

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Ларионов Кирилл Борисович

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

Специальность 05.17.07 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Громов Александр Александрович

Томск - 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК	10
1.1 Окисление и пиролиз углей. Стадийность процесса.....	10
1.2 Физико-химические свойства углей и их влияние на процесс термического разложения12	
1.3 Влияния активирующих добавок на кинетические характеристики горения угля.....	15
1.4 Механизм действия каталитических добавок при горении угля.....	25
1.5 Промышленное использование катализаторов, интенсифицирующих процессы горения угля.....	29
Выводы по литературному обзору	33
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	35
2.1 Методология работы	35
2.2. Характеристика исследуемых типов углей и добавок. Методология обработки исходных образцов углей и нанесения активирующих добавок	37
2.3 Методы исследований физико-химических характеристик исходных и модифицированных образцов углей	41
2.4 Методика определения параметров протекания процесса окисления и пиролиза углей46	
2.5 Описание аппаратного комплекса слоевого горения энергетических углей.....	48
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ И ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ.....	55
3.1 Характеристики исходных и модифицированных образцов энергетических углей.....	55
3.2 Влияние активирующих добавок различной природы на процессы окисления и пиролиза углей	65
3.2.1 Влияние активирующих добавок $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на характеристики процесса окисления энергетических углей.....	65
3.2.2 Влияние нитратов металлов на процесс окисления метаморфически различных углей.....	83
3.2.3 Изменение параметров процесса окисления углей путем введения активирующих добавок солей железа.....	88
3.2.4 Влияние активирующей добавки FeSO_4 на характеристики процесса пиролиза энергетических углей.....	93
3.3 Изменение структурных характеристик угольных частиц, активированных добавкой соли	99
3.4 Комбинированный эффект активирования процесса термического разложения угля при использовании добавок солей	102
3.6 Влияние массовой концентрации активирующей добавки на процесс окисления углей108	

3.7 Влияние скорости нагрева модифицированных образцов на активирующие свойства добавки.....	114
3.8 Аprobация исследуемого процесса активируемого окисления в аппаратном комплексе слоевого горения энергетических углей.....	121
ГЛАВА 4. ПОВЕРОЧНЫЙ РАСЧЕТ ТОПОЧНОГО ПРОСТРАНСТВА КОТЛОАГРЕГАТА ПРИ СЖИГАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ.....	124
ВЫВОДЫ.....	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

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 39 %) наряду с природным газом и нефтью [1-4].

Одним из современных подходов к эффективному использованию химической энергии угля для получения энергии является его каталитическое сжигание [5-8]. 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 [9].

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 [10-12], 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 [13-14] 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 (Исмагилов З.Р.), 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 месторождений Кузбасского 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 образцы углей.

4. Анализ стадий процесса окисления исходных и модифицированных образцов энергетических углей.

5. Определение влияния экспериментальных параметров (температура, скорость нагрева, способ синтезирования образцов) и типа добавок на процесс окисления исследуемых образцов углей.

6. Апробация исследуемого процесса активируемого окисления энергетических углей в укрупненных условиях с помощью использования опытно-

промышленной установки сжигания угля и выполнение поверочного 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 ско-

рости нагрева модифицированных топлив от 2,5 до 40 °С/мин возрастает каталитический эффект добавки, выраженный в снижении начальной температуры интенсивного окисления ($\Delta t_i = 85$ °С), 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 работы

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.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК

1.1 Окисление и пиролиз углей. Стадийность процесса

Термическое разложение углей при слоевом сжигании является сложным многостадийным процессом [15]. В зависимости от типа угля и процесса, протекающего в энергетическом оборудовании, реализуется окисление или пиролиз топлива. Согласно литературным данным [16], в условиях термического воздействия для процессов окисления углей можно применить модель, состоящую из 10 стадий физико-химического взаимодействия топлива с окислительной средой (воздух, кислород, паровоздушная смесь или их комбинация). Первая стадия процесса, протекающая при температуре до 100 °С, является эндотермической и связана с прогревом частицы угля и испарением поверхностной влаги [17]. Для высоковлажных углей (бурые угли), которые могут содержать до 40 мас.% воды ввиду своих метаморфических и морфологических особенностей [18], данная стадия может проходить до температуры 120-150 °С [19]. Вторая стадия процесса характеризуется дальнейшим прогревом частицы, высвобождением внутренней влаги и началом экзотермических реакций внутри объема частицы [20], что приводит к ее частичному структурному изменению [21]. К стадии III можно отнести активное взаимодействие окислительной среды и кислородосодержащих функциональных групп угля ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{C}=\text{O}$) [22-24] с последующим высвобождением летучих соединений (углеводородов) [25] и их зажиганием. При термической деструкции частиц происходит увеличение их удельной поверхности [15], что, в свою очередь, способствует интенсификации взаимодействия частиц с окислительной средой [26]. Протекание III стадии процесса перекрывается началом IV стадии, которая связана с горением высвобождаемых летучих соединений и образованием CO_2 [15, 25]. К V стадии процесса можно отнести начало гетерогенного горения поверхностного углерода частиц [15] с параллельно протекающей стадией IV. Да-

лее (стадия VI) происходит активное поверхностное горение углерода с догоранием оставшихся летучих компонентов вокруг частиц. Для данной стадии характерна максимальная поверхностная температура частиц [27]. Стадия VII сопровождается снижением поверхностной температуры частицы [15] и началом горения образовавшегося коксового остатка [28]. Последующую стадию (VIII) можно обозначить как самую продолжительную [15], которая характеризуется активным горением коксового остатка с повышением температуры внутри объема частицы. К последним стадиям IX и X процесса можно отнести догорание коксового остатка в диффузионном режиме [15] и образование зольного остатка, в основу которого входят минеральные компоненты топлива (оксиды металлов) [28] с последующим охлаждением до температуры окружающей среды.

При этом для упрощения представления процесса окисления угля изложенные выше стадии укрупняются до 3-4 последовательных этапов. К первому этапу относится дегидратация угольных частиц (I-II стадии), протекающая до 150 °С. Далее последовательно протекают стадии деструкции угольных частиц с высвобождением летучих компонентов (III-IV стадии) и их горения (V-VII стадии). При этом характерный температурный диапазон данных стадий - 150-350 °С и 250-700 °С, соответственно, в зависимости от скорости нагрева угля и прохождения реакции окисления.

Количество стадий термического разложения угля в инертной среде (пиролиза) в отличие от окислительной определяется типом используемых углей [17], а именно выхода летучих соединений в них [29]. Таким образом, для пиролиза условно можно выделить 3 основных стадии [30]:

- I. Предварительная осушка топлива до 150 °С;
- II. Термическая деструкция угольных частиц (150-250 °С);
- III. Высвобождение летучих соединений (образование горючих газов: CO, CH₄, H₂ и ряд других углеводородов), протекающее в температурном диапазоне 200-500 °С [31]. Угли, имеющие развитую поверхность и высокую пористость частиц, характеризуются сложной структурой органических соединений с множеством боковых и мостиковых связей в виде молекулярных кислородосодер-

жащих групп [32]. Процесс высвобождения летучих компонентов для подобных углей может протекать параллельно в несколько стадий, связанных с деструкцией фенольных, карбоксильных и гидроксильных групп при низких температурах до 300 °С [33].

После высвобождения легких летучих соединений (пиролизного газа) осуществляется стадия прокаливания, которая характеризуется отделением от угля небольшого количества смол и значительного объема газов [33], образовавшихся на предыдущей стадии.

1.2 Физико-химические свойства углей и их влияние на процесс термического разложения

Физико-химические свойства углей оказывают существенное воздействие на механическую обработку [34] и характер протекания процесса термического разложения топлива [17, 35], что в дальнейшем отражается на конструктивных решениях при разработке и последующей эксплуатации топливосжигающего оборудования.

Физические свойства углей можно разделить на две характерные группы: теплотехнические и механические [36].

К механическим свойствам углей, существенным образом влияющим на процесс горения, можно отнести гранулометрический состав и пористость [37]. Также к данной группе относятся хрупкость и твердость углей [38-39]. При повышении дисперсности частиц угля увеличивается их удельная поверхность, в результате чего возрастает скорость протекания реакции горения, которая позволяет увеличить степень конверсии топлива и количество выделяемой теплоты.

Пористость углей определяется степенью их метаморфизма. Так, бурый уголь, в отличие от каменного, имеет более раннюю степень образования и характеризуется разветвленной системой каналов и большим количеством крупных пор [40], что существенно отражается на начальной температуре выделения летучих соединений и темпа их высвобождения [17, 19-20].

При повышении степени метаморфизма углей (каменные угли) изменяется внутренняя структура угля с образованием микропор.

К теплотехническим свойствам угля можно отнести теплопроводность, теплоемкость и теплоту сгорания топлива [27, 36]. Теплота сгорания - основной критерий оценки топлива, показывающий возможное количество теплоты, выделяемое при полном сгорании 1 кг топлива. Как правило, чем больше содержание углерода (выше стадия метаморфизма) и меньше содержание органической составляющей, тем выше теплота сгорания топлива [41]. Наличие влажности в углях приводит к снижению теплоты сгорания и замедлению процесса горения на стадии прогрева.

Химические свойства углей характеризуются содержанием органической и минеральной массы. В зависимости от метаморфизма углей их органическая масса включает в себя различное содержание углерода (30-98 мас. %), водорода (1,5-6,0 мас. %), кислорода (0-25 мас. %) и небольшое количество азота и серы [27, 36, 42]. Органика углей на разной стадии метаморфизма представляет сложную высокомолекулярную структуру, отдельные компоненты которой обладают определенными свойствами. Современное представление молекулярной структуры органической массы угля описывается физико-химическими связями, которые объединяют отдельные атомы и молекулы в подвижные образования [43]. В свою очередь, молекулярная структура угля состоит из атомов углерода (C), водорода (H), кислорода (O), азота (N) и серы (S), которые сгруппированы различными типами связей (σ - и π - связи) ароматических и алифатических структур, функциональных (-OH, -COOH, -NH₂, -SH) и мостиковых (-O-, -NH-, -OCH₃, -S-, -CO-) групп.

При возрастании степени углефикации происходит изменение молекулярной структуры и состава органической массы углей. Визуализированная модель молекулярной структуры углей различной стадии метаморфизма представлена в работе [44] (рис. 1.1).

Угли ранней стадии метаморфизма (рис. 1.1, Б и Д) обладают широкой разветвленностью функциональных групп с разнообразной степенью гибри-

зации орбиталей и различной природой мостиковых соединений. Разнородность данной структуры отражает процесс термического разложения углей с характерно большим количеством летучих низкомолекулярных продуктов пиролиза. С увеличением степени метаморфизма углей (рис. 1.1) наблюдается сокращение функциональных групп, вследствие чего снижается выход летучих компонентов и повышается однородность поверхностной структуры, влияющая на морфологические характеристики [44]. Для углей, имеющих высокий класс углефикации (рис.1.1, В и Г) можно наблюдать встроенную структуру метиленовых мостиков, связывающих ароматические кольца [45].

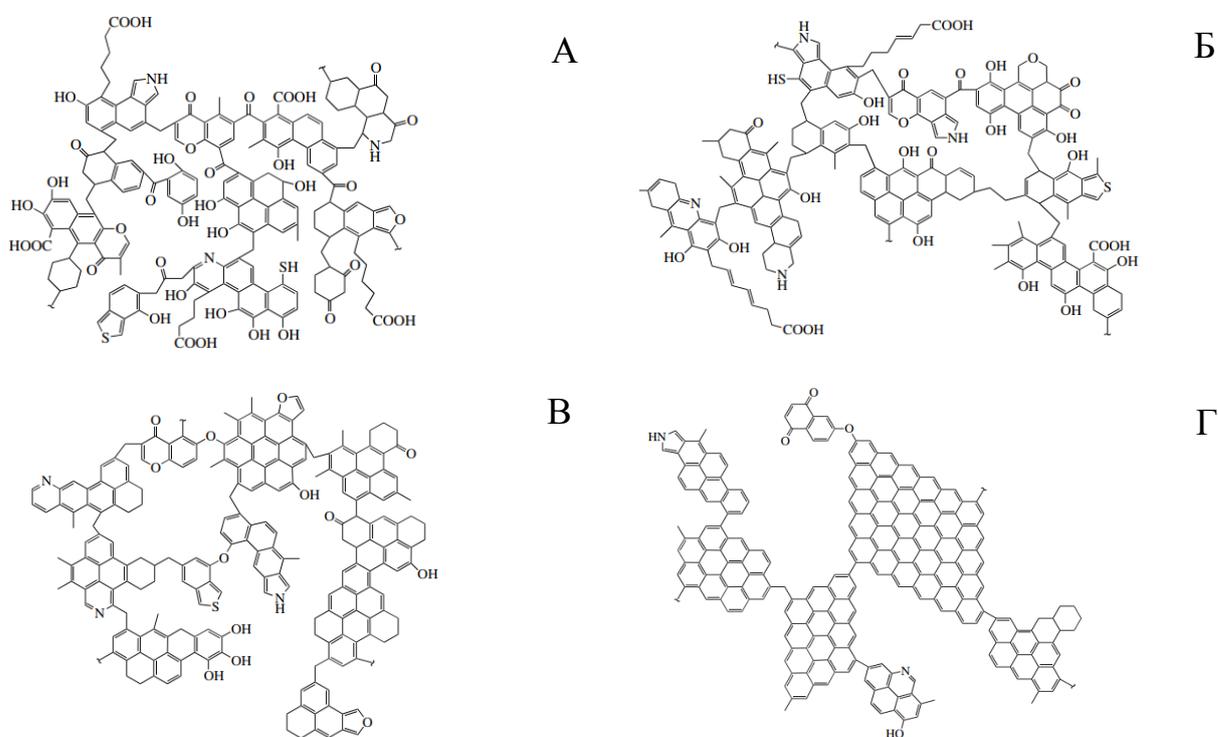


Рисунок 1.1 - Элементарные звенья молекулярной структуры различных марок углей (А – уголь марки Б (бурый), Б – уголь марки Д – (длиннопламенный), В – уголь марки Ж – (жирный), Г – уголь марки Т (тощий)) [44].

Органическая часть углей связана с минеральной, которая преимущественно состоит из Si, Al, Mg, Ti, K, Fe, Na и микроэлементов [46]. В процессе термического взаимодействия топлива с окислительной средой данные элементы окисляются [47]. К микроэлементам относят редкие и радиоактивные эле-

менты, содержание которых составляет тысячные доли процентов [48-49]. При этом токсичными и технологически вредными элементами химической составляющей угля являются сера, фосфор, мышьяк, ртуть, фтор и хлор. Присутствие в углях неорганических веществ оказывает катализирующее воздействие на процесс термического преобразования топлива [47, 50-51]. В работе [47] было установлено, что содержащиеся в минеральном составе угля щелочные металлы положительным образом влияют на реакционную способность топлив, изменение которой объясняется участием каталитически активных соединений на основе высокодисперсных частиц оксидов или карбонатов щелочных металлов.

1.3 Влияния активирующих добавок на кинетические характеристики горения угля

Первые исследования в области каталитического сжигания твердого топлива в энергетическом оборудовании берут свое начало в 1980-х годах в ряде Европейских государств и России (Институт катализа им. Г.К. Борескова, Институт углехимии СО РАН, Институт химии нефти ТНЦ СО РАН) [52-54]. Концепция работ была основана на использовании катализаторов полного окисления органических веществ на основе различных оксидов металлов. Для большинства исследований этого периода характерно проведение теоретических и фундаментальных (поисковых) работ, которые реализовывались с привлечением научно-аналитического оборудования того времени. В период с 1990 г. был значительный рост публикационной активности и совершенствование методологических подходов, а также расширение используемой материально-технической базы в рамках проводимых исследований по каталитическому сжиганию твердого топлива, что говорит о возрастании интереса к данной тематике и ее потенциальном развитии.

Выполненный обзор тематической литературы указывает на то, что существующий опыт исследований активируемого горения твёрдых топлив основан на использовании оксидов щелочноземельных (MgO, CaO) и переходных ме-

таллов (MnO_2 , CuO) [55-60], а также различных солей (MgCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, LiCl) и щелочей (NaOH , KOH) [61-65].

Рядом исследователей показано, что использование соединений щелочных и щелочноземельных металлов в качестве активирующих добавок способствует ускорению процесса выделения летучих веществ и снижению температуры воспламенения углей [66-68]. Установлено влияние активности используемых добавок на процесс термохимического преобразования углей. Было выдвинуто теоретическое предположение, что элементы металлов с одинаковыми анионами имеют следующую активность: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Sr}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$, также как и щелочные ионы: $\text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. Для щелочных галогенидов и фосфатов был установлен следующий ряд активности: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ (галогениды) и $\text{PO}_4^{3-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (фосфаты). Представленная последовательность подтверждается результатами экспериментальной работы [67], где изучалось влияние щелочных и щелочноземельных оксидов металлов (K_2O и CaO) на процесс окисления каменного угля. По результатам термического анализа было установлено, что добавка 5 мас. % K_2O способствовала снижению начальной температуры выделения летучих соединений и увеличению темпа их высвобождения. В случае использования CaO в том же количестве наблюдался аналогичный эффект, при этом максимальная скорость реакции окисления углеродного остатка была выше, что способствовало сокращению общего времени выгорания образца. Наибольшее изменение энергии активации окисления, определенной по методу Фримана-Кэрролла [69], наблюдалось для образца, модифицированного промотором K_2O , и составило 13 %. Для образца с добавкой CaO ΔE_a было равно 8 %. Интенсифицированное термическое с помощью представленных выше добавок разложение угля объясняется активацией расщепления мостиковых связей С-С на поверхности углерода, что ускоряет высвобождение углеводородов при более низких температурах.

Полученные эффекты имеют хорошую корреляцию с результатами, представленными в работе [54], в которой были проведены исследования по изменению протекания реакции термического разложения бурого угля при добавле-

нии щелочноземельных соединений на основе известняка, бентонита и цемента в количестве 10 мас. %. Внесение представленных выше добавок позволило снизить начальную температуру разложения на соответствующую величину ($\Delta t_i^{\text{бент}} = 7 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta t_i^{\text{изв}} = 6 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\Delta t_i^{\text{цем}} = 27 \text{ }^\circ\text{C}$) и увеличить среднюю скорость реакции без существенной потери теплотворной способности угля. В работе [67] было проведено сравнительное исследование процесса окисления образцов энергетических углей (полубитуминозных) и углеродного материала, полученного из отходов с содержанием хлорида калия и натрия (KCl и NaCl) 0,4-1,6 мас. %. Экспериментальные результаты показали, что при возрастании содержания щелочных соединений увеличивалась максимальная скорость окисления угля, при этом снижалась степень конверсии. Использование добавок на основе щелочных и щелочноземельных металлов в энергетической отрасли ограничено высокой коррозионной активностью и высоким шлакообразованием экранных труб топочного пространства [55].

Для повышения эффективности горения угля также используются оксиды редкоземельных и переходных металлов [55, 70-72]. Так, в работе [55] рассмотрено влияние добавок CeO_2 , Fe_2O_3 и совместного использования Fe_2O_3 и K_2CO_3 на кинетические характеристики горения углей различной степени метаморфизма. Результаты термического анализа показали, что вносимые добавки оказывали положительное действие на снижение начальной температуры зажигания (рис. 1.2) и процессы термической деструкции и горения различных видов твёрдого топлива.

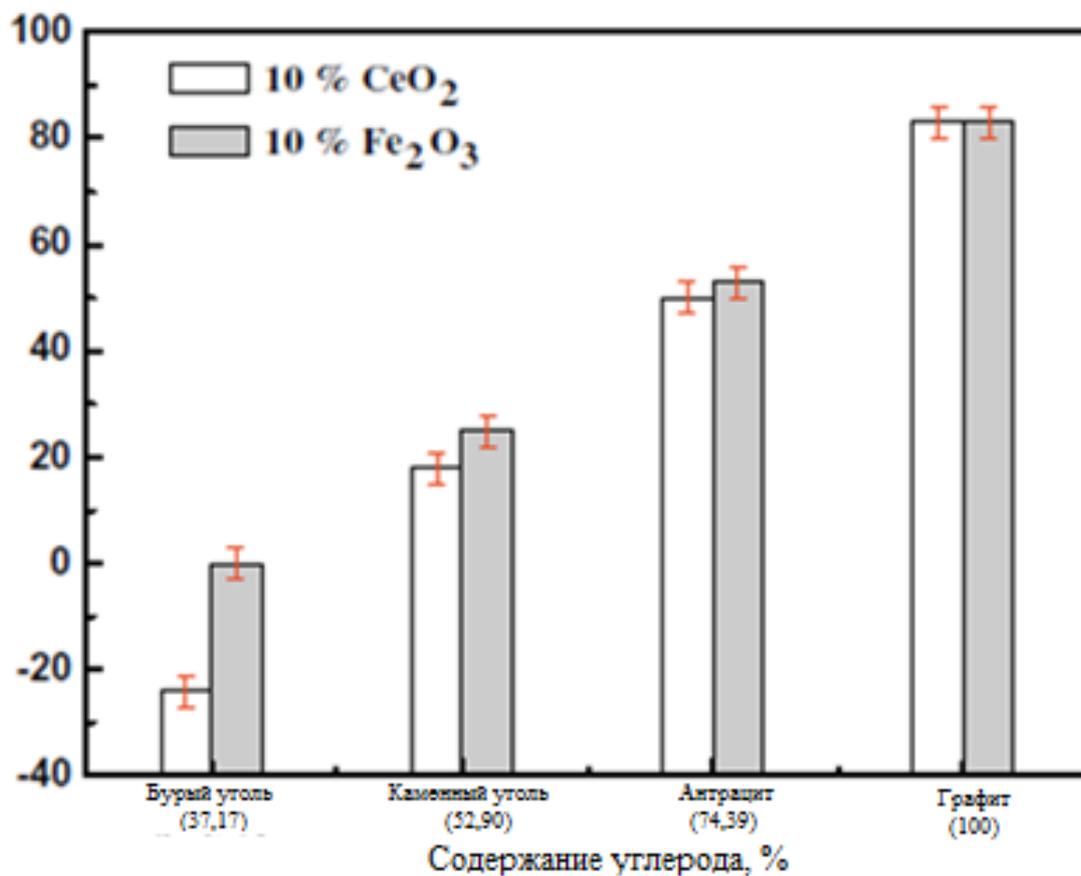


Рисунок 1.2 - Снижение температуры воспламенения угля различной степени метаморфизма [55].

Из рисунка 1.2 видно, что, за исключением лигнита, для других трех топлив (каменный уголь, антрацит и графит) их модифицирование каталитическими добавками CeO₂ и Fe₂O₃ инициировало снижение начальной температуры интенсивного окисления.

Степень влияния активирующих добавок на характеристики горения во многом зависит от содержания углерода в исходном образце угля и имеет тенденцию к возрастанию с повышением пористости [73]. Важным фактором влияния на изменение температуры зажигания углей является скорость пиролиза летучих соединений. Согласно некоторым работам [74-76], катионы металла, содержащиеся в высокомолекулярной структуре угля, способствуют замедлению скорости высвобождения летучих соединений. Таким образом, чем выше выход летучих веществ, тем ниже каталитический эффект используемых доба-

вок. В то же время, изменение начальной температуры зажигания рассматриваемых видов топлив различной стадии метаморфизма объясняется типом реакции окисления (гомогенная и гетерогенная) [55, 77].

Подобное заключение подтверждается экспериментальными результатами [78], где наибольшие изменения в кинетике процесса горения угля с использованием оксидов металлов проявляются в высокотемпературной зоне (выше 550 °С), что может лимитировать использование металлооксидных катализаторов при сжигании высокореакционноспособных видов топлива.

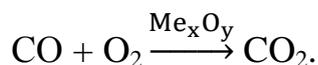
В работе [79] представлены результаты исследования процессов пиролиза (среда N_2) и частичного (различное соотношение кислорода O_2 и азота N_2) и полного окисления (среда O_2) образцов различных видов углей с активирующими добавками в виде оксидов кальция, калия и железа. Было установлено, что при уменьшении содержания кислорода в газовом потоке, снижалась активность воздействия добавок на температуру зажигания и скорость протекания реакции термического разложения угля. Проводя сравнительный анализ изменения кинетических характеристик от типа используемой добавки, выяснилось, что наилучшей активностью обладали щелочные металлы CaO и K_2O_3 , при этом увеличение содержания доли кислорода в потоке способствовало повышению активности Fe_2O_3 , особенно в части догорания коксового остатка в области высоких температур (свыше 500 °С), что согласуется с результатами работы [78]. Это объясняется тем, что стадии окисления и восстановления железа протекают очень быстро, и ключевым этапом для горения углерода является стадия окисления железа в окислительно-восстановительном цикле.

Исследование [61] процесса окисления углей, активированных оксидами редкоземельных (CuO) и переходных металлов (ZnO) показали существенное увеличение скорости реакции и снижение температуры горения летучих соединений и коксового остатка. Наибольшее изменение скорости реакции (Δw_{max}) и начальной температуры зажигания угля (Δt_i) наблюдали для образца, модифицированного добавкой CuO : $\Delta w_{max} = 4\% / \text{мин} \uparrow$ и $\Delta t_i = 50\text{ °С} \downarrow$, соответственно. Было выдвинуто предположение, что используемые оксиды металлов в резуль-

тате взаимодействия с углеродом восстанавливаются до металла или оксидов с низкой валентностью, затем они поглощают кислород и вновь преобразуются в исходные соединения. Таким образом, этот процесс характеризуется циклами окисления и восстановления. Из-за переноса кислорода от металла к атому углерода, диффузия кислорода ускоряется, что способствует выгоранию высвобождаемого пиролизного газа [51] и сжиганию коксообразующего остатка.

Использование оксидных каталитических добавок различной природы для высокорекреационных видов топлива (выход летучих соединений свыше 60%) [80] показало незначительное изменение начальной температуры высвобождения и последующего воспламенения летучих углеводородов. При этом скорость горения коксообразующего остатка в высокотемпературной области (490-540 °С, в зависимости от типа используемого катализатора) имела существенное отличие. В высокотемпературной области оксиды переходных металлов (V_2O_5 и Fe_2O_3) в большей степени повышали интенсивность выгорания образующегося углерода, чем соединения щелочных и щелочно-земельных металлов (CaO и Na_2O), что согласуется с работами [78-79].

В ряде исследований [50, 61, 80-82], приводятся данные по повышению калорийности углеродосодержащего топлива в присутствии активирующих добавок, что объясняется дожиганием высвобождаемого пиролизного газа во время термической деструкции угольных частиц:



В работе [50] было исследовано влияние каталитических добавок на основе K_2CO_3/Fe_2O_3 , смешанных с золовым остатком, на температуру зажигания и скорость термического разложения высокоуглеродистых углей (антрацит). Результаты указывают, что добавление золы не способствовало снижению начальной температуры зажигания угля, в то время как скорость горения в высокотемпературной области имела тенденцию к увеличению в зависимости от типа подготовки добавки - минерального остатка (температура прокаливании). При этом смешение каталитических добавок с золой показало, что их взаимо-

действие привело к уменьшению скорости горения по сравнению со случаями, когда K_2CO_3 и Fe_2O_3 использовались индивидуально (рис. 1.3).

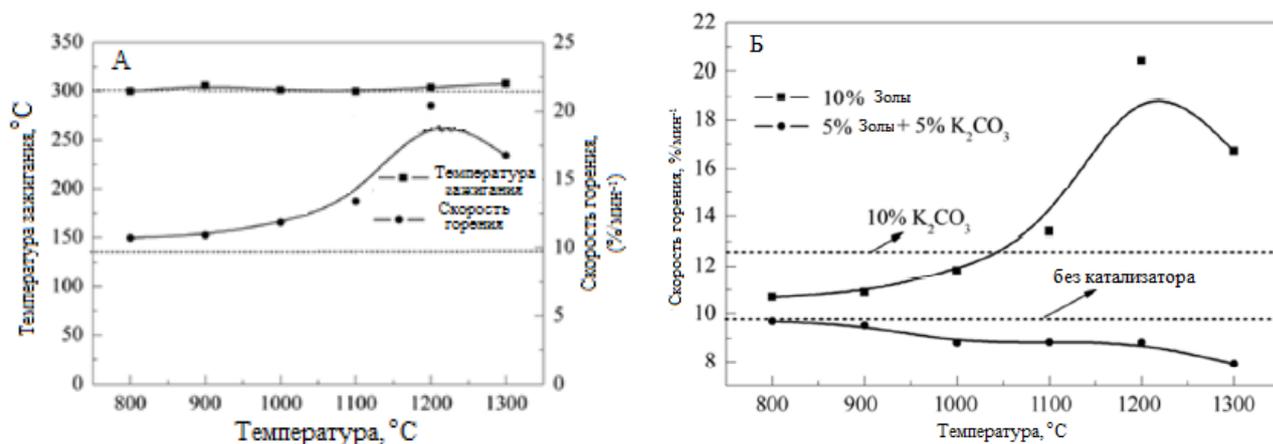


Рисунок 1.3 – Влияние минерального остатка на температуру зажигания и скорость горения антрацита. А – температура зажигания и скорость горения антрацита с добавлением минерального остатка в отсутствие каталитической добавки, Б – сравнение изменения скорости горения антрацита с добавлением минерального остатка и его совместного использования с каталитической добавкой K_2CO_3 в массовом соотношении 50/50 [50].

