



На правах рукописи

Ларионов Кирилл Борисович

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ АКТИВИРУЮЩИМИ
ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в научно-образовательном центре им. И. Н. Бутакова Инженерной школы энергетики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Громов Александр Александрович, главный научный сотрудник Центра быстрого прототипирования Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Официальные оппоненты: кандидат технических наук,
Акопджанян Тигран Гагикович, научный сотрудник лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова» РАН
доктор технических наук,
Богомолов Александр Романович, заведующий кафедрой теплоэнергетики Института энергетики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева»

Ведущая организация: Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск.

Защита диссертации состоится 14 мая 2019 года в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.08 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева <http://diss.muctr.ru/author/279/>

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.08



Вержичинская С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В современной структуре производства тепловой и электрической энергии в РФ, Китае и ряде других стран уголь является востребованным видом топлива (доля потребления на энергетические нужды составляет около 40 %) наряду с природным газом и нефтью.

Одним из современных подходов к эффективному использованию химической энергии угля для получения энергии является его каталитическое сжигание. Этот способ сжигания позволяет снизить температуру горения и увеличить полноту сгорания угля, в результате чего сокращаются потери тепла через стенки топливосжигающего оборудования, упрощается процесс управления сжиганием и снижаются выбросы оксидов азота, образующихся при высоких температурах горения.

Несмотря на ряд достоинств, каталитическое сжигание имеет ограничение по организации процесса при слоевом сжигании угля из-за проблем эффективного перемешивания угля и каталитических агентов. Вектор современных исследований в области слоевого каталитического сжигания угля указывает на необходимость поиска и разработки новых систем «уголь-катализатор», основанных на использовании добавок солей, являющихся предшественниками оксидов металлов. В отличие от обширной библиографии по применению гетерогенных катализаторов на основе оксидов металлов, сведения по теории и экспериментальным исследованиям процессов совместного сжигания угля с активирующими солевыми добавками (нитратами, сульфатами, и другими солями) ограничены и требуют физико-химического обоснования. Условия протекания этого процесса могут иметь существенные отличия от горения угля без добавок в связи с непрерывно изменяющимся составом добавки-предшественника при ее термическом разложении, что вносит существенные коррективы в условия процесса окисления углей.

Степень разработанности темы

Исследования интенсификации процессов горения энергетических углей путем использования активирующих добавок проводятся научными коллективами Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (В.Н. Пармон, И.В. Мишаков), Всероссийского теплотехнического института (Г.А. Рябов), Института углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН

(З.Р. Исмагилов), Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences (X. Gong, Z. Guo, Z. Wang), Zhejiang University (J. Cheng, K. Zhou) и т.д.

Объект исследования: каменные и бурые угли Кузнецкого и Канско-Ачинского угольного бассейна, модифицированные добавками солей.

Предмет исследования: интенсификация окисления энергетических углей путем использования активирующих добавок солей.

Цель работы: определение характеристик процесса интенсифицированного окисления энергетических углей активирующими добавками солей.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Создание экспериментальной методики, планирование и выполнение экспериментальных исследований по определению характеристик окисления энергетических углей, модифицированных добавками солей.

2. Получение экспериментальных данных, характеризующих исходные и модифицированные солями образцы углей.

3. Анализ стадий процесса окисления исходных и модифицированных солями образцов энергетических углей.

4. Определение влияния технологических параметров (температура, скорость нагрева, способ получения образцов модифицированных углей) и типа добавок на процесс окисления исследуемых образцов углей.

5. Апробация исследуемого процесса активируемого окисления энергетических углей в укрупненных условиях с помощью использования опытно-промышленной установки сжигания угля и выполнение расчета топочного пространства энергетического котла.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что активирующие добавки в виде солей в количестве 5 мас. %, введенные в состав энергетических углей, снижают начальную температуру выделения летучих соединений максимально на 100 °С в зависимости от типа добавки. С увеличением степени метаморфизма углей и снижения содержания кислородосодержащих функциональных групп, а также при уменьшении температуры разложения активирующей добавки, наблюдается эффект смещения начальной температуры выделения летучих соединений в низкотемпературную область процесса.

2. Установлено, что при неизотермическом окислении модифицированных углей в области температур 130-280 °С происходит полная или частичная термодеструкция

солевых добавок (нитраты и ацетаты металлов) с образованием оксидов металлов и выделением соответствующих газообразных продуктов, что способствует активированию взаимодействия окислительной среды и углеродного субстрата.

