 0.048$  м<sup>2</sup>;  $T_K$  – температурный коэффициент, учитывающий изменение объема газов за счет разности температур на входе в реактор и на выходе из него.

На рис. 1 представлены результаты, характеризующие влияние скорости газов в аппарате карбонизации на ряд важных па-

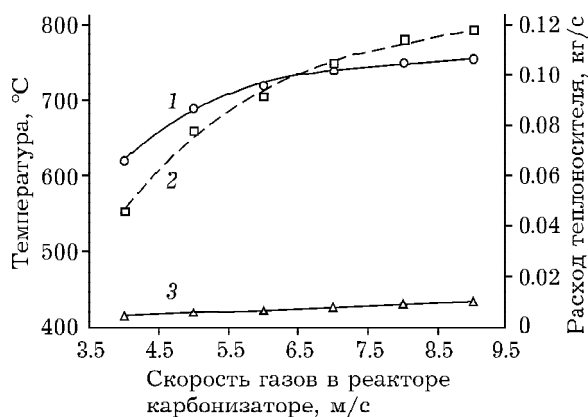


Рис. 1. Влияние скорости газов в реакторе-карбонизаторе на температуру в газификаторе (1) и скорость рециркуляции теплоносителя (2, 3); 2, 3 – расход теплоносителя (мартеновский шлак + полукокс) на выходе из реактора карбонизации (2) и расход полукокса в пересчете на органическую массу на выходе из реактора карбонизации (3).

раметров процесса. Эксперименты проводились с бурым углем при температуре автотермической карбонизации ( $840 \pm 10$ ) °С.

Как следует из полученных данных, скорость газов оказывает существенное влияние на рециркуляцию теплоносителя во всем исследованном диапазоне параметров. Однако температура в газификаторе изменяется только при варьировании скорости газов до 6.5 м/с. Дальнейшее увеличение скорости газов и рециркуляции теплоносителя практически не приводит к росту температуры. Таким образом, можно констатировать, что при данной конструкции установки максимальная температура в газификаторе примерно на 100 °С ниже, чем в топке.

Линейная зависимость, наблюдаемая для скорости выхода органической массы полукокса из реактора карбонизатора (см. рис. 1, кривая 3), очевидно, объясняется тем, что для обеспечения постоянной температуры в карбонизаторе параллельно с увеличением подачи в него воздуха приходилось увеличивать и расход топлива.

При целесообразной, с точки зрения эффективности передачи тепла, скорости газов в карбонизаторе, равной 6.5 м/с, расход органической массы составляет примерно 0.008 кг/с. Сопоставление этой величины с данными по выходу углеродсодержащих газов из газификатора указывает на то, что количество поступающего из карбонизатора полукокса существенно (в 2–6 раз) больше, чем количество полукокса, успевающего подвергнуться газификации. Таким образом, скорость газов на свободное сечение карбонизатора, примерно равная 6.5 м/с, приемлема со всех точек зрения.

Второй по значимости параметр, определяющий температуру процесса, – это соотношение расходов пара и углеродного сырья, подаваемых в газификатор. Влияние его на эффективность процесса газификации достаточно широко изучено в диапазоне значений 0.2–2.0 [23, 24]. Однако в разрабатываемой технологии значения соотношения расходов пара и углеродного сырья менее 0.8 не представляют практического интереса, поскольку малый расход пара не обеспечивает псевдооживления частиц мартеновского шлака. На рис. 2 приведены данные по влиянию соотно-

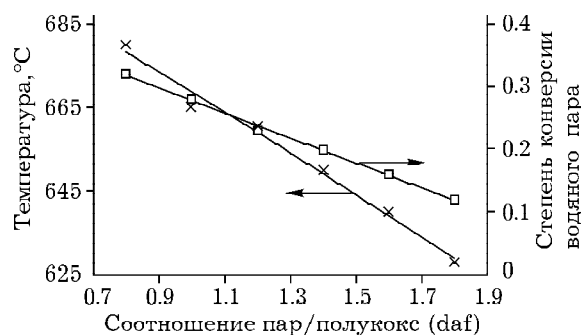


Рис. 2. Влияние соотношения расхода водяного пара и органической массы прореагировавшего полукокса на степень конверсии пара и температуру процесса.

шения пар/полукокс на работу газификатора. Необходимо отметить, что количество органической массы полукокса, принятое для расчетов, определялось по выходу углеродсодержащих компонентов в продуцируемом газе. Условия эксперимента: бурый уголь, температура на стадии карбонизации ( $820 \pm 10$ ) °С, скорость газов в верхней части карбонизатора 5 м/с, температура пара, подаваемого в газогенератор пара, равна 460 °С, давление 0.16 МПа.

Следует подчеркнуть, что поступающий в газогенератор пар должен быть нагрет до температуры псевдооживленного слоя, а это требует значительных энергозатрат. Кроме того, при увеличении отношения пар/топливо степень преобразование  $H_2O$  в газогенераторе прогрессивно уменьшается (см. рис. 2, кривая 2). Эти два факта, а также сопоставление с литературными данными, указывающими на эффективность использования пара в подобных системах на уровне 10 % [23, 24], однозначно доказывают целесообразность выбора минимальных расходов пара, допустимых по техническим условиям процесса.