В работе [74] было установлено, что увеличение содержания катализирующей добавки по отношению к топливу имеет нелинейный характер оказываемого эффекта на кинетические характеристики процесса окисления углей (антрацит и графит). Из рисунка 1.4, А видно, что в большинстве рассматриваемых случаев для температуры начала выделения летучих компонентов использование 1 мас.% оксидов металлов (Fe_2O_3 , MnO_2 , CaO) имеет ингибирующее воздействие (в зависимости от уровня углефикации). При этом стоит отметить, что в большинстве рассмотренных выше работ массовое содержание промоторов составляло 5-10 мас.%.

Результаты, представленные на рисунке 1.4, Б, показывают, что при любом содержании добавки происходит снижение начальной температуры термического разложения углерода $t_{i \text{ углерода}}$. Также важно отметить, что наиболее существенное влияние на $t_{i \text{ углерода}}$ оказывали добавки с содержанием 3 мас. %.

Ранее [83] было выдвинуто предположение, что каталитическое горение может иметь двухстадийный эффект: первый – каталитический, способствующий интенсификации сжигания угля; второй – ингибирующий, когда частицы катализатора покрывают поверхность частиц угля и закупоривают пористую структуру угля. При блокировании пор возрастает диффузионное сопротивление, что приводит к уменьшению реактивности углей (взаимодействие окислительной среды с углеродной или углеводородной частью топлива). Поскольку используемые катализаторы имели различную чистоту и степень дисперсности, то увеличение их концентрации привело к ингибирующему эффекту.

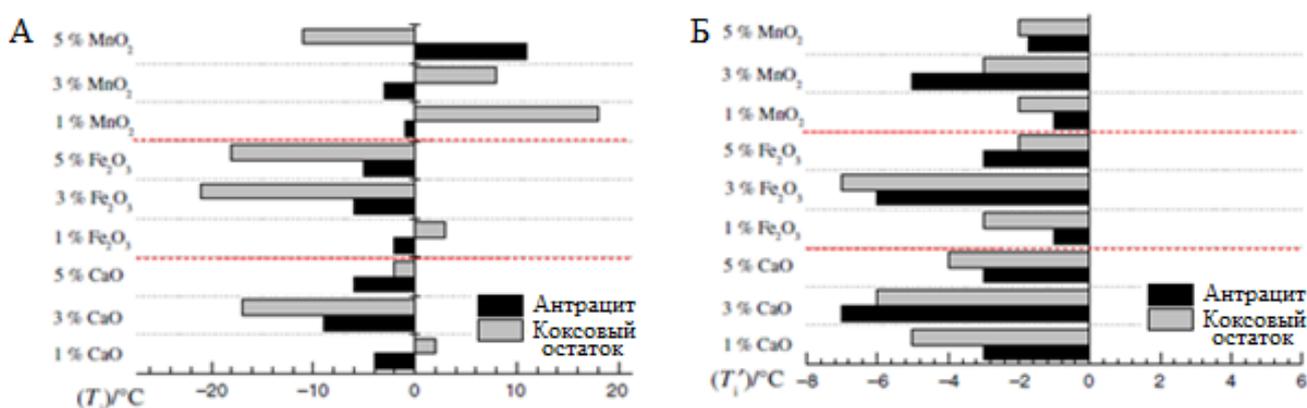


Рисунок 1.4 - Изменение начальной температуры выделения летучих компонентов (А) и термического разложения углеродной составляющей топлива (Б) [74].

При переходе процесса окисления летучих соединений и углерода в низкотемпературную область наблюдалось повышение максимальной скорости протекания реакции (рис. 1.5), что объясняется активацией передачи кислорода углеродосодержащему субстрату.

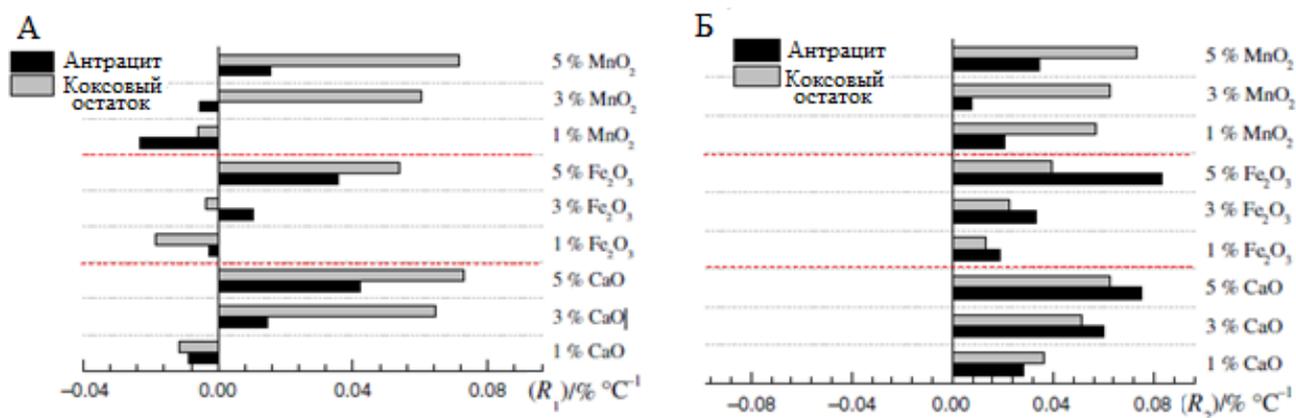


Рисунок 1.5 – Изменение максимальной скорости высвобождения летучих соединений (А) и окисления углерода (Б) [74].

При сопоставлении рисунков 1.4 и 1.5 видно, что влияние различного содержания добавок на начальную температуру выделения летучих соединений и их максимальную скорость окисления имеет различный характер, что объясняется сложной и неоднородной молекулярной структурой топлива [83].

Известно [84-86], что снижение температуры реакции горения угля способствует снижению выделения NO₂, что положительным образом сказывается на экологической составляющей процесса. Так, в одной из работ [87-88] был проведен анализ выделяемого NO₂ в ходе горения различных типов углей (по степени метаморфизма) в DTF-реакторе с промышленными металлооксидными отходами. Экспериментальные результаты показали, что для определенных условий, типов углей и добавок наблюдается сокращение выбросов образующегося NO₂. Наибольшее значение снижения содержания NO₂ зафиксировано в случае добавления десульфурующего шлака, в котором содержалось большое количество Fe₂O₃ и CaO, имеющих каталитические свойства [50, 54, 57, 61], и промотирующие реакцию денитрификации [89].

В нескольких работах [11, 57, 90-92] отражены результаты исследований изменения морфологической структуры угля в ходе каталитического горения. На рисунке 1.6 представлены электронно-микроскопические изображения [11] исходного и каталитически модифицированного добавкой (3 мас. % Fe₂O₃) образцов антрацита после их частичного пиролиза (при t=1000 °C). Из рисунка

1.6, Б видно, что вносимые добавки влияют на молекулярную структуру угля в ходе термической реакции [93-94], что приводит к существенному изменению морфологической структуры образцов. Так, модифицированный образец, в отличие от исходного, имеет неоднородную поверхностную структуру с большим количеством открытых широких пор, что позволяет упростить диффузию окислителя во внутренний объем частиц.

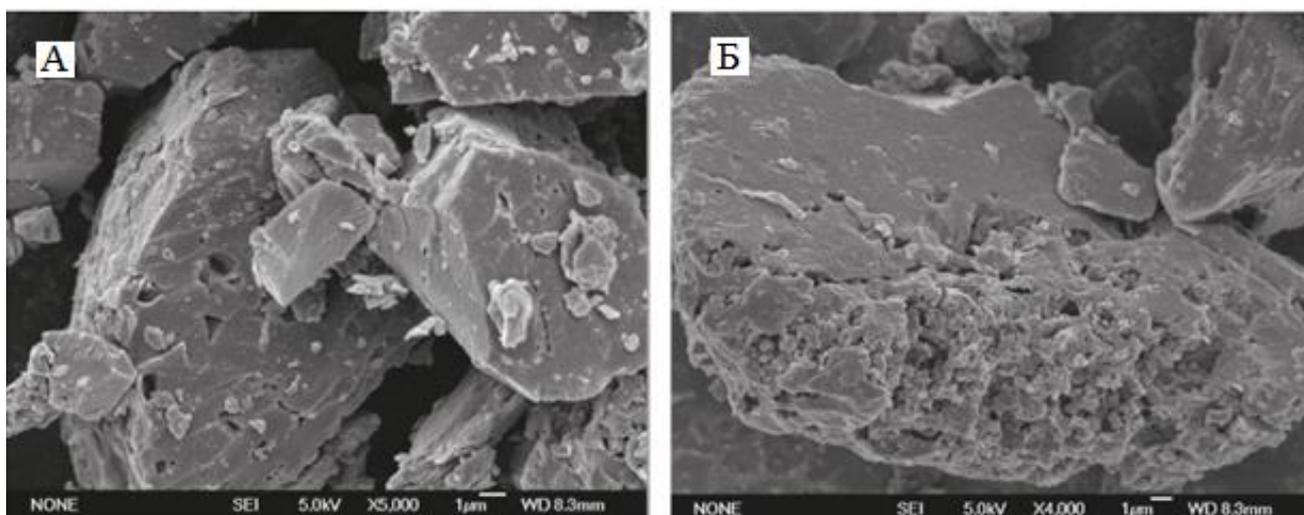


Рисунок 1.6 – Изображения исходного (А) и модифицированного каталитической добавкой Fe_2O_3 (Б) образца антрацита [94].

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что большинство исследований каталитического горения углей основано на использовании твердых оксидов металлов различной природы, что обусловлено простотой практического внедрения и проведения экспериментальных работ.

При этом в ряде работ [10-12, 60, 63, 65, 95-96] упоминается, что добавки-предшественники твердых оксидов (соли и их основания) характеризуются сильными окислительными свойствами, низкой температурой плавления (разложения) и хорошей растворимостью в воде. Последнее значительно упрощает их нанесение методом пропитки на поверхность твердого топлива.

Например, использование $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в качестве активирующей добавки приводило к максимальному снижению температуры зажигания углей (около

50 °С), по сравнению с добавками оксидов металлов [60]. К тому же, разложение нитратов переходных металлов приводит к образованию соответствующих оксидов, способных катализировать процесс дальнейшего окисления угля [97].

В работе [11] представлены результаты исследований окисления образца каменного угля модифицированного методом влажной пропитки [98] хлоридами металлов ($ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$) с различным содержанием (5-20 мас. %). С помощью термического анализа авторами было установлено, что нанесение хлоридов на каменный уголь позволило увеличить степень конверсии от 10 до 60 % в зависимости от типа используемой добавки. Наиболее значимый результат наблюдался для случая модификации образца промотором 20 мас.% $ZnCl_2$.

1.4 Механизм действия каталитических добавок при горении угля

В ряде работ [55, 83, 99-102] механизм каталитического горения твердого топлива объясняется интенсификацией подвода окислителя к углеродосодержащему субстрату. В [71] предположено, что при образовании пиролизного газа (основным компонентом которого является CO), оксиды металлов способствовали активации его окисления, в результате чего повышалась скорость реакции и снижалась температура протекания процесса горения. В свою очередь, каталитическое воздействие добавок на основе переходных металлов (MnO_2 и ZnO) на процесс горения угля объясняется авторами [63] интенсификацией высвобождения летучих компонентов путем активации подвода окислителя, что приводит к обширной термической деструкции частиц. Интенсификация подвода окислителя с помощью переходного оксида металла объясняется тем, что он представляет собой тип полупроводника, имеющий не интегрированную структуру с изменяемым валентным ионом, непрерывно поглощающим различные активные соединения кислорода, включая O_2 , O_2^- , O^- и O^{2-} [99]. При этом из работы [83] следует, что наилучшими каталитически активными добавками являются соединения на основе переходных металлов с незаполненными d-орбиталями.

Авторами ряда работ [100-101] визуализирован каталитический механизм активации окисления углеродосодержащего субстрата (рис. 1.7) с помощью активирующих добавок (NaCl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

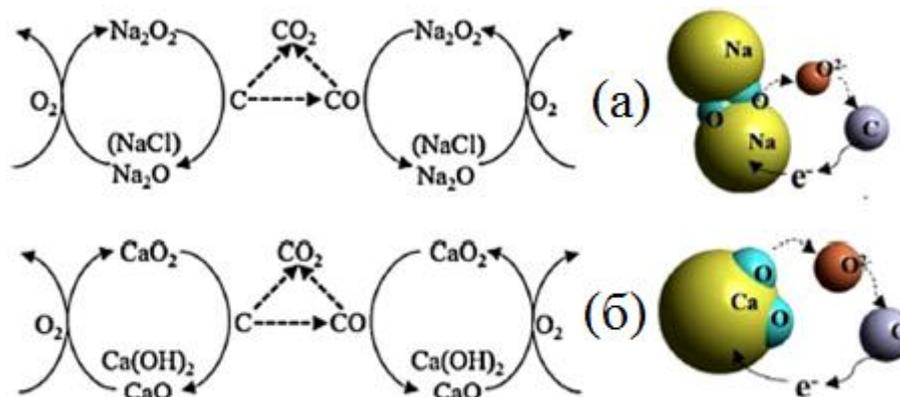
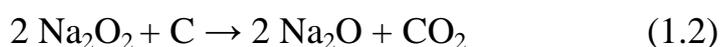
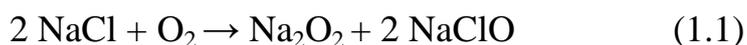
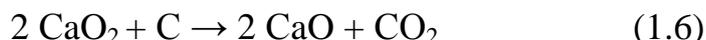


Рисунок 1.7 - Каталитические механизмы индивидуальных промоторов при сжигании угля: (а) NaCl ; (б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [101].

Известно [62], что рассматриваемые типы добавок обладают сильной абсорбционной характеристикой для кислорода, которые могут быть активными носителями кислорода, способствующие снижению сопротивления во время газофазного переноса окислителя (кислорода) на поверхность угля. На рисунке 1.7 отражена схема влияния различных активирующих добавок на процесс окисления. Так, NaCl (рис. 1.7А) в результате своего термического разложения принимает оксидную форму и окисляется до Na_2O_2 (1.1). Затем Na_2O_2 , контактируя с углеродом по реакции (1.2) транспортирует к нему кислород и преобразуется в Na_2O . Далее, при взаимодействии с окислительной средой Na_2O доокисляется до Na_2O_2 (1.3).



Сжигание угля с активирующей добавкой в виде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеет аналогичный механизм, что и в случае использования NaCl . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в результате термического воздействия в окислительной среде преобразуется в CaO (1.4), а затем происходит его доокисление до CaO_2 (1.5). Затем CaO_2 переносит кислород на поверхность углерода и восстанавливается до CaO (1.6).



Также в [101] была предложена модель цепного каталитического механизма каскадного типа на основе комбинирования щелочных и переходных металлов Na-Fe-Ca (рис. 1.8).

В ряде работ [55-56, 61] сообщается, что композиционные промоторы горения на основе щелочных и переходных металлов имеют улучшенные каталитические свойства в отличие от их отдельного использования. Усиливающийся эффект объясняется в синергетическом воздействии компонентов на процесс горения угля в результате ускорения передачи кислорода на поверхность углерода [102]. Так, на примере каталитической каскадной цепи Na-Fe-Ca перенос атома кислорода к углероду основан на порядке каталитической активности металлов (от Na до Ca).

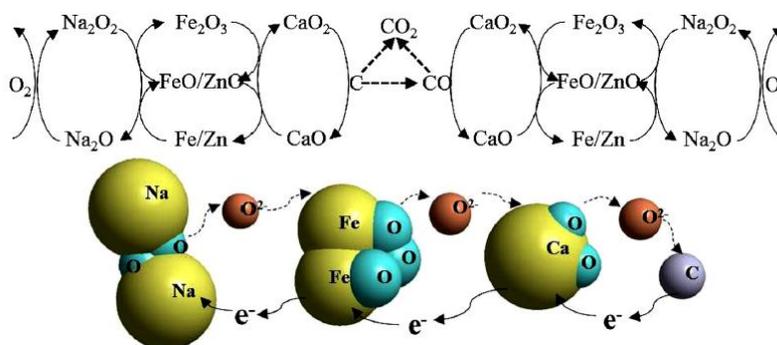
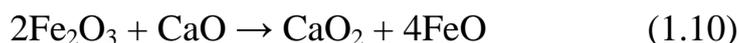
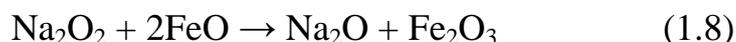


Рисунок 1.8 – Каскадный каталитический механизм композиционного промотора Na-Fe-Ca сжигания угля [101].

Согласно схеме данного механизма (рис. 1.8) Na был окислен до Na_2O_2 (1.7), затем Na_2O_2 окислял FeO до Fe_2O_3 (1.8), после чего он вновь восстанавливался до Na_2O (1.9), тем самым активируя перенос кислорода между Na и Fe (Zn). Fe_2O_3 (FeO или ZnO) дополнительно переносил кислород, полученный от преобразования натриевых соединений, на CaO (1.10).

Таким образом, данный механизм, за счет непрерывной подпитки кислородом, позволяет интенсифицировать передачу окислителя к поверхности угля.



Также отметим и физическую составляющую участия активирующих добавок в процессе окисления углей. В одном из исследований [91], представлен механизм воздействия каталитической добавки на процесс термической деструкции пор (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 – Схема взаимодействия каталитической добавки и угля [91].

Проникновение промотора в поры угля приводит к их расширению и усилению реакционной способности за счет интенсификации процесса окисления в результате активирования кислорода (рис. 1.9).

1.5 Промышленное использование катализаторов, интенсифицирующих процессы горения угля

Практическое внедрение технология каталитического сжигания твердого топлива, разработанная институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, получила в 1993 г, путем создания демонстрационной каталитической тепловой установки мощностью 230 кВт. Схема данной установки представлена на рисунке 1.10.

В каталитический топливосжигающий аппарат через патрубок 2 загружается катализатор в зону горения (б). Воздух по патрубку 6 попадает в секцию подвода воздуха (а), проходит через газораспределительную решетку 4 в зону горения (б), в которую по патрубкам 24, 8, 7 подается топливо.

Подводящий воздух и образующиеся дымовые газы приводят в псевдооживенное состояние частицы катализатора 22. Агломерированные крупные газовые пузыри, содержащие в себе воздух и топливо, разбиваются на мелкие составляющие с помощью насадки 9, в результате чего интенсифицируется процесс горения, что обеспечивает высокую степень конверсии. Образующиеся дымовые газы проходят совместно с частицами катализатора через неизотермическую насадку 10 в секцию теплосъема, где охлаждаются в результате передачи тепла. При этом основное количество теплоты из зоны горения топлива передается частицами катализатора. Далее, охлажденные дымовые газы проходят через сепарационную зону и фильтр грубой очистки для предотвращения уноса катализатора.

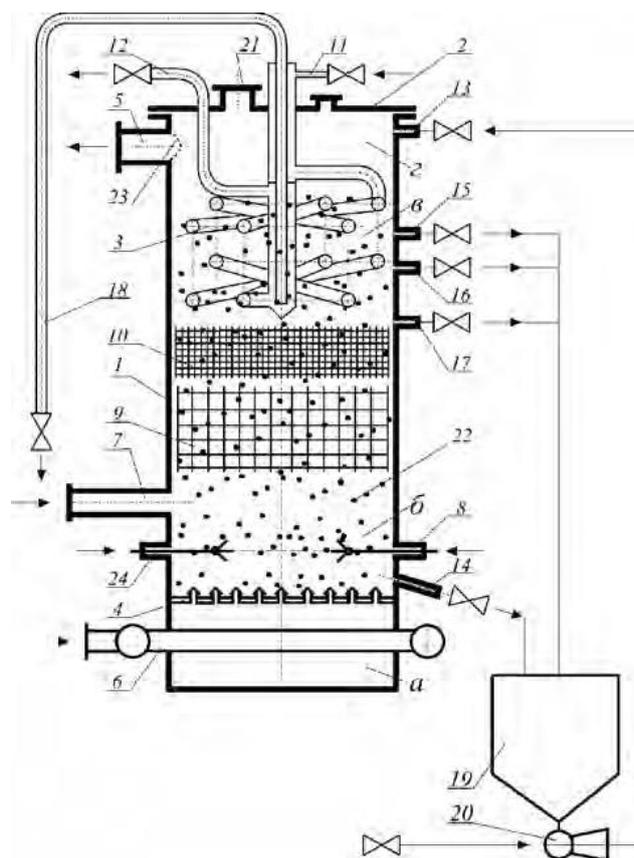


Рисунок 1.10 – Схема аппарата каталитической тепловой установки (1 -вертикальный корпус, 2 - патрубок для загрузки катализатора, 3 -теплообменник змеевикового типа, 4 - газораспределительная решетка, 5 - патрубок выхлопных газов, 6 - патрубок подвода воздуха, 7 - система подачи твердого топлива, 8 - система подачи жидкого топлива, 9 - объемная организующая насадка, 10 - неизотермическая насадка, 11 - патрубок входа холодной воды, 12 - патрубок для выхода нагретой воды, 13 - патрубок с вентилем для перегрузки катализатора, 14,15,16,17 - патрубки с вентилями для выгрузки катализатора, 18 - сифон для слива воды из теплообменника, 19 - система пневмотранспорта, 20 - патрубок загрузки катализатора в бункер системы пневмотранспорта, 21 - предохранительная мембрана, 22 - взвешенные частицы катализатора, 23 – фильтр грубой очистки, 24 - патрубок подачи газообразного топлива; а - секция подвода воздуха, б - секция горения, в - секция теплосъема, г - сепарационная зона) [9].

В таблице 1.1 представлены результаты эксперимента по сжиганию различного твердого топлива, выполненного при температуре 700-740 °С с использованием алюмомеднохромового катализатора ЩКЗ-1 [103] и песка со средним размером частиц 1,6 мм.

Таблица 1.1 – Характеристики каталитического теплогенератора при сжигании твердого топлива

Параметр		Размерность	Значение
Тепловая мощность		кВт	230
Тепловой КПД		%	93
Объем котлоагрегата		м ³	0,45
Температура в топке		°С	700
Содержание токсичных веществ в дымовых газах*	NO _x	мг/м ³	50–250
	CO		50-300
	SO _x		1-50

* в зависимости от типа сжигаемого топлива

Из полученных результатов (табл. 1.1) видно, что при высоких критериях эффективности наблюдается удовлетворяющий требованиям ПДК уровень токсичных веществ в дымовых газах, что объясняется снижением температур процесса горения. Таким образом, экспериментальным путем было установлено, что технология каталитического сжигания твердого топлива позволяет снизить габариты и металлоемкость аппаратов, а также существенно повысить топливный КПД и исключить установку дорогостоящей системы очистки дымовых газов.

На основании положительного опыта эксплуатации демонстрационной каталитической тепловой установки было осуществлено промышленное внедрение каталитических топливосжигающих аппаратов на котельной [9]. На данном объекте в рамках технического перевооружения было установлено три установки с суммарной тепловой мощностью 3 Гкал/ч. В таблице 1.2 представлены технические характеристики реконструируемой котельной.

За период эксплуатации подобных объектов было установлено, что месячный расход угля был снижен более чем в 4,5 раза, а электроэнергии - в 1,4 раза. Для данных котельных установок степень истирания катализатора составила 0,2 мас. % в сутки, для кварцевого песка – 0,6 мас. % в сутки.

Таблица 1.2 – Технические характеристики котельной с каталитическими котлоагрегатами

Параметр	Значение
Тип топлива	Каменный уголь марки Г (Кузнецкий бассейн)
Номинальная теплопроизводительность, МВт	3
Максимальный расход твердого топлива, кг/ч	650
Температура кипящего слоя, °С	700—750
Тепловой КПД, %	93—96
Содержание токсичных веществ в дымовых газах, мг/м ³	
NO _x	100-200
CO	100-300
SO _x	30

Ввиду существующей проблемы эксплуатационного истирания катализаторов сжигания в результате химического, термического и механического воздействия [104], институтом катализа СО РАН было предложено использовать керамические сотовые катализаторы (рис. 1.11).



Рисунок 1.11 – Керамический сотовый катализатор для сжигания твердого топлива в псевдоожиженном слое [8].

В отличие от ранее используемых керамических шариковых катализаторов, сотовые катализаторы размещаются в неподвижном слое нижней части ре-

актора, с обеспечением свободного прохода топлива и теплоносителя через каналы активирующего элемента.

Данные катализаторы представляют собой высокопористые композиты на основе равномерно распределенных оксидов металлов $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}$ в FeAl с удельной поверхностью 5-10 $\text{м}^2/\text{г}$. Наличие металлических частиц позволяет повысить механическую прочность катализаторов.

Выполненные испытания на пилотном стенде длительностью 4000 ч [5] продемонстрировали высокую прочность и отсутствие существенных структурных изменений сотовых катализаторов при обеспечении технологического режима сжигания твердого топлива.

Выводы по литературному обзору

1. Анализ литературных источников показал, что одним из перспективных способов преобразования твердого топлива в тепловую энергию является технология каталитического сжигания. Варьирование состава и природы активирующих добавок позволяет добиться высокого КПД использования топлива в низкотемпературной области процесса горения.

2. Ограничение широкого практического применения технологии каталитического сжигания в промышленности обусловлено отсутствием литературных данных о комплексных исследованиях кинетики и механизма процессов, а также обобщения и обоснования имеющихся результатов.

3. Большинство исследований в области каталитического сжигания твердого топлива направлено на использовании оксидов щелочных, редкоземельных и переходных металлов. При этом в литературных источниках практически отсутствует подробное описание процесса термического разложения углей в присутствии солей, имеющих более высокую химическую активность в сравнении с оксидами металлов.

В связи с этим **целью** настоящей работы является определение характеристик процесса интенсифицированного окисления энергетических углей активирующими добавками солей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

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

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

4. Анализ стадий процесса окисления исходных и модифицированных образцов энергетических углей.

5. Определение влияния экспериментальных параметров (температура, скорость нагрева, способ синтезирования образцов) и типа добавок на процесс окисления исследуемых образцов углей.

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

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методология работы

На рисунке 2.1 представлена структурно-методологическая схема работы, основное внимание в которой уделено исследованию активируемых процессов окисления энергетических углей и получаемых при термическом воздействии газофазных продуктов.

Экспериментальные исследования разбиты на 3 этапа:

- исследование характеристик исходных и модифицированных образцов углей;
- исследование активированного процесса окисления энергетических углей с последующим анализом полученных результатов и выделением основных аспектов, влияющих на интенсификацию выделения и последующего окисления летучих соединений, а также коксообразующего остатка;
- апробация исследуемого процесса активируемого окисления угля с помощью аппаратного комплекса слоевого горения твердого топлива.

На первом этапе проведены физико-химические анализы исходных и модифицированных образцов энергетических углей, на основании которых были определены основные свойства, влияющие на процесс активируемого окисления и пиролиза.

На втором этапе с помощью термогравиметрического анализа исследовалось влияние нанесенных активирующих добавок на динамику процесса окисления образцов энергетических углей.

Проведен сопоставляющий анализ выделяемых газофазных продуктов и параметров протекания процессов окисления с последующим описанием взаимодействия активирующих добавок с углями различной стадии метаморфизма в ходе их термического разложения.

