

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

A handwritten signature in blue ink, appearing to be the author's name, is written over a faint, light blue circular stamp or watermark.

Ушаков Константин Юрьевич

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ
НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ БАРЗАССКИХ
УГЛЕЙ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.12 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Томск – 2022

Работа выполнена в *Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»*

Научный руководитель:

Богомолов Александр Романович

д.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, заведующий кафедрой теплоэнергетики института энергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»

Официальные оппоненты:

Мурко Василий Иванович

д.т.н., профессор Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский государственный индустриальный университет", профессор кафедры Открытых горных работ и электромеханики, г. Новокузнецк

Бубенчиков Алексей Михайлович

д.ф.-м.н., профессор, в.н.с. Регионального научно-образовательного математического центра ФГАОУ ВО «НИ ТГУ», г. Томск

Защита состоится *07.12.2022* в *14* часов на заседании диссертационного совета *МДС.ТПУ.06* Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: *634050, Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, 225 ауд.*

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета МДС.ТПУ.06
к.т.н.



Белинская Н.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Обострение экологических требований к энергетическому твердотопливному сырью в развитых странах Европы и Азии, наряду с активным поиском альтернативных источников энергии, становятся одними из основных факторов снижения мирового потребления угля. Перспективы значительного сокращения добычи угля вследствие снижения спроса на него как на сырье для энергетического сектора могут привести в Кузбассе к крайне негативным экономическим и социальным последствиям. Экономически выгодным технически реализуемым вариантом решения данной проблемы может явиться широкое внедрение в регионе комплексных технологий переработки угля в жидкие товарные продукты (моторные топлива, ценные химические соединения), пользующиеся спросом на мировом и внутреннем рынках. С точки зрения термической эффективности, такого рода переработку предпочтительнее проводить в процессах так называемого прямого ожижения углей (DCL), которые обычно осуществляют в условиях повышенных температур (~ 400-500°C) и давлений водорода (~ 7-27 МПа) в присутствии водорододонорных растворителей и катализаторов.

Создание эффективных DCL-технологий переработки углей в жидкие продукты во многом зависит от правильного выбора угольного сырья и условий проведения процесса ожижения, в первую очередь, температуры и давления процесса превращения угля в жидкие продукты. Однако, к настоящему времени в литературе имеется весьма разрозненная информация о термических превращениях низкометаморфизованных углей и продуктов их термораспада в зависимости от температурных и барических условий их термообработки, что не дает возможности заранее прогнозировать термическое поведение низкометаморфизованного угольного сырья в ходе получения из него жидких топливных фракций и тем самым затрудняет выбор научно-обоснованных технических решений при создании процессов прямого ожижения того или иного конкретного вида твердого топлива. Поэтому исследования, направленные на установление возможности использования низкометаморфизованных углей в процессах прямого ожижения, а также анализ и изучение основных закономерностей термических превращений данных углей в жидкие продукты, актуальны для развития углехимических кластеров, особенно на территориях регионов, экономическое благополучие которых во многом зависит от развития угольной отрасли. Создание подобных углехимических производств в местах добычи угольного сырья заложено в Программе развития угольной промышленности России на период до 2035 года и в Стратегии развития Кемеровской области до 2035 года.

Научно-техническая проблема

Сокращение потребления угольной продукции в традиционных формах требует перехода к технологиям его глубокой переработки. Отсутствие в данное время в России внедренных процессов глубокой углехимической переработки низкометаморфизованных углей в жидкие углеводороды и ценные химические соединения связано со сравнительно низкой экономической эффективностью и

неконкурентоспособностью известных технологий получения жидких продуктов из угля по сравнению с технологиями их получения из сырья нефтяного происхождения.

Степень разработанности темы

До настоящего времени исследованиям процессов термической переработки углей различной степени углефикации уделялось много внимания. В работах сотрудников Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН обобщены результаты исследований по перспективам глубокой переработки углей различной степени метаморфизма в топливные и химические продукты, а также представлены данные по исследованию их физико-химических свойств. Учеными Российского государственного университета нефти и газа (Национальный исследовательский университет им. И.М. Губкина) выполнены исследования состава и свойств горючих сланцев различных месторождений, а также обобщены технологические подходы к решению вопросов комплексной переработки сланцев Волжского бассейна, направленные на получение из них продуктов, наиболее востребованных высокотехнологичными отраслями промышленности. Рядом авторов из Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences опубликовано большое количество работ по исследованию процессов переработки углей месторождений Китайской Народной Республики и изучению свойств получаемого из них сырья. Учеными Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе проводятся исследования, связанные с проведением процессов ожижения, газификации и горения низкосортных топлив в сверхкритических водных флюидах. Сотрудниками Красноярского научного центра СО РАН в качестве сырья для переработки в жидкие топлива были выбраны угли Канско-Ачинского угольного бассейна низкой и средней степени метаморфизма. Были предложены технологии получения синтетических топлив из бурых Канско-Ачинских углей в процессах автотермического пиролиза; при этом авторы одним из актуальных направлений получения жидких продуктов выделяют совместную переработку угольного сырья и различных органических отходов. Объектом исследований сотрудников кафедры химических технологий и переработки энергоносителей Санкт-Петербургского горного университета являются бурые угли и горючие сланцы Прибалтийского бассейна; выполнены экспериментальные исследования по полукоксованию низкосортных твёрдых топлив и на основании данных о физико-химических свойствах и составе получаемых продуктов предложены рекомендации по повышению эффективности использования исследуемого угольного сырья. Важный вклад в развитие процессов гидрогенизации при переработке углей и угольных дистиллятов внесла научная школа Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН. Под руководством А.А. Кричко были впервые проведены систематические исследования по гидрогенизации индивидуальных углеводородов и расширены знания об органических веществах углей и их способности к гидрогенизации в различных условиях. Накопленный опыт и результаты работ вышеперечисленных авторов по изучению свойств низкосортных углей и процессов их превращений при различных условиях обработки были учтены при планировании настоящего исследования.

Объект исследования: процессы термического и барического воздействия на сапропелитовые и гумусовые угли низкой степени метаморфизма в различных средах.

Предмет исследования: закономерности термических превращений ряда низкометаморфизованных углей Кузбасса в жидкофазные, газофазные и твердые топливные и химические продукты в зависимости от температуры и давления в различных средах.

Цель работы: достижение максимального выхода жидких фракций углеводородов в процессе термообработки низкометаморфизованных кузбасских углей путем определения оптимальных параметров и закономерностей их термических превращений в различных средах (CO_2 , H_2), выбора оптимального угольного сырья и условий его термоконверсии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) разработка методики экспериментального исследования и определения выхода и анализа продуктов термических превращений углей, планирование и проведение экспериментов по изучению процессов термической конверсии ряда низкометаморфизованных кузбасских углей (барзасские сапромикситы, Итатский бурый уголь и Караканский длиннопламенный уголь) в автоклаве при различных условиях процесса термообработки;

2) исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей (барзасские сапромикситы, Итатский бурый уголь и Караканский длиннопламенный уголь) при их температурно-программированном разложении в различных средах;

3) выделение и определение состава «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), содержащихся в продуктах термических превращений исследуемых углей, путем последовательной экстракции твердых продуктов термообработки углей в аппарате Сокслета;

4) анализ состава образующихся газообразных соединений и жидких продуктов термолиза (представляющих собой водные растворы органических веществ), а также изменений, происходящих в твердых остатках термоконверсии углей.

