

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАКРОКОМПОНЕНТОВ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КАНСКО-АЧИНСКИХ УГЛЕЙ

А.С. Заворин, К.В. Буваков, В.Е. Гладков\*, Л.Г. Красильникова

Томский политехнический университет

E-mail: kvb@tpu.ru

\*Уральский теплотехнический НИИ, г. Челябинск

E-mail: ural-vti@chel.surnet.ru

*Приводятся результаты исследования минеральных образований в составе образцов угля с разной зольностью с применением расширенного комплекса физико-химических методов, позволяющего повысить достоверность выявления золаобразующих компонентов в угле с целью оценки вариантов их трансформации применительно к технологиям подготовки и сжигания угля, взаимодействия с газообразными продуктами этих технологий.*

### Введение

Минеральные продукты сжигания углей оказывают негативное влияние на работу котельных установок: уменьшают тепловосприятие поверхностей нагрева, создают абразивный износ элементов газового тракта, сказываются на эффективности газоочистки и на надежности золошлакоудаления. Характер и степень проявления этих свойств зависят определяющим образом от состава неорганической части угля.

Для характеристики связи с органической субстанцией неорганическую часть углей условно подразделяют на внешнюю и внутреннюю. Внешнюю составляющую представляют как совокупность механических примесей, которые при измельчении угля обособливаются в отдельные частицы и поэтому наиболее легко отделяются физическими методами. В связи с относительной доступностью внешних составляющих для выделения из угольной пыли именно они были предметом большинства исследований исходной минеральной части канско-ачинских углей (КАУ). В итоге выявлены основные минералогические формы, по некоторым из них составлены количественные оценки. Эти результаты пригодны для прикладных задач прогнозирования и моделирования процессов применительно к различным технологиям топливосжигания. Вместе с тем они фрагментарны, поскольку в большинстве своем получены или по единичным пробам угля, или на базе ограниченных по своим возможностям физико-химических методов, нередко при существенных отличиях в методическом обеспечении.

В связи с вышеизложенным изучение состава и свойств минеральной части таких важных для энергетики углей как КАУ актуально в плане повышения достоверности данных по составу углей за счет использования комплекса современных методов и представительности исследуемых проб в широком диапазоне зольности.

### Методы исследования

Развивая прикладной аспект – влияние минеральной части углей на работу паровых котлов, целесообразно сосредоточить внимание прежде всего на

неорганических макрокомпонентах, составляющих основу золы, образующейся при сжигании угля. Согласно углехимической классификации [1] к ним относятся: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Ti. Исследования исходных минералогических форм выполнялись на фракциях плотностью более 1600 кг/м<sup>3</sup>, выделенных из аналитических проб КАУ разных месторождений.

Для характеристики распределения элементов в структуре угля и выбора диапазона плотности выделяемых групп фракций с целью наиболее полной дифференциации минеральных веществ применен электронно-зондовый анализ с использованием установки САМЕВАХ. Концентрация элементов определялась по результатам сканирования по двум взаимно перпендикулярным направлениям в плоскости аншлифов, приготовленных из исследуемых образцов [2]. В качестве эталонов использованы природные минералы, в том числе кварц, полевой шпат, кальцит, альбит, анортит, ортоклаз, пирит.

Для более полного выделения внешних минеральных компонентов пробы угля предварительно измельчались в лабораторной невентилируемой мельнице с обеспечением практически одинаковой тонкости измельчения ( $R_{200}=1...3\%$ ,  $R_{90}=10...15\%$ ,  $R_{40}=45...55\%$ ). Разделение по плотности осуществлялось в лабораторной центрифуге при 3000 об/мин с определением вначале более легких частиц ( $\rho \leq 1400$  кг/м<sup>3</sup>) и выделением из оставшейся части фракций плотностью 1600...2280, 2280...2860, >2860 кг/м<sup>3</sup>. Процедуре разделения на фракции подвергнуты пробы угля разных месторождений бассейна в диапазоне зольности сухого состояния  $A^d=5,1...20,1\%$ .