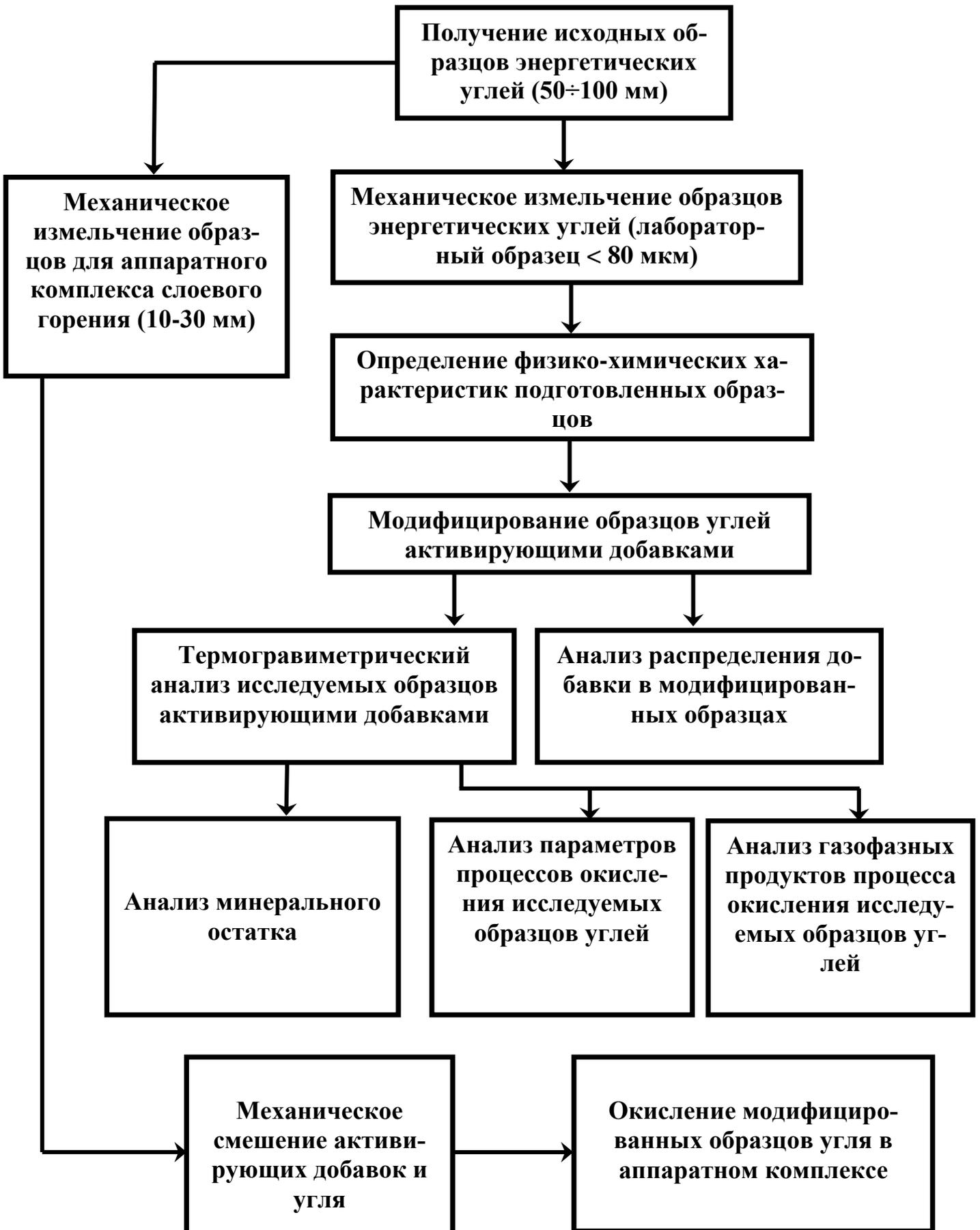


Рисунок 2.1 – Структурно-методологическая схема работы

На третьем этапе выполнено сжигание исходного и модифицированного образцов углей в аппарате слоевого горения твердых топлив опытно-промышленного стенда.

2.2 Характеристика исследуемых типов углей и добавок. Методология обработки исходных образцов углей и нанесения активирующих добавок

В качестве исходных образцов использовались бурые и каменные угли, имеющие широкое применение в энергетической отрасли РФ [105]. Общие сведения и паспортные характеристики исследуемых образцов углей представлены в таблицах 2.1 и 2.2, соответственно.

Таблица 2.1 – Общие сведения исходных образцов углей

Тип угля	Марка угля	Место добычи	Фракция полученного образца, мм	Обозначение образца
Бурый	2Б	Бородинский разрез (Канско-Ачинский угольный бассейн)	50÷100	УБ-1
	3Б	Балахтинский разрез (Канско-Ачинский угольный бассейн)		УБ-2
Каменный	Д	Шахта Красноярская (Кемеровская область)		УК-1
	Т	Шахта Алардинская (Кемеровская область)		УК-2

Таблица 2.2 – Паспортные характеристики исходных образцов углей

Марка угля	Паспортные характеристики*					
	Зольность, %	Общая влага, %	Общая сера, %	Выход летучих веществ, %	Содержание углерода, %	Низшая калорийность, кДж/кг
2Б	4	12	<1	43	53	17 991
3Б	3	10	<1	38	59	20 083
Д	9	8	<1	26	65	22 175
Т	18	5	<1	12,5	70	25 120

* - Представленные данные были получены на сухой основе (за исключением общей влаги и низшей калорийности), размерность которых имеет средне-предельные значения.

Из таблиц 2.1 и 2.2 видно, что исследуемые типы углей отличаются способом добычи и степенью углефикации. Так, бурые угли, в отличие от каменных,

имеют меньшее содержание углерода и высокое значение выхода летучих соединений и влаги, последнее из которых обусловлено их природой [17].

Крупнодисперсные образцы ($d = 50 \div 100$ мм), исходно взятые для экспериментальных работ, первично измельчались в щековой дробилке до фракции $5 \div 15$ мм, далее обрабатывались в барабанной мельнице в следующем режиме помола: соотношение массы мелющих тел к материалу 1:1, время помола 9 часов с дальнейшим фракционированием ($d < 80$ мкм). Далее просеянные порошки углей были высушены при температуре 105 °С до постоянной массы. После чего были изучены физико-химические характеристики исследуемых образцов с помощью научно-аналитического оборудования и стандартных методик, приведенных ниже. Фракционный состав образцов угля для аппаратного комплекса составлял $15 \div 30$ мм.

Для интенсификации процессов окисления и пиролиза энергетических углей были взяты кристаллогидраты различных металлов. Краткая характеристика используемых соединений представлена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Активирующие добавки и их характеристики [106-109]

Наименование добавки	Молярная масса, г/моль	Температура разложения, °С	Растворимость в воде, г/мл
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434	200	3,81
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	242	170	1,25
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291	200	1,85
$\text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	103	300	1,27
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	125	1,25
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	224	680	0,26
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	305	290	0,10

Внесение активирующих добавок в образец угля осуществлялось двумя методами: механическим смешением и капиллярной пропиткой [110].

Механическое модифицирование образцов проводилось при интенсивном смешивании порошкообразных активирующих добавок и углей в течение 10 минут.

Также для нанесения добавки использовали капиллярную пропитку материала. Капиллярная пропитка позволяет получать нанесённые добавки без потери пропиточного раствора и с заданным количеством активного вещества.

Ввиду существующей гидрофобности исходных углей [110-114], для пропитки был использован водно-спиртовой раствор с объёмным соотношением $C_2H_5OH/H_2O = 50/50$. Определение водопоглощения высушенных образцов углей (в мл/г) проводилось непосредственно перед нанесением пропиточного раствора.

Из данных по водопоглощению рассчитывали необходимое количество исходных солей для растворения в водно-спиртовой смеси. Полученные растворы использовались для пропитки порошков углей. Приготовленные образцы выдерживались в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 20 часов. Массовая доля активирующих добавок в образцах (в пересчёте на сухую соль) составляла 1-10%.

Для проведения сравнительного анализа были приготовлены образцы сравнения, не содержащие добавок, которые подвергались в точности таким же процедурам обработки.

Список синтезированных образцов углей приведен в таблице 2.4. Совместное использование церия и меди обусловлено тем, что оксидная система $CuO-CeO_2$, образующаяся в результате разложения солей-предшественников, характеризуется высокой каталитической активностью в процессах полного окисления [115].

Таблица 2.4 – Перечень синтезированных образцов углей

Бурый уголь Бородинского разреза (образец УБ-1)	Бурый уголь Балахтинского разреза (образец УБ-2)	Каменный уголь шахта «Красноярская» (образец УК-1)	Каменный уголь шахта «Алардинская» (образец УК-2)
Исходный образец - УБ-1	Исходный образец – УБ-2	Исходный образец - УК-1	Исходный образец – УК-2
УБ-1 + 5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	УБ-2 + 5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	УК-1 + 5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	УК-2 + 5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$
УБ-1 + 1 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УБ-2 + 1 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-1 + 1 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-2 + 1 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
УБ-1 + 2,5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УБ-2 + 2,5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-1 + 2,5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-2 + 2,5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
УБ-1 + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УБ-2 + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-1 + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-2 + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
УБ-1 + 10 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УБ-2 + 10 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-1 + 10 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	УК-2 + 10 мас.% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
УБ-1 + (2,5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +2,5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)	УБ-2 + (2,5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +2,5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)	УК-1+ (2,5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +2,5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)	УК-2+ (2,5 мас.% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ +2,5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)
УБ-1 + 5 мас.% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	УБ-2 + 5 мас.% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	УК-1 + 5 мас.% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	УК-2 + 5 мас.% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
УБ-1 + 5 мас.% $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$	УБ-2 + 5 мас.% $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$	УК-1 + 5 мас.% $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$	УК-2 + 5 мас.% $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$
УБ-1 + 5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	УБ-2 + 5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)$	УК-1 + 5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)$	УК-2 + 5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)$
УБ-1 + 5 мас.% FeSO_4	УБ-2 + 5 мас.% FeSO_4	УК-1 + 5 мас.% FeSO_4	УК-2 + 5 мас.% FeSO_4
УБ-1 + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	УБ-2 + 5 мас.% $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	УК-1+ 5 мас.% $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	УК-2+ 5 мас.% $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Характер распределения нанесённых солей в образцах угля и минерального остатка был изучен с помощью EDX-картирования, выполненного на растровом электронном микроскопе JSM-6000C (JEOL, Япония).

В том числе, для разложения добавок (нитраты церия и меди) с получением соответствующих оксидов и дальнейшего изучения их влияния на процесс окисления угля, часть приготовленных образцов была прокалена на воздухе в тиглях одинаковой формы при 200°C в течение 60 минут. Образцы остужались в эксикаторе, после чего проводилось контрольное измерение массы.

2.3 Методы исследований физико-химических характеристик исходных и модифицированных образцов углей

Методы исследований, использованные в работе, являются стандартными и соответствуют ГОСТам, что позволяет обеспечить сопоставимость полученных результатов. Применяемые методы также целесообразно разделить на две группы:

- исследование характеристик и свойств исходных и модифицированных образцов углей и их минеральных остатков;
- регистрация параметров процесса окисления и пиролиза.

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Физической основой рентгенофазового анализа (РФА) является дифракция рентгеновских лучей при прохождении сквозь кристаллическую решетку вещества [116].

Рентгенофазовый анализ (РФА) минерального остатка модифицированных и исходных образцов после их окисления проводился путем анализа дифрактограмм исследуемых образцов, полученных на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Дифракционные картины регистрировали с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения. В ходе проведения эксперимента использовались следующие параметры: скорость сканирования – 2° в минуту; шаг сканирования – 0,03°; диапазон углов 2Θ – 10-90°.

Рентгенофазовый анализ является наиболее надежным для идентификации фаз в минеральном остатке полученным после окисления исходных и модифицированных образцов.

2.3.2 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) позволяет исследовать фазовые превращения, наличие химических реакций, протекающих в веществе при нагревании и охлаждении по термическим эффектам и изменению веса. Метод ДТА основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и инертного эталона. Регистрируемым параметром является разность температур вещества и эталона, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью [117]. Наряду с ДТА в работе использовался метод с регистрацией массы нагреваемого вещества - термогравиметрический анализ (ТГ).

Исходя из потребностей, можно одновременно применить оба этих метода, совмещенных в одном приборе – термоанализаторе. В данной работе был использован синхронный термический анализатор или совмещенный метод ТГ и ДТА, а также дифференциально-сканирующий калориметр (ДСК) STA 449 C Jupiter - (NETZSCH, Германия) при температурах до 1000 °С в окислительной и инертной средах (воздух, аргон и азот) при различных скоростях нагрева 2,5-40 °С/мин. Все эксперименты проводились в условиях атмосферного давления в корундовом тигле с перфорированной крышкой с массой образца 10-25 мг. Результаты термического анализа представлены тремя кривыми – ТГ, ДТГ и ДСК.

Термогравиметрическим методом диагностировалось влияние активирующих добавок на характеристики процесса окисления образцов энергетических углей. В качестве регистрируемых параметров были приняты: начальная температура выделения углеродородных компонентов, максимальная скорость протекания реакция и температура, соответствующая ей, а также температура, символизирующая завершение процесса в виде образования

минерального остатка (окисление) или получения кокс образующегося остатка (пиролиз).

Метод надежен, так как угли имеют высокую потерю массы до 97% до 600-1000 °С в зависимости от степени метаморфизма. Наибольшую сложность при проведении дифференциально-термического анализа углей представляет изучение быстропротекающих процессов в области выделения летучих соединений, чем обусловлен выбор низкоскоростного режима нагрева образцов 2,5 °С/мин.

2.3.3 Масс-спектрометрический анализ

Качественное определение состава газообразных продуктов окисления и пиролиза углей на выходе из термического анализатора проводилось с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aeolos (Netzsch, Германия) с сопряженной приставкой для синхронного термического анализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия).

Данный метод основан на том, что ионы, имеющие различные массы и заряды, двигаются в создаваемом четырьмя электродами переменном электрическом поле по спиральным траекториям разного радиуса. Далее ионы с определенным отношением m/e сходятся к оси движения, в то время как траектории других ионов удаляются от нее.

Результаты анализа представлены в виде масс-спектрометрических профилей, соответствующих основным продуктам окисления (CH_4 , CO_2 , SO_x и NO_x), и сопоставлены с ТГ, ДСК и ДТГ-кривыми.

2.3.4 Определение среднеповерхностного диаметра и пористости углей

Среднеповерхностный диаметр частиц образцов углей определяли из значений площади удельной поверхности ($S_{уд}$). Величину $S_{уд}$ порошков определяли с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Этот метод основан на теории молекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (теория БЭТ) [118]. Суть методики БЭТ сводится к измерению объема

газообразного азота, адсорбированного твердым телом при температуре жидкого азота. Измерения проводили с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора 3Flex (Micromeritics, США).

Для нахождения объема пор твердого тела получали экспериментальную зависимость адсорбции от давления при постоянной температуре (изотерма адсорбции), после чего по уравнению БЭТ вычисляли величину и затем число молекул в монослое. Зная площадку, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать суммарную площадь поверхности адсорбента любой формы и объем пор.

2.3.5 Распределение частиц по размерам

Распределение размеров частиц образцов углей было выполнено с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия). Данный метод основан на получении зависимости угла рассеяния света от их размеров (чем больше размер, тем меньше рассеяние). Сквозь кювету с исследуемым образцом проходит лазерный луч, интенсивность рассеянного света снимается с фоточувствительного детектора. Расчеты ведутся по теории Фраунгофера, где дифракционная картинка наблюдается на значительном расстоянии от отверстия или преграды.

2.3.6 Растровая электронная микроскопия и определение элементного состава с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Исследование морфологических характеристик и определение элементного состава рассматриваемых образцов было выполнено на основе метода растровой микроскопии с помощью прибора SEM JSM-6460LV (JEOL, Япония) с ионным сфокусированным пучком для проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Микроскоп позволяет получить объемное изображение с увеличением 600000 раз, что дает возможность различить фрагменты размером 10 нм [82]. Непроводящие образцы минерального остатка перед съемкой покрывались тонким слоем платины (100-200 Å) для устранения зарядки поверхности. После напыления платины на образцы они помещались в

фокус электронной пушки микроскопа, затем производилась их съемка при следующих режимах: ускоряющее напряжение электронного пучка 10 – 30 кВ, рабочее расстояние съемки 20-50 мм и увеличение до 300000 раз.

Распределение нанесённых добавок в образцах углей и минеральном остатке было изучено с помощью EDX-картирования, выполненного на растровом электронном микроскопе JSM-6000С (JEOL, Япония). Данный метод позволяет проводить количественный анализ элементного состава образца и обозначать цветовыми выделениями области присутствия определенных элементов.

2.3.7 Проведение элементного анализа по определению С, Н, N, S, О

Массовая доля основных элементов в составе образцов (С, Н, N, S, О) была определена с помощью анализатора элементного состава Euro EA 3000 (EuroVector, Италия). Принцип работы прибора основан на динамическом методе Дюма-Прегля, где осуществляется сжигание пробы в присутствии окислителя в токе инертного газа. В режиме сгорания (для определения элементов С, Н, N, S) в реактор подается определенный объем кислорода. Преобразованные продукты сгорания и смеси индивидуальных соединений (углерод – CO_2 , водород – H_2O , азот – N_2 , сера – SO_2) поступают на вход хроматографической колонки. После разделения индивидуальные соединения определяются при помощи высокочувствительного детектора (катарометра). Далее, полученные количества компонентов автоматически (с применением результатов градуировки) пересчитываются в массовую долю определяемых элементов.

2.3.8 Определение технических характеристик углей

Для определения технических характеристик исходных образцов углей в работе использовались стандартные методики, соответствующие ГОСТам (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Технические характеристики углей и методы их определения

Наименование характеристики	Методика ГОСТ
Зольность	ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности»
Влажность	ГОСТ Р 52911-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги»
Выход летучих веществ	ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ»
Водопоглощение	ГОСТ 8858-93 «Методы определения максимальной влагоемкости»

2.4 Методика определения параметров протекания процесса окисления и пиролиза углей

Сравнительная оценка характеристик процесса окисления и пиролиза углей проводилась на основании физических величин (температура, время и скорость реакции окисления и пиролиза), вычисленных графическим методом [119-120] с помощью ТГ- и ДТГ-кривых (рис. 2.2.).

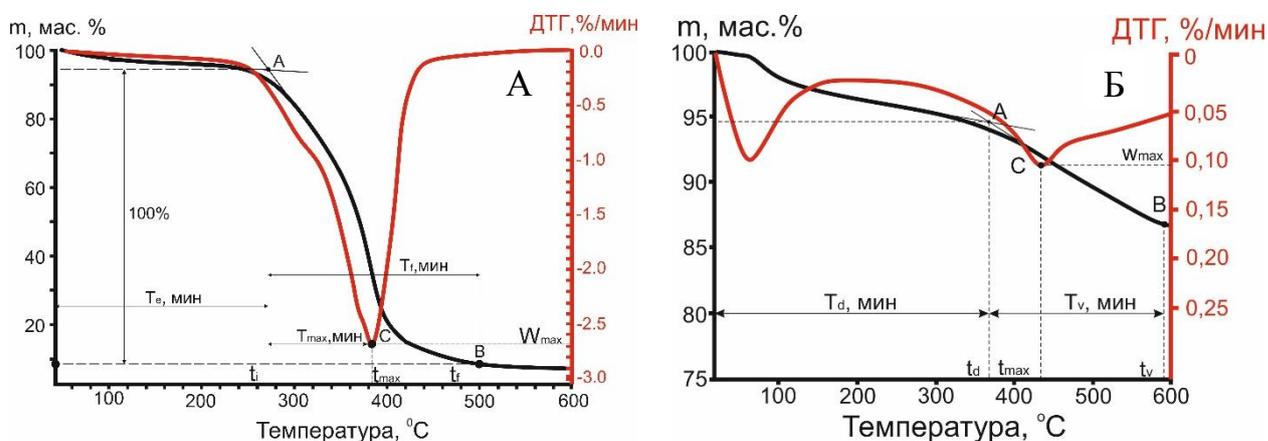


Рисунок 2.2 – Основные характеристики процесса окисления (А) и пиролиза (Б) углей (на примере данных ТГ и ДТГ).

Для окисления углей (рис. 2.2 А) точки А и В на ТГ-кривой характеризуют температуру начала (t_i) и окончания (t_f) процесса. Точка С, представляющая экстремум на ДТГ-кривой, отражает максимальное значение скорости потери массы (w_{max}) при соответствующей температуре (t_{max}). По полученным значени-

ям температур были определены временные параметры: T_e (время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления) и T_f (время интенсивного окисления образца). В свою очередь, для процесса термического разложения углей, пребывающих в инертной среде (пиролиз), точки А и В характеризуют температуры начала и окончания высвобождения летучих веществ t_d и t_v . Точка С на ДТГ-кривой, как для процесса окисления, соответствует максимальному значению скорости процесса (w_{max}), достигаемой при температуре t_{max} .

Разделение и анализ стадий протекания процесса термического преобразования образцов углей осуществлялись с помощью данных ДТГ.

В качестве дополнительной кинетической характеристики окисления и пиролиза углей был выбран параметр энергии активации E_a , позволяющий определить необходимое количество энергии для протекания реакции на характерной стадии процесса. Для расчета данной характеристики был использован метод Coats–Redfern [54, 62-66] на основании полученных данных термогравиметрического анализа.

Уравнение скорости реакции выражается:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.1)$$

где α – степень конверсии угля и k – константа скорости реакции. Константа скорости реакции выражена уравнением Аррениуса.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.2)$$

где T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Функция от конверсии угля $f(\alpha)$ выражена следующим уравнением:

$$f(\alpha) = 1 - \alpha \quad (2.3)$$

Поскольку данное термогравиметрическое исследование проводилось при постоянной скорости нагрева $\beta = \frac{dT}{dt} = const$, то уравнение (2.1) может быть преобразовано в (2.4).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha) \quad (2.4)$$

Проинтегрировав выражение (2.4), получим:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

Учитывая, что $RT/E_a \ll 1$, то выражение (2.5) примет вид:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.6)$$

Решение представленных выше уравнений и определение основных кинетических показателей осуществляется с помощью результатов ТГ анализа путем графического построения зависимости $\ln(-\ln(1 - \alpha)/T^2)$ от $1/T$. Далее полученная зависимость рассматриваемая в границах степени конверсии α в каждой из стадии и аппроксимируется прямой линией, в виде $\ln(-\ln(1 - \alpha)/T^2) = C_1 + C_2 \cdot 1/T$, где с помощью C_2 можно определить энергию активации E_a . Общая граница исследуемой степени конверсии процесса составляла 0,1 – 0,9. Выделение границ степени конверсии объясняется, тем, что включение значений $\alpha < 0,1$ и $> 0,9$ может привести к построению нелинейной зависимости, из-за выпадающих точек с характерно высокой степенью погрешности [121]. В свою очередь, для образцов углей, имеющих бимодальный характер распределения ДТГ-кривых (каменные угли) данный диапазон был разделен на две составляющих: высвобождение летучих соединений и окисление образующегося коксового остатка.

2.5 Описание аппаратного комплекса слоевого горения энергетических углей

Апробация исследуемого процесса активируемого окисления проводилась в аппаратном комплексе слоевого горения энергетических углей.

2.5.1 Рабочая зона аппаратного комплекса

Рабочая зона аппарата (рис. 2.3) имеет вид вертикального цилиндрического сосуда с эллиптическими днищами. Диаметр наружной обечайки агрегата составляет 600 мм, при этом рабочая зона состоит из двух установленных друг

в друга стальных труб с наружными диаметрами 168 и 150 мм. Для минимизации термического воздействия на материал рабочей зоны межтрубное пространство заполнено шамотной смесью. Вокруг наружной обечайки установлена водоохлаждаемая рубашка с наружным диаметром 710 мм. Охлаждение воды в межстенном пространстве осуществляется с помощью системы утилизации тепла (внешний теплообменник). Торцевые заглушки выполнены из котловой стали.

Окислитель (воздух) подводится к нижней трети рабочей зоны аппарата, где равномерно распределено 8 дутьевых фурм, заведенных внутрь рабочего пространства. По поясу фурм расположены тороидальные коллекторы сжатого воздуха, с помощью которых регулируется расходная характеристика окислителя. Данные коллекторы оборудованы предохранительными и дренажными устройствами.

Загрузка угля имеет периодический характер и осуществляется через верхнюю съемную крышку агрегата. Фракционный состав загружаемого угля составляет 10-30 мм, при этом массовый расход для проведения одного эксперимента может составлять 3-15 кг.

Процесс горения в рабочей зоне данного аппарата организован по принципу доменной печи, когда через сопла (фурмы) в слой кускового угля тангенциально вдувается регулируемый поток сжатого окислителя (воздух) и под динамическим воздействием газового потока формируется концентрированный высокотемпературный очаг горения.

Основная часть продуктов горения фильтруется через угольную массу, последовательно создавая в ней зоны вторичных эндотермических восстановительных реакций и инициирования начала высвобождения летучих компонентов в верхнем слое топливного столба. Процесс слоевого окисления обеспечивает высокую температуру газа на входе в зону восстановительных реакций и продолжительное время пребывания угля в рабочей зоне аппарата.

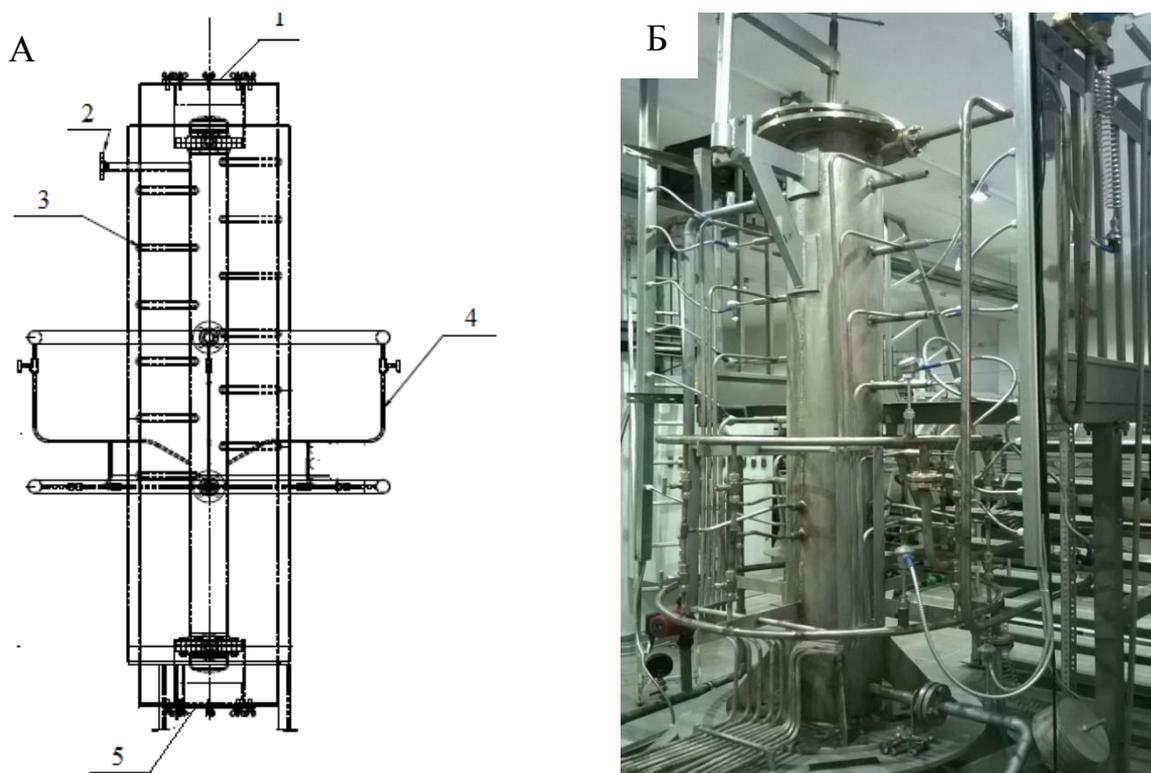


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема (А) и фотография (Б) стенда по исследованию процесса слоевого горения энергетических углей (1 – шлюз загрузки угля, 2 – выход газофазных продуктов горения, 3 – патрубки отбора образцов газофазных продуктов окисления, 4 – система подвода окислителя, 5 – шлюз отгрузки золового остатка).

Продукты пиролиза и окисления заполняют свободную от угля камеру в верхней части рабочей зоны аппарата и удаляются через боковой штуцер. Зольный остаток, образующийся в ходе термического разложения углей, оседает в керамическом сосуде, установленный в нижней части аппарата. Его удаление осуществляется после остановки и охлаждения аппарата.