5) изучение влияния технологических параметров процесса термообработки низкометаморфизованных углей Кузбасса в различных атмосферах (углекислотная и водородная среды; температура 400 – 550°C и конечные давления 7,0 – 9,0 МПа) на выход и состав продуктов их термопревращений с целью оценки возможности получения из них ценных химических и топливных продуктов, а также прогнозирование гидрируемости исследуемых углей в процессах прямого ожижения и выбор оптимального сырья для практической реализации данных технологий.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что температура максимумов скоростей разложения барзасских сапромикситов выше (для плитчатого угля – 454°C, а для продукта его выветривания – 485°C), чем для Итатского и Караканского углей (соответственно 397 и 393°C), что

обусловлено более низкой долей относительно слабых углерод-кислородных связей и более высокой долей углерод-углеродных связей в барзасских сапромикситах по сравнению с их содержанием в Итатском и Караканском углях.

2. Впервые предложен новый независимый параметр $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, характеризующий гидрируемость углей и представляющий собой отношение суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения валентных С-Н-колебаний алкильных групп $(D_{2920}+D_{2860})$ к оптической плотности ИК-полосы поглощения С=С-связей ароматических колец (D_{1600}) . Показано, что значения этого параметра в исходных углях (как и значения их атомных отношений Н/С, выходов летучих веществ и величин относительной максимальной скорости пиролиза в интервале 300-500°С) линейно возрастают с увеличением выходов жидких продуктов термообработки исследуемых углей в среде водорода в ряду: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит.

3. Установлено, что максимальный выход (~ 37,7 масс.%) «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов) наблюдается при термообработке плитчатой модификации барзасских сапромикситов в атмосфере водорода при $T = 475^{\circ}\text{C}$ в интервале конечных давлений от 7,0 до 9,0 МПа. При этом при термообработке барзасских углей в водородной среде водород в большей степени, чем в среде CO_2 , расходуется на образование общего количества мальтенов и асфальтенов, увеличивая тем самым выход «угольных жидкостей».

4. Установлена антибатная зависимость между выходом газов, образующихся при разложении барзасского угля (как в углекислотной, так и в водородной средах) и атомным отношением Н/С в смолосодержащих твердых продуктах его термообработки. Это свидетельствует о том, что с усилением процессов газообразования при терморазложении барзасского угля происходит уменьшение количества водородсодержащих структур в твердых продуктах его термопревращений, что связано с переходом данных структур в газовую фазу. Указанные процессы сопровождаются также одновременным переносом водорода от мальтенов к асфальтенам.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении теоретических представлений о процессах термических превращений кузбасских углей низкой степени метаморфизма в различных средах и возможности оценки гидрируемости этих углей в процессах их прямого ожижения с получением энергетических и химических товарных продуктов.

Практическая значимость работы:

Показано, что барзасские сапромикситы могут быть использованы в качестве модельного сырья для изучения термического поведения и отработки технологических параметров процессов прямого ожижения низкометаморфизованных углей с получением из них продуктов энергетического и химического назначения.

Предложенный параметр гидрируемости углей $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, получаемый из данных ИК-спектроскопического анализа исходного угольного сырья, рекомендован для экспресс-оценки пригодности углей в процессах получения из них жидких продуктов.

Получен акт о практическом применении результатов диссертационной работы на ООО «Завод Углехимии».

Созданная экспериментальная установка и методика экспериментальных исследований используется в образовательном процессе, обучающимися по направлению 13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника в Кузбасском государственном техническом университете имени Т.Ф. Горбачева (КузГТУ) и направлению «Науки о земле» центра детского научного и инженерно-технического творчества при КузГТУ «УникУм».

Полученные результаты легли в основу формирования методики дальнейших исследований термических превращений барзасских сапромикситов в присутствии водорододорного растворителя, в результате которых планируется разработать принципиально новую технологическую схему ожижения низкометаморфизованных твердых топлив с получением сырья для химической промышленности и сформировать технико-экономическое обоснование для работы полигенерирующего комплекса глубокой конверсии углей в кузбасском регионе.

Методология работы и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования является последовательное проведение экспериментальных работ, связанных с изучением физико-химических свойств ряда исходных образцов низкометаморфизованных кузбасских углей, определение параметров их гидрируемости, анализа состава образующихся продуктов, а также изменений в твердых остатках процесса термического воздействия на эти угли. В работе использовались стандартные методы анализа исходных углей и твердых, жидких и газообразных продуктов их термоконверсии с применением современного сертифицированного научно-аналитического оборудования, а также установка по исследованию термических превращений углей в различных средах под высоким давлением.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты температурно-программированного разложения барзасских сапромикситов, а также итатского и караканского углей, в инертной среде: основные различия и причины этих расхождений.

2. Корреляции между атомными отношениями Н/С, выходами летучих веществ, величинами относительных максимальных скоростей пиролиза в интервале 300-500°C и отношениями $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$ в исходных низкометаморфизованных кузбасских углях и выходами жидких продуктов при термообработке исследуемых кузбасских углей в среде водорода.

3. Зависимость выхода «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), образующихся при термообработке барзасских сапромикситов в различных газовых средах (CO_2 и H_2), от температуры и давления.

4. Взаимосвязь между выходом газов, образующихся при разложении барзасского угля в различных средах (CO_2 и H_2), и атомными отношениями Н/С в смолосодержащих твердых продуктах его термообработки.

Степень достоверности результатов исследования подтверждается использованием современных методов анализа с применением аттестованных приборов и методик: масс-спектрометрический и элементный анализы, методы инфракрасной спектроскопии, термического анализа, хромато-масс-спектрометрии и др.; множественным повторением экспериментов, характеризующихся высокой воспроизводимостью получаемых результатов.

Личный вклад автора состоит в проведении анализа научной литературы в области существующих технологий ожижения углей и последних достижений в развитии угольной отрасли; в постановке и планировании экспериментальных исследований по термическому воздействию на образцы углей; проведении экспериментов. Обработка и анализ полученных результатов, а также формулирование защищаемых научных положений и выводов, выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация работы:

Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих конференциях: X Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2018г.); всероссийском конкурсе «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса (Москва, 2018г.); XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019г.); всероссийской конференции с международным участием «XI Семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике» (Санкт-Петербург, 2019г.); V всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2020 г.); всероссийской конференции «XXXVI Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2020г.); XIX всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2021г.)

Публикации

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ, 4 статьи в журналах, входящие в базы данных Scopus и Web of Science.

Связь работы с научными программами и грантами

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением № 075-03-2021-138/3 о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3). Тематика диссертационного исследования соответствует направлению Стратегии НТР РФ в части перехода к экологически чистой энергетике, глубокой переработке углеводородного сырья, формированию новых источников энергии; соответствует пунктам приоритетного направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика и Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе);

согласовывается с целями и задачами, указанными в стратегии развития угольной отрасли России и КНТП «Разработка и внедрение комплекса технологий в областях разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья, при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» («Чистый уголь - Зеленый Кузбасс»).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы (не менее 90 и в большей части за последние 5–10 лет). Материал работы изложен на 137 страницах, включая 36 рисунков и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, изложены цели диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора в исследовании.