3. Установлено, что воздействие активирующих добавок на характер протекания процесса окисления углей, имеет стадийность. Первая стадия связана с выделением активных газофазных продуктов окисления. Вторая стадия характеризуется образованием оксидов металлов (свыше 300 °С), которые катализируют процессы взаимодействия кислорода с углеродом.

4. Установлено, что с ростом скорости нагрева модифицированных добавками образцов углей увеличивается каталитический эффект добавок, который выражен в снижении температуры процесса окисления и повышении скорости протекания реакции.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении представления о возможности изменения реакционной способности энергетических углей и получении новых данных о протекании процесса окисления энергетических углей, модифицированных активирующими добавками солей.

Практическая значимость работы: результаты экспериментальных исследований могут быть использованы для проектирования новых энергоэффективных топливосжигающих аппаратов, обеспечивающих высокую полноту сгорания угля, и улучшение экологических характеристик газообразных продуктов сжигания. Результаты работы могут служить основой для расширения теоретических знаний об активируемом окислении органических топлив.

Методология работы и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования является последовательное проведение экспериментальных работ, связанных с определением физико-химических свойств исходных и модифицированных образцов энергетических углей, влияния активирующих добавок на процесс окисления энергетических углей с различной степенью углефикации, анализа газофазных продуктов окисления и вычисления параметров процесса. В работе использовались стандартные приборные методы исследований и современное сертифицированное научно-аналитическое оборудование, а также установка слоевого горения угля.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о влиянии типа солей ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) и их концентрации на изменение характера протекания процесса термического разложения энергетических углей, которое заключается в смещении процесса в низкотемпературную область ($\Delta t = 5-100$ °C) за счет снижения начальной температуры выделения и окисления летучих соединений.

2. Положение о наличии стадийности влияния активирующих добавок на процесс термического разложения энергетических углей, выраженного в выделении газофазных продуктов, параллельном разложении солей (при температурах 130-280 °C) и последующем образовании оксидов металлов при температуре свыше 300 °C, выступающих в роли дополнительного донора кислорода.

3. Положение о влиянии скорости нагрева модифицированных добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ образцов углей, пребывающих в окислительной среде: с ростом скорости нагрева модифицированных топлив от 2,5 до 40 °C/мин возрастает каталитический эффект добавки, выраженный в снижении начальной температуры интенсивного окисления ($\Delta t_i = 85$ °C), а также увеличении скорости реакции.

Степень достоверности результатов исследования подтверждается использованием современных методов анализа с применением аттестованных приборов и методик: метод РФА, метод БЭТ, термический и масс-спектрометрический анализы, растровая электронная микроскопия и элементный анализ; множественным повторением экспериментов, обладающих высокой воспроизводимостью результатов.

Личный вклад автора состоит в проведении анализа научной литературы в области оптимизации скорости окисления углей с использованием активирующих добавок; в постановке и планировании экспериментальных исследований окисления исходных и модифицированных энергетических углей; проведении экспериментов, а также обработки и анализе полученных результатов; формулировании защищаемых положений и выводов.

Апробация работы:

Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика" с элементами школы для молодых ученых (г. Ялта, 2016 г.).

2. II Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика" с элементами школы для молодых ученых (г. Ялта, 2017 г.).
3. III Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика" с элементами школы для молодых ученых (г. Ялта, 2018 г.).
4. IV Международный молодежный форум «Интеллектуальные энергосистемы» (г. Томск, 2016 г.).
5. V Международный молодежный форум «Интеллектуальные энергосистемы» (г. Томск, 2017 г.).
6. VII Всероссийской научной конференции с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий» (г. Томск, 2016 г.).
7. Международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования» (г. Томск, 2017 г.).
8. Международный конгресс «Фундаментальные проблемы естествознания и техники» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.).
9. Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (г. Москва, 2017 г.).
10. X Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (г. Новосибирск, 2018 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ, 2 статьи в журналах «Fuel» (Q1) и «International Journal of Coal Science and Technology» (Q1), входящие в базы данных Scopus и Web of Science.