2.5.2 Система подвода окислителя

Система подачи окислителя (воздуха) имеет регулировку расхода (не менее 1 л/час) с помощью игольчатого крана в каждой фурме. Сжатый воздух нагнетается компрессорной установкой и движется по трубопроводу диаметром 20 мм к нагревательному элементу с параметрами: давление 1 МПа, расход ≈ 10 м³/ч, и температура $10 \div 15$ °С. Нагрев воздуха (до 600 °С) осуществляется с помощью встроенного в тракт воздухоподачи ТЭНа, выполненного по аналогии

нагревательного элемента промышленного сварочного фена. Для предотвращения перегрева электрического нагревателя организован постоянный расход воздуха через инжекторы очистки.

2.5.3 Система охлаждения и очистки газообразных продуктов горения

Охлаждение и первая стадия очистки газофазных продуктов осуществляется в циклоне с водоохлаждаемыми стенками путем введения запыленного потока газа в циклон через тангенциально расположенный входной патрубок. Очищенный от пыли газовый поток из центральной части движется снизу вверх и выводится из аппарата через соосную выхлопную трубу. Стенки циклона имеют двухстенное исполнение с установленной системой циркуляции охлаждающей воды.

Вторая степень охлаждения выполнена в виде выносного теплообменника в который поступает первично охлажденный газ с температурой 600-650 °С. Поток уходящего газа после прохождения через поверхности теплообмена охлаждается до 60 °С.

Организация циркуляции ступеней охлаждения обеспечивается двумя насосами: циркуляция сетевого контура (VeroLine-IPL 32/110-0,75/2, G=3,5 м³/час, H=15 м.в.ст., N=0,75 кВт) и контура системы охлаждения аппарата (G=1,0 м³/час, H=8,5 м.в.ст., N=0,39 кВт., Vilo TOP-S 30/10 3 PN10). Для компенсации температурных расширений теплоносителя установлен мембранный расширительный бак типа «Wester Line WRV 1000» объемом 1000 л. Бак запаса химически очищенной воды находится в пределах водоподготовительной установки.

2.5.4 Система управления и регистрации параметров процесса горения

Управление работой основного оборудования и регистрация параметров процесса горения осуществляется с помощью автоматизированной системы, созданной на базе логических контроллеров. При помощи модулей расширения логического контроллера осуществляется сбор данных со всех датчиков техно-

логического процесса. Данная система отслеживает положение регулирующих органов и арматуры, а также текущих параметров процесса горения.

Для доступа к серверу используется автоматизированное рабочее место (АРМ), которое представляет из себя персональный компьютер с установленным на него программным обеспечением (ПО), позволяющим дистанционно управлять работой аппаратно-экспериментального стенда. Интерфейс данного программного обеспечения представлен на рисунках 2.4-2.5.

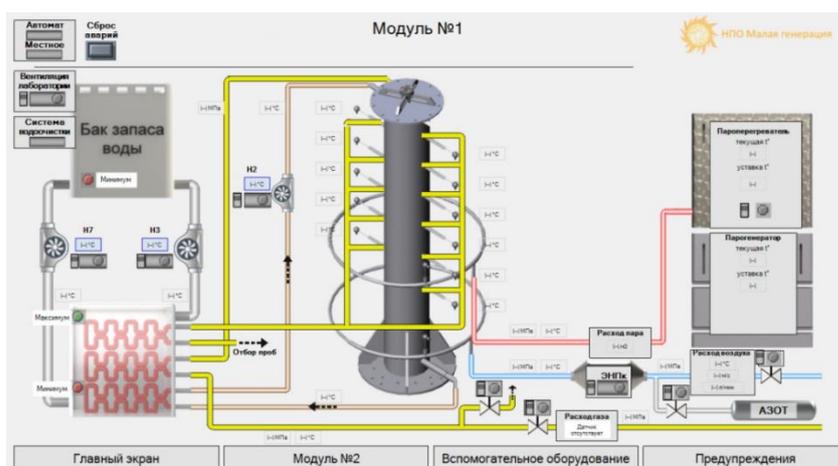


Рисунок 2.4 – Интерфейс программного обеспечения для дистанционного контроля и сбора данных, а также управления работой основного оборудования аппаратного комплекса слоевого горения энергетических углей.

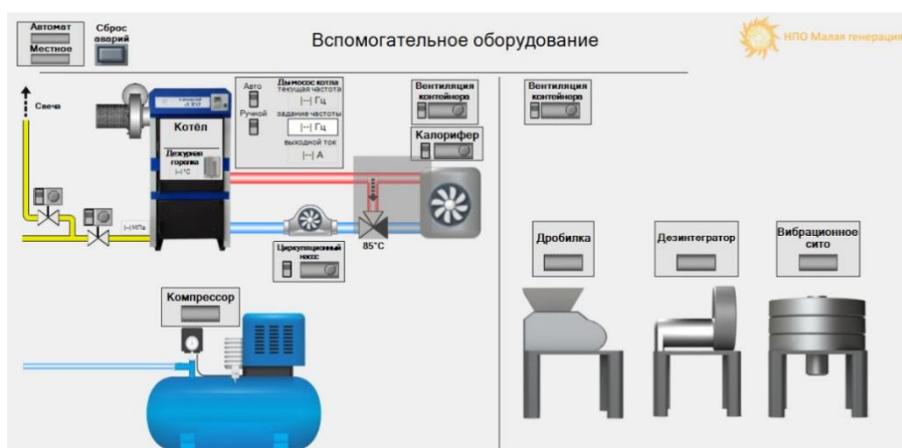


Рисунок 2.5 – Интерфейс программного обеспечения для дистанционного контроля и сбора данных, а также управления работой вспомогательного оборудования аппаратного комплекса слоевого горения энергетических углей.

Регистрация температуры в рабочей зоне аппарата осуществляется с помощью термоэлектрических преобразователей с унифицированным токовым выходным сигналом в количестве 10 штук. Данные датчики позволяют измерять температуру до 900 °С. Для индикации значений давлений технологического процесса используются механические манометры.

Анализ состава газа, полученного в процессе горения угля, осуществляется с помощью портативного многоканального газоанализатора БИНАР – 1П, индикатор которого присоединен к патрубкам отбора газовой пробы, установленным по всей высоте аппарата.

Началом процесса протекания реакции горения было принято считать повышение температуры в рабочей зоне аппарата и регистрацию уходящих газов в виде CO₂. Регистрация параметров процесса горения углей осуществлялась каждые 5 минут.

2.5.6 Методика исследования процесса горения энергетических углей с применением аппаратного комплекса

Исходные или модифицированные образцы углей (фракцией до 30 мм) загружались в топливоприемное отверстие, расположенное в верхней части аппарата. Нанесение измельченной добавки (кристаллогидрата) осуществлялось механическим способом с помощью смесительного керамического барабана, установленного на валки, приводящие во вращение смесительную емкость. Продолжительность смешения составляла один час.

Далее топливоприемное отверстие накрывается крышкой и плотно прикрепляется к корпусу аппарата через фланцевое соединение с помощью крепежных изделий (болты, гайки, шайбы).

После осмотра оборудования включается циркуляционный насос системы охлаждения и уходящих продуктов горения. Далее приводится в действие масляный насос, предназначенный для охлаждения корпуса газогенератора. Последующим действием является включение системы нагревателя воздуха (электротен). По достижению заданной температуры (400 °С) включается воздушный

компрессор и в аппарат нагнетается воздух с давлением 0,6 МПа. Проходя через систему нагрева, воздух нагревается до ~ 570 °С и по сети воздухопроводов подается в аппарат с температурой 500 °С. Разница температур воздуха ($\Delta t_b=70$ °С) обусловлена тепловыми потерями на неизолированных участках воздухопроводов теплоизоляционным материалом.

В качестве регистрируемых параметров изменения процесса горения углей во времени использовались температура рабочей зоны аппарата и массовая концентрация выделения газофазных продуктов горения CO_2 и NO_x .

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ И ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ

3.1 Характеристики исходных и модифицированных образцов энергетических углей

В таблице 3.1.1 представлены основные характеристики исходных образцов углей, подвергнутых тонкому помолу и фракционированию (фракция < 80 мкм) с последующей сушкой при 105 °С.

Из таблицы 3.1.1 следует, что исходные образцы бурых и каменных углей характеризуются отличными друг от друга физико-химическими свойствами. Образцы УБ-1, УБ-2 и УК-1 имеют высокое значение выхода летучих веществ (29-40%). При этом бурые угли в отличие от каменных, характеризуются сравнительно небольшим значением зольного остатка (не более 5 мас.%) и углерода (не более 54 мас.%).

Наличие однотипной процедуры подготовки образцов, их средний объемный диаметр варьируется от 18,3 мкм (Образец УБ-1) до 26,3 мкм (Образец УК-2). Это объясняется тем, что каменные и бурые угли имеют различные морфологические свойства.

Несмотря на малую пористость (менее 0,03 см³/г), данный материал характеризуется вполне приемлемым водопоглощением, что позволяет наносить хорошо растворимые добавки методом пропитки в одну стадию.

Таблица 3.1.1 – Характеристики исходных образцов углей, высушенных при 105 °С (20 ч).

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
Элементный состав**, мас. %				
С	64,7	67,4	73,0	80,0
Н	4,6	5,1	3,5	2,2
N	1,5	1,8	2,0	2,5
S	<1	<1	<1	<1
O	28,2	24,7	20,5	14,3
Распределение частиц по размерам, мкм				
X ₁₀	2,8	3,2	3,6	4,6
X ₅₀	13,9	16,2	21,1	20,4
X ₉₀	34,8	40,8	53,2	57,6
Средний объёмный диаметр	18,3±0,07	19,3±0,11	25,3±0,13	26,5±0,09
Пористость				
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

* - измерено для водно-спиртовой смеси (H₂O/C₂H₅OH = 50/50).

** - определен с помощью анализатора элементного состава Euro EA 3000

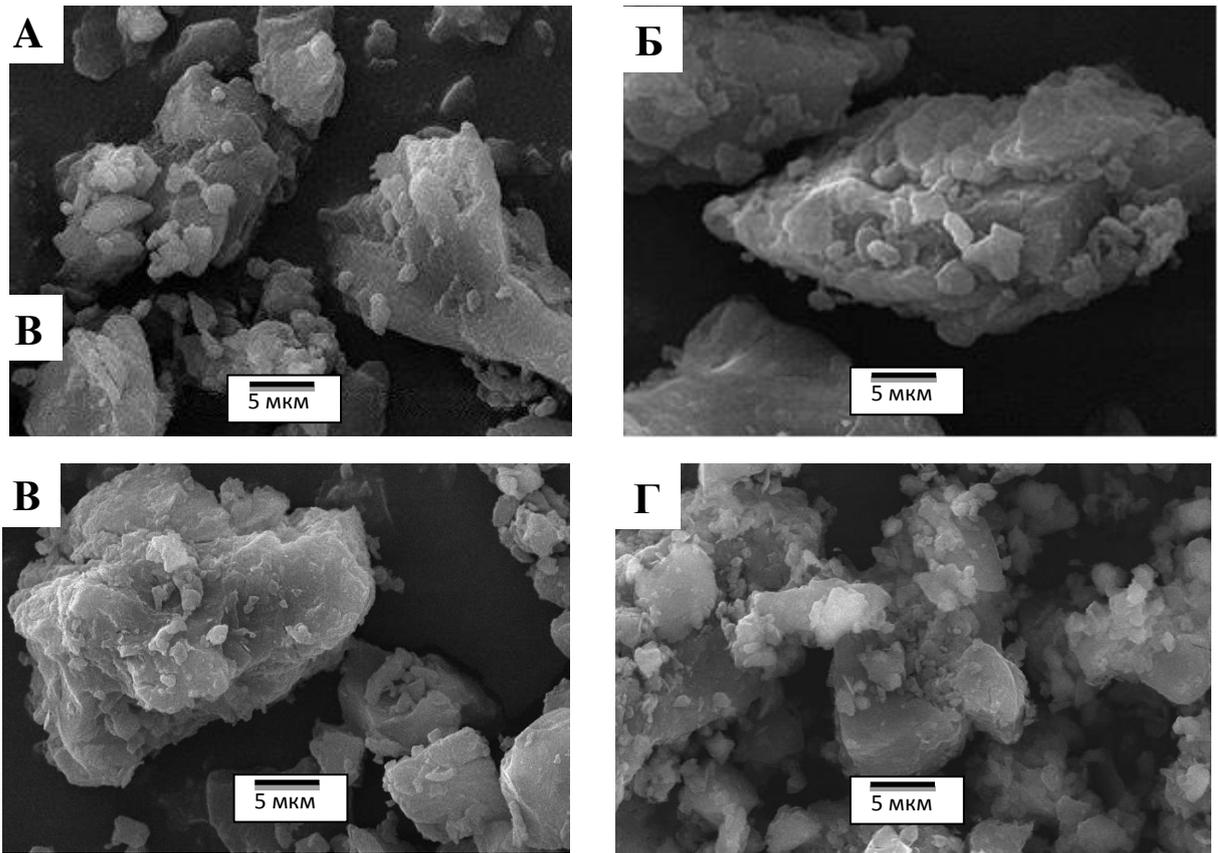
Минеральный остаток бурых и каменных образцов углей (таблица 3.1.2) имеет различный элементный состав. Так, образцы бурых углей (УБ-1 и УБ-2) имеют высокое содержание Са и СаО (29-32 мас. %). При этом образцы УК-1 и УК-2 характеризуются большими значениями Al и Al₂O₃, а также Si и SiO₂. В элементном составе минерального остатка образца УБ-2 наблюдается незначительное содержание оксида меди (<1%), который обладает каталитическими свойствами [87].

Таблица 3.1.2 – Элементный состав минерального остатка исходных образцов углей (таблица 2.1)*, мас.%

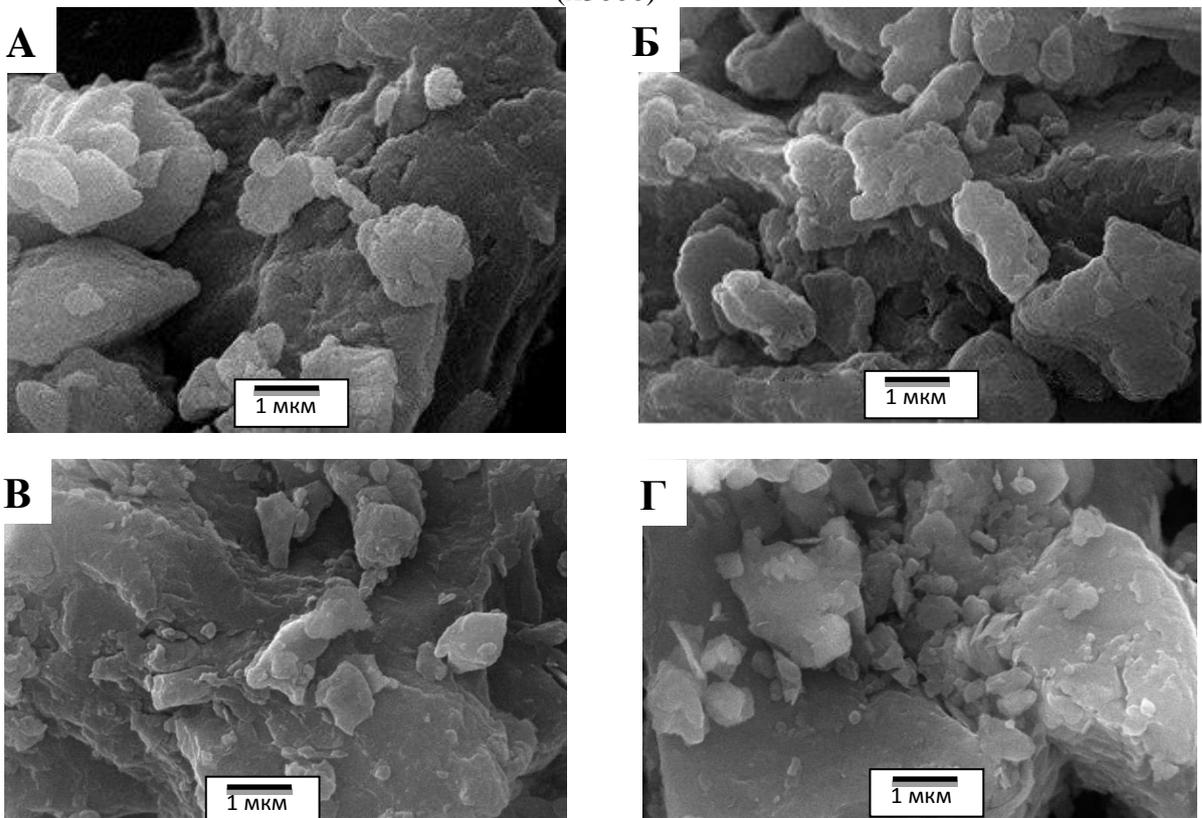
Элемент/оксид	Образцы исследуемых углей			
	УБ-1	УБ-2	УК-1	УК-2
O/-	39,0/-	38,6/-	48,1/-	48,0/-
Na/Na ₂ O	0,6/0,8	0,2/0,2	2,3/3,2	0,4/0,5
Mg/MgO	4,3/7,2	4,0/6,6	1,2/2,1	1,0/1,6
Al/Al ₂ O ₃	10,5/19,8	10,2/19,3	16,0/30,2	15,2/28,7
Si/SiO ₂	5,9/12,6	8,7/18,5	18,1/38,7	20,8/44,5
P/P ₂ O ₅	-	-	-	1,0/2,2
S/SO ₃	3,5/8,7	1,8/4,4	5,3/13,3	3,1/7,9
K/K ₂ O	-	0,5/0,6	0,4/0,5	1,3/1,7
Ca/CaO	32,0/44,8	28,8/40,2	5,2/7,1	6,7/9,3
Fe/Fe ₂ O ₃	4,2/6,1	6,6/9,4	3,4/4,9	2,5/3,6
Cu/CuO	-	0,6/0,8	-	-

* - минеральный остаток получен в соответствии с ГОСТ Р 55661-2013. Значения определены с помощью приставки EDX растрового электронного микроскопа JSM-6000C

Внешний вид исходных образцов представлен на рисунке 3.1.1 (снимки выполнены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6460LV).



(x3000)



(x10000)

Рисунок 3.1.1 – Снимки РЭМ исследуемых образцов углей:

А – образец УБ-1; Б – образец УБ-2; В – образец УК-1, Г – образец УК-2 (таблица 2.1).

Из рисунка 3.1.1 видно, что образцы исследуемых углей состоят из ограниченных частиц неправильной формы с неоднородной поверхностью, на которой содержится множество более мелких фрагментов размером менее 5 мкм. При этом важно отметить, что образец УК-2 в отличие от других имеет более плотную и однородную поверхностную структуру.

Результаты термического анализа исходных образцов углей представлены на рисунке 3.1.2 в виде ТГ и ДТГ - кривых.

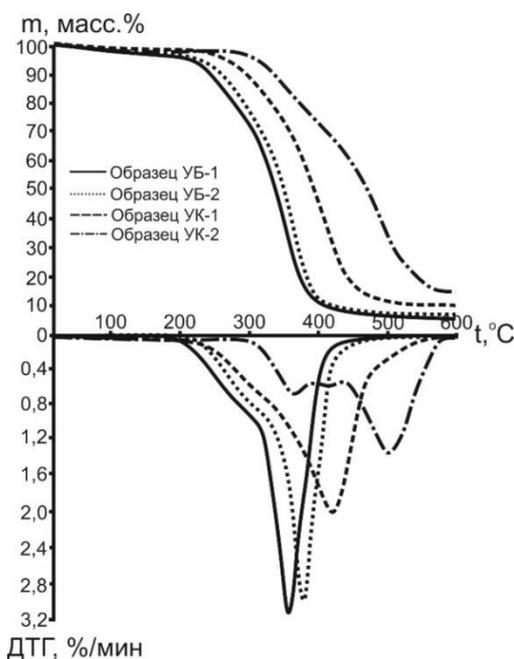


Рисунок 3.1.2 – Данные ТГ и ДТГ для процесса окисления исходных образцов углей (таблица 2.1). Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Из рисунка 3.1.2 видно, что потеря массы образцов углей протекает в четыре стадии: осушка (до 100 °С), термическая деструкция частиц с высвобождением летучих компонентов (100-310 °С) с последующим окислением выделяемых углеводородов (228-360 °С) и образующегося коксового остатка (от 320 °С до 590 °С). Поскольку перед проведением исследований образцы были осушены, то на 1-ой стадии процесса неизотермического нагрева потеря массы образцов не превышает 1%. Для второй стадии протекания реакции характерно начало эндотермического процесса деструкции угля, завершающегося активным окислением летучих веществ вокруг частицы. Данная стадия протекает па-

параллельно с 3-ей, где продолжается внутренняя деструкция частиц и высвобождение летучих соединений. На стадиях 1-3 происходит существенное изменение структуры реагирующей части топлива с расширением внутренних трещин и пор. Этот процесс сопровождается активацией открывающейся поверхности с окислительной средой.

На ДТГ-кривых видно, что временной переход между 3-ей и 4-ой стадиями отличен в зависимости от типа углей, что обусловлено различным выходом летучих компонентов и углерода (таблица 3.1.1). Наиболее ярко это наблюдается для образцов бурых углей, где окисление коксообразующего остатка происходит параллельно с окислением выделяющихся углеводородов.

Бурые угли УБ-1 и УБ-2 имеют схожий характер термического разложения (ТГ-кривые рис.3.1.2) и наименьшую начальную температуру зажигания, которая составляет около 240 °С. Каменные угли УК-1 и УК-2, отличающиеся меньшим выходом летучих компонентов и более поздней стадией их высвобождения, характеризуются высокими температурами начала процесса 275 °С и 310 °С, соответственно. Полная потеря активной массы образцов УБ-1 и УБ-2 происходит при температуре около 420 °С, для образцов УК-1 и УК-2 данная температура составляет 510 °С и 590 °С, соответственно. Характерные температуры протекания процесса окисления углей были определены с помощью метода касательных (рис. 2.2). Разница в значениях t_i и t_f возникает в результате существующего различия в объеме высвобождения летучих веществ и углерода в составе исходных образцов.

Скорость высвобождения летучих компонентов сильно зависит от исходной морфологической структуры углей. Так, бурые угли, имеющие неоднородную структуру и объёмные внутренние поры (рис. 3.1.1, таблица 3.1.1), подвержены более интенсивному действию внутренней термодеструкции, что ускоряет процесс высвобождения летучих соединений и их последующего окисления [122].

Характер распределения активирующих добавок в структуре бурого угля (серия образцов УБ-1 модифицированных $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (5 мас.%), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5

мас.%) и совместного их использования в равной массовой концентрации по 2,5 мас.%) был изучен при помощи EDX-картирования.

На рисунке 3.1.3 представлены картированные снимки РЭМ (JSM – 6000С) для модифицированных образцов (рис. 3.1.3, слева), а также соответствующих им минеральных остатков (рис.3.1.3 справа).

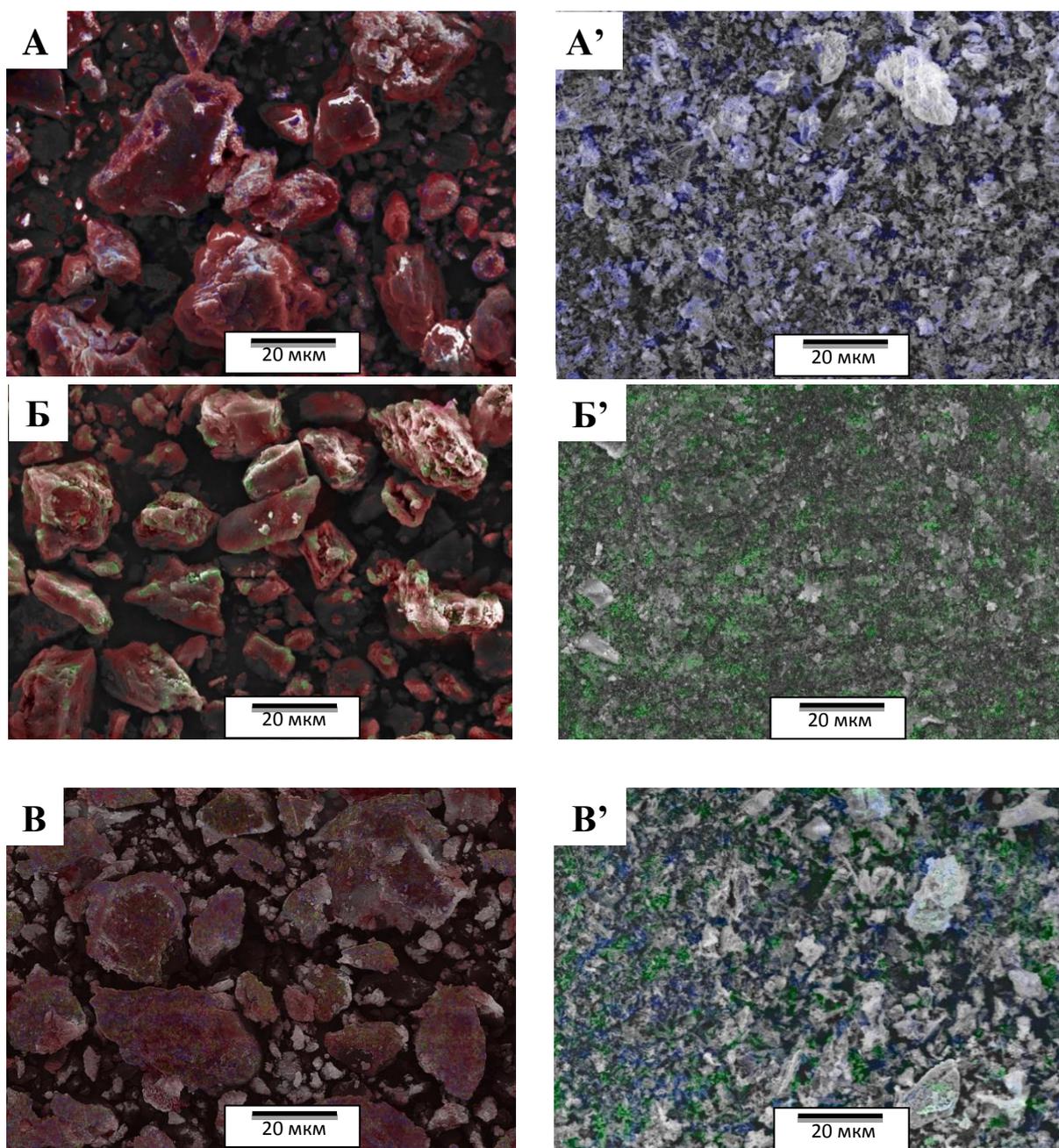


Рисунок 3.1.3 – Картированные микрофотографии (x1000) модифицированных образцов углей: (слева) А – образец УБ-1 с содержанием $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5 мас.%); Б – образец УБ-1 с содержанием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (5 мас.%); В – образец УБ-1 с содержанием $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2,5+2,5 мас.%). Снимки соответствующих минеральных остатков (справа) обозначены как А', Б' и

В', полученных при прокаливании образцов углей в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 4 часов. Красный цвет – углерод; синий цвет – церий; зелёный цвет – медь.

Нанесение нитратов церия и меди методом пропитки (а также их совместное нанесение) обеспечивает достаточно равномерное распределение добавок на поверхности и внутри частиц угля. Результаты также показывают, что после сжигания образцов равномерный характер распределения церия и/или меди в структуре минерального остатка сохраняется (рис. 3.1.3, справа).

На рисунке 3.1.4 представлены данные рентгенофазового анализа минеральных остатков образцов серии УБ-1 модифицированных нитратом меди, церия и их совместного смешения в количестве 5 мас. %.