Другой вариант разработанного в ИХХТ СО РАН [2] процесса газификации основан на использовании аппарата специальной конструкции [25], обеспечивающего одновременное получение топливного и синтез-газа (рис. 3).

Особенностью процесса является пониженное по сравнению с аналогами потребление кислорода. В разработанном способе измельченное твердое топливо подают в псевдооживленный воздухом слой термически устойчивого материала-теплоносителя, например мартеновского шлака, где топливо подвергается карбонизации при температуре 800–

1000 °С. Образующиеся продукты карбонизации разделяются на топливный газ и твердый остаток. Топливный газ выводится из процесса, а твердый остаток подвергается газификации смесью водяного пара и кислорода с получением синтез-газа (смесь  $H_2 + CO$ ), причем синтез-газ выводится из процесса отдельным потоком. Устройство 2 и газификатор 3 соединены вертикальной трубой 5, которая в процессе работы обеспечивает переток в газификатор твердых частиц полукокса 6. Длина вертикальной трубы 5 и степень ее заполнения карбонизованным топливом подбираются таким образом, чтобы предотвратить попадание образующихся в газификаторе газов в циклон 2.

Под решетку 7 подается поток воздуха, обеспечивающий псевдооживление материала-теплоносителя и частичное сжигание поступающего топлива. Выделяющееся при сжигании тепло обеспечивает автотермичность процесса карбонизации. Интенсивное перемешивание, свойственное частицам псевдооживленного слоя, позволяет равномерно распределить поступающее из бункера-дозатора 9 топливо и выделяющееся при его частичном сжигании тепло равномерно по сечению внешнего сосуда 1.

В циклоне 2 происходит выделение из потока основной массы твердых частиц. Эти частицы под действием силы тяжести опускаются через вертикальную трубу 5 и перетекают в газификатор 3. Парогазовая смесь с остатками наиболее мелких частиц карбонизованного топлива выводится из процесса (топливный газ) и сжигается в котле (на схеме не показан). Полученное в котле тепло может применяться для получения пара, используемого для подачи в газификатор 3, и/или направляться сторонним потребителям (в частности, для производства электроэнергии).

Поступающее в газификатор 3 карбонизованное топливо псевдооживляется и газифицируется смесью водяного пара и кислорода. Часть тепла, необходимого для поддержания эндотермических реакций газификации, подводится из зоны окислительной карбонизации 8 (псевдооживленный слой материала-теплоносителя) через стенку газификатора 3 в зону газификации 6 (псевдооживленный слой карбонизованного топлива). Благодаря этому снижается потребность процесса газификации

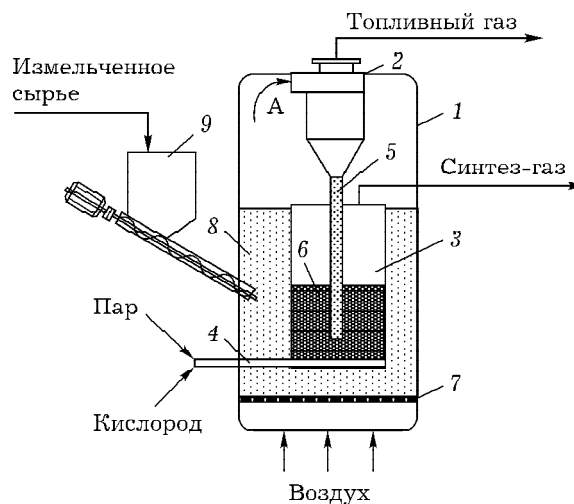


Рис. 3. Схема газификатора для одновременного получения топливного и синтез-газа: 1 – реактор окислительной карбонизации, 2 – встроенный циклон, 3 – реактор получения синтез-газа, 4 – форсунка для подачи газифицирующего агента, 5 – переливная труба, 6 – псевдооживленный слой полукокса, 7 – воздухораспределительная решетка, 8 – псевдооживленный слой шлака, 9 – бункер-питатель. Стрелка “А” указывает направление движения продуктов карбонизации (смесь газов, смол и твердого карбонизованного топлива).

в кислороде. В табл. 3 приведены характеристики типичных режимов газификации.

Видно, что при одинаковом сырье (низкокалорийный бурый уголь) расход кислорода на производство синтез-газа в разработанном способе в 3,5 раза меньше по сравнению с расходом в традиционном процессе Винклера. При этом производительность установки по синтез-газу в новом процессе примерно на 10–15 % выше.

Исследование особенностей газификации различных видов сырья выявило существенные различия на первой стадии процесса – при автотермической карбонизации исходного сырья. Вторая стадия – получение синтез-газа – для разных видов сырья отличается незначительно, что, очевидно, обусловлено использованием относительно унифицированного топлива – полукокса.