В первой главе «Анализ современного состояния исследований и реализации технологий термической переработки углей» проведен аналитический обзор работ, посвященных переработке угольного сырья в жидкие продукты. Сопоставление основных способов получения жидких продуктов из угля [*пиролиза, экстракции растворителем (термического растворения), каталитического прямого ожижения (DCL) и непрямого ожижения (ICL)*] позволило сделать вывод о целесообразности исследований в области изучения возможности использования углей Кузбасса в процессах их прямого ожижения, в том числе с учетом публикаций по практической реализации в мире технологий данного рода. В России в течение последних 100 лет проводились широкие исследования по созданию технологий переработки твердых полезных ископаемых в жидкие продукты, которые показали перспективность использования углей, имеющих высокое содержание водорода в органической массе, в качестве сырья для получения жидких продуктов, востребованных химической, нефте- и газохимической отраслях промышленности и энергетике. С учетом опыта работы углеперегонного завода в г. Кемерово в 30–40 годы прошлого столетия и развитием техники и технологии добычи ископаемых, а также намечающихся тенденций перехода от сырьевого развития угольной отрасли к созданию индустрии глубокой переработки углей, автором в данном исследовании основной акцент был сделан на изучении превращений сапромикситов Барзасского месторождения. Они отличаются высоким содержанием водорода и повышенным выходом летучих веществ, но в настоящее время эти угли не востребованы реальным сектором экономики. Приведено описание углей Барзасского месторождения, указаны запасы барзасских сапромикситов, и представлена имеющаяся в открытой печати информация по их термической переработке.

Во второй главе «Материалы и методы исследований» приведено описание методологии работы, свойства исследуемых материалов и используемые методы исследования продуктов процесса ожижения углей, описана схема экспериментальной установки, а также представлено описание методики обработки результатов.

После анализа сырьевой базы Кузбасса, на основании литературных данных в качестве потенциального сырья для производства жидких топлив и ценных химических соединений были выбраны следующие низкометаморфизованные угли Кузнецкого бассейна: 1) барзасские сапромикситы [в работе были исследованы две наиболее распространенные модификации барзасских углей: плитчатый уголь и продукт его выветривания («рогожка»)]; 2) бурые угли Итатского месторождения, а также 3) длиннопламенные угли разреза Караканский-Западный.

Для проведения экспериментов по изучению процессов термической конверсии кузбасских углей были приготовлены фракции измельченных и просеянных частиц углей размером 1–3 мм. Термическая обработка исследуемых углей проводилась с использованием специально сконструированной установки (рисунок 1) на основе микрореактора автоклава (объемом ~ 20 см³), способного работать при высоких давлениях (до 12,0 МПа) и температурах (400–550°C) в различных атмосферах. Скорость нагрева образцов в реакторе составляла 10 – 12°C/мин; продолжительность процесса при достижении определенной температуры составляла 20 мин, после чего реактор извлекали из зоны нагрева и охлаждали до комнатной температуры. Температура процесса измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, а давление в системе с помощью манометра; количество образовавшегося газа определяли по разнице между массами исходной навески угля и суммы твердых и жидких продуктов его термообработки; твердые и жидкие продукты, образовавшиеся в ходе реакции, отбирали и взвешивали с целью составления материального баланса.

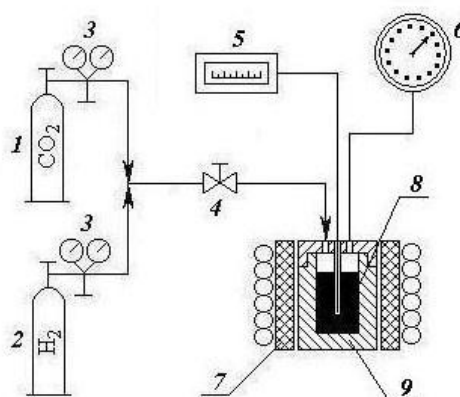


Рисунок 1. Схема установки для исследования процесса ожижения углей под высоким давлением: 1 – баллон с углекислым газом; 2 – баллон с водородом; 3 – газовый редуктор; 4 – вентиль; 5 – терморегулятор; 6 – манометр; 7 – электрическая печь; 8 – образец угля; 9 – микроавтоклав

В результате термической обработки низкометаморфизованных углей образовывались три основных типа продуктов: 1) газообразные соединения; 2)

содержащие смолу твердые продукты и 3) небольшие количества (около 3 – 5 масс.%) жидких компонентов, представляющих собой водные растворы органических веществ. Все твердые продукты исследовали методами ИКФП-спектроскопии и элементного CHNS-анализа, а жидкие продукты – методом хромато-масс-спектрометрии, соответственно. Кроме того, определяли концентрации так называемых «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), присутствующих в содержащих смолу твердых продуктах, путем последовательной экстракции последних в аппарате Сокслета; в качестве экстрагентов использовались химически чистый *n*-гексан (для выделения мальтенов) и аналитически чистый бензол (для разделения асфальтенов и неэкстрагируемых остатков). Предварительно было установлено, что в исходных углях мальтены и асфальтены отсутствовали.

При проведении экспериментов постоянно контролировался материальный баланс процесса, т. е. во всех опытах определялись массовые количества образующихся газов, твердого остатка и жидких продуктов. Выходы продуктов, получаемых при термической обработке исследуемых углей, рассчитывались в пересчете на 1 г органической массы конвертируемого угля (ОМУ) с использованием следующих формул:

$$Y_g = [(m_c - m_s - m_w)/m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100;$$

$$Y_w = [m_w/m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100;$$

$$Y_m = [m_m/m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100;$$

$$Y_a = [m_a/m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100;$$

$$Y_{sr} = 100 - (Y_g + Y_w + Y_m + Y_a),$$

Где Y_g , Y_w , Y_m , Y_a и Y_{sr} – выходы газов, водной фазы, мальтенов, асфальтенов и твердого углеродного остатка в пересчете на сухую беззольную массу (*daf*) или ОМУ, масс.%, соответственно; A^d и W^a – содержания золы (в пересчете на сухую массу) и аналитической влаги в исходном угольном сырье, масс. %, соответственно; m_c , m_w , m_s , m_m и m_a – количества угольного сырья, водной фазы, твердых смолосодержащих продуктов превращений углей, мальтенов и асфальтенов, г, соответственно.

Для изучения влияния технологических параметров процесса термообработки низкометаморфизованных углей Кузбасса в различных средах на выходы и состав продуктов их термопревращений с целью оценки возможности получения из них ценных химических и топливных продуктов был разработан предварительный план экспериментов по гидрированию низкометаморфизованных кузбасских углей. План экспериментов условно разделен на четыре характерные серии. В рамках первой серии планировалось определить влияние продолжительности процесса на выходы продуктов реакции, во второй – влияние температуры, а при реализации третьей экспериментальной серии было запланировано определение влияния конечного давления на выходы и состав продуктов термопревращений. Также было проведено исследование на выявление влияния природы угольного сырья на эффективность процесса ожижения путем сравнения выходов жидких продуктов при термообработке в одинаковых условиях 3 разных типов углей, описанных ранее.

Эффективность процесса ожижения углей оценивалась по суммарным выходам «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), т. е. по значениям $(Y_m + Y_a)$, масс. % (в пересчете на ОМУ), а также по изменениям относительных оптических плотностей полос поглощения алкильных групп в твердых смолосодержащих продуктах термообработки углей после проведения их ИК-спектроскопического анализа. Ошибка при определении выходов продуктов в среднем составляла $\approx \pm 1,0 \div 3,0\%$.

В третьей главе «Исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей при температурно-программированном разложении в различных средах и прогнозирование их гидрируемости в процессах прямого ожижения» представлены описание и анализ дериватограмм исследуемых углей {барзасские сапромикситы [плитчатая модификация («плитка») и продукт ее выветривания («рогожка»)], Итатский бурый уголь, Караканский длиннопламенный уголь}, и выполнена предварительная оценка возможности использования этих углей в процессах гидрогенизационной переработки. К традиционным показателям способности угольного сырья к гидрированию и ожижению относятся соотношение в нем углерода и водорода (атомное отношение Н/С) и значения выхода летучих веществ (V^{daf}), с увеличением данных параметров реакционная способность углей в процессе их гидроожижения возрастает.