Макрокомпонентный состав фракций определялся с использованием методов химического силикатного анализа [3]. Кристаллические соединения исследованы методом рентгено-фазового анализа (РФА) с применением отечественных дифрактометров типа ДРОН с различным материалом анода рентгеновских трубок. Дифрактограммы обрабатывались с помощью таблиц межплоскостных расстояний [4] и рентгенометрических таблиц минералов [5–9]. При необходимости уточнения состава использован метод дериватографии (ДТА) или его составляющие (термография, гравиметрия)

с применением дериватографа ОД-102 фирмы МОМ (Венгрия). С целью диагностики силикатов, относящихся к классу минералов с большим разнообразием кристаллических структур с близкими значениями фактора атомного рассеяния и потому трудных для идентификации рентгеновскими методами, использована инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры записывали с помощью спектрофотометра UR-20 фирмы «Карл Цейс», Йена.

#### Распределение элементов в угле

Виды спектров характеристического излучения, полученные при электронно-зондовом сканировании образцов КАУ, представлены на рис. 1. Величина интенсивности рефлексов по длине линии сканирования представлена в единицах концентрации, выраженной в мас. % и рассчитанной из уравнения:

$$C = C_0 \cdot \frac{I}{I_0} \cdot 100 \cdot \alpha,$$

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивности характеристического излучения, исправленные на величину фона образца и эталона, полученные в одинаковых условиях съемки,  $C$  и  $C_0$  – концентрации элементов в составе образца и эталона,  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий поглощение характеристического  $K_{\alpha}$ -излучения за счет эффекта «матрицы» [2]. Использование в качестве эталона сложных минералов, в совокупности близких по химическому составу к золе, позволило считать  $\alpha \sim 1$ .

Распределение дифракционных максимумов характеристического излучения (рис. 1, а) выявляет несколько минеральных образований. Наложение максимумов излучения по Fe и S соответствует пириту ( $\text{FeS}_2$ ), а рефлекс по Fe без соответствующего рефлекса по S – сидериту ( $\text{FeCO}_3$ ). Наряду с этим интенсивность  $\text{Fe}_{K_{\alpha}}$ -излучения вдоль линии сканирования характеризуется повышенным значением ( $\sim 0,15 \dots 0,20$  мас. %) над уровнем фона  $\text{Fe}_{K_{\alpha}}$  в образце. Это указывает на то, что кроме названных минералов железо присутствует как компонент органо-минеральных соединений. В качестве такого рода компонентов определяются также до 0,2...0,3 мас. % S,  $\leq 1,5 \dots 2,5$  мас. % Ca, 0,005...0,1 мас. % K,  $\leq 0,05 \dots 0,07$  мас. % Al, а также Na. Заметную часть внешних минеральных образований составляют силикатные и алюмосиликатные формы, в том числе кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) и разнообразные глинистые минералы.

Одним из показателей, характеризующих состав минеральных композиций в структуре угля, можно принять «плотность» дифракционных максимумов  $P_i$ , интенсивность которых изменяется синхронно вдоль линии сканирования. Она определяется расчетом согласно равенству:

$$P_i = \frac{\sum B_i}{L},$$

где  $B_i$  – полуширина рефлексов от  $i$ -ого элемента (численно равная ширине рефлекса на половине его высоты),  $L$  – длина линии сканирования. Статистический анализ плотности распределения дифракционных максимумов, отвечающих минеральным композициям, позволяет считать, что в процессе приготовления пыли угля (частицы  $< 200$  мкм) получение чисто угольных частиц невозможно.