Следует также отметить, что производительность по газу первой и второй стадий процесса связаны обратной зависимостью. Так, выход топливного газа в тепловом эквиваленте (353 МДж/ч) соответствует опыту № 5 (см. табл. 3), при этом производительность по синтез-газу минимальна. И, напротив, максималь-

ТАБЛИЦА 3

Параметры процесса для различных режимов газификации

Номер опыта	Сырье	Расход воздуха, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Температура в зоне карбонизации, $^{\circ}\text{C}$	Расход кислорода, $\text{нм}^3/\text{нм}^3$ синтез-газа	Выход синтез-газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Выход* топливного газа, МДж/ч
1**	Бурый уголь (полукокс)	–	–	0.32	8.9	–
2	Березовые опилки	52	820	0.17	9.2	303.1
3	Гидролизный лигнин	60	890	0.12	9.8	292.7
4	Бурый уголь	66	1000	0.09	10.3	284.1
5	Отсев бурого угля ( $A^d = 25\%$ )	48	700	0.21	5.4	353.4

\*Выход топливного газа рассчитывался как сумма общего физического тепла выводимых из верхней части реактора продуктов и нижней теплоты сгорания горючих компонентов (газов, смолы, пылевидного карбонизованного топлива).

\*\* Данные по расходу кислорода в эксперименте, моделирующем известный процесс Винклера.

ной производительности по синтез-газу ( $10.3 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ) соответствует минимальная производительность по топливному газу ( $284 \text{ МДж/ч}$ ). Следовательно, оптимизация процесса подразумевает выбор режимных параметров, обеспечивающих максимальную интенсификацию одной из двух отдельных его стадий (карбонизации или газификации), в зависимости от потребности в топливном газе или синтез-газе.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ И ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЕМ БУРЫХ УГЛЕЙ

Известны две группы технологий получения жидкого топлива из угля. К одной из них относятся процессы прямого ожижения угля водородом при повышенных давлении и температуре в присутствии катализаторов (процессы гидрогенизации), нагревом в инертной атмосфере (процессы пиролиза) и терморазложением угля экстракцией [26]. Однако полученные угольные жидкости в исходном виде мало пригодны для использования в качестве моторных и котельных топлив, и необходимо дополнительное применение каталитических процессов их гидропереработки с целью уменьшения в жидком топливе содержания серы и других нежелательных примесей.

Другое направление получения синтетических жидких топлив основано на процессе парокислородной газификации угля в синтез-газ, при каталитической переработке которого получают моторные и котельное топлива.

По таким показателям, как затраты угля на производство 1 тонны жидкого продукта и энергетический КПД процесса, преимущество имеют технологии прямого ожижения угля. Однако технологии получения жидких топлив через стадию газификации уже прошли промышленную отработку и позволяют сразу получать качественные моторные топлива. Кроме того, они более безопасны в экологическом плане и менее чувствительны к колебаниям в составе исходного сырья по сравнению с технологиями прямого ожижения угля.

К настоящему времени разработано более 30 технологических схем прямого ожижения угля, прошедших отработку на демонстрационных установках различной мощности, однако все они уступают по своей эффективности процессам производства аналогичных продуктов из нефти. Это связано с тем, что реакции термохимических превращений органической массы угля в низкомолекулярные органические соединения протекают с невысокой селективностью и в более жестких условиях, чем при переработке нефти [27].

С целью усовершенствования процессов гидрогенизации угля разрабатываются подходы, основанные на использовании предварительной активации угля, применении дешевых железорудных катализаторов в комбинации с водорододонорными растворителями или с органическим сырьем с повышенным содержанием водорода (нефтью, лигнином, синтетическими полимерами) [28–32].

Далее будут рассмотрены последние результаты исследований авторов по интенсификации процессов термопревращений бурых углей КАБ в жидкие продукты, их составу и возможным областям применения.

#### Активность диспергированных железорудных катализаторов в термоожигении бурого угля

Большинство технологий гидрогенизации угля включает несколько стадий (рис. 4). Подбор оптимальных режимных параметров на каждой из них позволяет оптимизировать потребление водорода и состав получаемых жидких продуктов. Как правило, на первых стадиях ожигения угля используется железосодержащий катализатор. Требования к таким катализаторам определяются особенностями технологической схемы процесса. Общим условием является необходимость введения каталитически активных компонентов в угле-масляную пасту в высокодисперсной форме.

Ранее было установлено, что механическая активация материалов рудного происхождения, содержащих в качестве основной кристаллической фазы минералы железа, приводит к существенному возрастанию их ката-

литической активности в процессе гидрогенизации угля. Однако при увеличении продолжительности обработки наблюдается образование относительно крупных агрегатов из мелких частиц. С целью ингибирования процесса ассоциации частиц использовалась механохимическая активация железорудных образцов, различающихся по составу основной кристаллической фазы (гематит и пирротит) в среде воды.

Обнаружено, что обработка в мельнице-активаторе АГО-2 приводит к значительному увеличению удельной поверхности железорудных материалов (до 47–85 м<sup>2</sup>/г) и уменьшению размера частиц. Максимальная удельная поверхность получена для образца, содержащего гематит. Дифрактограммы обработанных образцов указывают на уменьшение их кристалличности и изменение химического состава.

По результатам сканирующей электронной микроскопии примерно половина частиц в активированных образцах имеет размеры менее 100 нм. Частицы находятся в виде ассоциатов, имеющих сложное строение. Размер и строение ассоциатов частиц определяются длительностью механообработки и природой железосодержащего образца.