Таблица 1. Значения различных параметров гидрируемости и энергий активации пиролиза исследуемых кузбасских углей

Исследуемый уголь	Атомное отношение Н/С	Выход летучих веществ, V^{daf} , масс. %	$[(1/m_0) \cdot dm/dT], (1/z_{обр.}) \cdot мг/°С$	$(D_{2920} + D_{2860}) / D_{1600}$	$E_a^{350-550}$, кДж/моль
Барзасский сапромиксит («рогожка»)	1,28	69,6	1,99	1,34	142,60
Барзасский сапромиксит («плитка»)	1,26	54,6	2,22	1,95	215,15
Итатский бурый уголь	0,93	52,4	0,85	0,68	37,83
Караканский длиннопламенный уголь	0,86	41,3	0,74	0,32	74,85

В таблице 1 для исследуемых углей приведены как значения известных параметров гидрируемости, так и величины относительных скоростей пиролиза исследуемых кузбасских углей в интервале 300–500°C, $[(1/m_0) \cdot dm/dT]$, которые также могут служить характеристиками гидрируемости твердых топлив. Кроме того, в качестве дополнительных параметров гидрируемости углей были предложены отношения $(D_{2920} + D_{2860}) / D_{1600}$, которые по своему физическому смыслу отражают соотношения алифатических и ароматических структур в исследуемых углях. Все

вышеперечисленные параметры были рассчитаны для исследуемых угольных материалов из результатов их анализов (таблица 1).

На дериватограммах исследуемых кузбасских углей (рисунок 2) выделяются три основные области термического разложения: 1) 20–25÷150–170°C (удаление адсорбированной воды), 2) 300–500°C (стадия первичного или быстрого пиролиза) и 3) 500–600°C (стадия вторичного или медленного пиролиза), что в целом характерно для процессов неизотермического пиролиза твердых топлив.

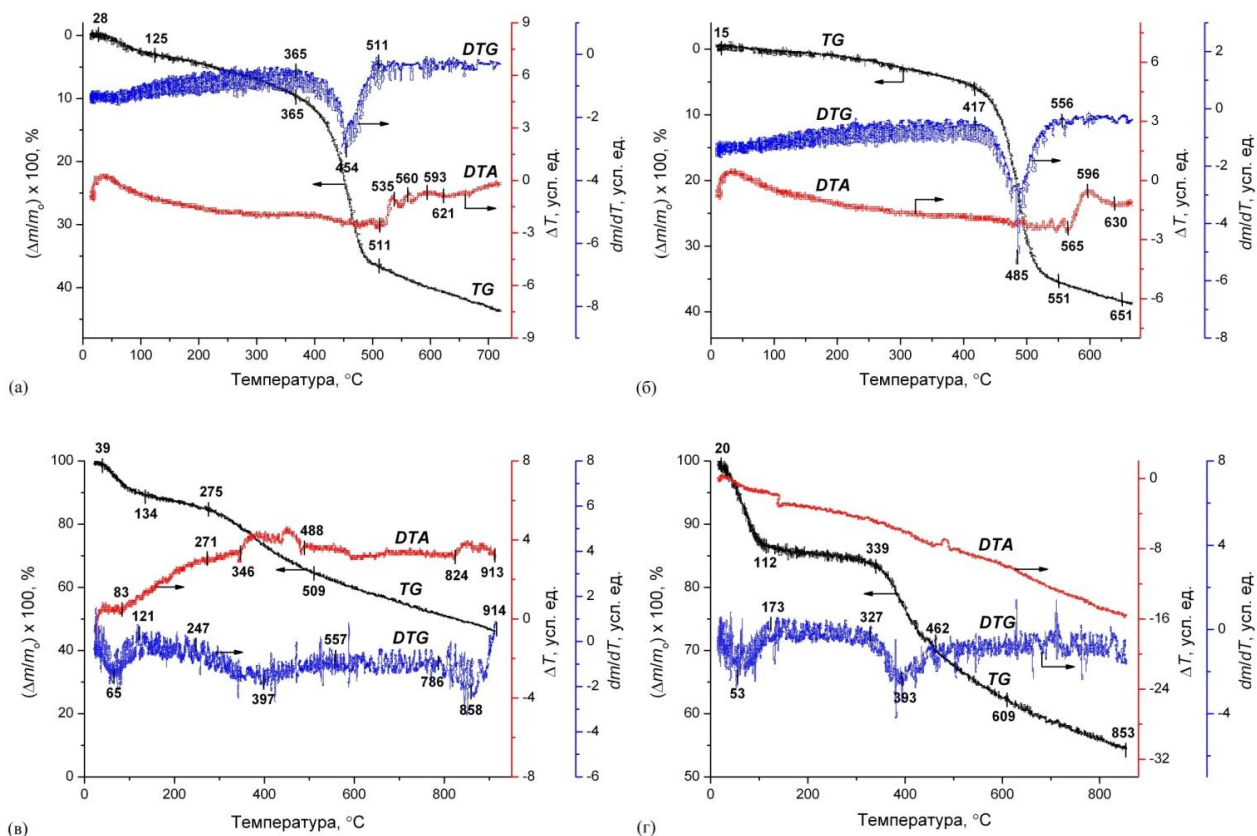


Рисунок 2. Дериватограммы кузбасских углей в инертной среде (гелий): (а) – выветренный плитчатый барзасский сапромиксит («рогожка»); (б) – плитчатый барзасский сапромиксит («плитка»); (в) – Итатский бурый уголь; (г) – Караканский длиннопламенный уголь.

Значения энергий активации для Итатского бурого угля и Караканского длиннопламенного угля оказались меньше аналогичных величин, полученных для двух модификаций барзасского сапромиксита (таблица 1). Однако следует учесть, что максимальные скорости разложения Итатского и Караканского углей фиксировались при более низких температурах (соответственно 397 и 393°C) по сравнению с температурами термораспада (454 и 485°C) барзасских углей (рисунок 2), т.е. для разложения углей требовались меньшие затраты энергии. В свою очередь, более низкотемпературные максимумы скоростей разложения Итатского и Караканского углей (по сравнению с барзасскими углями), по-видимому, обусловлены более низким содержанием кислорода в органической массе сапромикситов и, следовательно, более высокой долей относительно слабых (по сравнению с углерод-углеродными) углерод-кислородных связей в Итатском и Караканском углях.

Стадия первичного пиролиза твердых топлив в температурном интервале ~ 300–500°C связана в основном с термораспадом алифатических структур в углях. Поскольку алифатические структуры легко идентифицируются в ИК-спектрах поглощения углей, то относительное содержание этих структур в исследуемых углях (оцениваемое по данным ИК-спектров) может служить дополнительным независимым параметром, характеризующим гидрируемость углей, наряду со значениями относительных максимальных скоростей пиролиза этих углей в интервале 300–500°C. В частности, удобным параметром для такой оценки может быть отношение суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения валентных С-Н-колебаний алкильных групп ($D_{2920}+D_{2860}$) к оптической плотности ИК-полосы поглощения при ~ 1600–1630 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям С=С-связей ароматических колец (D_{1600}), т. е. отношение $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, которое по своему физическому смыслу отражает соотношение алифатических и ароматических структур в исследуемых углях. С целью проверки этого предположения, были записаны ИКФП-спектры исследуемых образцов углей.

В таблице 1 приведены значения традиционных и предложенного параметров гидрируемости углей. Как следует из данных таблицы 1, значения отношений $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$ для исследуемых углей возрастают в том же порядке, что и величины относительных скоростей пиролиза этих углей в интервале 300–550°C $[(1/m_0)\cdot dm/dT]$, значения выхода летучих веществ и атомное отношение Н/С: Караканский длиннопламенный уголь < Итатский бурый уголь < Барзасский сапромиксит.