Связь работы с научными программами и грантами

Диссертационные исследования выполнены в рамках реализации:

- Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» проекта «Проведение прикладных научных исследований и экспериментальных разработок с целью создания установок газификации твердых топлив для энергетики и промышленности» (ПНИЭР RFMEFI58114X0001);

- Государственного задания по проекту «Исследование кинетических характеристик низкотемпературной конверсии твердых топлив и получаемых продуктов газа» (ГЗ №13.7644.2017/БЧ).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы (145 источников). Материал работы изложен на 151 странице, включая 51 рисунок и 26 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе проведен аналитический обзор работ, посвященных современному состоянию проблемы оптимизации скорости окисления угля, с использованием активирующих добавок. Обзор литературных данных показал, что одним из перспективных способов преобразования углей в тепловую энергию является технология их каталитического сжигания. Варьирование состава и природы активирующих добавок при горении углей позволяет добиться высокого КПД использования топлива в низкотемпературной области процесса горения. Помимо повышения КПД и снижения температуры каталитическое сжигание углей характеризуется экологическими и технико-экономическими преимуществами в виде сокращения металлоемкости при создании новых аппаратных комплексов с минимальным количеством ступеней очистных сооружений отходящих газов. При этом ограничение широкого практического применения технологии каталитического сжигания в промышленности обусловлено отсутствием комплексных исследований кинетики и механизма процессов, а также обобщения и обоснования имеющихся результатов.

Также установлено, что большинство исследований в области каталитического сжигания углей направлено на использовании оксидов щелочных, редкоземельных и переходных металлов. При этом в литературе практически отсутствует подробное описание процесса термического разложения углей в присутствии добавок солей. По ценовым характеристикам соли металлов зачастую имеют преимущество перед соответствующими оксидами.

Во второй главе приведено описание методологии работы, свойства исследуемых материалов и используемые методы исследования процесса окисления углей. В работе применялись следующие экспериментальные методы: дифференциально-термический, термогравиметрический, масс-спектрометрический анализы, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, элементный анализ по определению легких элементов С, Н, N, S, О, а также определение технических характеристик углей на основании методик, соответствующих ГОСТов. В том числе были проведены экспериментальные работы исследуемого процесса в укрупненных условиях с помощью опытно-промышленного аппарата слоевого горения.

В третьей главе приведены исследования влияния активирующих добавок - солей на процесс окисления энергетических углей.

Первая часть исследований посвящена определению характеристик исходных и модифицированных образцов энергетических углей. В качестве объектов исследований были использованы каменные и бурые угли Кузнецкого (шахты Красноярская (УК-1) и Алардинская (УК-2)) и Канско-Ачинского (Бородинский (УБ-1) и Балахтинский (УБ-2) разрезов) угольного бассейна, модифицированные добавками солей.

По результатам выполненных физико-химических анализов установлено, что исходные образцы бурых и каменных углей отличаются друг от друга физико-химическими свойствами (таблица 1). Образцы УБ-1, УБ-2 и УК-1 имели высокий выход летучих веществ (29-40 мас.%). При этом бурые угли в отличие от каменных, характеризуются сравнительно небольшим значением зольности (не более 5 мас. %) и содержанием углерода (не более 54 мас. %).

Таблица 1

Физико-химические свойства исследуемых углей.

Характеристика	Образцы исследуемых углей			
	УБ-1	УБ-2	УК-1	УК-2
Зольный остаток, мас.%	4,5	3,6	8,5	16,5
Внешняя влага, мас.%	1,0	0,8	0,5	0,3
Выход летучих веществ, мас.%	39,8	35,3	26,2	13,1
Содержание углерода, мас.%	54,7	60,3	63,8	70,1
*Водопоглощение, г/г	3,4	3,2	2,9	2,6
Средний размер пор, нм	20,5	18,4	16,6	11,9
Суммарный объём пор, см ³ /г	0,03	0,02	0,02	0,01

Несмотря на малую пористость (суммарный объем пор $\leq 0,03 \text{ см}^3/\text{г}$), образцы исследуемых углей характеризуются приемлемым водопоглощением, что позволяет наносить хорошо растворимые добавки солей на их поверхность методом пропитки в одну стадию (рис.1).



Рис. 1. Схема диссертационных исследований

Из результатов элементного анализа и растровой электронной микроскопии следует, что нанесение солей (на примере нитрата меди) методом пропитки обеспечивает достаточно равномерное распределение добавок на поверхности частиц угля. Результаты также показывают, что после сжигания образцов, проведенного в соответствии с ГОСТ Р 55661-2013, равномерный характер распределения преобразованной в оксидную форму добавки в структуре минерального остатка сохраняется.

Вторая часть исследования была направлена на определение влияния активирующих добавок различной природы на процесс окисления углей.