Исследовано влияние продолжительности и интенсивности обработки железорудных

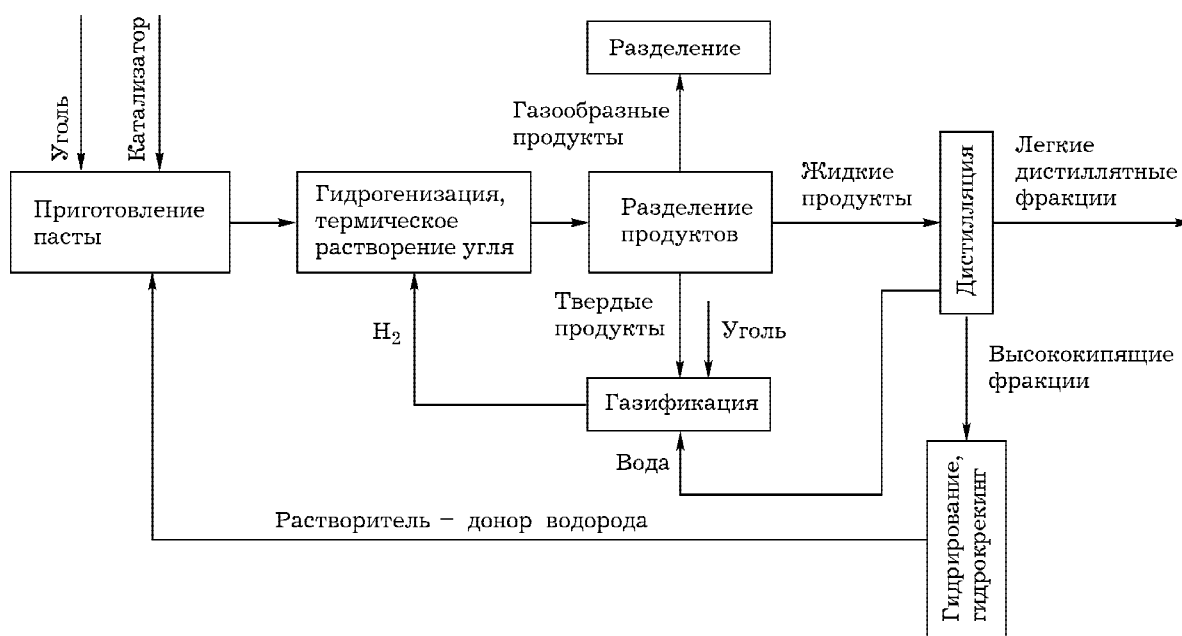


Рис. 4. Принципиальная схема процесса термопревращения угля в жидкие углеводородные продукты.



катализаторов и методов их введения в сырьё на каталитические свойства в процессах гидрогенизации в среде тетралина и гидропириролиза бурого канско-ачинского угля.

Экспериментально обнаружена корреляция между химическим составом, величиной удельной поверхности, способом введения в сырьё железосодержащих катализаторов и их активностью в исследуемых процессах. Показано, что в процессе гидропириролиза бурого угля дисперсные железосодержащие катализаторы, добавленные к углю в виде порошка, увеличивают степень превращения органической массы угля (ОМУ) на 16–20 отн. % (табл. 4).

В процессе гидрогенизации угля добавление железосодержащих катализаторов, предварительно диспергированных в тетралине с использованием ультразвука, приводит к значительному увеличению степени конверсии ОМУ (до 85–89 мас. %). Конверсия угля увеличивалась в основном за счет увеличения выхода мальтенов. Пирротит проявляет повышенную по сравнению с гематитом каталитическую активность.

В процессе гидрогенизации угля тетралин дегидрируется и на 59–71 мас. % превращается в нафталин. Расчеты показывают, что в присутствии катализаторов потребление углем водорода из тетралина со-

ставляло 2.0–2.3 % на ОМУ, газообразного водорода – 2.3–2.5 % на ОМУ.

В качестве пастообразователя испытаны как индивидуальные вещества (изопропиловый спирт, толуол, тетралин, нафталин и т.д.), так и технические пастообразователи (высококипящие фракции нефти и продуктов гидрогенизации угля). Установлена тенденция возрастания каталитической активности с увеличением числа ароматических колец и степени конденсированности полициклических органических соединений в среднестатистической молекуле растворителя. Каталитическое действие железосодержащих рудных образцов сводится к гидрированию полициклических ароматических соединений или жидких продуктов разложения угля с получением частично гидрированных производных, обладающих водорододонорной способностью. Последние донируют водород при термической деструкции угля.

Установлено, что в процессе гидрогенизации бурого угля КАБ высокие степени конверсии ОМУ и выход дистиллятных продуктов достигаются не только при сочетании оптимальных способов активирования железорудных катализаторов и их введения в сырьё, но и за счет использования пастообразователя с максимальной водорододонорной активностью.