Четвертая глава «Исследование процессов термообработки углей низкой степени метаморфизма» состоит из 2 частей. В первой части представлены результаты сравнения выходов продуктов термических превращений барзасских сапромикситов, Итатского бурого угля и Караканского длиннопламенного угля при одинаковых условиях термообработки. Полученные выходы жидких продуктов величинами различных параметров гидрируемости для этих углей. Экспериментальные результаты по выходам жидких продуктов, а также предварительная экспресс-оценка пригодности углей к ожижению показали, что наиболее перспективным сырьём для получения жидких продуктов являются барзасские сапромикситы. Поэтому во второй части главы представлены результаты исследования термических превращений двух модификаций барзасских углей и данные по выходам продуктов их термообработки в углекислотной и водородной средах в зависимости от температурных и барических условий.

Согласно данным из первой части главы по выходам продуктов термических превращений низкометаморфизованных углей Кузбасса, полученным в среде водорода, характеризующим влияние природы угольного сырья на выходы продуктов процесса термического и барического воздействия на угли (рисунок 3), наибольший выход жидких продуктов (мальтенов + асфальтенов) среди исследуемых твердых топлив наблюдался для барзасского угля.

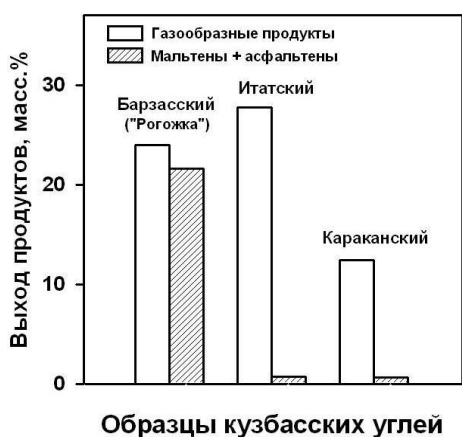


Рисунок 3. Выходы продуктов термических превращений углей в зависимости от природы кузбасских углей в атмосфере водорода ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7-9$ МПа; $t \sim 20$ мин)

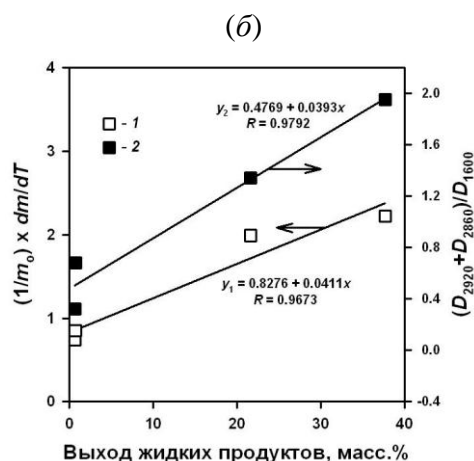
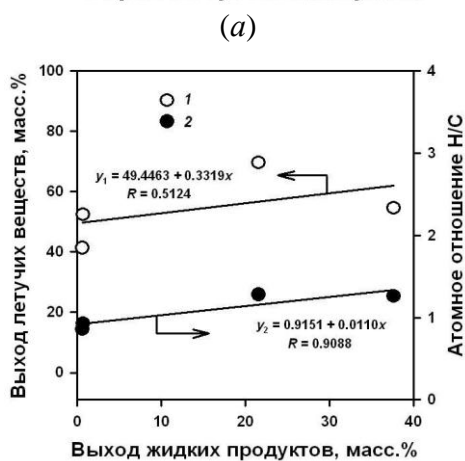


Рисунок 4. Корреляции выходов жидких продуктов (в пересчете на ОМУ) при термообработке кузбасских углей в среде H_2 ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7-9$ МПа; $t \sim 20$ мин): (а) – 1 – с выходами летучих веществ; 2 – с атомными отношениями Н/С в этих углях; (б) – 1 – с относительными максимальными скоростями пиролиза кузбасских углей в интервале $300-500^\circ\text{C}$; 2 – с отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур $[(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}]$ в этих материалах.

Количество «угольных жидкостей», образующихся в процессе превращений Игатского и Караканского углей при выбранных условиях гидроконверсии, было крайне незначительным (< 1 масс.%), а основные продукты термопревращений этих материалов были представлены преимущественно газообразными соединениями.

Корреляции выходов «угольных жидкостей» (мальтенов + асфальтенов), полученных при термообработке низкометаморфизованных кузбасских углей в среде водорода, как с известными параметрами их гидрируемости [атомными отношениями Н/С и выходами летучих веществ (V^{daf})], так и с величинами $\{[(1/m_o) \cdot dm/dT]$ и $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}\}$, рассчитанными для данных материалов по результатам настоящего исследования, приведены на рисунке 4, а, б.

Анализ полученных данных показывает, что удовлетворительные корреляции наблюдаются между выходами жидких продуктов и относительными максимальными скоростями пиролиза исследуемых углей в интервале температур $300-500^\circ\text{C}$ (коэффициент корреляции $R = 0,9673$), а также между выходами жидких продуктов и отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур ($R = 0,9792$) в исходных углях (рисунок 4, б). Несколько менее удовлетворительные линейные зависимости отмечаются между выходами жидких

продуктов и значениями атомных отношений Н/С кузбасских углей ($R = 0,9088$), а наименее приемлемая корреляция наблюдалась между выходами «угольных жидкостей» и выходами летучих веществ ($R = 0,5124$) в исследуемых углях (рисунок 4, а). Неудовлетворительная корреляционная зависимость в случае использования в качестве параметра гидрируемости углей выхода летучих веществ (V^{daf}), вероятно, объясняется тем фактом, что, помимо жидких продуктов, значительный вклад в значения V^{daf} дают также различные газообразные продукты, которые образуются в ходе проведения стандартного анализа определения данного показателя. Таким образом, рассмотренные в данной работе параметры гидрируемости $[(1/m_0) \cdot dm/dT]$ и $[(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$ наряду со значениями атомных отношений Н/С в исследуемых углях, вполне могут быть использованы для экспресс-оценки возможности применения этих углей в качестве сырья для процессов их гидрирования и ожижения, а также для характеристики их реакционной способности. При этом среди низкометаморфизованных кузбасских углей наиболее привлекательным сырьем для процессов прямого гидрирования в жидкие продукты являются барзасские сапромикситы.

Барзасские угли могут быть также использованы в качестве удобного модельного сырья при изучении термического поведения и отработки технологических параметров процессов прямого ожижения низкометаморфизованных углей с получением из них продуктов энергетического и химического назначения. Поэтому для этих углей было изучено влияние природы газообразной среды и основных технологических параметров (температуры и давления) на процессы их термических превращений, что отражалось на изменениях в их ИКФП-спектрах, атомных отношениях Н/С и выходах продуктов термообработки. Результаты этих исследований представлены далее во второй части главы.