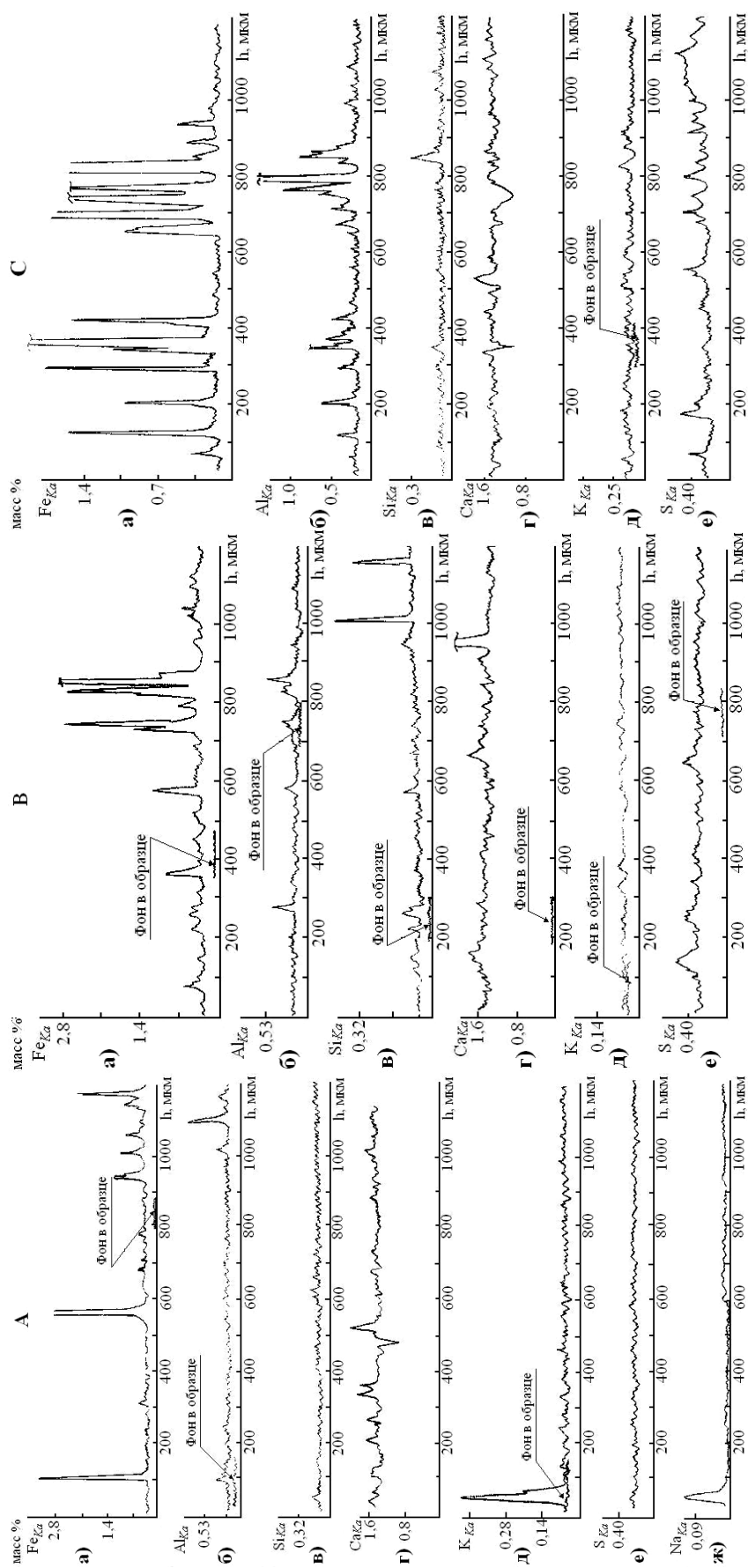
Это подтверждает вывод, полученный ранее на основании изучения степени разделения генетических разновидностей минеральной части углей при невинтилируемом размоле и положенный в основу классификации пылеугольных частиц [10]. Даже при самой высокой тонкости измельчения угля в составе отдельной частицы будут находиться неорганические компоненты – своеобразная органо-минеральная матрица. Можно обсуждать лишь чисто теоретическую возможность выделения беззольной угольной частицы в классе супермелких частиц. Расчетами применительно к промышленной пыли КАУ с зольностью в сухом состоянии 4...6 мас. % показано [11], что, начиная с размера частиц порядка 5...15 мкм, в органо-минеральной матрице появляются включения собственно минералов, которые по мере увеличения крупности частиц до 30 мкм переходят от мономинеральных к полиминеральным.

#### Минералогический состав

Химический состав бессульфатной массы золы (мас. %) фракций угля с плотностью:

- более 2860 кг/м<sup>3</sup>: 0,5...29,1 %  $\text{SiO}_2$ ; 50,8...97,0 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2,5...26,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ; 0,0...9,1 % CaO; 0,0...4,1 % MgO; 0,4...0,7 %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ;
- 2280...2860 кг/м<sup>3</sup>: 73,5...90,7 %  $\text{SiO}_2$ ; 0,3...9,1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3,3...23,9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ; 0,1...8,1 % CaO; 0,0...1,6 % MgO; 0,8...2,5 %  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ .

В золе фракций  $\rho > 2860$  кг/м<sup>3</sup> преобладают оксиды железа. Рентгенофазовый анализ (рис. 2, а) свидетельствует о том, что минералогической основой фракции являются дисульфиды железа  $\text{FeS}_2$  со структурой пирита и марказита (дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям  $d/n = 3,12; 2,98; 2,69; 2,408; 2,21; 1,91; 1,63$  Å и др.), с примесью сидерита  $\text{FeCO}_3$  ( $d/n = 2,69; 2,12; 1,74; 1,498$  Å). Термографирование фракции подтверждает наличие этих минералов и совпадает с данными [12] о том, что при наличии примесей угля реакции  $\text{FeS}_2$  идут при температуре на 100...150 °C ниже по сравнению с реакциями чистого пирита (эффекты при 470, 490, 550 °C на рис. 3, а). Экзоэффект при 600 °C является отражением доокисления закиси железа до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (с увеличением веса), что подтверждается эндотермическим полиморфным превращением гематита (без изменения веса) на термограмме, рис. 3, б. Термические эффекты сидерита скрыты более глубокими эффектами пирита. Отмечается также присутствие кварца по эффекту полиморфного превращения



**Рис. 1.** Типичные зависимости характеристического  $K_{\alpha}$ -излучения элементов по длине линии сканирования: а) Fe; б) Al; в) Si; г) Ca; д) K; е) S; ж) Na; А, В, С – обозначения образцов

(при 570 °С на рис. 3, б), а также незначительное количество карбонатов типа  $\text{CaCO}_3$ , о чем можно судить по слабым эндотермическим эффектам термограмм при 900 и 920 °С.

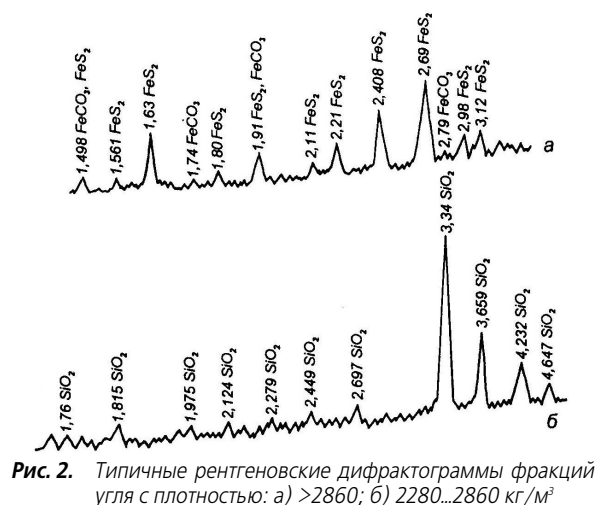


Рис. 2. Типичные рентгеновские дифрактограммы фракций угля с плотностью: а) >2860; б) 2280...2860 кг/м<sup>3</sup>

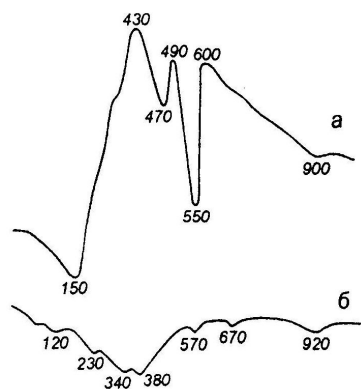


Рис. 3. Термограммы фракции угля  $\rho > 2860$  кг/м<sup>3</sup> (а) и ее зола (б) в воздушной среде, (режим съемки: 10 °С/мин; ДТА = 1/5)

Фракция 2280...2860 кг/м<sup>3</sup> концентрирует в себе наибольшую долю  $\text{SiO}_2$  угля, а вторым по величине макрокомпонентом является  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — от 3 до 24 %. Многочисленные рентгенофазовые анализы этой фракции показали с высокой степенью разрешения дифракционной картины наличие  $\alpha$ -кварца. Типичная дифрактограмма фракции (рис. 2, б) содержит только характерные максимумы отражения  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  ( $d/n=4,647; 3,659; 3,34; 2,697; 2,449$  и др.). Рентгенограммы фракции на участке малых углов отражения позволяют усматривать наличие слабокристаллизованных соединений, которые с достаточным основанием можно объяснить дифракцией лучей от смешанных и беспорядочно переслоенных структур, характерных для глинистых минералов [9]. В результате специальной съемки дифрактограмм на малых углах отражения (рис. 4) дифракционные максимумы средней интенсивности в диапазоне межплоскостных расстояний  $d/n=8,56...6,51$  и низкой интенсивности на  $d/n=3,56$ , которые соответствуют сразу нескольким глинистым минералам: каолиниту, диккиту, накриту. Кроме того, дифрактограммы

содержат очень слабые отражения на  $d/n=9,1...10,1$ , которые отмечаются как характерные для других силикатов и минералов глин: иллита, монтмориллонита, пиррофиллита, слюды, талька [7, 9, 13].