На рисунке 2 представлены результаты термического анализа образцов, модифицированных солями железа (FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Эти образцы имеют иной характер ТГ и ДТГ-кривых, в отличие от немодифицированных образцов УБ-1 и УК-2. На ДТГ-кривых для образцов, модифицированных добавкой $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, существовал дополнительный пик в области температуры $120 \text{ }^\circ\text{C}$, что связано с образованием моногидрата $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В температурной области выхода летучих веществ (для образцов серии УБ-1 $180\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$, для УК-2 – $210\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается существенная потеря массы образцов углей. Деструкция солей в структуре частиц угля способствует значительному сдвигу температуры начала активного окисления t_i в низкотемпературную область ($\Delta t_i = 20\text{-}94 \text{ }^\circ\text{C}$).

Также отметим, что ДТГ-кривые для образцов УБ-1/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и УБ-1/ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ имеют бимодальный характер протекания процесса окисления (рис. 2). Вероятно, это связано с интенсификацией окисления высвобождаемых лету-

чих соединений с поверхности частиц бурого угля в низкотемпературной области процесса 210-290 °С.

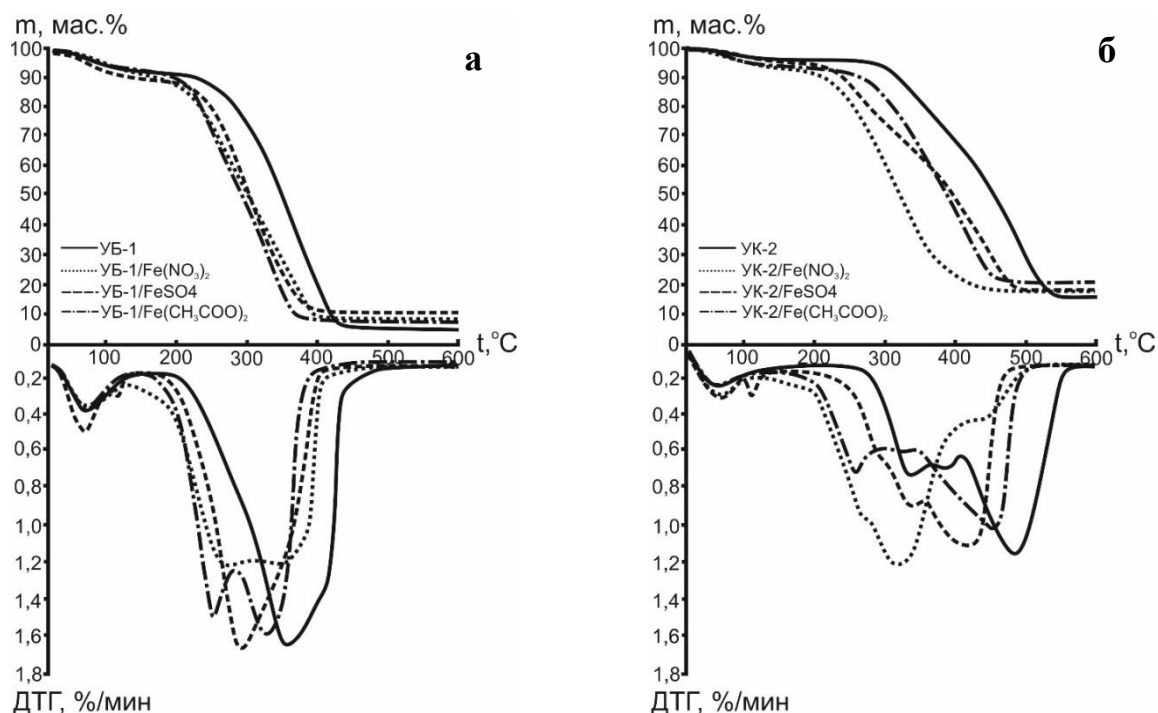


Рис. 2. Окисление энергетических углей (в формате ТГ- и ДТГ-анализов), модифицированных солями железа: а – образцы серии УБ-1; б – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин, масса $\approx 2.5 \cdot 10^{-2}$ г. Массовое содержание добавки в количестве 5 мас. % (в пересчете на безводную соль).