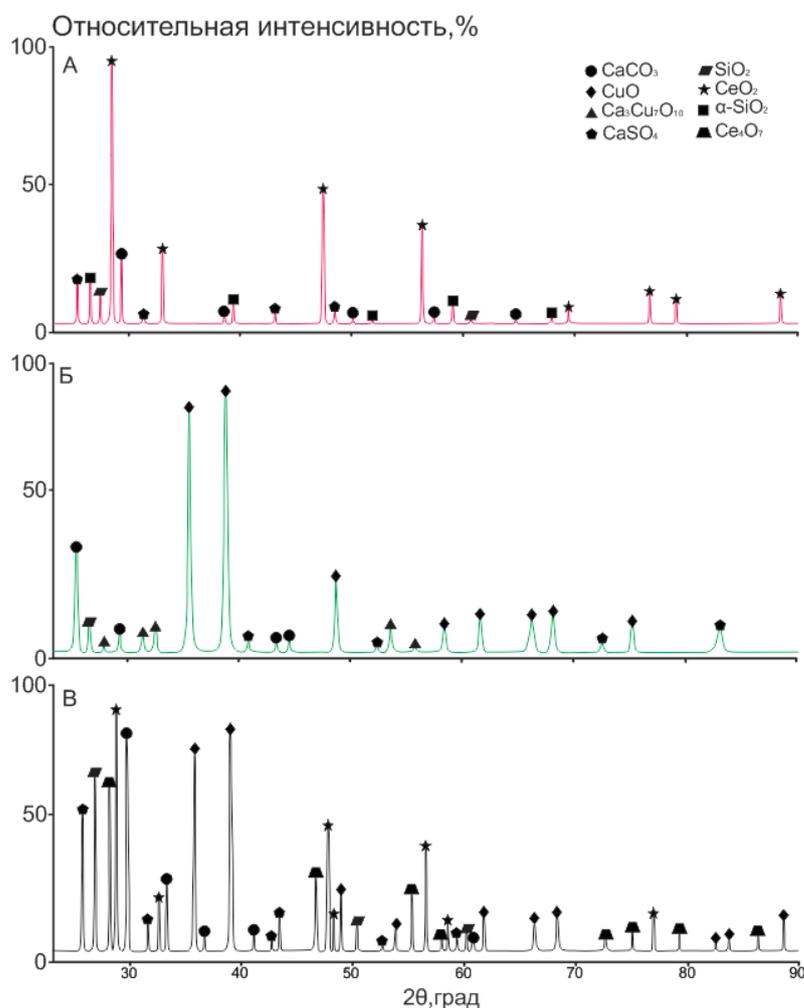


Рисунок 3.1.4 – Дифрактограммы минеральных остатков серии образцов УБ-1 модифицированных $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5 мас.%) (А), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (5 мас.%) (Б), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (2,5+2,5 мас.%) (В).

На дифрактограммах минеральных остатков, полученных после озоления модифицированных образцов УБ-1 нитратом церия, меди и их совместного смешения (рис. 3.1.4), наблюдаются рефлексы кристаллогидратов кальция (CaCO_3 и CaSO_4) и стехиометрических оксид-содержащих соединений в соответствии с наносимыми добавками на образцы углей (CuO и CeO_2). Для минерального остатка образца УБ-1 с ранее нанесенной смешанной добавкой (нитрата церия и меди) отмечаются дополнительные рефлексы нестехиометрического соединения Ce_4O_7 .

Для изучения активности промоторов, интегрированных в порошки угля, образцы, содержащие добавки нитрата меди и церия с количественным содержанием 5 мас.%, были помещены в муфельную печь при температуре 200 °С и выдерживались в воздушной атмосфере в течение одного часа. Выбор температурного режима был обусловлен тем, что при данной температуре нитраты церия и меди нестабильны и разлагаются с образованием соответствующих оксидов. Взвешивание образцов после обработки показало, что в присутствии нитратов наблюдается резкое ускорение процесса окисления углей, что приводит к более существенной потере массы (от 7 до 27 мас.%) в сравнении с образцами сравнения (1-2 мас.%) (рис. 3.1.5).

Потеря массы модифицированных образцов связана с удалением влаги, разложением нанесённых нитратов металлов, а также частичным высвобождением летучих веществ в результате инициации процесса горения в условиях разложения нитратов. Полученный результат позволяет определить следующий «ряд активности» рассматриваемых активирующих добавок: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2\} > \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (рис. 3.1.5). При этом эффекта взаимного усиления активности (синергизма) при совместном использовании нитратов церия и меди в данном случае не наблюдается (т.е. эффект не является аддитивным). Более высокая активирующая способность нитрата меди может объясняться более низкой температурой разложения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ по сравнению с нитратом церия (таблица 2.3).

Также следует отметить, что наибольшее изменение массы при прокаливании наблюдается в случае модифицированных образцов бурых углей. Отличие между сериями модифицированных образцов обусловлено различным содержанием углерода и выхода летучих соединений в исходных образцах (таблица 3.1.1), что подтверждается рядом других авторов [55, 62, 73].

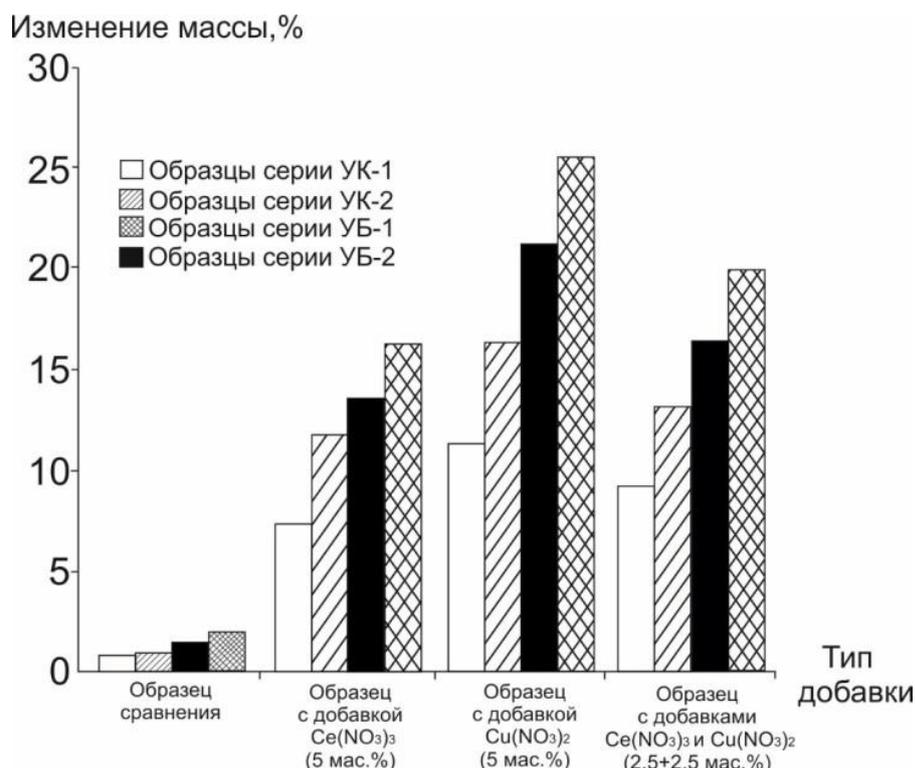


Рисунок 3.1.5 – Влияние нитратов церия и меди на устойчивость исследуемых углей к окислению. Прокаливание на воздухе при 200°C, время обработки - 60 мин.

Таким образом, получение интегрированного в образцы углей оксидной формы металла разложением нитратов в атмосфере воздуха не представляется возможным вследствие ранней инициации процесса окисления. По всей вероятности, именно на стадии разложения предшественников возникают условия, при которых процесс окисления углей интенсифицируется в значительной степени. Далее будут подробно рассмотрены причины возникновения данного эффекта.

3.2 Влияние активирующих добавок различной природы на процессы окисления и пиролиза углей

Для уточнения и последующей конкретизации рассматриваемого ряда образцов (таблица 2.4) было проведено исследование, которое состоит из четырех экспериментальных блоков:

1. Влияние активирующих добавок на процесс окисления метаморфически отличных друг от друга типов энергетических углей;
2. Влияние нитратов различных металлов на процесс окисления энергетических углей;
3. Исследование процесса окисления энергетических углей при введении различных кристаллогидратов на основе наиболее активного металла, установленного по результатам предыдущего экспериментального блока;
4. Исследование процессов пиролиза энергетических углей, модифицированных активирующими добавками.

3.2.1 Влияние активирующих добавок $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на характеристики процесса окисления энергетических углей

Первый экспериментальный блок основан на определении особенностей активируемого процесса окисления углей различной степени углефикации и уточнении типов используемого топлива для дальнейшего проведения исследований. Для этого была подготовлена серия образцов углей, активированных добавками $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также при их совместном использовании. Доля нитратов во всех образцах (в пересчёте на сухую соль) составляла 5 мас.%. Активирование образцов представленными выше добавками осуществлялось методом пропитки.

Результаты исследования процесса окисления рассматриваемых образцов методом ДТА представлены на рисунках 3.2.1 и 3.2.2.

Установлено, что во всех случаях нанесение активирующей добавки оказывает положительное действие, выражающееся в снижении температуры

начала интенсивного окисления углей (t_i). При этом процесс окисления имеет схожий характер для всех модифицированных образцов.

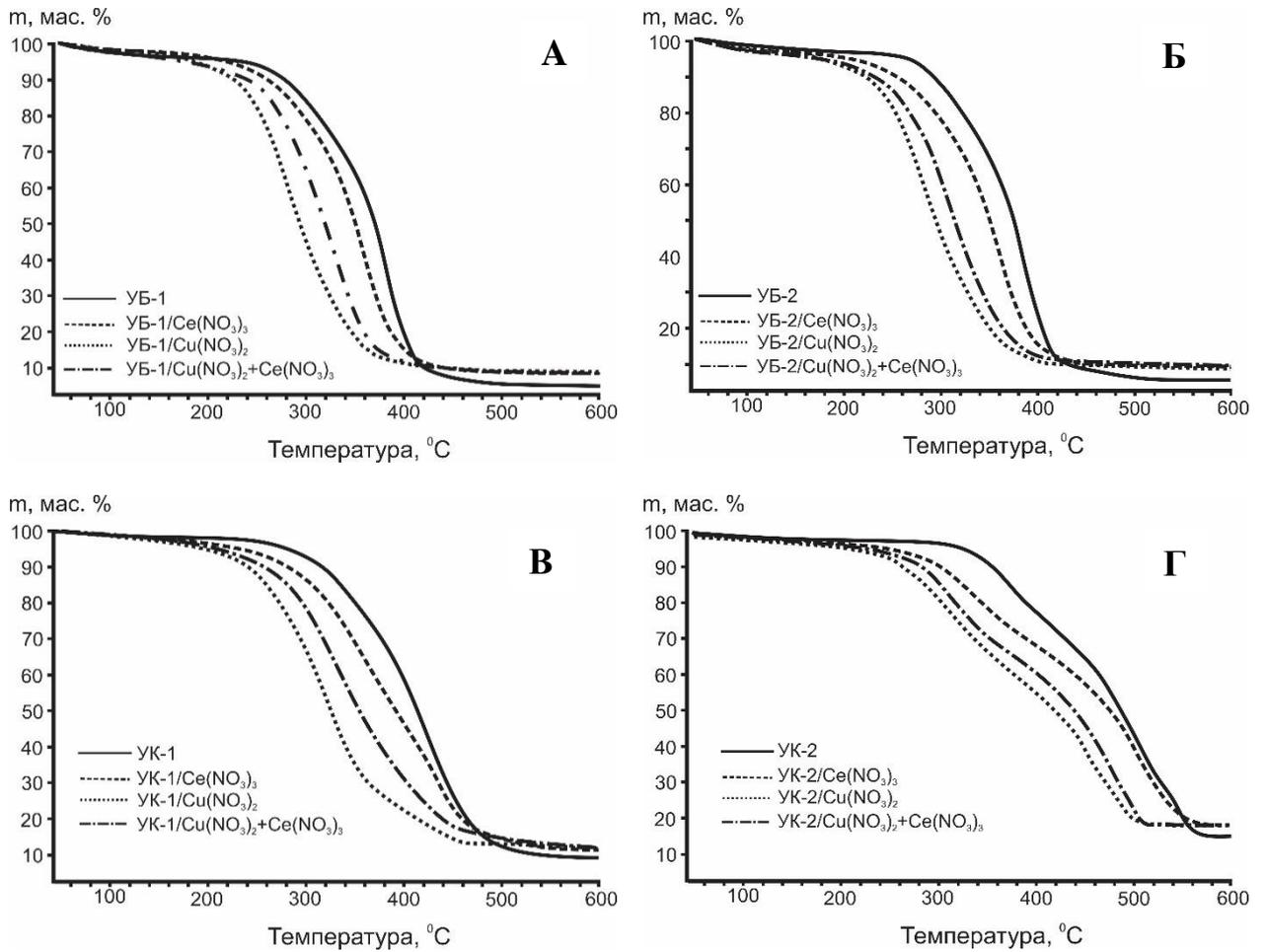


Рисунок 3.2.1 – Данные ТГ для процесса окисления энергетических углей, модифицированных добавками $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5 мас.%): А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УБ-2; В – образцы серии УК-1; Г – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °C/мин.

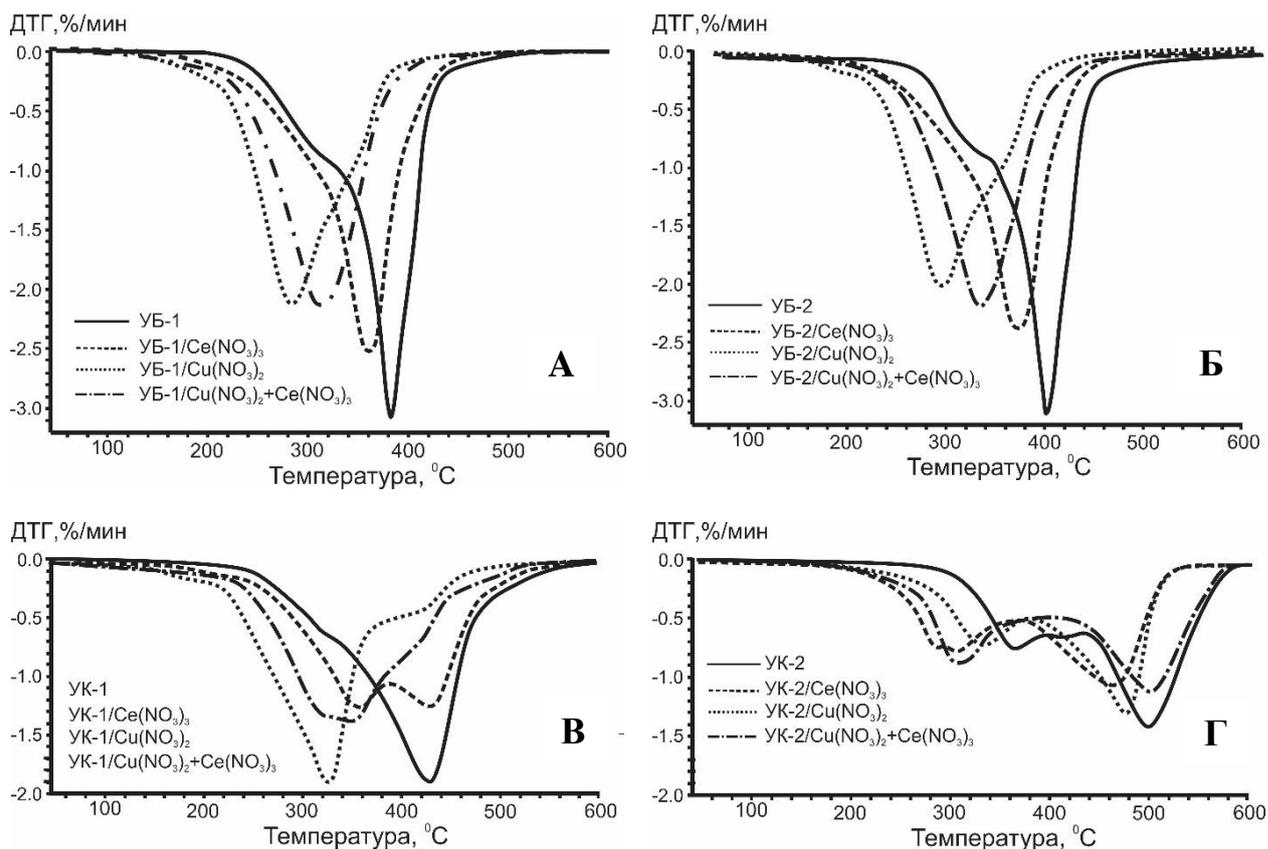


Рисунок 3.2.2 – Данные ДТГ для процесса окисления энергетических углей, модифицированных добавками $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5 мас.%): А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УБ-2; В – образцы серии УК-1; Г – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Анализируя полученные результаты (рис. 3.2.1), можно отметить, что модифицирование образцов активирующими добавками способствовало интенсификации активной потери массы в температурной области процесса 190-210 °С, что связано с разложением нанесённых нитратов металлов (таблица 2.3).

Разложение нитратов на поверхности и в объеме частиц угля приводит к значительному сдвигу начальной температуры интенсивного окисления в низкотемпературную область. При этом наибольшее изменение начальной температуры окисления (t_i) наблюдается для образцов, содержащих 5 мас.% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, тогда как минимальный эффект зафиксирован для нитрата церия. Смешанная добавка $\{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}$ занимает промежуточное положение по активности.

На ДТГ-кривых модифицированных образцов бурых углей в отличие от образца УК-2, характеризующегося высокой степенью углефикации [45], невозможно выделить переход между 3-ей и 4-ой стадиями, поскольку окисление образующегося коксового остатка происходит параллельно с освобождающимися летучими компонентами (рис. 3.2.2 А и Б) [123]. В свою очередь, для образца каменного угля УК-1 (марка Д), имеющего приближенную химическую структуру как у бурых углей [44], объединение стадий окисления летучих соединений и коксового остатка происходит в зависимости от активности нанесенной добавки (рис. 3.2.2 В).

На рисунке 3.2.3 представлена сводная диаграмма, демонстрирующая влияние активирующих добавок на параметр Δt_i (изменение начальной температуры интенсивного окисления) для всех типов углей.

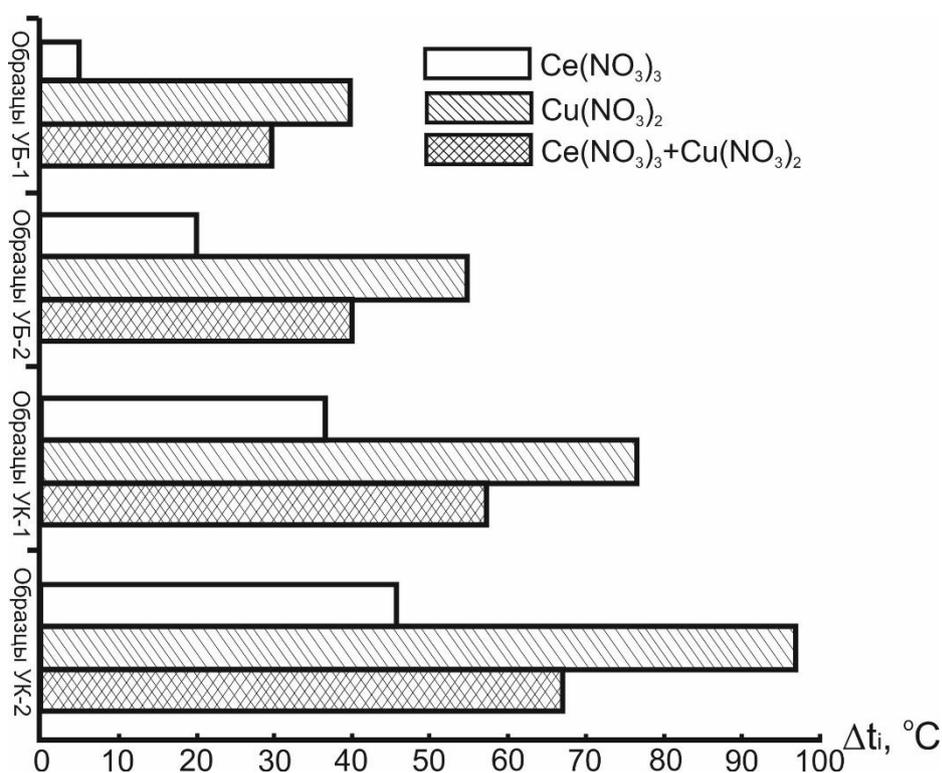


Рисунок 3.2.3 – Влияние типа активирующей добавки на изменение начальной температуры интенсивного окисления (Δt_i) модифицированных образцов углей.

Видно, что наибольшие значения Δt_i наблюдаются для образцов углей, модифицированных нитратом меди. Таким образом, данные термогравиметриче-

ского анализа полностью согласуются с выводами, полученными в ходе изотермического окисления образцов на воздухе (рис. 3.1.5).

Следует отметить, что полученные результаты также согласуются с литературными данными [55], где было показано, что положительный эффект активирующей добавки усиливается с возрастанием содержания углерода в образце. Молекулярная структура бурого угля характеризуется множеством боковых и мостиковых связей, подверженных разрушению при достаточно низкой температуре. В особой мере это относится к активным О-содержащим функциональным группам: $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $=\text{C}=\text{O}$ [22-24]. При увеличении степени углефикации образцов количество функциональных групп снижается, и активирующие добавки воздействуют в основном на кинетику цепной реакции окисления при термическом нагреве.

Дальнейшее протекание процесса окисления зависит от типа исследуемого угля. Так, для бурых углей характер ТГ- и ДТГ-кривых практически неизменен, в то время как для каменных углей наблюдается образование дополнительных «плеч» на завершающих стадиях процесса (окисление коксового остатка). Наиболее ярко это выражено для серии образцов УК-1, где ДТГ-кривые, в зависимости от активности рассматриваемых добавок, преобразуются из мономодального вида в бимодальный и обратно (рис.3.2.2). При этом для всех модифицированных образцов на первых этапах реакции, вместе со снижением начальной температуры интенсивного окисления, отмечается увеличение скорости реакции (рис. 3.2.2). В то же время, для углей с добавкой $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ при дальнейшем увеличении температуры скорость потери массы замедляется, и характер кривых становится аналогичным образцам сравнения. Обратное можно сказать об образцах с добавками $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2+\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\}$. С ростом температуры наклон ТГ-кривых становится более крутым, что свидетельствует об ускорении процесса окисления в области температур 280-500 °С.

Аналогичная зависимость Δt_i от типа добавки (рис. 3.2.3) проявляется также в характерных точках ДТГ-кривых, где скорость протекания реакции окисления имеет максимальное значение (рис. 3.2.2), за исключением образца УК-2,

где максимальная скорость реакции приходится в высокотемпературной области процесса 460-500 °С (окисление коксового остатка). Максимальное изменение параметра t_{\max} (температура, соответствующая наибольшей скорости протекания реакции) составило 110°С (образец УК-1). Как упоминалось выше, введение активирующих добавок приводит к заметному изменению формы ДТГ-кривой, которая имеет бимодальный вид для исходных образцов. Внесение добавок в образцы бурых углей способствовало протеканию процесса окисления пиролизного газа и коксового остатка в пределах одной стадии.

Таким образом, использование активирующих добавок приводит к значительному понижению начальной температуры интенсивного окисления, увеличению скорости окисления на стадии высвобождения летучих веществ, а также ускорению процесса на стадии окисления коксового остатка, за исключением образца УК-2, где наблюдается бимодальный характер стадийности процесса.

Следует отметить, что положение экзотермических максимумов на ДСК-кривых (рис. 3.2.4), практически совпадает со значениями t_{\max} , соответствующих максимальной скорости реакции окисления (вычисленными из данных ДТГ, рис. 3.2.2).

Наблюдаемые на рисунке 3.2.4 экзотермические эффекты связаны с выделением теплоты на стадиях окисления пиролизного газа (летучих веществ) и коксового остатка [124]. ДСК-кривые для исходных образцов характеризуются бимодальной формой, что позволяет достаточно чётко различить отдельные стадии процесса. Для серий образцов УБ-1, УБ-2 и УК-1 с увеличением активности добавки усиливается тенденция к слиянию двух отдельных стадий тепловыделения в одну. Так, для образцов УБ-1(2)/Ce(NO₃)₃ первый пик в области 300 °С преобразуется в характерное «плечо». В то же время, для образца УБ-2/Ce(NO₃)₃ ДСК-кривая принимает четко выраженный бимодальный вид с перераспределением положения максимумов в сторону области процесса, связанного с окислением высвобождаемых углеводородов в области температур 350 °С.

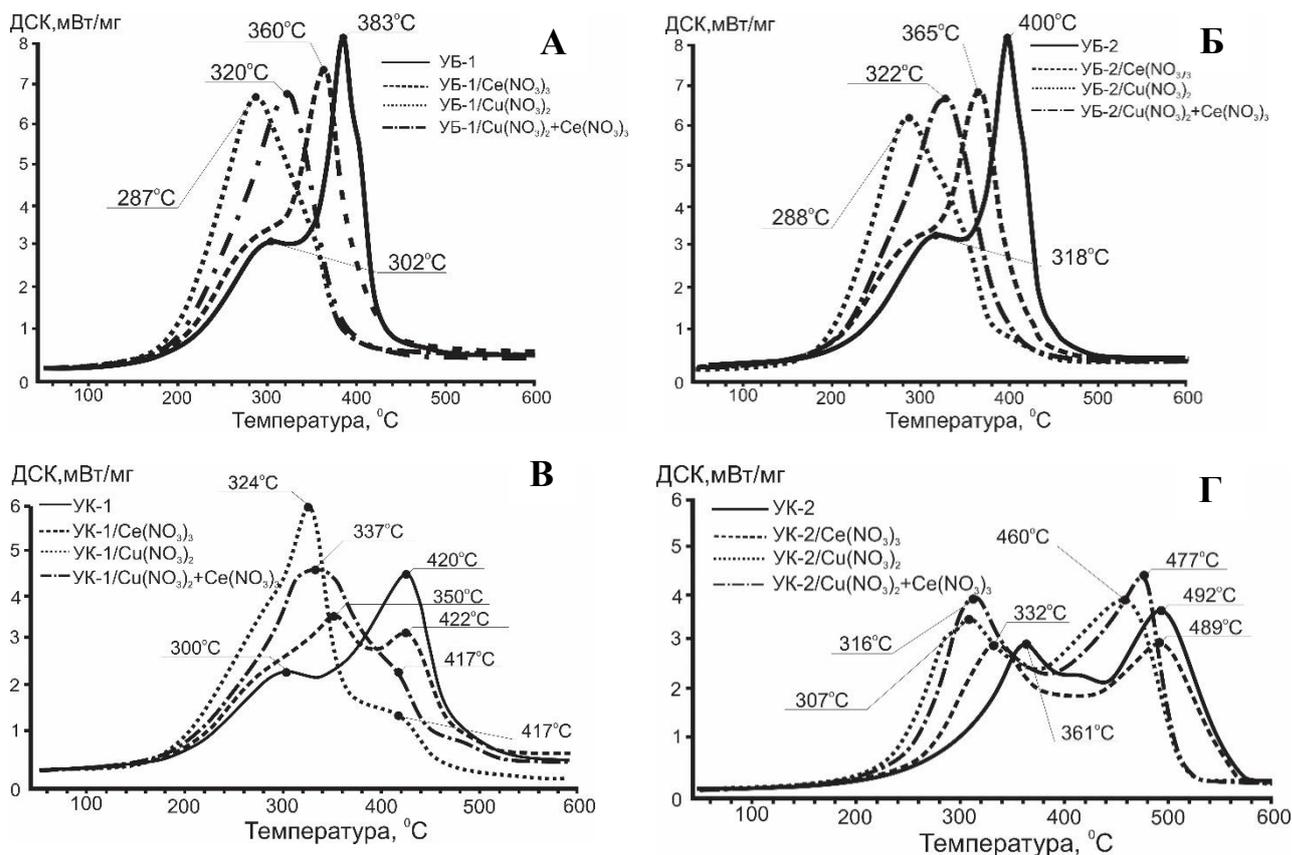


Рисунок 3.2.4 – Данные ДСК для процесса окисления энергетических углей, модифицированных добавками $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (5 мас.%): А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УБ-2; В – образцы серии УК-1; Г – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Для образцов бурых углей, модифицированных нитратом меди, который как было сказано выше обладает наибольшей активностью, ДСК-кривые имеют единственный максимум тепловыделения, смещённый в область низких температур: $\Delta t_{\text{max1}}^{\text{УБ1/Cu}(\text{NO}_3)_2} = 96 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\Delta t_{\text{max1}}^{\text{УБ2/Cu}(\text{NO}_3)_2} = 112 \text{ }^\circ\text{C}$. Для образца УК-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ второй пик ДСК-кривой преобразуется в характерное «плечо» в области 420 °С. Смещение температуры максимума тепловыделения $\Delta t_{\text{max1}}^{\text{УК1/Cu}(\text{NO}_3)_2}$ составило 96 °С. В свою очередь для образца УК-2/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ характерно наибольшее изменение Δt_i . Характер ДСК-кривой остался неизменным (бимодальным) с температурным смещением $\Delta t_{\text{max1}}^{\text{УК2/Cu}(\text{NO}_3)_2} = 54 \text{ }^\circ\text{C}$. Также отметим, что разложение нанесённых нитратов металлов происходит парал-

тельно с окислением летучих соединений, выделение которых осуществляется как с поверхности угольных частиц, так и из их объёма.