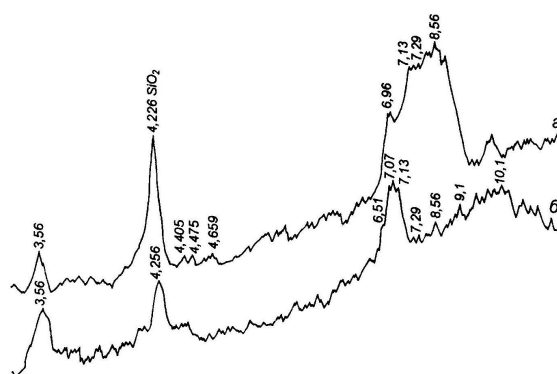


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы фракций угля плотностью 2280...2860 кг/м<sup>3</sup> в области малых углов отражения: а) назаровский; б) урюпский уголь

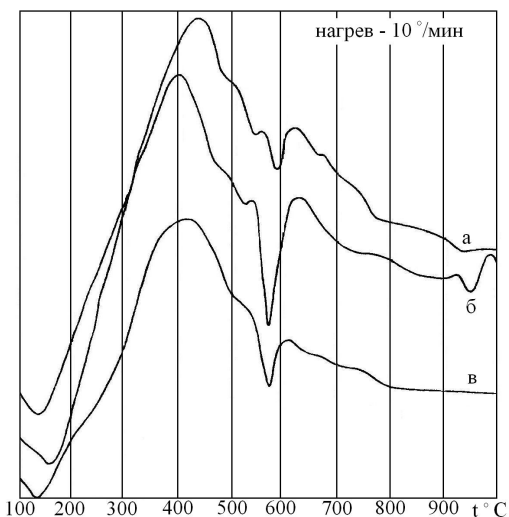


Рис. 5. Термограммы фракции 2280...2860 кг/м<sup>3</sup> в среде азота: а) березовский уголь,  $A^d=5,65$  %; б) назаровский уголь,  $A^d=9,50$  %; в) ирша-бородинский уголь,  $A^d=13,16$  %

Термограммы фракции (рис. 5), выделенной из углей с различной зольностью, характеризуются идентичными термическими эффектами. При 120...160 °С происходит выделение связанной влаги; следующий затем наиболее значительный экзотермический эффект вызван окислением органических веществ и усилен образованием карбонатов. Эффекты последних проявляются при 460...470 °С и 900...930 °С. Наиболее четко выражены эффекты 570...575 °С, соответствующие полиформному  $\alpha$ - $\beta$ -превращению кварца. Сравнение данных эффектов при нагреве и охлаждении пробы, основанное на обратимости перестройки решетки кварца, показало, что при нагреве (особенно назаровского угля) его величина больше, чем при охлаждении. Это дало основание для вывода о том, что эффект

при нагреве углубляется за счет наложения эндотермического эффекта дегидратации глинистых минералов, что подтверждается наличием экзотермических эффектов при 980...1000 °С для тех проб, у которых наиболее значительные эффекты при 570...575 °С (рис. 5, б). По данным [13], каолинит теряет кристаллогидраты в интервале 550...700 °С, а образующийся после этого метакаолин, представляющий собой тесную ассоциацию кремнезема и глинозема, переходит из кристаллической структуры в аморфное состояние при 980...1000 °С, что отражается положительным термическим эффектом аморфизации.

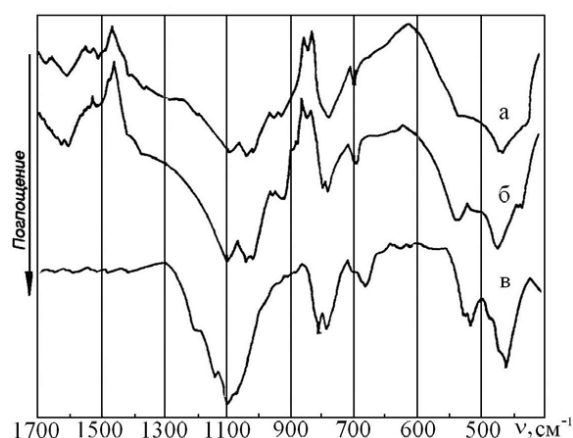


Рис. 6. Спектр поглощения фракции 2280...2860 кг/м³ в инфракрасной области: а) урюпский уголь  $A^d=7,54\%$ ; б) назаровский уголь  $A^d=9,42\%$ ; в) б-кварц