На основе изучения влияния типов добавок на изменение начальной температуры активного окисления t_i были получены следующие ряды активностей:

- бурый уголь: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 > \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{FeSO}_4$;
- каменный уголь: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 > \text{FeSO}_4 > \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

С использованием масс-спектрометрического метода были получены профили выделения газообразных продуктов NO_x ($m/z=30$), CO_2 ($m/z=44$) и SO_x ($m/z=48$) в составе газофазных продуктов окисления модифицированных образцов при их разложении (рис. 3).

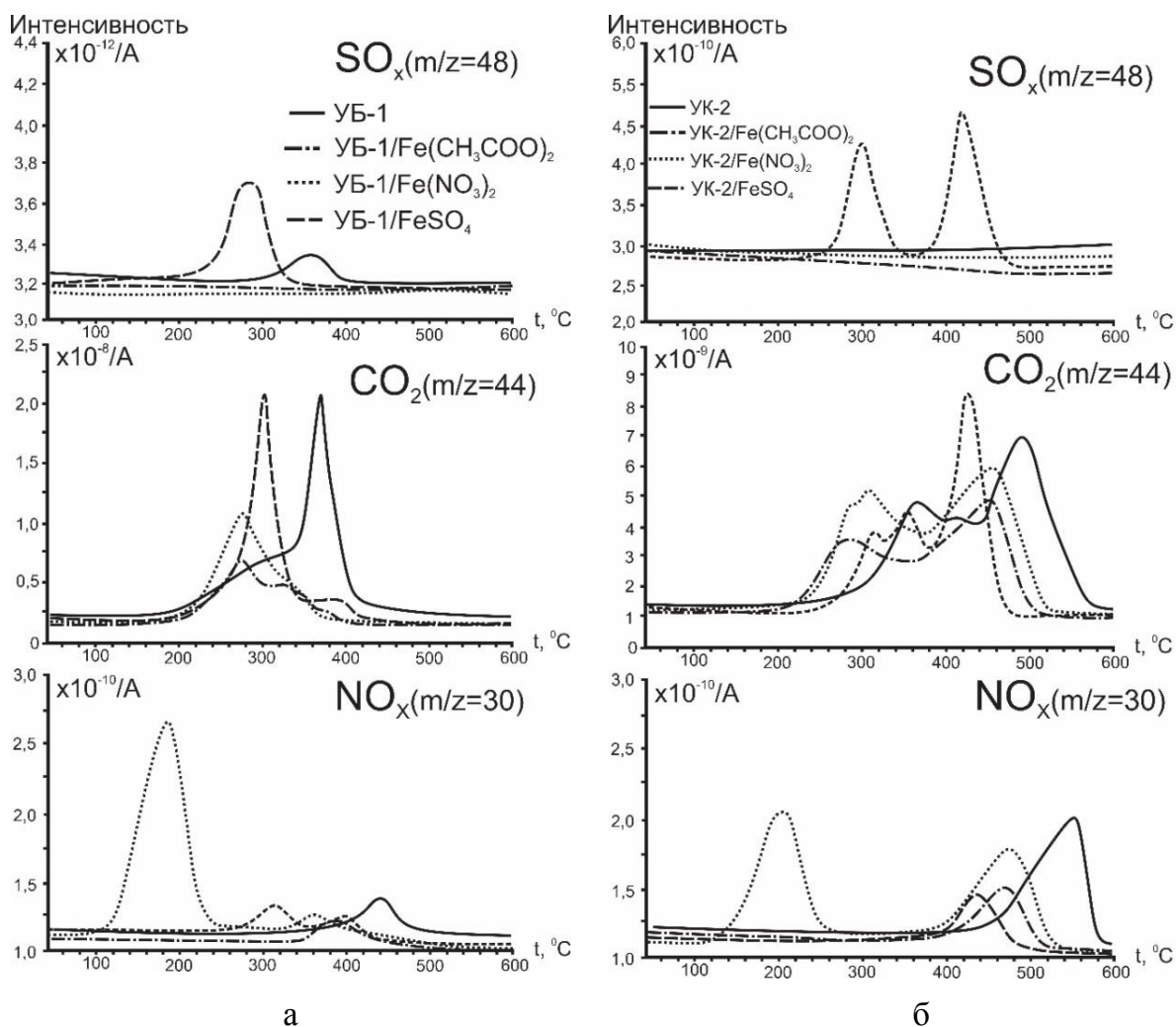


Рис. 3. Влияние температуры на выделение газофазных продуктов окисления: NO_x , SO_x , CO_2 (а, б – образцы бурых и каменных углей соответственно). Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, масса $\approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ г}$.