Анализ данных ДТА позволил вычислить и сопоставить основные параметры процесса окисления углей, модифицированных активирующими добавками. Результаты расчётов представлены в сводных таблицах 3.2.1 и 3.2.2.

Как уже отмечалось выше, максимальный ускоряющий эффект реализуется в случае использования нитрата меди в качестве активирующей добавки для всех серий образцов. Наблюдаемый эффект выражается в снижении начальной температуры интенсивного окисления t_i на 40-55 °С для бурых и 77-97 °С для каменных углей, смещении температуры, характеризующей максимальную скорость реакции, на 100 °С и сокращении времени полной потери активной массы образца до 16 минут (табл. 3.2.1-3.2.2). Для образцов каменных углей УК-2 данный параметр имеет отрицательный эффект, что объясняется переносом процесса окисления коксового остатка в область меньших температур, при которой замедляется скорость протекания реакции. С уменьшением значения t_i также снижается время продолжительности стадий прогрева (стадии 1 и 2) и непосредственного окисления образцов (стадии 3 и 4). Также следует отметить, что в присутствии активирующих добавок происходит заметное снижение максимальной скорости потери массы образца (до 1,5 раз) в результате интенсивного окисления (рис. 3.2.2, табл. 3.2.1-3.2.2).

Таблица 3.2.1 – Характеристики процесса окисления бурых углей, вычисленные по данным ДТА

Параметр	Серия УБ-1				Серия УБ-2			
	УБ-1	УБ-1 / Ce(NO ₃) ₃	УБ-1 / Cu(NO ₃) ₂	УБ-1 / (Ce(NO ₃) ₃ / Cu(NO ₃) ₂)	УБ-2	УБ-2 / Ce(NO ₃) ₃	УБ-2 / Cu(NO ₃) ₂	УБ-2 / (Ce(NO ₃) ₃ / Cu(NO ₃) ₂)
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°C)	260	255	220	230	280	260	225	240
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	86	84	70	70	94	86	72	78
Температура окончания процесса окисления, t_f (°C)	500	460	420	440	520	480	440	460
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	96	82	80	84	96	88	86	88
Температура при максимальной скорости реакции окисления, t_{max} (°C)	380	360	280	310	400	375	300	330
Максимальная скорость реакции окисления, w_{max} (мас.%/мин)	3,1	2,3	2,0	2,1	3,1	2,4	2,0	2,2
Время достижения максимальной скорости реакции окисления T_{max} (мин)	48	42	24	32	48	46	30	36
Энергия активации процесса окисления, E_a (кДж/моль)	68,6	64,1	57,5	62,4	69,3	65,9	59,7	63,3

Таблица 3.2.2 – Характеристики процесса окисления каменных углей, вычисленные по данным ДТА

Параметр	Серия УК-1				Серия УК-2			
	УК-1	УК-1 / Ce(NO ₃) ₃	УК-1 / Cu(NO ₃) ₂	УК-1 / (Ce(NO ₃) ₃ / Cu(NO ₃) ₂)	УК-2	УК-2 / Ce(NO ₃) ₃	УК-2 / Cu(NO ₃) ₂	УК-2 / (Ce(NO ₃) ₃ / Cu(NO ₃) ₂)
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°C)	300	263	223	242	340	294	243	272
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	102	87	71	79	118	100	79	91
Температура окончания процесса окисления, t_f (°C)	560	540	460	500	578	574	516	520
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	104	111	94,8	103	95	112	109	99
Температура при максимальной скорости реакции окисления летучих соединений, t_{max1} (°C)	423	360	324	340	361	331	291	308
Температура при максимальной скорости реакции окисления коксового остатка, t_{max2} (°C)*	-	430	-	-	497	502	447	476
Максимальная скорость реакции окисления летучих соединений, w_{max1} (мас.%/мин)	1,8	1,3	1,9	1,6	0,8	0,7	0,8	0,9
Максимальная скорость реакции окисления коксового остатка, w_{max2} (мас.%/мин)*	-	1,2	-	-	1,5	1,1	1,1	1,3
Время достижения максимальной скорости реакции окисления летучих соединений, T_{max1} (мин)	49	39	40	39	8	15	19	14
Время достижения максимальной скорости реакции окисления коксового остатка, T_{max2} (мин)*	-	20	-	-	26	42	31	38
Энергия активации процесса на стадии высвобождения летучих соединений, E_a (кДж/моль)	63,0	58,8	57,0	58,2	74,0	69,7	63,8	66,0
Энергия активации процесса на стадии окисления коксового остатка, E_a (кДж/моль)	83,0	77,9	76,3	77,2	93,0	89,7	83,6	87,2

* - данные параметры введены для образцов, имеющих бимодальное распределение ДТГ-кривой. В случае мономодального характера профиля для анализа принимаются параметры: t_{max1} , w_{max1} , T_{max1} .

Из таблиц 3.2.1 и 3.2.2 видно, что значения энергии активации для исходных образцов имеют аналогичную зависимость, что и на ТГ-кривых. Так, для бурых углей УБ-1 и УБ-2 значения близки и составляют 68,6 и 69,3 кДж/моль. Для каменных углей УК-1 и УК-2 этот же параметр на стадии высвобождения летучих равен 63,0 и 79,0 кДж/моль, на стадии окисления коксового остатка $E_a=83,0$ и $93,0$ кДж/моль соответственно. Вычисленные значения энергии активации хорошо согласуются с литературными данными [65, 125]. Следует подчеркнуть, что внесение активирующей добавки во всех случаях приводит к снижению E_a , причём максимальное уменьшение энергии активации ($\Delta E_a \sim 10$ кДж/моль), как и следовало ожидать, наблюдается для наиболее активного нитрата меди (Табл. 3.2.1-3.2.2).

На рисунке 3.2.5 приведены масс-спектрометрические профили выделения газофазных продуктов (CH_4 , CO_2 и NO_x) на примере образцов серий УБ-1 и УК-2. Данные МС-анализа для наглядности сопоставлены с результатами ДТГ для этих же образцов (рис. 3.2.5).

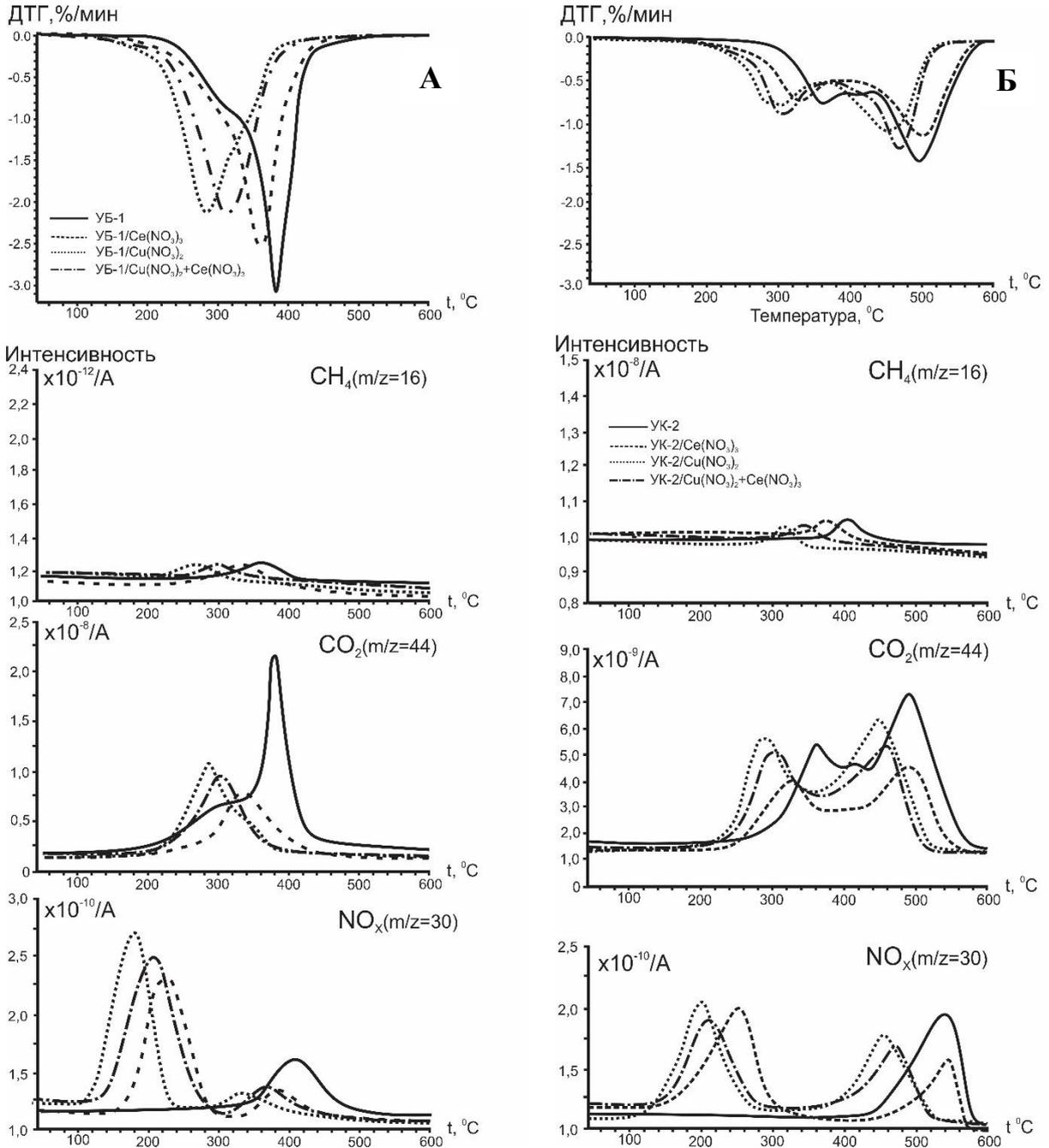


Рисунок 3.2.5 – Профили выделения газофазных продуктов (CH_4 , CO_2 и NO_x), образующихся в результате взаимодействия модифицированных образцов бурого (УБ-1) и каменного (УК-2) углей с окислительной атмосферой. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты анализа масс-спектрометрических данных (температура концентрационных максимумов t_{max} и их разница с образцом сравнения Δt_{max} ,

а также температура экстремума, соответствующая разложению нитратов металлов ($t_{\text{разл}}$) суммированы в таблицах 3.2.3 и 3.2.4.

Таблица 3.2.3 - Влияние активирующих добавок (нитратов) на характер образования газофазных продуктов при окислении бурого угля. Данные МС-анализа. Серия образцов УБ-1

Параметр	Наименование образца			
	УБ-1	УБ-1 + Ce(NO ₃) ₃	УБ-1 + Cu(NO ₃) ₂	УБ-1 + (Ce(NO ₃) ₃ / Cu(NO ₃) ₂)
	CH₄ (m/z=16)			
t_{max} (°C)	360	337	268	300
Δt_{max} (°C)	-	23	92	60
	CO₂ (m/z=44)			
t_{max} (°C)	380	338	283	302
Δt_{max} (°C)	-	42	97	78
	NO_x (m/z=30)			
$t_{\text{разл}}$ (°C)	-	223	190	204
t_{max} (°C)	410	387	340	364
Δt_{max} (°C)	-	23	70	46

Таблица 3.2.4 - Влияние активирующих добавок (нитратов) на характер образования газофазных продуктов при окислении каменного угля. Данные МС-анализа. Серия образцов УК-2.

Параметр	Наименование образца			
	УК-2	УК-2 + Ce(NO ₃) ₃	УК-2 + Cu(NO ₃) ₂	УК-2 + (Ce(NO ₃) ₃ /Cu(NO ₃) ₂)
	CH₄ (m/z=16)			
t_{max} (°C)	413	382	317	340
Δt_{max} (°C)	-	31	96	73
	CO₂ (m/z=44)			
$t_{\text{max1}}/t_{\text{max2}}$ (°C)*	360/490	328/494	283/448	302/459
$\Delta t_{\text{max1}}/t_{\text{max2}}$ (°C)	-/-	32/-4	77/53	58/31
	NO_x (m/z=30)			
$t_{\text{разл}}$ (°C)	-	258	203	212
t_{max} (°C)	537	543	457	468
Δt_{max} (°C)	-	-6	80	69

* $t_{\text{max1}}/t_{\text{max2}}$ – максимумы окисления летучих соединений/коксового остатка.

Появление метана в составе газовой фазы вызвано протеканием процесса термодеструкции угля. Температурная зависимость выхода метана ($m/z=16$) имеет один максимум для образца УБ-1 в районе $360\text{ }^\circ\text{C}$, для УК-2 - $413\text{ }^\circ\text{C}$, который смещается в низкотемпературную область при введении в состав образца активирующих добавок (рис. 3.2.5). Величина температурного сдвига (Δt_{\max}) возрастает в ряду $\text{Ce} < \text{Ce}+\text{Cu} < \text{Cu}$ и в целом хорошо согласуется с выводами ДСК-анализа (рис. 3.2.4). Следовательно, нанесение нитратов способствует активированию процесса термической деструкции, облегчая выделение летучих соединений.

Выделение диоксида углерода ($m/z=44$) - основного продукта окисления горючего вещества, характеризуется бимодальной кривой для образца УБ-1, не содержащего добавок. В свою очередь, полная серия образцов УК-2 в виду метаморфических особенностей исследуемого угля имеет бимодальный характер выделения CO_2 . Форма МС-профиля для диоксида углерода фактически является зеркальным отражением соответствующей ДСК-кривой (рис. 3.2.4).

Для образца сравнения бурого угля (УБ-1) первый максимум ($320\text{ }^\circ\text{C}$) связан с окислением десорбирующихся летучих веществ, а второй ($380\text{ }^\circ\text{C}$) – с последующим окислением коксового остатка. Введение активирующих добавок приводит к снижению температуры выделения и окисления летучих веществ, и концентрационные кривые для CO_2 принимают мономодальный вид. Наибольший сдвиг максимума по температуре наблюдается для образца УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($\Delta t_{\max\text{CO}_2}^{\text{УБ1/Cu}(\text{NO}_3)_2} = 97\text{ }^\circ\text{C}$). Для образцов УБ-1/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и УБ-1/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3+\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ данная величина составляет $\Delta t_{\max\text{CO}_2}^{\text{УБ1/Ce}(\text{NO}_3)_3} = 42\text{ }^\circ\text{C}$ и $\Delta t_{\max\text{CO}_2}^{\text{УБ1/Ce}(\text{NO}_3)_3+\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = 78\text{ }^\circ\text{C}$ (Табл. 3.2.1).

МС-профили выделения CO_2 для образцов каменных углей УК-2 в области окисления летучих компонентов имеют аналогичную зависимость сдвига максимума по температуре $t_{\max 1}$, как и для образцов серии УБ-2. Наибольший сдвиг максимума по температуре наблюдается для образца, модифицирован-

ного нитратом меди, и составляет $\Delta t_{\max 1\text{CO}_2}^{\text{УК-2/Cu(NO}_3)_2} = 77^\circ\text{C}$. Для образцов УК-2/Cu(NO₃)₂ и УК-2/Ce(NO₃)₃+Cu(NO₃)₂ значения $\Delta t_{\max 1\text{CO}_2}^{\text{УК2/Ce(NO}_3)_3} = 32^\circ\text{C}$ и $\Delta t_{\max 1\text{CO}_2}^{\text{УК2/Ce(NO}_3)_3+\text{Cu(NO}_3)_2} = 58^\circ\text{C}$. Сопоставляя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что наибольший сдвиг максимумов выделения CO₂ по температуре наблюдается для образцов серии УБ-1, отличающихся большим значением летучих веществ из всех рассматриваемых типов углей (таблица 3.1.1). Несмотря на то, что максимальное значение изменения Δt_i имеют образцы серии УК-2, бурые угли, характеризующиеся множеством боковых и мостиковых кислородосодержащих связей, отличаются наиболее интенсивным возрастанием скорости реакции в области окисления летучих соединений (рисунок 3.2.2). В результате воздействия активирующих добавок скорость окисления углеводородов в низкотемпературной области процесса возрастает, что приводит к более раннему образованию CO₂.

Действие добавок в области окисления коксового остатка $T_{\max 2}$ образцов УК-2, оказывает различное влияние на температуру экстремумов выделения CO₂. Так, для образца УК-2/Ce(NO₃)₃ в данной области наблюдается аддитивный эффект ($\Delta t_{\max 2\text{CO}_2}^{\text{УК2/Ce(NO}_3)_3} = -4^\circ\text{C}$), что обусловлено замедлением реакции окисления коксового остатка на завершающей стадии процесса. В свою очередь, для образцов УК-2/Cu(NO₃)₂ и УК-2/Ce(NO₃)₃+Cu(NO₃)₂ данная величина составляет $\Delta t_{\max 2\text{CO}_2}^{\text{УК2/Cu(NO}_3)_2} = 53^\circ\text{C}$ и $\Delta t_{\max 2\text{CO}_2}^{\text{УК2/Ce(NO}_3)_3+\text{Cu(NO}_3)_2} = 31^\circ\text{C}$.

На нижнем графике рисунка 3.2.5 сопоставлены масс-спектрометрические данные по оксидам азота NO_x (m/z=30) для разных добавок. Независимо от типов углей, нанесение нитратов церия и/или меди приводит к существенным изменениям МС-профиля. В первую очередь, следует отметить появление интенсивного широкого пика в низкотемпературной области (190-258 °C) для всех модифицированных образцов, что очевидно связано с деструкцией нанесённых нитратов (рис. 3.2.5). Характер выделения NO_x свидетельствует о том, что разложение Cu(NO₃)₂ начинается уже при

~130 °С, что позволяет предположить определённую степень участия носителя (угля) в данном процессе [126]. Следует отметить, что разложение совместной добавки $\{\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2\}$ происходит в пределах одного широкого пика в области 135-270 °С (рис. 3.2.5), что свидетельствует о равномерном распределении нитратов при нанесении методом совместной пропитки.

На ТГ и ДТГ-кривых (рис.3.2.6) отражено термическое разложение добавки $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, нанесенной на инертный носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с массовым содержанием 5%, и модифицированных образцов УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и УК-2/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Эксперименты выполнены в инертной среде (азот) для определения взаимодействия разложения нитрата на углеродной подложке в ходе его термического разложения. По данным ДТГ видно, что при образовании пиков, связанных с разложением нитрата меди и выделения летучих веществ, для модифицированных образцов наблюдается сдвиг в область более низких температур в отличие от образца с добавкой (нитрат меди), нанесенной на инертный носитель:



Таким образом, полученные результаты согласуются с данными, представленными на рисунке 3.2.5.

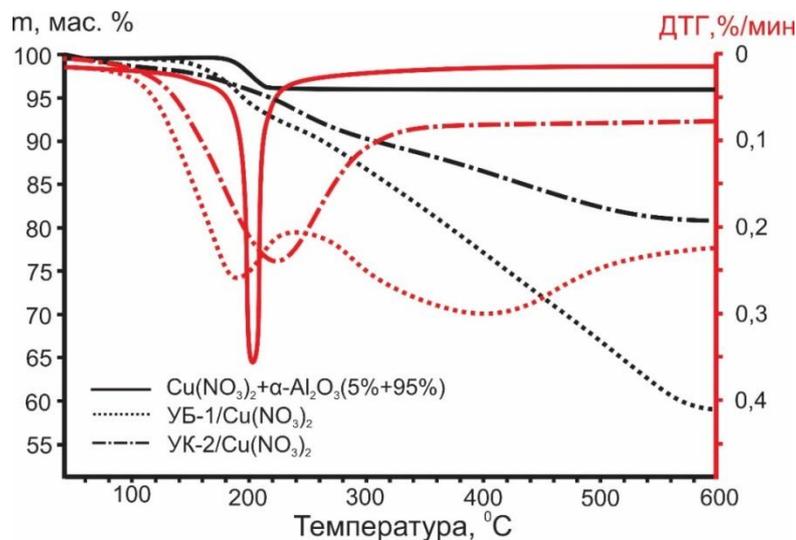
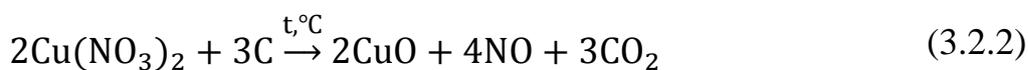
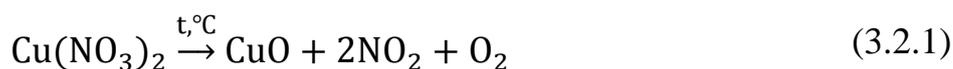


Рисунок 3.2.6 – Данные ТГ и ДТГ для процесса термического разложения нитрата меди и энергетических углей (УБ-1 и УК-2). Атмосфера - азот (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Вторая, менее интенсивная, волна выделения NO_x имеет отношение к образованию оксидов азота в режиме окисления коксового остатка за счёт вовлечения молекулярного азота N_2 в процесс термического разложения (рис. 3.2.5). Следует подчеркнуть, что в данном случае также имеет место смещение второго пика Δt_{NO_2} в область меньших температур (табл. 3.2.1 и 3.2.2), величина которого зависит от природы добавки. Важно, что данный процесс сопровождается заметным уменьшением интенсивности образования NO_x , что следует из сопоставления данных на рисунке 3.2.5.

Таким образом, оксиды азота NO_x , образующиеся в результате разложения нанесённых нитратов, способствуют значительному ускорению процесса окисления углей [127-129], инициируя раннее выделение летучих соединений и их последующее окисление. Сопоставление результатов ДТГ и МС-анализа (рис. 3.2.5) позволяет заключить, что сдвиг начальной температуры интенсивного окисления Δt_i находится в прямой корреляции с температурой разложения соответствующих нитратов металлов.

Рассматривая возможное действие активирующей добавки (на примере $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) на процесс окисления углей, следует упомянуть ряд ключевых уравнений реакций:



Во-первых, нагревание нитрата меди (до 170 °С и выше) способствует его разложению по уравнению (3.2.1). В то же время, согласно данным МС-анализа, разложение нанесенной соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ начинается при более низкой температуре (130 °С), что позволяет предположить участие углерода в данном процессе в качестве восстановителя (уравнение 3.2.2). В результате разложения нитрата образуются оксиды азота NO и NO_2 , последний из которых выступает в роли сильного окислителя, активирующего процесс окисления углерода и летучих соединений (уравнения 3.2.3 и 3.2.4). Взаимодействие угля с диоксидом азота сопровождается образованием NO , который легко окисляется кислородом воздуха в соответствии с обратимой реакцией (3.2.5).

По завершению процесса разложения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ образуется дисперсный нестехиометрический оксид меди CuO , равномерно распределённый в структуре образца (по данным EDX-картирования, рис. 3.1.3 и 3.1.4). Высокая каталитическая активность оксида меди для процессов полного окисления органических субстратов и топлива хорошо известна [51], что позволяет рассматривать дальнейшее участие образующихся частиц CuO в качестве катализатора, ускоряющего процесс окисления углей (уравнение 3.2.6). Вступая в реакцию с углеродом, медь отнимает электрон, тем самым создавая свободный радикал, имеющий более высокую способность к взаимодействию с кислородом. Разложение нанесенных добавок способствует активации взаимодействия субстрата и окислительной средой в результате термической деструкции угля, которая выражается изменением внутренней и поверхностной структуры частиц.

На основании полученных результатов для проведения дальнейших исследований влияния активирующих добавок различной природы на процессы окисления и пиролиза углей были выбраны образцы на основе топлив марок 2Б и Т (серии образцов УБ-1 и УК-2).

3.2.2 Влияние нитратов металлов на процесс окисления метаморфически различных углей

Данная часть работы направлена на выявление наиболее активных нитратов металлов, активирующих процесс окисления энергетических углей, отличающихся различной степенью углефикации. В качестве активирующих добавок рассмотрены редкоземельные, переходные и щелочные металлы на основе неорганических солей (нитратов): $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Как и в предыдущем подразделе, нанесение активирующих добавок (в количестве 5 мас.%) на образцы углей осуществлялось методом пропитки.

На рисунках 3.2.7 и 3.2.8 представлены результаты исследования процесса окисления рассматриваемых образцов методом ДТА. Видно, что все нанесенные добавки, как и в предыдущем исследовании оказывают положительный эффект на температуру начала процесса интенсивного окисления углей t_i . При этом протекание процесса имеет различный характер в зависимости от типа рассматриваемых углей. Так, добавки $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaNO_3 оказывают разное воздействие на температуру выделения летучих соединений и процесс окисления в целом. Снижение начальной температуры интенсивного окисления высвобождаемых летучих соединений Δt_i в случае использования добавки NaNO_3 для бурого угля составляет 30 °С, для каменного - 8 °С. В свою очередь, для дальнейших стадий окисления рассматриваемых типов углей, наблюдается иной характер влияния той же добавки. Для образца УБ-1/ NaNO_3 в области температур 260-340 °С происходит замедление реакции окисления, после чего характер ТГ-кривой приобретает более крутой вид, что символизирует интенсификацию процесса (рис. 3.2.7). Увеличение скорости реакции окисления может быть связано с образованием оксида натрия в объеме и на поверхности частиц угля [130-131]. В случае образца УК-2/ NaNO_3 основное влияние добавки сконцентрировано в области окисления коксового

остатка, для которого снижение температуры завершения процесса Δt_f составило 43°C .

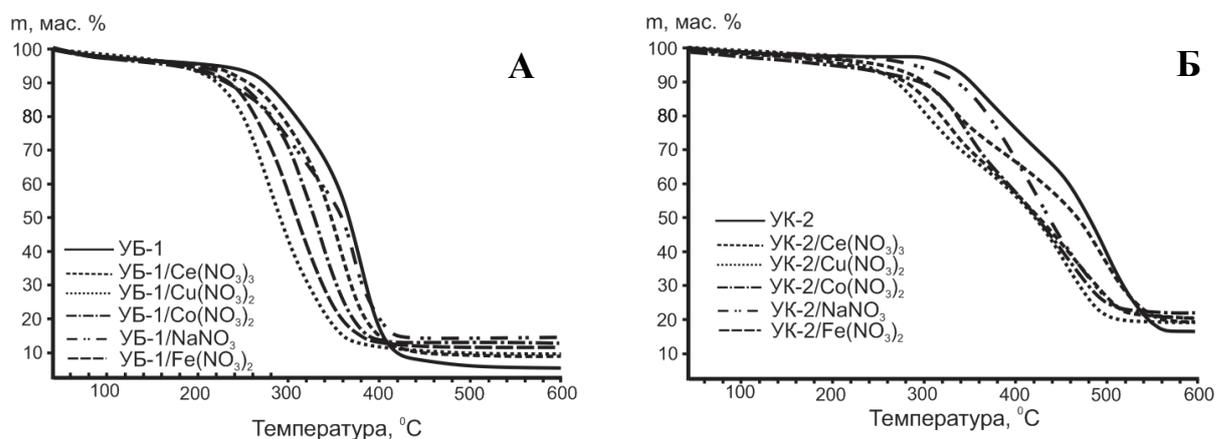
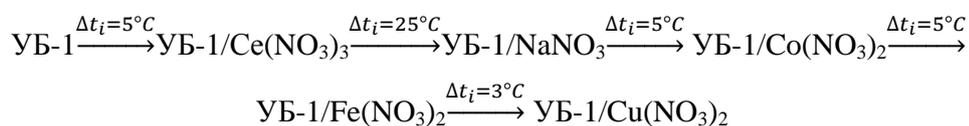
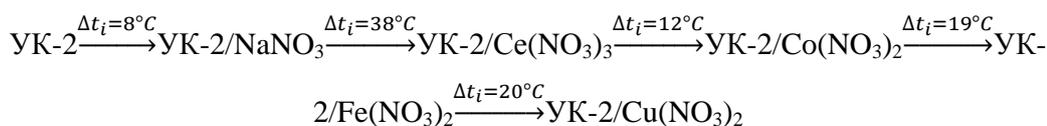


Рисунок 3.2.7 – Данные ТГ для процесса окисления энергетических углей модифицированных нитратными добавками: А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Из всех рассматриваемых активирующих добавок наибольшим воздействием на изменение характера процесса окисления углей обладает добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Анализируя активность добавок по параметру t_i для бурых углей наблюдается следующая последовательность снижения температур:



Для каменных:



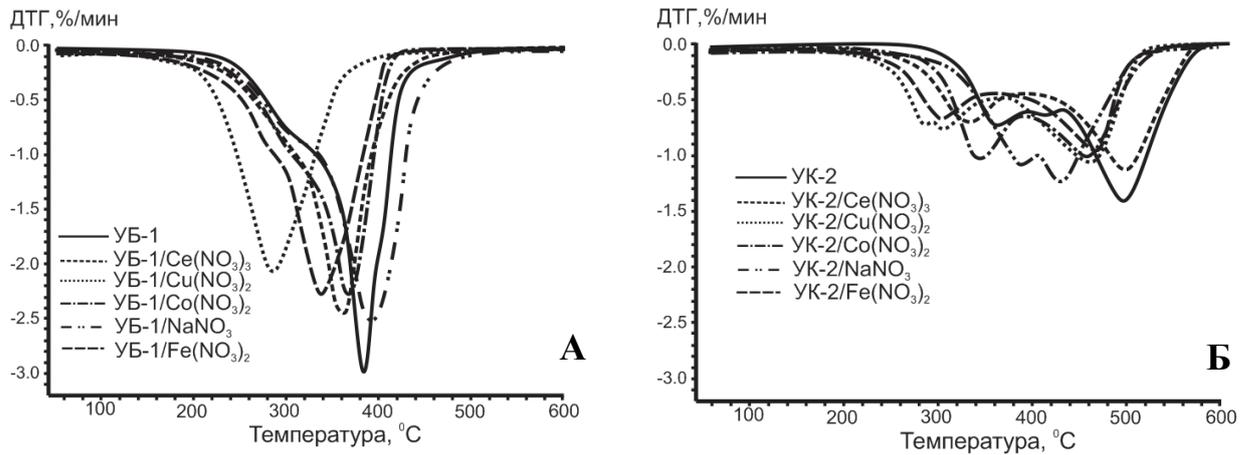


Рисунок 3.2.8 – Данные ДТГ для процесса окисления энергетических углей модифицированных нитратными добавками: А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Наряду с $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ добавки нитратов кобальта и натрия также влияют на характер ДТГ-кривых. При этом добавка NaNO_3 оказывает различное воздействие на изменение параметра t_{max} в зависимости от типа исследуемого угля. Так, для образца УК-2/ NaNO_3 в процессе его термического разложения наблюдается сужение ширины бимодальной кривой (рис.3.2.8 Б), что обусловлено интенсификацией реакции окисления коксового остатка под воздействием образовавшегося нестехиометрического оксида щелочного металла [54]. Несмотря на известную активность оксида кобальта (образующегося после разложения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) [132], протекание процесса окисления в высокотемпературной области (свыше 350 °С) для всех типов углей имеет аналогичный характер, как и в случае преобразованного CeO_2 после разложения соответствующей добавки (рис.3.2.7 и 3.2.8).