По ИК-спектру поглощения в длинноволновой области (рис. 6) фракция характеризуется более сложным составом. Используя метод сопоставления спектров, выявленных предыдущими анализами минералов, а также других структурно близких минералов, можно идентифицировать  $\alpha$ -кварц и каолинит. ИК-спектр чистого  $\alpha$ -кварца, по данным [14], содержит интенсивную полосу в области частот 1200...1100 см<sup>-1</sup>, сильные полосы около 530 и 460 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса (O–Si–O и Si–O–Si), а также довольно сильную полосу дублета в области 830...750 см<sup>-1</sup>, относящуюся к колебаниям (Si–O–Si) колец из SiO<sub>4</sub>. Характерные полосы каолинита, согласно [15], проявляются на частотах: 1121, 1031, 939, 916, 797, 786 см<sup>-1</sup>.

Сравнение спектров различных минералогических форм кремнекислоты [14] позволяет сделать вывод о присутствии наряду с  $\alpha$ -кварцем и других модификаций. Так, отмечается изменение полосы поглощения в области 830...750 см<sup>-1</sup>: вместо присущего  $\alpha$ -кварцу дублета иногда фиксируется единая полоса (рис. 6, а), которая характерна для тридимита, кристобалита, аморфного оксида (появление последнего может быть результатом длительного тонкого растирания пробы для приготовления образца [16]).

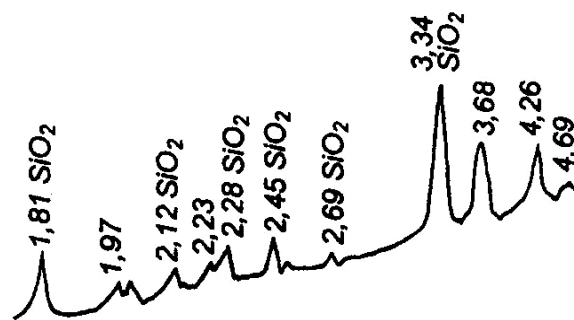


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма фракции угля с плотностью 1600...2280 кг/м³

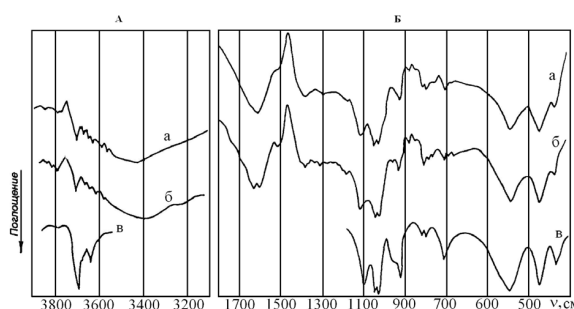


Рис. 8. ИК-спектры поглощения фракции плотностью 1600...2280 кг/м³: А – в коротковолновой и Б – в длинноволновой части: а) урюпский уголь,  $A^d=7,54\%$ ; б) назаровский уголь,  $A^d=9,42\%$ ; в) каолинит

На общем фоне спектра каолинита (рис. 8, в) наблюдаются признаки характерного для слоистых силикатов изоморфного замещения атомов (гидрослюды, монтмориллониты и др.). Это, например, выражается в изменении основных полос поглощения кварца, изменении четкости спектра из-за неупорядоченной структуры. Сложный дублет чистого тетрасиликатного иона в области 1209...900 см<sup>-1</sup> преобразуется в триплет, в котором главным пиком становится средний. Это изменение отражает возрастание степени замещения кремния алюминием в тетраэдрических слоях [14]. То же самое отражает наличие полосы 925 см<sup>-1</sup> (Al–O-колебания), а также расширение основной полосы поглощения. Кроме того фиксируются изменения в областях, реагирующих на ионные замещения в октаэдрических слоях, характерные для монтмориллонита и мусковита: ухудшается разрешение H–O–Al-колебаний на частоте 935 см<sup>-1</sup> и падает интенсивность полосы Si–O–Al-колебаний на частоте 535 см<sup>-1</sup> (рис. 6, а). Коротковолновая часть ИК-спектра данной фракции обнаруживает отклонения в полосах колебаний OH-групп, проявляющие сходство с монтмориллонитом, а также мусковитом, флогопитом, биотитом.