Термообработка углей приводит к разрушению их макромолекулярной структуры, что проявляется в изменениях ИКФП-спектров угольного вещества, подвергнутого термообработке в различных средах. Анализ значений интенсивности характеристических полос поглощения в этих спектрах показывает, что термическая обработка барзасских углей под давлением в атмосфере водорода или CO_2 приводит к заметному снижению интенсивности поглощения кислородсодержащих групп, особенно полос поглощения, связанных с валентными колебаниями ОН-групп, С=О-групп и С-О-С/С-О-Н-групп. При этом интенсивность ИК-полос поглощения валентных колебаний алкильных групп заметно возрастает, что, очевидно, связано с увеличением количества парафино-нафтеновых структур. Эти структуры могут появляться как в ходе термораспада угольной массы, так и в результате удаления О-содержащих функциональных групп и/или протекания реакций гидрирования углей. С повышением температуры и давления режима термообработки относительное содержание алкильных групп в твердых продуктах превращения «рогожки» сначала возрастает, но затем уменьшается (рисунок 5, а, б). Такого же рода (экстремального типа) зависимости наблюдались и для изменений выходов «угольных жидкостей» при увеличении температуры и давления в реакционной зоне в ходе обработки барзасских углей; причем указанные закономерности проявлялись как в углекислотной, так и в водородной средах

(рисунок 5, а, б). В случае температурных зависимостей (рисунок 5, а) подобное поведение может быть обусловлено тем, что на начальных этапах повышения температуры и давления газовой среды (т. е. в интервалах ~400–475°C и ~ 6–7 МПа) термораспад угольной массы сопровождается постепенным увеличением количества или накоплением алкилсодержащих компонентов «угольных жидкостей», включающих парафино-нафтеновые структуры. Их выход достигает максимума при $T \sim 475^\circ\text{C}$ и $P \sim 7\text{--}7,5$ МПа в обеих исследованных средах термообработки. Однако при более высоких температурах выход «угольных жидкостей» снижается вследствие того, что они подвергаются либо пиролизу с образованием газообразных продуктов (и, возможно, полукокса), либо – гидрогенолизу с образованием газообразных углеводородов (особенно, если процесс протекает в водородной среде).

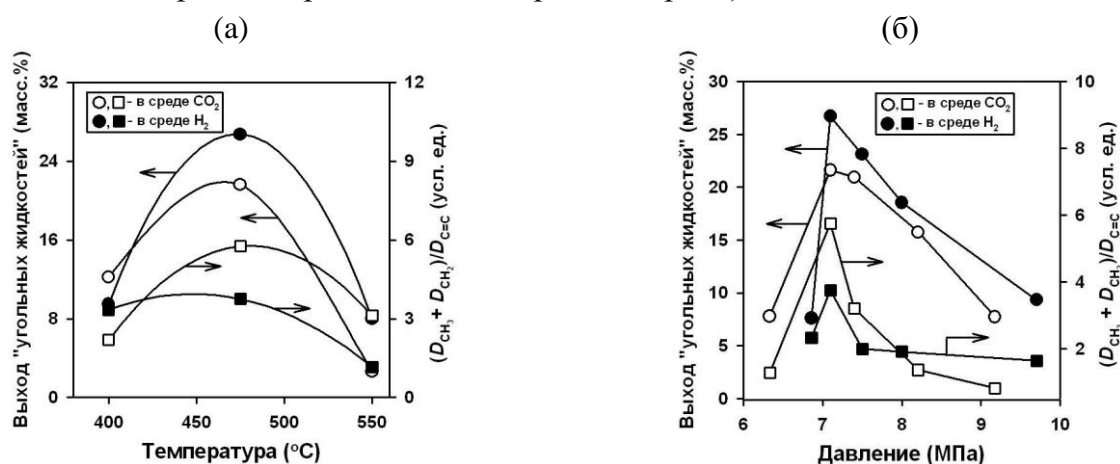


Рисунок 5. Влияние температуры (а) и давления (б) на выходы «угольных жидкостей» (○, ●) и относительную интенсивность инфракрасных полос поглощения алкильных групп в инфракрасных спектрах с Фурье-преобразованием барзасских сапромикситов («рогожки») (□, ■) после их термообработки в атмосферах CO₂ (○, □) и H₂ (●, ■)

В обоих случаях (как в атмосфере CO₂, так и в атмосфере H₂) это приводит к отрыву от мальтенов и асфальтенов алкильных фрагментов и их последующему переходу в газовую фазу, чем и объясняется падение относительной интенсивности ИК-полос поглощения СН₃- и СН₂-групп в твердых продуктах термообработки «рогожки» при $T > 475^\circ\text{C}$ (рисунок 5, а). Действительно, как следует из данных, представленных на рисунке б, а, б, с увеличением температуры термообработки в интервале 400–550°C выход газов в продуктах термопревращений углей непрерывно возрастает, а значения атомных отношений Н/С в твердых смолосодержащих угольных остатках, наоборот, быстро падают. Иными словами, в ходе проведенных экспериментов наблюдались явные антибатные зависимости между выходами газов, образующихся при разложении угля, и атомными отношениями Н/С в смолосодержащих твердых продуктах. Примечательно, что аналогичная тесная взаимосвязь (такие же антибатные зависимости) прослеживается и при изменении давления среды термообработки.

Отсюда следует вывод, что с увеличением выхода газообразных продуктов снижается атомное отношение Н/С в твердых смолосодержащих продуктах превращений барзасского угля. С учетом данных, представленных на рисунке 5, а,

можно предположить, что уменьшение относительной доли водорода (атомных отношений Н/С) в твердых угольных остатках при $T > 475^\circ\text{C}$ (рисунок 6, а, б) связано с удалением из них водородсодержащих компонентов (в частности, алкильных групп), переходящих в состав газообразных продуктов. Увеличение выходов жидких продуктов на начальных стадиях повышения давления (6–7 МПа) в автоклаве может быть вызвано усилением реакций крекинга и процессов термического разложения крупных фрагментов угольного вещества (рисунок 5, б), тогда как падение выхода «угольных жидкостей» при дальнейшем росте давления газовой среды ($> 7,5$ МПа) обусловлено тем, что высокое давление в системе препятствует высвобождению крупных молекул предшественников жидких компонентов из угольной матрицы, способствуя тем самым протеканию реакций обугливания и реполимеризации продуктов термораспада угольного вещества.

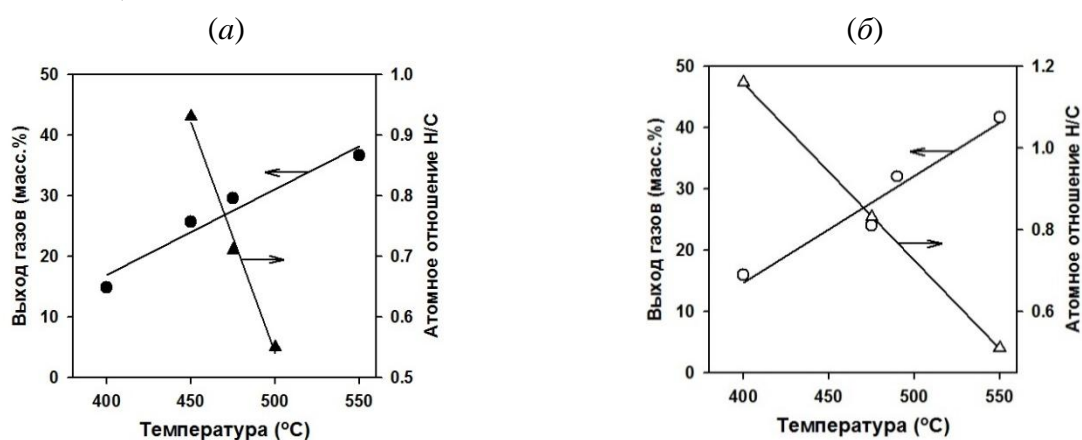


Рисунок 6. Влияние температуры на выходы газов и атомные отношения Н/С в твердых смолосодержащих продуктах, образующихся после термообработки барзасского угля в атмосферах H_2 (а) и CO_2 (б)