В сводной таблице 3.2.3 представлены основные параметры процесса окисления исследуемых образцов, вычисленные по полученным данным ДТА (рис. 3.2.7 и 3.2.8).

Таблица 3.2.3 – Характеристики процесса окисления бурых и каменных углей, вычисленные по данным ДТА

Параметр	Серия УБ-1						Серия УК-2					
	УБ-1	Ce(NO ₃) ₃	Cu(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	NaNO ₃	Fe(NO ₃) ₂	УК-2	Ce(NO ₃) ₃	Cu(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	NaNO ₃	Fe(NO ₃) ₂
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°C)	260	255	217	225	230	220	340	294	243	282	332	263
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	86	84	68	72	74	70	118	99,6	79,2	94,8	114,8	82,5
Температура окончания процесса окисления, t_f (°C)	500	460	420	420	460	420	578	574	516	528	533	520
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	96	82	82	78	92	80	95,2	112	109,2	98,4	80,4	102,3
Температура при максимальной скорости реакции окисления, t_{max1}/t_{max2} (°C)*	380/-	360/-	280/-	362/-	380/-	360/-	361/497	331/502	291/447	341/480	388/423	320/475
Максимальная скорость реакции окисления, w_{max1}/w_{max2} (мас.%/мин)*	3,1/-	2,3/-	2,0/-	2,4/-	2,5/-	2,3/-	0,8/1,5	0,7/1,1	0,8/1,1	1/1	1,1/1,3	0,7/0,9
Время достижения максимальной скорости реакции окисления T_{max1}/T_{max2} (мин)*	48/-	42/-	24/-	54,8/-	60/-	32	8,4/26	14,8/41,6	19,2/30,8	23,6/33,2	22,4/8,0	21,2/31,8
Энергия активации процесса окисления, E_a (кДж/моль)*	68,6	64,1	57,5	58,2	60,3	57,7	74,0/93,0	69,7/89,7	63,8/83,6	66,3/85,9	72,1/88,2	64,4/84,7

* - Значения для серии образцов УК-2 представлены для стадий высвобождения летучих веществ и окисления коксового остатка

Наблюдаемая разница в значениях Δt_i для исследуемых серий образцов УБ-1 и УК-2 вероятнее всего связана с различными физико-химическими характеристиками углей (табл. 3.1.1), температурами разложения нитратных добавок (табл. 2.3) и активностью исследуемых типов металлов.

Для всех модифицированных образцов наблюдается смещение протекающего процесса окисления в сторону низкотемпературной области, о чем свидетельствует уменьшение значения параметра t_f . При этом снижение времени протекания процесса интенсивного окисления t_f наблюдается только для образцов бурых углей (за исключением образца УК-2/ NaNO_3), что обусловлено высоким выходом летучих соединений бурого угля (табл. 3.1.1). Для образцов каменных углей основное воздействие исследуемых типов активирующих добавок сосредоточено в области высвобождения и окисления летучих соединений. На стадии окисления коксового остатка, в условиях перехода процесса в низкотемпературную область, скорость реакции замедляется, о чем свидетельствует увеличение ширины пиков ДТГ-кривых (рис.3.2.8).

Результаты расчетов по методу Coats-Redfern показали, что активирование образцов добавками $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 для всех типов углей приводит к снижению энергии активации процесса E_a (табл. 3.2.3), как и в случае использования добавок ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).

Таким образом, из исследуемого ряда образцов, модифицированных различными нитратами металлов, наибольшей активностью обладает добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, которая способствовала значительному изменению характеристик процесса окисления энергетических углей. При этом важно отметить, что в отличие от нитрата железа, добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ имеет высокую стоимость и требует большого количества технологических решений, связанных с организацией крупнотоннажного производства и очисткой дымовых газов при ее термическом разложении в процессе горения угля. Проведение дальнейших исследований в основном было сосредоточено на использовании железно-солевых добавок с энергетическими углями марок 2Б и Т (УБ-1 и УК-2).

3.2.3 Изменение параметров процесса окисления углей путем введения активирующих добавок солей железа

В данном экспериментальном блоке рассматривается влияние ряда кристаллогидратов солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на изменение характеристик процесса окисления бурого и каменного углей [133]. Нанесение активирующих добавок осуществлялось методом пропитки, массовое содержание добавок (в пересчете на сухую соль) составляло 5%.

Результаты термического анализа представлены на рисунке 3.2.9 в виде ТГ и ДТГ-кривых. Видно, что модифицированные железно-солевыми добавками образцы, имеют иной характер наклона и распределения ТГ и ДТГ-кривых в отличие от образцов сравнения.

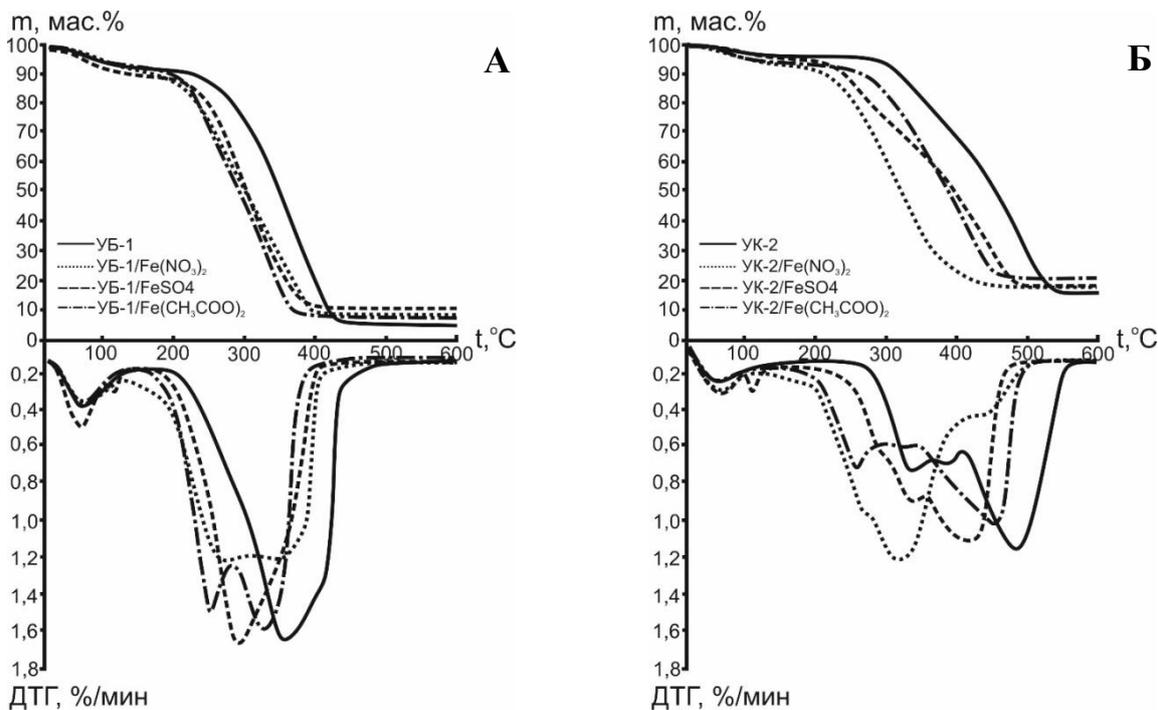


Рисунок 3.2.9 - Данные ТГ и ДТГ для процесса окисления энергетических углей модифицированных железными солями: А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

На ДТГ-кривых для образцов, модифицированных добавкой $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, наблюдалось образование дополнительного пика в области температуры 120 °С, что связано с образованием моногидрата $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В температурной области выделения летучих веществ (для образцов серии

УБ-1 около 180-250 °С, для УК-2 – 210-300 °С) для модифицированных образцов углей наблюдается существенная потеря массы, что объясняется полным или частичным разложением соответствующих солей. Деструкция солей в структуре частиц угля способствует значительному сдвигу температуры начала интенсивного окисления t_i в низкотемпературную область.

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. 3.2.9). Вероятнее всего, это связано с интенсификацией окисления высвобождаемых летучих соединений с поверхности частиц бурого угля в низкотемпературной области процесса 210-290 °С [134].

Рассматривая влияние типов добавок на изменение начальной температуры интенсивного окисления t_i , можно выстроить следующий ряд активности:

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

Анализ характеристик процесса окисления исследуемых образцов (таблица 3.2.4) указывает на то, что со снижением начальной температуры интенсивного окисления t_i модифицированных образцов сокращается общее время интенсивного окисления образцов T_f в результате сдвига процесса в низкотемпературную область. Важно отметить, что наибольшая интенсивность изменения скорости потери массы совпадает со стадиями выхода и окисления летучих веществ. В том числе, снижение параметра t_i приводит к соответственному уменьшению времени пребывания образца в области прогрева до момента начала его интенсивного окисления T_e .

Таблица 3.2.4 – Характеристики процесса окисления бурых и каменных углей с использованием железосолевых добавок (по данным ДТА).

Параметр	Серия УБ-1				Серия УК-2			
	УБ-1	Fe(NO ₃) ₂	FeSO ₄	Fe(CH ₃ COO) ₂	УК-2	Fe(NO ₃) ₂	FeSO ₄	Fe(CH ₃ COO) ₂
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°C)	254,0	202,0	234,0	213,0	301,0	207,0	214,0	262,0
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	83,6	62,8	75,6	67,2	102,4	64,8	67,6	86,8
Температура окончания процесса окисления, t_f (°C)	464,0	403,0	408,0	394,0	550,0	446,0	497,0	473,0
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	84,0	80,4	69,6	72,4	99,6	95,6	113,2	84,4
Температура при максимальной скорости реакции окисления, t_{max1}/t_{max2} (°C)*	360/-	278/347	296/-	242/313	338/489	326/440	338/412	282/448
Максимальная скорость реакции окисления, w_{max1}/w_{max2} (мас.%/мин)*	1,6/-	1,2/1,2	1,7/-	1,5/1,6	0,8/1,2	1,2/0,4	0,9/1,1	0,7/1
Время достижения максимальной скорости реакции окисления T_{max1}/T_{max2} (мин)*	42,4/-	30,4/18	24,8/-	11,6/8	14,8/33,2	47,6/16	49,6/38,4	8/51,2
Энергия активации процесса окисления, E_a (кДж/моль)*	57,3	51,5	55,4	53,2	69,3/86,5	62,4/71,8	65,7/76,2	68,3/79,1

* - Значения для серии образцов УК-2 представлены для стадий высвобождения летучих веществ и окисления коксового остатка

На рисунке 3.2.10 представлены МС-профили выделения NO_x ($m/z=30$), CO_2 ($m/z=44$) и SO_x ($m/z=48$) в составе газофазных продуктов окисления модифицированных образцов при разложении исследуемых добавок.

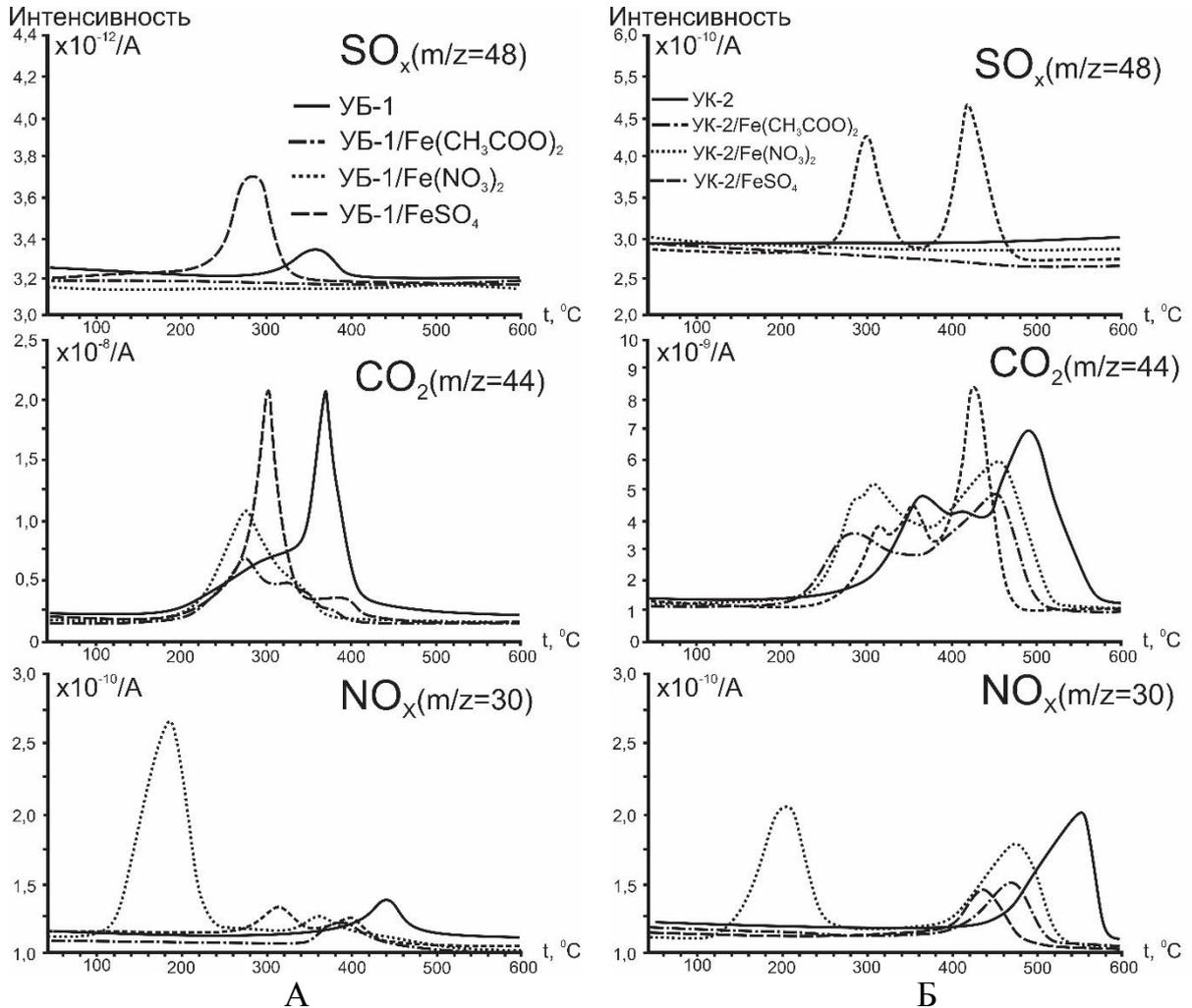


Рисунок 3.2.10 – Профили выделения газофазных продуктов окисления: NO_x , SO_x , CO_2 (А, Б – образцы бурых и каменных углей соответственно). Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °C/мин.

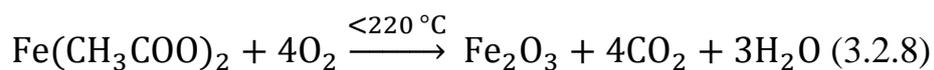
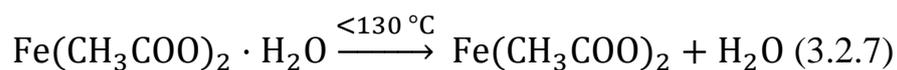
Из рисунка 3.2.10 видно, что для всех образцов с активирующими добавками прослеживается выделение характерных для данных добавок продуктов окисления в области температур 130-480 °C.

Для образцов с добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, как и в предыдущих исследованиях, образование пика выделения NO_x (рис. 3.2.10) в низкотемпературной области процесса (190 °C) объясняется деструкцией нанесенных нитратов, что соот-

ветствует его температуре разложения [97]. Появление максимумов, характеризующих выделение SO_x (рис. 3.2.10) для модифицированных образцов добавкой $FeSO_4$ в ходе процесса термического разложения углей, можно объяснить частичной деструкцией данной добавки в результате ее химического взаимодействия с углеродным носителем [135]. Также отметим, что разложение добавки $FeSO_4$, нанесенной на образец УК-2, имеет бимодальный характер (рис. 3.2.10 Б), образование первого максимума наблюдается в области температур 260-340 °С, второго – 400-460 °С. Образец УБ-1/ $FeSO_4$ характеризуется мономодальным МС-профилем выделения SO_x в области температур 230-320 °С (рис.3.2.10 А). Таким образом, можно предположить, что частичная деструкция $FeSO_4$ с выделением SO_2 способствует активации окисления летучих соединений, в результате чего наблюдается интенсивное выделение CO_2 (в результате окисления выделяемых углеводородов) при более низкой температуре.

Для образцов, модифицированных добавкой ацетата железа, процесс образования диоксида углерода как основного продукта окисления горючего вещества характеризуется бимодальной кривой. Форма МС-профиля для CO_2 является зеркальным отражением соответствующих ДТГ-кривых (рис. 3.2.10); она включает в себя процессы разложения $Fe(CH_3COO)_2$ и окисление высвобождаемых летучих соединений.

Согласно работам [136-137], термическая деструкция моногидрата ацетата железа $Fe(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ в кислородсодержащей среде сопровождается потерей воды при ~ 130 °С (3.2.7) с последующим разложением соли в интервале 220-300 °С [134]. Первичные газофазные продукты разложения $Fe(CH_3COO)_2$ (пары ацетона, ацетальдегида и уксусной кислоты) при взаимодействии с кислородом воздуха окисляются в углекислый газ и воду (3.2.8). Несмотря на сложный механизм деструкции и большой набор промежуточных продуктов разложения ацетата железа [138], основная реакция (3.2.8) может быть представлена в упрощенном виде:



Реакции окисления газофазных продуктов разложения ацетата железа являются экзотермическими, в результате чего выделяется дополнительная теплота, способствующая более ранней термодеструкции угольных частиц, тем самым активируя процесс выделения летучих соединений (для образца УБ-1/ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $t_i = 213\text{ }^\circ\text{C}$, для УК-2/ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $t_i = 262\text{ }^\circ\text{C}$).

Важно отметить, что твердофазный продукт, образующийся в результате разложения соли $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, может быть представлен набором различных оксидных фаз [139]. Тем не менее, дальнейший подъем температуры до $400\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере, содержащей кислород, приводит к стабилизации единственной фазы оксида железа. В то же время известно [128], что оксид железа, формирующийся в результате реакции, является активным катализатором процессов окисления в гетерогенном катализе. Таким образом, появление дисперсных частиц Fe_2O_3 на поверхности образцов, по всей видимости, способствует дальнейшему ускорению процесса окисления углей.

Из рисунка 3.2.10 также следует, что NO_x в продуктах реакции на завершающей стадии процесса ($400\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$) имеет место для соответствующего смещения пика Δt_{NO_2} в область низких температур (для серии образцов УБ-1 Δt_{NO_2} составляет $95\text{ }^\circ\text{C}$, для УК-2 – $60\text{ }^\circ\text{C}$). Важно отметить, что процесс окисления модифицированных углей сопровождается заметным снижением интенсивности образования NO_x , что следует из сопоставления данных на рисунке 3.2.10.

3.2.4 Влияние активирующей добавки FeSO_4 на характеристики процесса пиролиза энергетических углей

В заключительном блоке данного исследования рассматривается процесс пиролиза углей совместно с активирующей добавкой FeSO_4 (5 мас.%) [140].

На рисунках 3.2.11 и 3.2.12 представлены результаты термического анализа (ТГ- и ДТГ-кривые) образцов бурого и каменного углей (УБ-1 и УК-2) в инертной среде (пиролиз). Видно, что модифицирование образцов сульфатом железа приводит к заметному изменению характера процесса по сравнению с исходными образцами.

В целом процесс пиролиза можно описать двумя основными стадиями: удалением внешней влаги и выделения летучих соединений [139, 141-143]. Согласно данным ДТА добавка FeSO_4 способствует смещению стадии высвобождения летучих соединений в низкотемпературную область процесса. Наиболее ярко это выражено для образцов серии УК-2, где наблюдается существенное отличие положения температурных максимумов скорости протекания реакции $\Delta t_{\text{max}}^{\text{УК-2}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (данные ДТГ).

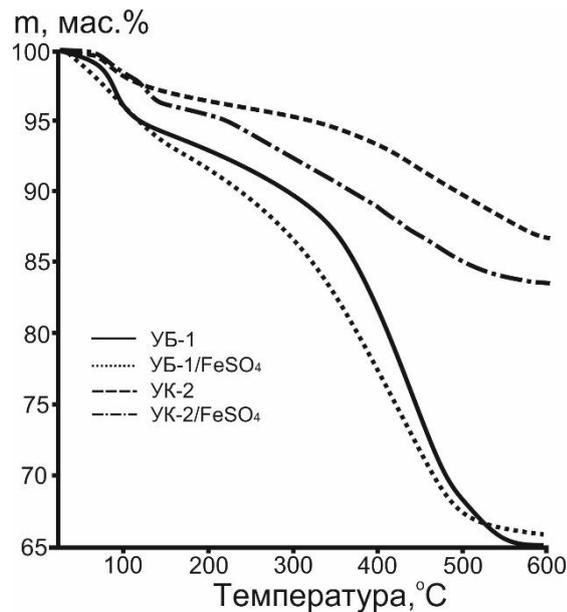


Рисунок 3.2.11 – Данные ТГ для процесса пиролиза бурого и каменного углей. Атмосфера - аргон (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °C/мин.

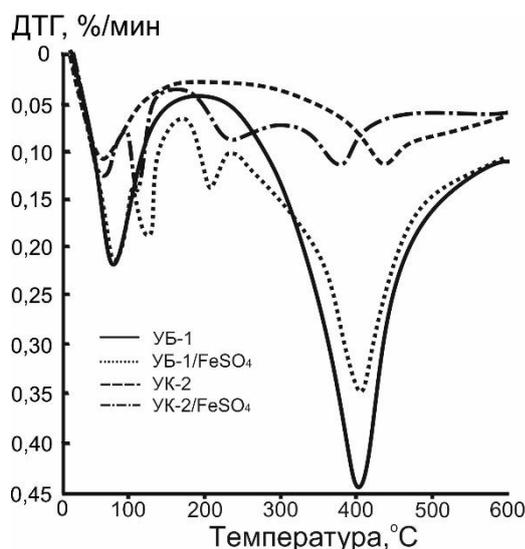


Рисунок 3.2.12 – Данные ДТГ для процесса пиролиза бурого и каменного углей. Атмосфера - аргон (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Несмотря на существенное различие ТГ-кривых исследуемых образцов серии УБ-1 (рис. 3.2.11), положение температурных максимумов, представленных на ДТГ-кривых, остаётся практически неизменным. Также следует отметить, что пик на ДТГ-кривой модифицированного образца УБ-1/ FeSO₄ имеет заметное расширение и снижение максимальной скорости протекания реакции по сравнению с образцом сравнения УБ-1 (рис. 3.2.12).

Из данных ДТГ видно, что для всех модифицированных образцов характерно появление дополнительного пика в районе 130°C, что связано с дегидратацией соли FeSO₄·4H₂O и образованием моногидрата – FeSO₄·H₂O. При этом важно отметить, что в температурном диапазоне от 190-230°C наблюдается образование дополнительного пика, который может быть связан с деструкцией мелких фрагментов сульфата железа.

На рисунке 3.2.13 приведены МС-профили, соответствующие появлению CO₂ (m/z=44) и SO_x (m/z=48) в составе газофазных продуктов пиролиза, на примере серии образцов УБ-1.

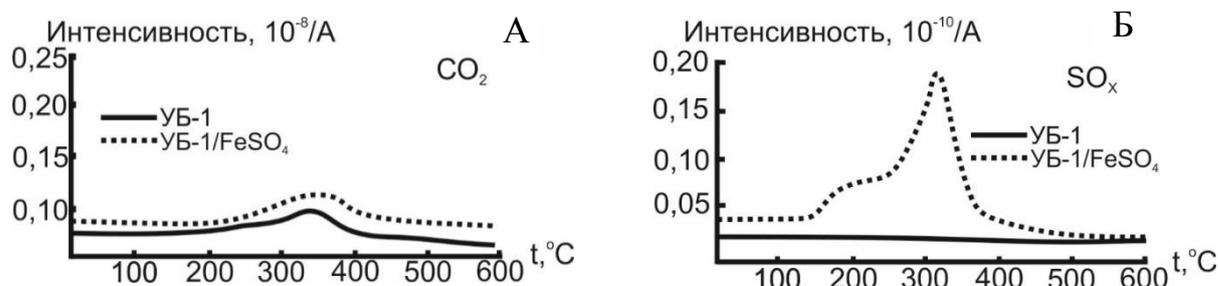


Рисунок 3.2.13 – Профили выделения газофазных продуктов пиролиза: CO₂ (m/z=44) (А) и SO_x (m/z=48) (Б) для образцов УБ-1. Атмосфера - аргон (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Сравнение МС-профилей показывает, что выделение SO_x в случае модифицированного образца имеет бимодальное распределение, что может указывать на двухстадийное разложение сульфата железа, взаимодействующего с углеродным субстратом в условиях термического пиролиза, что вероятнее всего связано с дисперсностью нанесенной добавки.

На рисунке 3.2.14 представлены результаты термического и масс-спектрометрического анализов разложения FeSO₄·4H₂O, нанесенного на инертный носитель α-Al₂O₃. Видно, что деструкция добавки FeSO₄ в присутствии инертного носителя начинается при более высокой температуре (≈580°C). Сопоставляя полученные результаты (рис. 3.2.11 – 3.2.14), можно заключить, что частичное разложение мелких фрагментов сульфата железа, нанесенного на восстановительный субстрат (уголь), может протекать при более низких температурах, а именно в области интенсивного высвобождения летучих соединений (рис.3.2.11-3.2.13).