ТАБЛИЦА 4

Влияние катализаторов на показатели процессов гидропириролиза и гидрогенизации бурого угля в среде тетралина при 430 °С, мас. %

Катализатор	Степень конверсии ОМУ	Выход			Отношение тетралин/нафталин
		газов	асфальтенов	мальтенов	
<i>Гидропириролиз угля*</i>					
Отсутствует	50	18.4	1.6	30.0	–
Гематит	58	19.6	2.1	36.3	–
Пирротит	60	21.3	2.4	36.3	–
Нанесенный	50	17.4	1.8	30.8	–
<i>Гидрогенизация в среде тетралина</i>					
Отсутствует	57	14.8	1.4	40.8	0.56
Гематит (3.3 мас. %)**	85	21.4	9.3	54.3	0.38
Пирротит (3.1 мас. %)**	89	16.9	11.1	61.0	0.41
Нанесенный (3.0 мас. %)**	52	15.6	2.8	33.6	0.69

\*Давление водорода в автоклаве перед началом эксперимента 6.0 МПа.

\*\*Содержание железа в расчете на массу угля.

**Совместное термоожижение  
бурого угля и полиолефинов  
в присутствии железорудных катализаторов**

Ранее было показано [33, 34], что совместные термические превращения ископаемых углей с синтетическими полимерами могут использоваться для повышения выхода и качества получаемых жидких продуктов. Такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, полистирол с высоким отношением Н/С, способны выступать в качестве источников водорода в этих процессах.

Показано, что в процессе совместных термических превращений бурого угля и синтетических полимеров наблюдаются синергетические эффекты, указывающие на химическое взаимодействие продуктов превращения компонентов смеси. В частности, в процессе совместного пиролиза в атмосфере водорода с ростом содержания синтетического полимера в реакционной смеси значительно увеличивается степень конверсии угля (от 52 мас. % в отсутствие добавок полимера до 85 мас. % при массовой доле полиолефина в исходном сырье 80 %).

Использование железосодержащих катализаторов рудного происхождения, активированных механохимическим методом, в процессе совместного гидропиролиза угля и синтетических полимеров приводит к увеличению степени конверсии смеси на 10–13 мас. %, а выход жидких продуктов вырос на 9.4–13.3 мас. %.

Исследован состав жидких продуктов совместного термопревращения бурого угля Бerezовского месторождения КАБ с синтетическими полимерами в автоклавных условиях под давлением водорода в присутствии диспергированных железорудных катализаторов.

При проведении экспериментов выкипающую до 180 °С часть жидких продуктов (фракция I) отгоняли из автоклава под вакуумом, конденсируя отобранные вещества в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Далее содержимое автоклава экстрагировали бензолом. Экстракт, очищенный от растворителя, фракционировали перегонкой под вакуумом на продукты, выкипающие в интервале температур 180–350 °С (фракция II), и остаток дистилляции с температурой начала кипения 350 °С (фракция III).

Содержание индивидуальных углеводов в легкокипящей фракции определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Фракции жидких продуктов, выкипающие в интервале 180–350 °С, исследовали методами высокоэффективной тонкослойной хроматографии, ИКС и ЯМР-спектроскопии.

Установлено, что термическая деструкция смесей уголь/синтетический полимер характеризуется повышенным по сравнению с гидрированием одного угля выходом дистиллятных фракций I и II (табл. 5). Использование в этих процессах дисперсных железосодержащих катализаторов приводит к дальнейшему уве-

ТАБЛИЦА 5

Выход фракций жидких продуктов в процессе термопревращения смеси уголь/полимер (1/1 мас. ч) в среде водорода (рабочее давление 8 МПа), мас. %

Катализатор	Фракция I (<180 °С)	Фракция II (180–350 °С)	Фракция III (>350 °С)
<i>Смесь уголь/полиэтилен</i>			
Отсутствует	9.7	13.2	39.8
Пирротит	16.3	18.4	41.3
Гематит	15.2	17.9	37.0
<i>Смесь уголь/полипропилен</i>			
Отсутствует	24.8	25.7	7.6
Пирротит	36.6	32.4	1.9
Гематит	34.3	30.2	3.5
<i>Уголь</i>			
Отсутствует	5.6	7.5	14.3
Гематит	7.2	11.4	19.4

личению выхода этих фракций в 1.2–1.6 раза. Наиболее высокий выход фракций I (36.6 мас. %) и II (32.4 мас. %) получен при гидропиролизе смеси уголь/полипропилен в присутствии катализатора, содержащего пирротит.

Легкая фракция жидких продуктов гидропиролиза (т.к. <180 °С) преимущественно содержит парафины  $C_5$ – $C_{12}$  (70–75 мас. %). Химическая структура этих веществ определяется типом используемого синтетического полимера. В основном линейные углеводороды образуются при гидропиролизе смеси уголь/полиэтилен, в то время как продукты разложения смеси уголь/полипропилен характеризуются повышенным содержанием структурных изомеров.

Концентрация ароматических углеводородов во фракции I увеличивается с ростом содержания угля в исходной смеси и достигает 23 мас. % при соотношении компонентов в смеси уголь/синтетический полимер, равном 80/20. Ароматические вещества представлены в основном алкилпроизводными бензола и фенолов. Использование катализаторов в процессе гидропиролиза смесей уголь/синтетический полимер приводит к значительному уменьшению содержания в этой фракции олефиновых углеводородов.

По данным хромато-масс-спектрометрии, фракция II имеет сложный состав, что не позволяет провести идентификацию части содержащихся в ней веществ с удовлетворительной достоверностью. Установлено наличие в этой фракции жидких продуктов совместного превращения угля и полиолефинов ряда алкилароматических и кислородсодержащих соединений, отсутствующих в продуктах индивидуального разложения компонентов смеси. Для детального анализа фракция II была предварительно разделена на группы веществ методом жидкостной колоночной хроматографии.