Глинистые минералы в углях отличаются наибольшим разнообразием не только по структуре и составу, но и по происхождению и формам связи с угольным веществом [17]. Выявленные в составе фракций 2280...2860 кг/м³ группы глинистых следует относить к терригенным, и в том числе эпигенетическим включениям, выделяемым механическим путем. Кроме того существуют как самостоя-

тельный микролитотип углей карбоминериты, представляющие собой углеминеральные сростки, которые устойчиво отмечаются при исследовании КАУ и наиболее часто представлены карбагиллитом (сростками угля с глинистыми минералами, доля которых составляет от 20 до 60 %) [17].

С учетом перечисленных особенностей представляется целесообразным рассмотреть глинистую составляющую во фракции с наиболее вероятным присутствием карбоминерита. Согласно сведениям о генезисе минеральных компонентов углей [17] эта ассоциация минералов с углем относится к фракции 1600...2280 кг/м<sup>3</sup>. Химический состав бессульфатной массы золы этой фракции: 48,6...67,4 % SiO<sub>2</sub>; 1,3...13,7 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10,7...34,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>; 2,5...22,0 % CaO; 0,9...3,20 % MgO; 0,8...2,2 % Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O.

Рентгенофазовым анализом удается идентифицировать такие кристаллические вещества как кварц по максимумам на  $d/n=3,68; 3,34; 2,45; 2,28; 2,12$  и др.; имеются также дифракционные максимумы на малых углах отражения, свидетельствующие о наличии глинистых минералов (рис. 7).

**Таблица 1.** Частоты полос поглощения ИК-спектров фракции 1600...2280 кг/м<sup>3</sup>

Частота полос поглощения ИК-спектра, см <sup>-1</sup>	Частоты полос поглощения по справочным данным [14–16, 18]	
	Частота, см <sup>-1</sup>	Природа колебаний
3700...3705	3705...3695	ОН-группы каолинита, флогопита, биотита
3670...3660	3670...3663	То же
3650	3650	То же
3635...3620	3635...3620	ОН-группы каолинита, монтмориллонита, мусковита
1605	1630...1600	Деформационные (Н–О–Н) кристаллизационной воды
1415...1390	1450...1410	СО <sub>2</sub> карбонатов
1110...1105	1200...1100	Валентные (О–Si–О) кремнекислородных тетраэдров
1035...1010	1100...900	Валентные (Si–O) силикатов
955...950	952	(Al–O) и (Al) силикатов в тетраэдрических позициях
935...915	1000...800	(Н–O–Al) силикатов
877	880...860	СО <sub>2</sub> карбонатов
860	862...844	Кремнекислородные тетраэдры (монтмориллонита)
790	830...750	Кольца (Si–O–Si) групп SiO <sub>4</sub> кремнекислородных тетраэдров
800...700	800...500	(Si–O–Al) силикатов
538–510	550...450	То же
470	530...460	Деформационные (Si–O)
430	460...430	То же

ИК-спектроскопия подтверждает сложный состав фракции (рис. 8). В табл. 1 приведено сравнение полученных максимумов поглощения по частоте с идентифицированными в литературе [14–16, 18] природой колебаний и характеристическими частотами специфичных атомных групп гли-

нистых минералов. Их особенностью является наличие в ИК-спектрах поглощения интенсивных полос 400...600, 900...1100, 3400...3700 см<sup>-1</sup> [17]. Можно видеть, что полученные ИК-спектры характеризуют неорганическую часть фракции как глинистое вещество на каолининовой основе с включениями кварца, карбонатов, что присуще карбагиллитам.

В свою очередь, глинистая составляющая содержит наряду с собственно каолинитом относящийся к той же каолининовой группе диккит, а также плохо идентифицируемые (по видимому, нечетко окристаллизованные) минералы с признаками групп монтмориллонита и иллита (гидрослюд). Такой характер глинистого вещества может быть объяснен свойством метаморфизма слоистых силикатов [17].

### Заключение

Минералогический состав выделяемой из угля неорганической массы представлен дисульфидами, кварцем, каолинитом с примесями сидерита, кальцита и глинистых минералов типа монтмориллонита и гидрослюд, полевых шпатов. Значительная часть таких золообразующих макрокомпонентов угля как кальций, магний, сера, железо, алюминий, а также калий и натрий входят в состав органо-минеральных соединений. Среди них особое место занимают карбоминеритовые сростки, в основе физико-химической природы которых лежит свойство глин образовывать абсорбционные комплексы органо-минеральных соединений с кристаллической решеткой, объясняемое склонностью слоистых силикатов к катионному обмену. В работах по минералогии глин отмечается, что соединительными фрагментами органических веществ с поверхностью кристаллической решетки этих глинистых минералов могут быть несиликатные формы оксидов или поливалентные катионы, особенно железа.