Для всех образцов с активирующими добавками прослеживается выделение характерных газообразных продуктов окисления в области температур $130\text{-}480 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для образцов с добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается пик выделения NO_x (рис. 3) в низкотемпературной области процесса ($190 \text{ }^\circ\text{C}$), что объясняется деструкцией нанесенного нитрата, которая соответствует его температуре разложения.

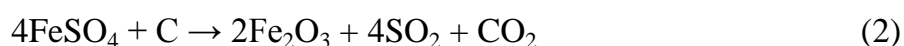
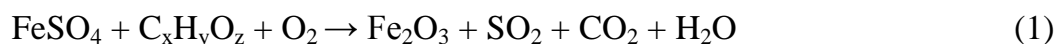
Действие активирующей добавки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ на процесс окисления углей можно связать со стадиями разложения нитрата и образования каталитически активного оксида железа Fe_2O_3 .

В результате разложения нитрата железа образуются оксиды азота NO и NO_2 , последний из которых выступает в роли сильного окислителя, промотирующего процесс окисления углерода и летучих соединений.

По завершению процесса разложения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ образуется дисперсный Fe_2O_3 , равномерно распределённый в структуре образца (по данным элементного анализа). Известная высокая каталитическая активность оксида железа в процессах окисления органических субстратов и жидких топлив дает основание рассматривать участие образующихся частиц Fe_2O_3 в качестве гетерогенного катализатора процесса окисления углей. Т.е. оксид железа вступает в реакцию с углеродом, отнимает у него электрон, тем самым создавая свободный радикал, имеющий более высокую способность к взаимодействию с кислородом.

Смещение в низкотемпературную область максимумов пиков, характеризующих выделение SO_x (рис. 3а), для модифицированных образцов углей с активирующей добавкой FeSO_4 в ходе термического разложения углей, можно объяснить частичным разложением данной добавки (при $t=240-460$ °С) в результате ее химического взаимодействия с углеродным носителем. Разложение FeSO_4 с образованием SO_2 и Fe_2O_3 способствует активации окисления летучих соединений, что приводит к интенсивному выделению CO_2 (в результате окисления углеводородов $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ при более низкой температуре).

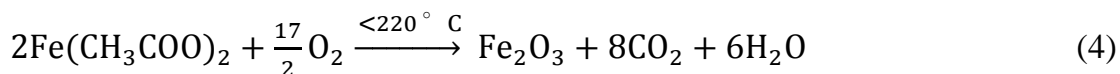
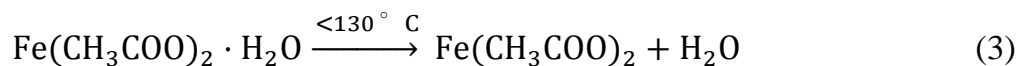
Данный процесс можно разделить на две составляющие: взаимодействие вещества-добавки с углеводородными соединениями, содержащимися в угле (1), и реакцию с коксовым остатком в твердой фазе (2)



Для образцов, модифицированных добавкой ацетата железа, процесс образования диоксида углерода – основного продукта окисления горючего вещества – характеризуется бимодальной кривой. Форма масс-спектрометрического профиля для CO_2 совпадает с соответствующими ДТГ-кривыми (рис. 3): она характеризует процессы разложения $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и окисления высвобождаемых летучих соединений.

Термическое разложение моногидрата ацетата железа $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в кислородсодержащей среде сопровождается потерей воды при ~ 130 °С (3) с последующим разложением соли в интервале 220-300 °С. Первичные газофазные продукты разложения $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (пары ацетона, ацетальдегида и уксусной кислоты) при взаимодействии с кислородом воздуха окисляются до углекислого газа и воды. Несмотря на сложный механизм деструкции и большой набор промежуточных продуктов раз-

ложения ацетата железа, основная реакция окисления может быть представлена в упрощенном виде (4)



В процессе термодеструкции образуются свободные радикалы, которые инициируют термическое разложение угольного вещества, что может способствовать смещению процесса в низкотемпературную область.

Твердофазный продукт, образующийся в результате разложения соли $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, может иметь различную стехиометрию. Тем не менее, дальнейший подъем температуры выше 400°C в атмосфере, содержащей кислород, приводит к стабилизации единственной фазы - оксида железа (III).