Анализ ИКФП-спектров мальтенов и асфальтенов, выделенных из твердых продуктов термических превращений барзасских сапромикситов в среде водорода, указывает на существенные различия между функциональным составом экстрагируемых «угольных жидкостей» и функциональным составом исходных углей. В частности, «угольные жидкости» характеризуются повышенным содержанием алкильных групп, а также пониженным содержанием кислородсодержащих и ароматических структур. При этом ИКФП-спектры мальтенов и асфальтенов, экстрагированных из продуктов термообработки барзасских углей в углекислотной среде, практически не отличались от спектров их аналогов, полученных при термообработке сапромикситов в атмосфере H_2 . С увеличением температуры термообработки наблюдалось уменьшение относительной интенсивности поглощения алкильных групп в мальтенах с одновременным ростом ее интенсивности в асфальтенах, что было зафиксировано в обеих исследуемых средах (углекислотной и водородной). Данное явление может быть связано как с переносом водорода от мальтенов к асфальтенам, так и с ускорением отрыва водородсодержащих структур (алкильных групп) от мальтенов и их переходом в газовую фазу при повышении температуры процесса. Известно, что когда уголь претерпевает термическое превращение в присутствии растворителя-донора водорода, то растворитель вносит

больше собственного водорода в гидрирование угля и в целом более эффективен при конверсии угля, по сравнению с газообразным H_2 . С этой точки зрения, мальтены, образующиеся при термообработке в водородной среде, можно рассматривать как растворитель-донор водорода для гидрирования асфальтенов в исследуемом барзасском угле. Обратная зависимость наблюдается для отношения интенсивности алкильных групп к интенсивности ОН-связей. С увеличением температуры термообработки барзасского угля в водородной среде доля алкилсодержащих структур относительно ОН-групп в мальтенах растет, тогда как в асфальтенах она падает. Это может означать, что в асфальтенах гидроксильные группы термически более стабильны, чем в мальтенах, в которых удаление ОН-групп происходит быстрее, чем переход алкильных структур в газовую фазу. Отношение суммарной интенсивности алкильных групп к интенсивности карбонильных связей с ростом температуры термообработки в мальтенах и асфальтенах проходит через максимум при $\sim 475^\circ C$, но при более высоких температурах доля алкильных групп в мальтенах значительно ниже, чем в асфальтенах; это может свидетельствовать как о большей окисляемости мальтенов на воздухе, так и о более высокой термостабильности алкилсодержащих структур в асфальтенах.

В целом интенсивности полос поглощения кислородсодержащих ОН- и $C=O$ -связей в угольных жидкостях сравнительно невелики (в особенности это касается гидроксильных групп, интенсивности которых близки к нулю), что говорит о низком относительном содержании кислородсодержащих соединений в жидких продуктах, образующихся при термообработке барзасских сапромикситов. При этом наблюдаемые высокие интенсивности полос поглощения CH_3 - и CH_2 - групп свидетельствуют о преобладании парафино-нафтеновых структур, содержащих данные группы, в составе исследуемых «угольных жидкостей». Наличие подобных структур в первичных продуктах ожижения барзасских углей должно способствовать эффективному формированию из них углеводородов в ходе дальнейшей термической и/или каталитической переработки.

Термообработка обеих форм барзасских углей в водородной атмосфере приводила к более высоким выходам «угольных жидкостей» и меньшему количеству образующихся газов, по сравнению с этими показателями в углекислотной среде. Кроме того, при ожижении в среде водорода плитчатой модификации барзасских сапромикситов выход «угольных жидкостей» ($\sim 37,7$ масс.%) был в 1,5 раза выше, а выход газов ($\sim 10,3$ масс.%) более чем в 2 раза ниже, чем при ожижении в аналогичных условиях выветренной формы этих углей. Хотя выходы мальтенов и асфальтенов в водородной атмосфере были в целом выше, чем выходы этих продуктов в углекислотной среде (рисунок 7, а), атомные отношения Н/С в мальтенах из углекислотной среды имели более высокие значения, а в асфальтенах из этой же среды – более низкие значения, чем аналогичные показатели в данных компонентах, полученных в водородной среде (рисунок 7, б). Причем подобные закономерности были характерны для обеих исследованных форм барзасских сапромикситов («рогожки» и «плитки»).

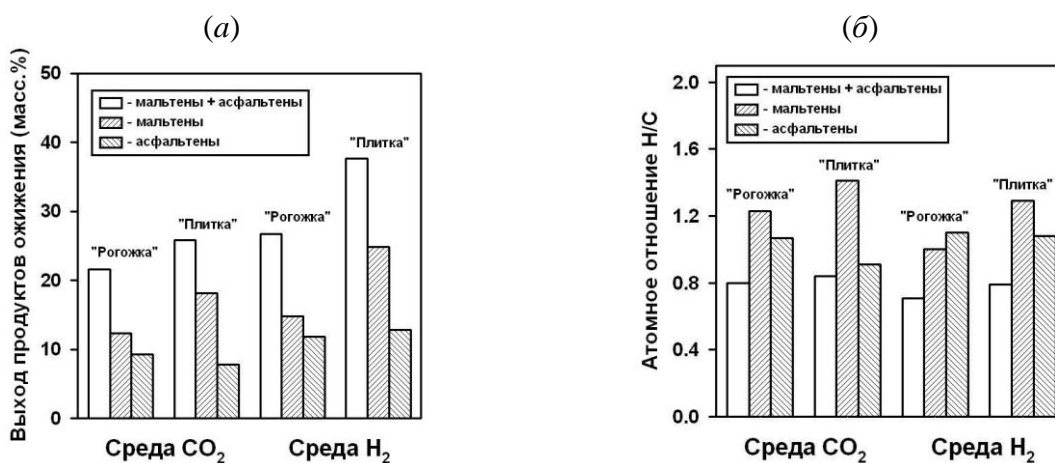


Рисунок 7. Выходы основных компонентов «угольных жидкостей» (а) и атомные отношения Н/С в этих компонентах (б) для 2-х различных форм исследуемых барзасских углей в зависимости от среды термообработки ($T = 475^{\circ}\text{C}$; $P \sim 7 \text{ МПа}$; $t = 20 \text{ мин}$)

С учетом того, что при термоконверсии барзасских углей в водородной среде при 475°C выходы газообразных соединений и углеродного остатка были ниже, а выходы жидких продуктов выше, чем аналогичные показатели, наблюдаемые в углекислотной среде, можно сделать вывод, что в водородной атмосфере водород в большей степени, чем в среде CO_2 , расходуется на образование общего количества мальтенов и асфальтенов, увеличивая тем самым выход «угольных жидкостей».

В заключении обобщены основные результаты, полученные при выполнении данной работы, и сформулированы основные выводы.

Основные результаты и выводы

Установлены основные закономерности термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей. Так, показано, что повышение содержания слабых углерод-кислородных связей и снижение содержания сильных углерод-углеродных связей в ОМУ уменьшает температуру максимума скорости разложения при температурно-программируемом разложении углей; изменения ИК-интенсивностей алкильных групп в твердых продуктах конверсии сапромикситов, и выход «угольных жидкостей» имеют зависимость экстремального типа от температуры и давления как для углекислотной так и водородной средах, при этом в водородной среде водород в большей степени, чем в среде CO_2 , расходуется на образование общего количества мальтенов и асфальтенов, увеличивая выход «угольных жидкостей»; определено, что чем выше относительное содержание алкильных групп в углях, тем более интенсивно происходит его ожигение. Определено, что для исследуемых кузбасских углей параметры гидрируемости линейно возрастают параллельно с увеличением выходов жидких продуктов в ряду: Караканский длиннопламенный уголь < Итатский бурый уголь < Барзасский сапромиксит, что наряду с установленными закономерностями позволило рекомендовать барзасские угли в качестве модельного сырья для изучения процессов ожигения низкометаморфизованных углей и установить для них оптимальные условия гидроконверсии ($T \sim 475^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7-9 \text{ МПа}$; $t \sim 20 \text{ мин}$),

обеспечивающие достижение максимального выхода углеводородов в среде CO_2 и H_2 , при этом:

1. Для барзасских углей характерна более высокая температура максимума скорости пиролиза (в случае плитчатого угля – 454°C , а для продукта его выветривания – 485°C), по сравнению с аналогичными показателями для Итатского и Караканского углей (соответственно 397 и 393°C).