Вещества, экстрагируемые гексаном, представлены в основном парафинами и олефинами  $C_{12}$ – $C_{26}$ . Содержание этих веществ во фракции II возрастает с 70 до 88 мас. % при снижении массовой доли угля в пиролизуемой смеси с 80 до 20 %.

В ароматической части продуктов установлено наличие алкилпроизводных бензола, фенолов, а также алкилпроизводных нафталина и антрацена. Использование катализаторов в процессе гидропиролиза смесей угля и

синтетических полимеров сопровождается снижением на ВТСХ-хроматограммах интенсивности пиков в области полициклических и гетероциклических соединений и их увеличением в области моноциклических соединений. Эти данные согласуются с результатами  $^{13}C$  ЯМР.

Таким образом, процесс гидропиролиза смесей угля и синтетических полимеров характеризуется повышенным выходом дистиллятных фракций, которые по своему составу могут рассматриваться в качестве ценного сырья для производства моторных топлив. Применение дисперсных железорудных катализаторов в процессе совместного гидропиролиза приводит к резкому снижению содержания в дистиллятных продуктах олефинов и полициклических ароматических углеводородов.

#### *Модификация свойств полимерно-битумных вяжущих, полученных терморазложением бурого угля в нефтяном остатке*

Для улучшения свойств нефтяных битумов применяются модифицирующие добавки синтетических термопластичных полимеров и эластомеров, а также отходов их производства. В типичных условиях производства асфальта растворение большинства синтетических полимерных материалов в нефтяных битумах затруднено. В связи с этим при модифицировании битума синтетическими эластомерами используется стадия предварительного растворения полимера в органических растворителях (обычно нефтяного происхождения) с последующим добавлением модификатора к вяжущему. Однако этот метод не может применяться при использовании в качестве модификаторов полимерных материалов, имеющих ограниченную растворимость либо не растворимых в нефтяных продуктах. К числу таких материалов относятся отходы производства маслостойких сортов каучука, отработанные изделия из резины, в том числе автомобильные шины, изготовленные на их основе, эффективные методы утилизации которых к настоящему времени не разработаны.

Ранее авторами было показано, что качественные вяжущие для дорожного строительства могут быть получены термическим растворением бурого угля и ряда синтетических полимерных материалов (полиэтилена,

полипропилена, отходов изделий из резины различных марок) в остатках дистилляции нефти при 350–380 °С [35–38]. Высококипящий остаток, содержащий до 25 мас. % продуктов термодеструкции полимеров, соответствовал требованиям ГОСТ для нефтяных дорожных битумов и имел оптимальное соотношение масел, смол и асфальтенов. Продукт может быть использован в качестве вяжущего для дорожного строительства без выделения из него нерастворившейся части угля и минеральных компонентов, что упрощает технологию его приготовления. Данный метод позволяет использовать для модифицирования вяжущих широкий спектр полимерных материалов, в том числе не растворимых в нефтяных битумах при умеренных температурах.

Большой практический интерес представляет разработка и производство модификаторов, пригодных к транспортировкам на значительные расстояния и способных хорошо смешиваться с нефтяными битумами при 120–180 °С непосредственно в процессе приготовления асфальта. С этой целью проведены исследования растворимости маслостойких каучуков в жидких продуктах термопревращения углей, отличающихся от продуктов нефтяного происхождения повышенным содержанием ароматических углеводородов.

Установлено, что оптимальное содержание полимера в растворе (модификаторе би-

тумов) составляет 25–30 мас. %. В этом случае процесс растворения протекает быстро (менее 1 ч), а полученный модификатор хорошо смешивается с нефтяными битумами при нагревании. Модифицированные каучуксодержащими компонентами образцы битумов характеризуются повышенным содержанием асфальтенов и смол. Асфальтены обеспечивают твердость битума и высокую температуру размягчения, а смолы – тягучесть и эластичность. Экспериментальные испытания показали, что модификаторы, полученные растворением маслостойких каучуков и отходов их производства (коагулюм) в продуктах полукоксования каменного угля и терморастворения бурого угля, снижают температуру хрупкости битума и увеличивают растяжимость, особенно при 0 °С (рис. 5). Благодаря этому можно получать асфальтобетон, устойчивый к образованию трещин в зимний период.

Показано, что мелкозернистые щебеночные асфальтобетонные смеси, приготовленные на модифицированном вяжущем оптимального состава, характеризуются значительным увеличением предела прочности при сжатии при 20 и 50 °С, а также более высоким коэффициентом водостойкости при кратковременном (1 сут) и длительном (14 и 30 сут) водонасыщении по сравнению со смесями на исходном битуме.