Из рисунка 3 также следует, что появление NO_x в продуктах реакции на завершающей стадии процесса окисления ($400\text{-}550^\circ\text{C}$) всех рассматриваемых образцов имеет место при соответствующем смещении пика (Δt_{NO_2}) в область низких температур (для серии образцов УБ-1 Δt_{NO_2} составляет 95°C , для УК-2 $\Delta t_{\text{NO}_2} - 60^\circ\text{C}$). Важно отметить, что процесс окисления углей, модифицированных ацетатом и сульфатом железа, сопровождается заметным снижением интенсивности образования NO_x , что следует из сопоставления данных на рисунке 3.

Анализ полученных кривых ДТА (рис. 2) также позволяет заключить, что со снижением начальной температуры активного окисления t_i модифицированных образцов сокращается время окисления образцов в результате сдвига процесса в низкотемпературную область. При этом снижение температуры начала активного окисления приводит к соответственному уменьшению времени пребывания образца в стадии выделения летучих веществ.

В случае увеличения массовой концентрации добавки (от 1 до 10 % в пересчете на безводную соль) наблюдается линейный характер повышения активирующего эффекта, выраженного в снижении температуры протекания процесса окисления. Вместе с этим было установлено, что при нанесении добавки способом пропитки по водопоглощению, в отличие от механического смешивания, наблюдается более раннее активирование процесса, что может быть связано с более равномерным характером распределения добавки по образцу.

Наибольшее изменение начальной температуры активного окисления наблюдается для образцов каменных углей, что можно объяснить их молекулярным строением. В свою очередь бурые угли в отличие от каменных характеризуется множеством боковых и мостиковых связей, подверженных разрушению при достаточно низкой температуре. В особой мере это относится к активным кислородсодержащим функциональным группам: $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $>\text{C}=\text{O}$. При увеличении степени углефикации количество функциональных групп снижается, и активирующие добавки воздействуют в основном на кинетику реакции окисления углеводородных фрагментов при термическом нагреве.

После определения активности различных типов добавок и рассмотрения стадий их действия было проведено исследование закономерностей процесса активируемого окисления углей в зависимости от скорости нагрева образцов.

С помощью ДТА и масс-спектрометрии установлено, что при возрастании скорости нагрева модифицированных активирующей добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ образцов углей повышался каталитический эффект вводимой в образец добавки, который выражался в снижении начальной и конечной температур процесса окисления и увеличении максимальной скорости протекания реакции термического преобразования топлив.

Апробация исследуемого процесса активируемого окисления, выполненная на опытной установке слоевого горения энергетических углей (рис.4), показала, что сокращение времени пребывания модифицированного образца угля добавкой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

от начала его прогрева до полного сгорания горючей массы (образование минерального остатка) в аппарате, по сравнению с исходным образцом угля, составило 50 мин.

В четвертой главе приведен поверочный расчет топочного пространства стандартного котлоагрегата БКЗ-220-100-4С в условиях сжигания энергетических углей, модифицированных активирующими добавками солей. Основной задачей поверочного расче-



Рис. 4. Общий вид опытной установки исследования процессов слоевого горения углей (1 – патрубок подачи угля; 2 – патрубки выхода газофазных продуктов горения; 3 – патрубки подвода окислительной среды; 4 - бункер накопления золы).

та топки котла является оценка эффективности ее работы в непроектных условиях (использования непроектных типов топлив) и получения основных параметров: температуры отходящих газов; количества тепла, передаваемого на поверхности нагрева топки; теплового напряжения топочной камеры и формирования сечения топки в зоне наибольшего тепловыделения.

Полученные результаты показали, что при введении добавок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ увеличивается КПД котлоагрегата $\eta_{\text{ка}}^{\text{бр}}$ за счет повышения полноты сгорания твердого топлива. Увеличение $\eta_{\text{ка}}^{\text{бр}}$ способствует снижению расхода топлива на выработку единицы тепловой энергии.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс активируемого окисления энергетических углей с использованием активирующих добавок солей ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). По данным термического анализа установлено, что наибольшее снижение температуры начала интенсивного окисления t_i и при одновременном повышении средней скорости реакции $w_{\text{ср}}$ показывает добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. С увеличением массовой концентрации добавки (от 1 до 10 мас.%) в углях, изменение температуры начала интенсивного окисления имеет линейный характер.

2. Установлены стадии процесса окисления модифицированных энергетических углей активирующими добавками солей, заключающиеся в выделении газофазных продуктов, соответствующих разложению солей (при температурах 130-280 °С), и последующем образовании оксидов металлов при температурах свыше 300 °С, которые катализируют процессы окисления углерода кислородом.