2. Выход жидких продуктов в процессе превращений Итатского и Караканского углей при выбранных условиях гидроконверсии не превышает 1 масс.%; наибольший выход «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов) среди исследуемых твердых топлив при термообработке в одинаковых условиях был получен для барзасских сапромикситов. Максимум выхода «угольных жидкостей» наблюдался при $T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7-9$ МПа; $t \sim 20$ мин в атмосфере водорода. При термообработке плитчатой модификации барзасских сапромикситов в водородной атмосфере выход «угольных жидкостей» ($\sim 37,7$ масс.%) в $1,5$ раза выше, а выход газов ($\sim 10,3$ масс.%) более чем в 2 раза ниже, чем при ожигении в аналогичных условиях выветренной формы этих углей.

3. С усилением процессов газообразования при терморазложении барзасского угля происходит уменьшение количества водородсодержащих структур в твердых продуктах его термообработки, связанное с переходом данных структур в газовую фазу. Указанные процессы сопровождаются также одновременным переносом водорода от мальтенов к асфальтенам.

4. Газообразные и жидкие продукты термообработки барзасских сапромикситов имеют более высокие значения теплотворной способности по сравнению с аналогичными показателями у исходных углей. Поэтому продукты ожигения барзасских сапромикситов могут быть с успехом использованы в энергетике в качестве относительно дешевых высококалорийных топлив.

Результаты исследований являются исходными данными для разработки технологической схемы ожигения барзасских сапромикситов с получением сырья для химической и нефтехимической промышленности и подготовки технико-экономического обоснования для создания полигенерирующего комплекса глубокой переработки низкометаморфизованных углей Кузбасса.

Основные результаты опубликованы в работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Влияние технологических параметров на термические превращения барзасских углей в различных средах / **К. Ю. Ушаков**, И. Я. Петров, А. Р. Богомолов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов– 2021. – Т. 332. - № 9.с. 196 – 209. – DOI <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/9/3369>

2. Исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей в различных средах и прогнозирование их гидрируемости в процессах прямого ожигения / **К. Ю. Ушаков**, И. Я. Петров, А. Р. Богомолов // Химия твердого топлива, 2021, № 4, с. 3–11. – DOI: 10.31857/S0023117721040083

3. Термическое разложение барзасских углей / И. Я. Петров, **К. Ю. Ушаков**, А. Р. Богомолов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и

химическая технология. – 2021. – Т. 64. – № 3. – С. 92-99. – DOI 10.6060/ivkkt.20216403.6297

4. Изучение состава продуктов термической переработки углей / **Ушаков К.Ю.**, Богомолов А.Р., Петров И.Я. // Бурение и нефть. 2019. № 4. С. 26.

5. Каталитическое ожижение углей - перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 1. Основные методы ожижения углей / И.Я. Петров, **К.Ю. Ушаков**, А.Р. Богомолов, Б.Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. № 5 (141). – С. 20-32.

6. Каталитическое ожижение углей - перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 2. Структура углей и химизм процессов их прямого ожижения / И.Я. Петров, **К.Ю. Ушаков**, А.Р. Богомолов, Б.Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. № 5 (141). – С. 33-46.

7. Ожижение барзасских углей в присутствии каталитических добавок на основе переходных металлов в углекислотной и водородной средах / **К.Ю. Ушаков**, И.Я. Петров, А.С. Зябрев, Б.Г. Трясунов, А.Р. Богомолов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. № 6 (142). – С.74-81.

8. Каталитическое ожижение углей - перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений часть 3. Факторы, влияющие на процессы ожижения углей: степень углефикации и состав угля / И. Я. Петров, А. В. Осипов, **К. Ю. Ушаков** [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 3(145). – С. 58-73. – DOI 10.26730/1999-4125-2021-3-58-73

Другие публикации:

9. Прогнозирование гидрируемости низкометаморфизованных кузбасских углей/ **К.Ю. Ушаков** // XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов: Тезисы докладов / Санкт-Петербургский горный университет. СПб, 2021.

10. Hydro-Liquefaction of Tile-Like Barzas Coals in the Presence of Some Transition Metal Additives / I. Ya. Petrov, **K. Yu. Ushakov**, S. A. Sozinov, A. Bogomolov // E3S Web of Conferences, 2019. – P. 01020. – DOI 10.1051/e3sconf/201910501020.

11. IR spectra of low-metamorphosed barzas coal subjected to thermal treatment in carbon dioxide medium / Petrov I., Tryasunov B., **Ushakov K.**, Bogomolov A. // В сборнике: E3S Web of Conferences Electronic edition. 2018.

12. Получение ценных химических продуктов из низкометаморфизованного барзасского угля / Петров И.Я., **Ушаков К.Ю.**, Богомолов А.Р. // В сборнике: ЭНЕРГЕТИКА И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА (Материалы III Всероссийской научно-практической конференции). Кемерово, 2017. С. 155.

13. Получение жидких углеводородов из низкометаморфизованных кузбасских углей / **Ушаков К.Ю.**, Петерс А.Н. // В сборнике: Экологические проблемы промышленно развитых и ресурсодобывающих регионов: пути решения сборник трудов II Всероссийской молодежной научно-практической конференции. Кемерово, 2017. С. 347.

14. Влияние условий термообработки на процессы гидрооживления низкометаморфизованного барзасского угля / **Ушаков К.Ю.**, Петров И.Я., Богомолов А.Р. / В сборнике: Энергетика и энергосбережение: теория и практика Сборник материалов IV Всероссийской научно-практической конференции: электронный сборник. Под редакцией В.Г. Каширских, И.А. Лобур. Кемерово, 2018. С. 174.1-174.6.

15. Гидрооживление низкометаморфизованных кузбасских углей / **Ушаков К.Ю.**, Петров И.Я., Богомолов А.Р., Трясунов Б.Г. / В книге: Тезисы докладов Международных конференций "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума "Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций". Томск, 2018. С. 795.

16. Получение ценных химических продуктов из низкометаморфизованных кузбасских углей / **Ушаков К.Ю.**, Петров И.Я., Богомолов А.Р. // В сборнике: Богатство России (Сборник докладов). 2019. С. 236-238.

17. Термолиз углей с получением топливного газа и химических продуктов / **Ушаков К.Ю.**, Петров И.Я., Богомолов А.Р., Зябрев А.С. // В сборнике: Семинар вузов по теплофизике и энергетике (Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием). Новосибирск, 2019. С. 392-393.

18. Влияние каталитических добавок соединений переходных металлов на оживление барзасских углей в различных средах / **К.Ю. Ушаков**, А.С. Зябрев, Б.Г. Трясунов, А.Р. Богомолов, И.Я. Петров // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Материалы V Всероссийской конференции, 26-27 ноября 2020 г., Кемерово [Электронный ресурс] / ФГБОУ ВО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева»; редкол.: С.Г. Костюк (отв. редактор) [и др.]. – Кемерово, 2020. С. 69.1-69.5.