Особенности минералогической принадлежности макрокомпонентов неорганической части КАУ позволяют выделить следующие основные типы пылеугольных частиц в зависимости от степени измельчения угля:

- I – мономинеральные частицы, представляющие собой минералогически однородное образование, в качестве которого наиболее вероятны кварц, пирит, сидерит, полевые шпаты, каолинит, слюды;
- II – органо-минеральные частицы (наиболее мелкого класса), представляющие собой органическую массу угля с равномерно распределенными в ней на химическом уровне неорганическими компонентами;
- III – частицы, представляющие собой абсорбционные сростки органо-минеральной основы (по типу II) с глинистыми минералами или продуктами их метаморфизма;

IV – частицы, представляющие собой механический сросток органо-минеральной основы (по типу II) с мономинеральными включениями (по типу I);

V – сростки органо-минеральной основы с механическим полиминеральным включением из не менее двух разнородных минералов (наиболее крупного класса частицы).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
2. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ / Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 424 с.
3. ГОСТ 10538.0–72 и др. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и торф. Методы анализа золы: Сборник – Содерж. ГОСТ 105.38–72...10538.8–72.
4. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Металлургия, 1975. – 423 с.
5. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – Т. 1. – 868 с.
6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
7. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. – М.: Мир, 1965. – 599 с.
8. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 526 с.
9. Рентгеновские методы определения минералов глин: Пер. с англ. / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – 402 с.
10. Заворин А.С., Некряч Е.Н. Об условиях преобразований минеральной части пылевидного бурого угля при горении // Известия вузов. Энергетика. – 1988. – № 9. – С. 91–94.
11. Особенности структуры минеральной части канско-ачинских углей и механизма шлакования поверхностей нагрева / М.Я. Процайло, Э.П. Дик, В.С. Матвиенко и др. // Теплоэнергетика. – 1985. – № 11. – С. 31–33.
12. Караваев Н.М., Амагаева В.Н. Термоаналитическая характеристика дисульфида железа угленосных отложений // Химия и классификация ископаемых углей: Сб. научн. трудов. – М.: Наука, 1966. – С. 57–63.
13. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 512 с.
14. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1977. – 175 с.
15. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: МГУ, 1967. – 139 с.
16. Энциклопедия неорганических материалов. – Киев: Главн. ред. УСЭ, 1977. – Т. 1. – 840 с.
17. Коробецкий И.А., Шпирт М.Я. Генезис и свойства минеральных компонентов углей. – Новосибирск: Наука, 1988. – 227 с.
18. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.

УДК 621.311:614.715

## МЕХАНИЗМЫ КИОТСКОГО ПРОТОКОЛА ДЛЯ МОДЕРНИЗАЦИИ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

О.И. Будилов, Д.О. Будилов, А.С. Заворин\*

ЗАО «КЭС-ЭнергоСтройИнжиниринг», г. Москва

E-mail: D.Budilov@ies-holding.com

\*Томский политехнический университет

E-mail: ghost@tpu.ru

*Рассмотрены основные принципы международных механизмов воздействия на ограничения выбросов в атмосферу парниковых газов, установленные Киотским протоколом к рамочной конвенции ООН по изменению климата, и возможности применения их в российской теплоэнергетике для технического перевооружения тепловых электрических станций.*

#### Введение

Еще в начале XIX в. Фурье высказал предположение о том, что атмосфера играет особую роль в тепловом режиме Земли, пропуская к поверхности планеты солнечное излучение и не давая выхода части отражающейся от нее тепловой радиации. В конце столетия оформились теоретические представления о парниковом эффекте как о процессе возрастания приземной температуры вследствие изменения состава атмосферы за счет прогрессирующих выбросов двуокиси углерода предприятиями

ми, появившимися в ходе промышленной революции. Только в 1957 г. благодаря проведению Международного геофизического года научным сообществом была создана основа для выявления планетарных процессов и роли в них антропогенных факторов. Мониторинг показал непрерывное повышение концентрации двуокиси углерода в атмосфере, что привело к обсуждению возможных глобальных климатических изменений вследствие парникового эффекта и созданию соответствующих международных институтов.