Асфальтобетон с оптимальным содержанием в композиционном вяжущем модификаторов (2.5–5.0 мас. %), полученных на основе маслостойких каучуков, по своим свойствам превышает требования ГОСТ 9128–97 и может быть использован для укладки в верхние слои дорожного покрытия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Российская федерация существенно отстает от промышленно развитых стран в области разработки технологий получения синтетических топлив из угля. Однако именно в России необходимость создания промышленности синтетических топлив из угля становится все более актуальной вследствие ряда причин, таких как повышение стоимости добычи нефти, трудности транспортировки дешевых углей Сибири в центральные районы

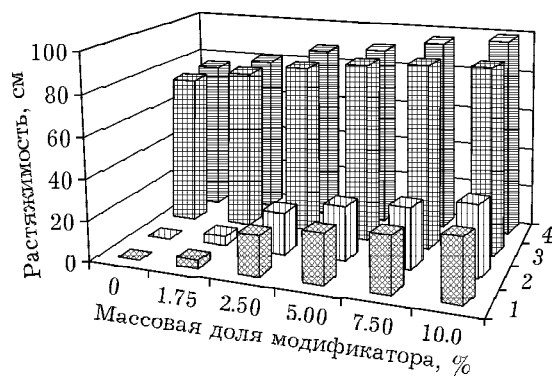


Рис. 5. Зависимость растяжимости композиционного вяжущего от содержания модификатора при 0 (1, 2) и 25 °С (3, 4). 1, 3 – битум + модификатор 1 (30 % мас. коагулюма + 70 мас. % смолы полукоксования каменного угля); 2, 4 – битум + модификатор 2 (30 мас. % каучука + 70 мас. % высококипящих продуктов терморастворения бурого угля в нефтяных остатках).

страны, экологические ограничения крупномасштабного сжигания угля вблизи мест его добычи с последующей передачей электроэнергии на дальние расстояния.

Наиболее подходящей угольной базой для создания промышленных предприятий по глубокой переработке углей является Канско-Ачинский бурогольный бассейн (КАБ). Бурые угли КАБ имеют самую низкую в РФ себестоимость, но являются низкокачественным энергетическим сырьем и малопригодны для транспортировки на дальние расстояния. Однако высокая реакционная способность этих углей обуславливает целесообразность их использования в процессах глубокой переработки.

Наиболее перспективные направления глубокой переработки канско-ачинских углей – получение обогащенных твердых топлив и синтез-газа. Бурогольные полукосы являются транспортабельным экологически более безопасным топливом и находят применение в качестве углеродных восстановителей в черной и цветной металлургии, дешевых углеродных сорбентов, сырья для производства синтез-газа.

Получаемый из синтез-газа метанол или диметиловый эфир востребованы в промышленности нефтехимического синтеза и производстве моторных топлив. Синтез-газ может перерабатываться на месте или передаваться по трубопроводам в соседние с Красноярским краем регионы.

Оптимальным вариантом представляется освоение технологии типа САСОЛ, которая базируется на процессах газификации угля и переработки получаемого синтез-газа в моторные топлива и химические продукты. Данная технология прошла длительную промышленную проверку в ЮАР (первый завод пущен в 1955 г., сейчас функционируют заводы суммарной мощностью около 4.5 млн т жидких продуктов в год) [39].

Перспективным направлением переработки углей КАБ также является их терморастворение с получением угольной нефти. Завод по производству жидкого топлива методом гидрогенизации угля недавно построен в Китае [40].

В результате выполненных в ИХХТ СО РАН исследований в области совершенствования технологий получения синтетических топлив из бурых канско-ачинских углей предложены более эффективные по сравнению с тра-

диционными процессы автотермического пиролиза и газификации бурого угля в реакторах с кипящим слоем каталитически активных шлаков, получения жидких топлив и связующих для дорожного строительства путем терморастворения угля и его смесей с углеродсодержащими отходами в присутствии активированных железорудных катализаторов [25, 41–45].

Новое поколение разработанных процессов получения синтетических топлив из бурых углей целесообразно использовать при создании промышленных технологий глубокой переработки углей КАБ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Федоров Н. А. // *Химия уст. разв.* 1996. Т. 4, № 4. С. 459–465.
- 2 Севастьянов В. Н., Буткин В. Д., Кузнецов Б.Н., Процайло М. Я., Белякова Г.Я., Пчелинцев О. С., Ноздрина Н. И., Великий П. П., Исаев А. С., Протопопов В.В., Кочетков А. В., Беляков Г. П. КАТЭК: Поиск ведет наука. Красноярск: Краснояр. кн. изд-во, 1984.
- 3 Whitehurst D. D., Mitchell T. O., Farcasiu M. *Coal Liquefaction*. NY: Acad. Press, 1980.
- 4 Schilling H-D., Bonn B., Kraub U. *Kohlenvergasung*. Essen: Verlag Gluckauf GmbH, 1981.
- 5 Кузнецов Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990. 301 с.
- 6 Кузнецов Б. Н. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1994. Т. 5. С. 792–798.
- 7 Кузнецов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 2001. Т. 9, № 4. С. 443–459.
- 8 Kuznetsov B. N. // *Int. J. Hydr. Energy*. 2009. Vol. 34. P. 7057–7063.
- 9 Кузнецов Б. Н. // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50, № 6. С. 886–894.
- 10 Кузнецов Б. Н. // *Катализ в пром-сти.* 2009. № 3. С. 69–79.
- 11 Панов В. И. Повышение эффективности электроэнергетики за счет энерготехнологических схем топливно-использования. М.: ВИНТИ, 1975. 61 с.
- 12 Смирнова Т. С., Кирсанов В. И., Маркина Т. И., Зырянов В. М. Синтетические топлива из углей. М.: ИОТТ, 1984. С. 110.
- 13 Фомин А. П., Еник Г. И., Клер Д. В., Зайцева Г. Н. // *Химия тв. топлива.* 1992. № 6. С. 98.
- 14 Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 1997. Т. 5, № 2. С. 209–214.
- 15 Shchipko M. L., Kuznetsov B. N. // *Fuel*. 1995. Vol. 74. P. 751–755.
- 16 Shchipko M. L., Kuznetsov B. N. // *Fuel*. 1998. Vol. 77. P. 527–532.
- 17 Веприкова Е. В., Рудковский А. В., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // *Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48, Вып. 8. С. 70–72.
- 18 Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н., Волова Т. Г., Рудковский А. В. // *Химия тв. топлива.* 2003. № 5. С. 58–67.
- 19 Шабанов В. Ф., Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Волова Т. Г., Павлов В. Ф. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии,

- синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 219 с.
- 20 Fan Xiaoxu, Lu Qinggang, Na Yongjie, Liu Qi. // *J. Therm. Sci.* 2007. Vol. 16. No. 3. P. 277–282.
- 21 Sanz A., Corella J. // *Fuel Proc. Technol.* 2006. Vol. 87. P. 47–258.
- 22 Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // Сб. тр. VII Всерос. конф. “Горение твердого топлива” (с междунар. участием). Новосибирск, 2009. Т. 3. С. 76–82.
- 23 Aznar M. P., Caballero M. A., Corella J., Molina G., Toledo J. M. // *Energy and Fuels.* 2006. Vol. 20, No. 3. P. 1305–1309.
- 24 Herguido J., Corella J., Gonzalez-Saiz J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. Vol. 31. P. 1274–1282.
- 25 Патент 2333929 РФ, 2008.
- 26 Кузнецов Б. Н., Шарыпов В. И. // Катализ в промышленности. 2007. № 5. С. 51–60.
- 27 Химические вещества из угля / под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия, 1980. 614 с.
- 28 Шарыпов В. И., Барышников С. В., Чумаков В. Г., Береговцова Н. Г., Моисеева Г. А., Кузнецов Б. Н. // *Химия тв. топлива.* 1995. № 6. С. 39–45.
- 29 Шарыпов В. И., Барышников С. В., Береговцова Н. Г., Скворцова Г. П., Павленко Н. И., Кузнецов Б. Н. // *Химия тв. топлива.* 1996. № 3. С. 134–141.
- 30 Sharypov V. I., Kuznetsov B. N., Beregovtsova N. G., Reshetnikov O. L., Baryshnikov S. V. // *Fuel* 1996. Vol. 1. P. 39–42.
- 31 Кузнецов Б. Н., Шарыпов В. И., Барышников С. В., Береговцова Н. Г. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7. С. 687–696.
- 32 Sharypov V. I., Kuznetsov B. N., Baryshnikov S. V., Beregovtsova N. G., Selyutin G. E., Chumakov V. G., Kamianov V. F. // *Fuel* 1999. Vol. 6. P. 663–666.
- 33 Шарыпов В. И., Кузнецов Б. Н., Головин А. В., Сидельников В. Н., Дорогинская А. Н., Береговцова Н. Г., Барышников С. В. // *Химия уст. разв.* 1997. Т. 5, № 2. С. 201–207.
- 34 Sharypov V. I., Beregovtsova N. G., Kuznetsov B. N., Cebolla V. L., Collura S., Fingueneisel G., Jimmy T., Weber J. V. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. Vol. 78. P. 257–264.
- 35 Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Кузнецов Б. Н., Барышников С. В. // Сб. тр. IX Междунар. науч.-практ. конф. “Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты”. Кемерово, 2006. С. 239–242.
- 36 Кузнецов Б. Н., Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В. // Сб. тр. Пятого Междунар. конгр. по управлению отходами и природоохранным технологиям “ВейстГэк-2007”. Москва, 2007. С. 168–169.
- 37 Шарыпов В. И., Барышников С. В., Киселев В. П., Береговцова Н. Г., Бугаенко М. Б., Кузнецов Б. Н. // Сб. тр. XI Междунар. науч.-практ. конф. “Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты”. Кемерово, 2008. С. 224–226.
- 38 Шарыпов В. И., Киселев В. П., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Кузнецов Б. Н. // Сб. тр. III Междунар. науч.-практ. конф. “Приоритеты и особенности развития Байкальского региона”. Улан-Удэ, 2008. С. 328–331.
- 39 Nierop P., Erasmus H. B., Zyl J. W. // *Book of Proc. “2000 Gasification Technologies Council”.* San-Francisco, USA, 2000.
- 40 Jerald J. F., Qingyun S., Richard A. B., Yuzhuo Z., Xiangkun R. // *Book of Proc. “Twenty-First Annual Int. Pittsburg Coal Conf.”* Osaka, Japan, 2004.
- 41 Пат. 2333930 РФ, 2008.
- 42 Пат. 2330053 РФ, 2008.
- 43 Пат. 2131904 РФ, 1999.
- 44 Пат. 2159791 РФ, 1999.
- 45 Пат. 2103317 РФ, 1998.