3. Определена зависимость изменения активности добавок от скорости нагрева образцов углей и состава газовой среды. Установлено, что с ростом скорости нагрева модифицированных образцов от 2,5 до 40 °С/мин возрастает каталитический эффект добавок, выраженный в снижении начальной (от 30 до 115 °С) и конечной температур (от 85 до 180 °С) процесса окисления, а также увеличении максимальной скорости реакции.

4. Проведены исследования процесса слоевого горения активированных углей в опытной установке. В результате модифицирования добавкой нитрата меди бурого угля зафиксировано сокращение времени от начала его прогрева до полного сгорания горючей массы (образования зольного остатка) на 50 мин.

5. Выполнен расчет топочного пространства стандартного котлоагрегата БКЗ-220-100-4С в случае использования, как исходных видов углей, так и углей с добавлением нитратов меди и железа. Результаты позонного расчета топки котла показали, что применение активирующих добавок способствует повышению КПД котлоагрегата $\eta_{\text{ка}}^{\text{бр}}$ и, как следствие, снижению полного расхода топлива.

Статьи в журналах:

1. Ларионов К.Б., Громов А.А. Изменение реакционной способности бурых углей путем интегрирования иницирующих добавок $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 3. С. 73-78.
2. Ларионов К.Б., Болгова Д.Л., Мишаков И.В., Громов А.А. Влияние иницирующей добавки $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на характеристики процесса окисления бурого и каменного углей // Фундаментальные исследования. 2018. № 2. С. 17-22.
3. Slyusarskiy K.V., Larionov K.B., Osipov V.I., Yankovsky S.A., Gubin V.E., Gromov A.A. Non-isothermal kinetic study of bituminous coal and lignite conversion in air and in argon/air mixtures // Fuel. 2017. V.191. P. 383-392.
4. Ларионов К.Б., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Губин В.Е. Влияние иницирующей добавки CuSO_4 на изменение характеристик процесса окисления и пиролиза бурых углей // Химия твердого топлива. 2019. № 2. С.61-68.
5. Larionov K.B., Gromov A.A. Non-isothermal oxidation of coal with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ additives // Int. J. Coal Sci. Technol. 2019. V. 1. P. 1-14.

Другие публикации:

1. Larionov K.B., Bolgova D.L., Zenkov A.V., Yankovsky S.A. Influence of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ promoting additive on bituminous coal oxidation process // MATEC Web of Conferences. 2018. 194. 01034.
2. Larionov K.B., Mishakov I.V., Gromov A.A. Research of thermal destruction dynamics of coal particles in oxidizing medium with copper nitrate // Journal of Physics: Conference Series. 2018. 1128(1). 012070.
3. Larionov K.B., Mishakov I.V., Slyusarskiy K.V., Bolgova D.L., Lavrinenko S.V. Influence of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ initiation additive in two-stage mode conditions of coal pyrolytic decomposition // MATEC Web of Conferences. 2017. 141. 01026.

4. Larionov K.B., Mishakov I.V., Gromov A.A., Zenkov A.V. Change of brown coal oxidation kinetic characteristics by promoting additives appending in the form of copper salts // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. 891(1). 012239.
5. Larionov K.B., Mishakov I.V., Gromov A.A., Matveev A.S., Zenkov A.V. Influence of CuSO_4 initiation additive on kinetic characteristics of coal oxidation and pyrolysis processes // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. 899(9). 092007.
6. Larionov K.B., Mishakov I.V., Gromov A.A., Zenkov A.A., Glaktionov V.S. Research of lignite oxidation kinetic parameters modified by CuSO_4 and NaNO_3 initiation additives // *MATEC Web of Conferences*. 2017. 110. 01048.
7. Larionov K.B., Mishakov I.V., Gromov A.A., Zenkov A.V. Influence of NaNO_3 and CuSO_4 catalytic additives on coal oxidation process kinetic dependencies // *MATEC Web of Conferences*. 2016. 91. 01007.
8. Larionov K.B., Korotkikh A.G., Slyusarskiy K.V., Osipov V.O. Comparison of coal reactivity during conversion into different oxidizing medium // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. 754(5). 052005.
9. Larionov K.B., Yankovsky S.A., Luzhkovoj D.S., Matveeva A.A. Research of heating rates influence on layer coal gasification of Krasnogorsky and Borodinsky coal deposit // *MATEC Web of Conferences*. 2015. 37. 01026.