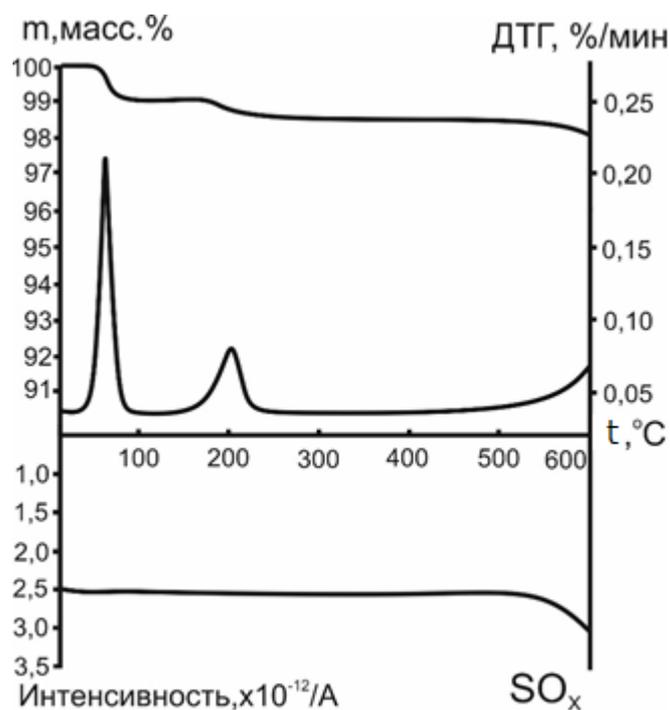
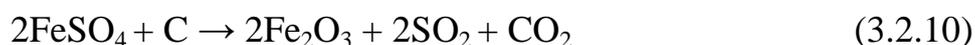


Рисунок 3.2.14 – Данные ТГ и ДТГ и профиль выделения SO_x ($m/z=48$) при термическом разложении добавки $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ в инертной среде. Атмосфера-аргон (60 мл/мин), скорость нагрева $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Массовое соотношение добавки $CuSO_4$ наносимой на инертный носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляло 5%.

Взаимодействие углеводородов и $FeSO_4$ можно разделить на две составляющие: реакция мелких фрагментов добавки с активными кислородсодержащими функциональными группами угля [22], преобразующихся в процессе термического воздействия в улетучиваемые углеводороды (3.2.9), и тесный контакт твердой фазы в виде коксообразующего остатка (3.2.10):



Выделение SO_2 при разложении $FeSO_4$ способствует активации реакции выделения летучих соединений и их частичного или полного окисления (в зависимости от рассматриваемой среды), в результате чего можно наблюдать активное образование CO_2 на ранней стадии процесса, о чем свидетельствуют расширенные пики ДТГ-кривых (рис.3.2.12).

Характер выделения CO_2 в инертной среде (рис. 3.2.13), в отличие от окислительной (3.2.10), является однотипным. В отсутствии кислорода до-

бавка не влияет на характер протекания реакции, что также подтверждается данными ДТГ (рис. 3.2.12), а лишь активирует процесс высвобождения летучих соединений при дегидратации и частичном разложении сульфата железа с последующей деструкцией частиц. Последнее приводит к расширению пор, тем самым увеличивая удельную поверхность частиц.

В результате анализа экспериментальных данных были определены характеристики процесса пиролиза серий образцов бурых и каменных углей. Результаты представлены в таблице 3.2.5.

Таблица 3.2.5 - Характеристики процесса пиролиза серий образцов УБ-1 и УК-2

Образец	$t_d, ^\circ\text{C}$	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$w_{\max}, \%/min$	$T_d, \text{мин}$	$t_v, ^\circ\text{C}$	$T_v, \text{мин}$	$\Delta t_d, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_d, \text{мин}$	$\Delta t_v, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_v, \text{мин}$
УБ-1	350	400	0,45	130	590	96	45	16	40	-2
УБ-1/ FeSO_4	305	405	0,35	114	550	98				
УК-2	395	430	0,11	140	600	82	55	18	20	-14
УК-2/ FeSO_4	340	370	0,13	122	580	96				

Сопоставление данных из таблицы 3.2.5 показывает, что внесение активирующей добавки FeSO_4 способствует значительному снижению начальной температуры выделения летучих соединений t_d . В результате модифицирования наблюдается сдвиг процесса в низкотемпературную область, о чем свидетельствует снижение значений t_v . При этом максимальное изменение наблюдается для образцов УК-2 $\Delta t_d=55 ^\circ\text{C}$.

Наблюдаемая разница в значениях t_d для серий образцов УБ-1 и УК-2 связана с различным выходом летучих соединений в составе бурого и каменного углей (таблица 3.1.1). Отметим, что полученный результат согласуется с данными работы [55], где было рассмотрено влияние оксидов металлов на кинетические характеристики процесса окисления углей различной степени углефикации.

3.3 Изменение структурных характеристик угольных частиц, активированных добавкой соли

Как было установлено ранее (раздел 3.2), основной эффект воздействия активирующих добавок на процесс окисления углей сосредоточен в области выделения и окисления летучих соединений. Одним из выдвинутых предположений данного эффекта (раздел 3.2.1) является активация процесса взаимодействия между угольным субстратом и окислительной средой в результате инициирования термической деструкции частиц угля при разложении солей.

Исследование изменения структурных характеристик угольных частиц в результате активируемого окисления проводилось на примере образца бурого угля марки 2Б (УБ-1), обладающего наибольшим выходом летучих соединений (табл. 3.1.1). В качестве активирующей добавки использовалась добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, вводимая в образец угля методом пропитки в количестве 5 мас. %.

Частичное окисление образцов (УБ-1 и УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) осуществлялось в муфельной печи продуваемой воздухом в течении одного часа при температуре 190°C в идентичных по размеру керамических тиглях (масса образца 1 г). Температурный режим эксперимента выбран на основании полученных ранее характеристик, вычисленных по данным ДТА.

После проведения частичного окисления образцов в муфельной печи тигли изымались и остужались в эксикаторе в течение 30 минут. Далее проводился отбор проб частично окисленного верхнего слоя тигля.

Измерение массы углей после их частичного окисления (рис. 3.3.1) указывает на существенную потерю массы модифицированного образца, что также сопоставляется с ранее полученными результатами (раздел 3.2). Для образца УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ изменение массы составило 14%, для образца УБ-1 – 4%.

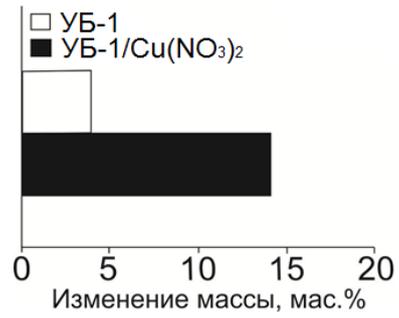


Рисунок 3.3.1 – Изменение массы исследуемых образцов углей после их частичного окисления в течение 1 часа при 190 °С в воздухе.

На рисунке 3.3.2 представлены снимки растровой электронной микроскопии исследуемых образцов.

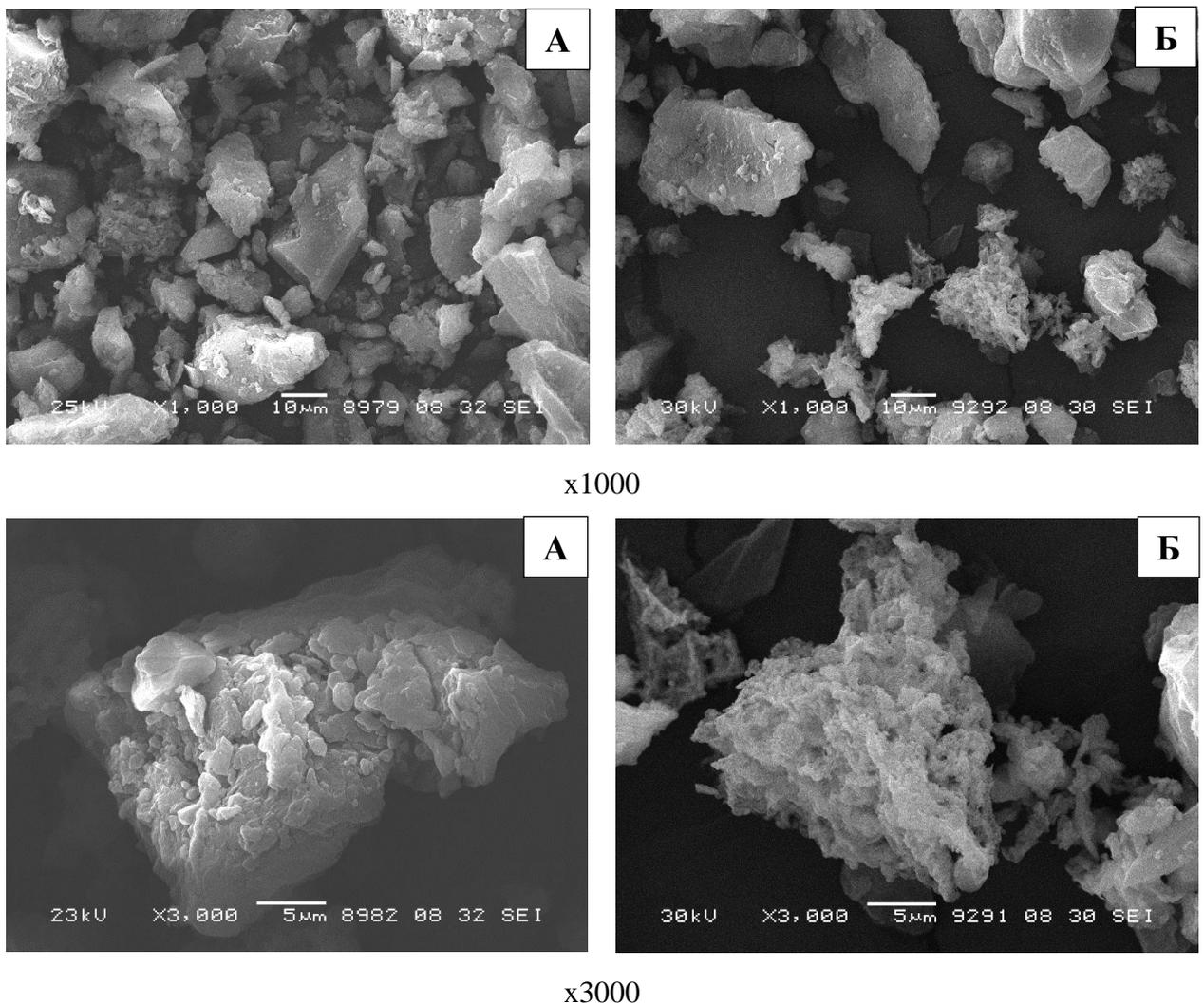


Рисунок 3.3.2 - Микрофотографии исследуемых образцов углей:

А – образец УБ-1, Б – образец УБ-1/Cu(NO₃)₂.

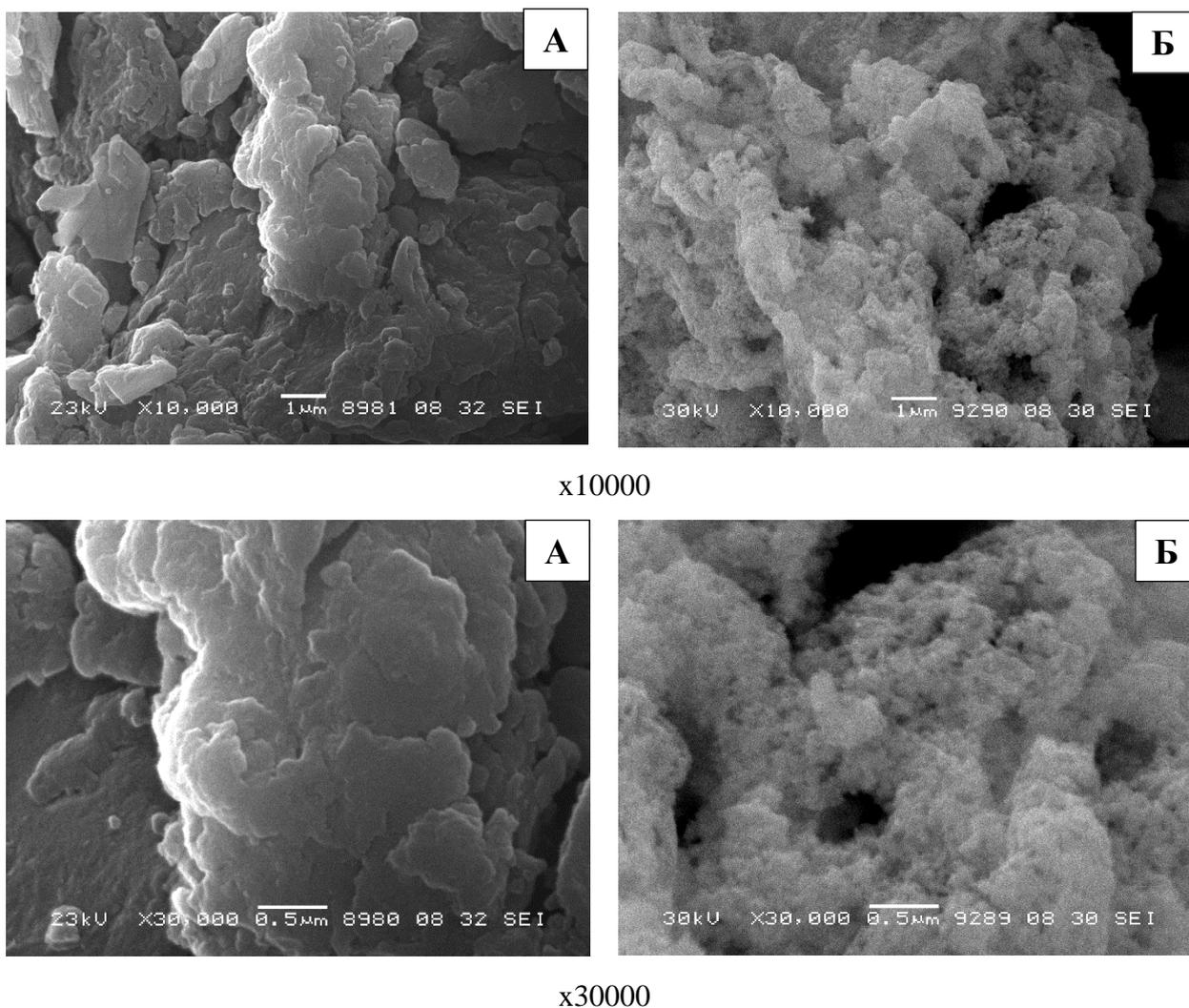


Рисунок 3.3.2 - Микрофотографии исследуемых образцов углей:

А – образец УБ-1, Б – образец УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

По данным РЭМ (рис. 3.3.2) видно, что добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при термическом разложении в составе образца УБ-1 способствовала значительному изменению внутренней и поверхностной структуры частиц угля. Так, частицы модифицированного образца, после частичного окисления имеют рыхлую и неоднородную поверхность с ярко выраженной открытой пористой структурой (рис.3.3.2 Б), что также согласуется с наблюдениями в ряде работ других исследователей [11, 57, 91-92].

Сопоставляя полученные результаты с данными ДТА и МС (рис. 3.2.1-3.2.2 А и 3.2.5 А) можно сделать вывод о том, что существенное изменение морфологических характеристик обусловлено разрушением активных О-

содержащих функциональных групп [22-24] в молекулярной структуре угля. Как упоминалось выше, интенсификация деструкции молекулярной структуры и раннее высвобождение летучих соединений (о чем свидетельствуют данные РЭМ (рис.3.3.2)) происходит в результате взаимодействия угля и образующегося оксида азота NO_x в ходе термического разложения нанесенного нитрата меди в объеме восстановительного субстрата.

3.4 Комбинированный эффект активирования процесса термического разложения угля при использовании добавок солей

В работах [139, 144-145] и упоминаниях выше о возможном взаимодействии топлива и нанесенной активирующей добавки было выдвинуто предположение о комбинированном эффекте добавки. Первый связан с выделением оксидной газовой фазы в результате термического разложения добавки, а второй - с образованием дисперсного оксида металла, который выступает в качестве катализатора, ускоряющего процесс окисления, активируя подводимый кислород к угольным частицам. Для подтверждения комбинированного эффекта активируемого окисления на основе солей и их оснований было предложено разделить процесс на две его составляющие: выделение летучих компонентов при разложении добавки $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, нанесенной на образец бурого угля УБ-1, в инертной среде и последующее окисление углерода в присутствии образовавшегося оксида металла.

Режим проведения данного эксперимента схематично представлен на рисунке 3.4.1.



Рисунок 3.4.1 – Схематичное представление режима проведения эксперимента в синхронном термическом анализаторе.

Из рисунка 3.4.1 видно, что стадия I, характеризующая разложение нитрата меди и интенсивное высвобождение летучих веществ из угля (пиролиз), была проведена в инертной среде (аргон) с газовым потоком 60 мл/мин при скорости нагрева 10 °C/мин от 25 °C до 180 °C (температура, соответствующая разложению нитрата меди (таблица 2.3) с последующей изотермической выдержкой в течение 10 минут. К стадии II относится последующее окисление образцов в потоке воздуха (60 мл/мин) с идентичной температурой нагрева (10 °C/мин) до 600 °C. После достижения максимальной температуры образцы в течение 10 минут выдерживались в изотермическом режиме.

На рисунке 3.4.2 представлены ТГ и ДТГ-кривые стадий процессов пиролиза и окисления исследуемых образцов углей (УБ-1 и УБ-1/Cu(NO₃)₂).

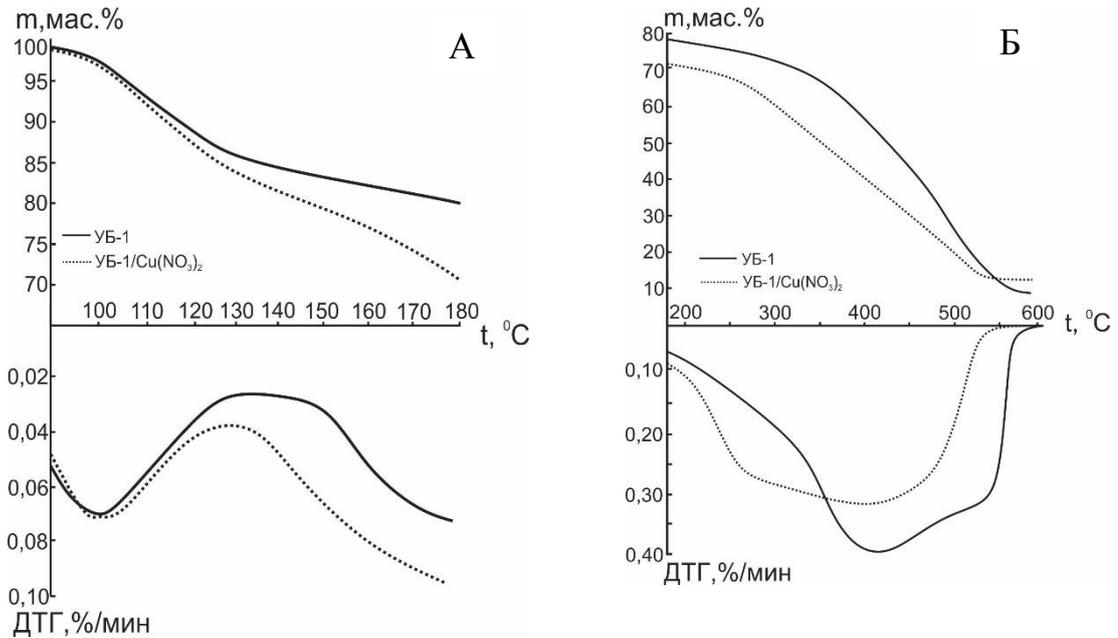


Рисунок 3.4.2 – Данные ТГ и ДТГ для процессов пиролиза (А) и окисления (Б) исследуемых образцов.

Как и в других случаях, нанесение активирующей добавки на частицы угля способствовало снижению начальной температуры выделения летучих веществ ($\Delta t_d = 65$ °C) (рис. 3.4.2 А) и переносу процесса окисления в область меньших температур ($\Delta t_f = 80$ °C) (рис. 3.4.2 Б), что способствовало увеличению средней скорости протекания реакции. Сопоставляя полученные результаты масс-спектрометрического анализа выделения NO_x (рис. 3.4.3), было отмечено, что основной эффект воздействия активирующей добавки (изменения характера ТГ и ДТГ-кривых) приходится в области процесса пиролиза, который сопровождается выделением оксида азота в результате деструкции нанесенного нитрата железа в температурном диапазоне 150-180 °C (рис. 3.4.3 А). Из рисунка 3.4.2 Б видно, что ТГ-кривая для модифицированного образца $\text{UB-1/Cu(NO}_3)_2$ в области температур ≈ 300 °C приобретает более крутой угол наклона, что может символизировать о повышении интенсивности процесса окисления. Данный эффект может быть связан с образованием и последующем участием в процессе окисления оксида меди, обладающего высокими каталитическими свойствами.

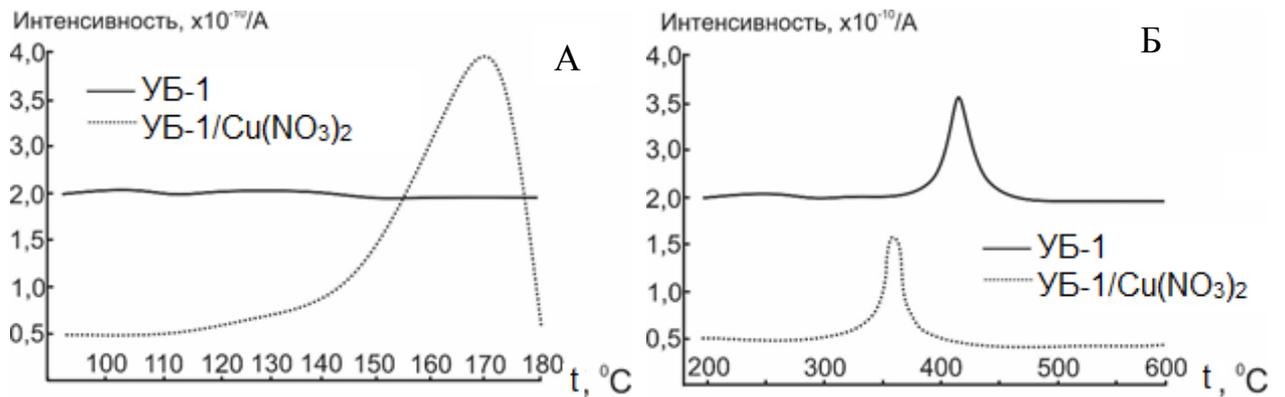


Рисунок 3.4.3 - Выделение NO_x для процессов пиролиза (А) и окисления (Б).

Важно добавить, что смещение процесса окисления в низкотемпературную область сопровождается снижением интенсивности выделения оксида азота в продуктах реакции окисления на завершающей стадии процесса (рис. 3.4.3 Б). Следует подчеркнуть, что в данном случае также имеет место соответствующее смещение пика Δt_{NO_2} в область низких температур (Δt_{NO_2} составляет 70 °C).

3.5 Влияние способа нанесения (смешивания) добавки на характер термического разложения углей

Для определения влияния способа нанесения (смешивания) активирующей добавки с углем были проведены термогравиметрические анализы с образцами каменных углей, предварительно модифицированных добавкой Cu(NO₃)₂ (5 мас.%), методами пропитки материала и механического смешения, подробное описание которых представлено в разделе 2.2. Также был подготовлен образец сравнения, с которым были проведены аналогичные процедуры обработки в отсутствие добавки.

На рисунке 3.5.1 представлены результаты ДТА исследуемых образцов. Из представленных ТГ и ДТГ-кривых видно, что процесс имеет различный характер протекания реакции окисления в зависимости от способа модифицирования образцов. Сопоставляя полученные результаты, для образца каменного угля, модифицированного механическим методом, наблюдается образование более крутого наклона ТГ-кривой в области температур 220-240

°С. Данное наблюдение, вероятнее всего, связано с интенсивным разложением крупнодисперсного нитрата меди, которое протекает перед стадией выделения летучих соединений. Также механически активированный образец, в отличие от других, имеет бимодальный характер ДТГ-кривой, первый экстремум который отличается наибольшей скоростью процесса термического разложения ($w_{\max}=0,45\%/мин$) в температурной области 210-250 °С, что может свидетельствовать о преобразовании добавки на поверхности частиц угля. Далее следует вторая волна, которую можно связать с выделением летучих соединений из образца угля (240-360 °С). В свою очередь, термическое разложение добавки $Cu(NO_3)_2$, нанесенной на образец методом пропитки, протекает параллельно со стадией выделения летучих соединений (150-340 °С), что говорит о более ранней инициации процесса в отличие от других образцов.

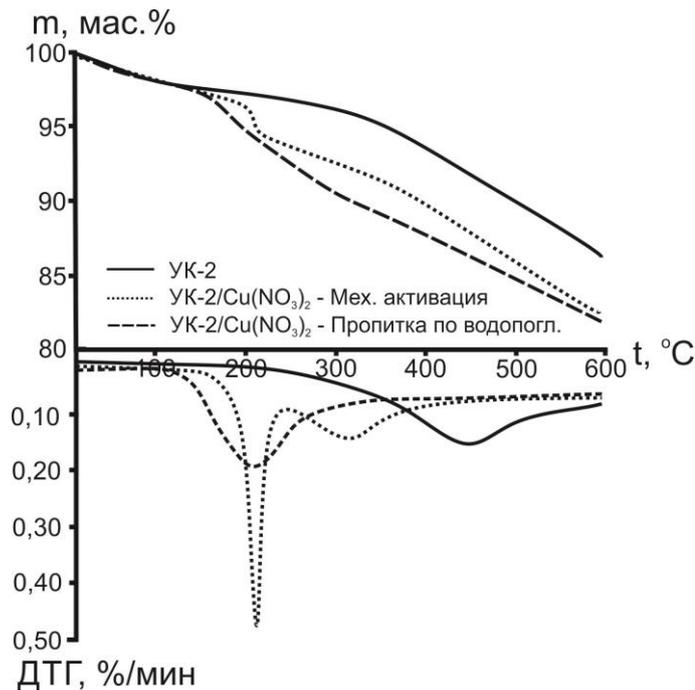


Рисунок 3.5.1 - Данные ДТА для процесса термического разложения серии образцов УК-2. Инертная среда - азот (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Изменение начальной температуры выделения летучих соединений имеет следующую последовательность:

$$\Delta t_d^{UK-2} \xrightarrow{116\text{ }^\circ\text{C}} \Delta t_d^{UK-2/Cu(NO_3)_2(\text{мех})} \xrightarrow{44\text{ }^\circ\text{C}} \Delta t_d^{UK-2/Cu(NO_3)_2(\text{вл})}$$

Разница полученных значений между модифицированными образцами, обработанными различными способами, может быть связана с дисперсностью добавки и ее распределением по образцу. Согласно ранее представленным результатам картирования (рис.3.1.3) добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при ее нанесении методом пропитки имеет равномерное распределение по образцу угля и более высокую дисперсность в результате ее предварительного растворения в водно-спиртовой среде. Важно отметить, что, в отличие от метода механического смешения, использование метода пропитки позволяет получить количественно большее распределение наносимой добавки в объеме пористой структуры угольных частиц. Данный факт установлен с помощью БЭТ-анализа (табл. 3.5.1), выполненного для исследуемого ряда образцов.

Таблица 3.5.1 – Результаты БЭТ-анализа исходного и модифицированных образцов углей

Характеристика	Наименование образцов		
	Образец сравнения каменного угля (УК-2)	УК-2/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Механическая обработка	УК-2/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Пропитка
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,023	0,021	0,018

Из полученных результатов БЭТ-анализа (табл. 3.5.1) видно, что для модифицированного образца методом пропитки наблюдается наибольшее заполнение пор и каналов рассматриваемого типа угля, который относится к высокой степени углефикации и имеет относительно однородную поверхностную структуру (табл. 3.1.1 и рис. 3.1.1 Г). Это можно объяснить высокой дисперсностью растворяемой добавки и ее проникновением в виде водно-спиртового раствора в объем угля через систему микроканалов и пор частиц. Сопоставление результатов ДТА (рис. 3.5.1) и БЭТ-анализа (табл. 3.5.1) позволяет заключить, что изменение температуры выделения летучих соединений Δt_d находится в прямой корреляции с объемом пор частиц модифицированных образцов.

3.6 Влияние массовой концентрации активирующей добавки на процесс окисления углей

На рисунках 3.6.1 и 3.6.2 представлены результаты термического анализа серий образцов углей УБ-1 и УК-2, модифицированных добавкой нитрата железа методом капиллярной пропитки с различным массовым содержанием. Массовые доли наносимой добавки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ составляли: 1%, 2,5%, 5% и 10%.

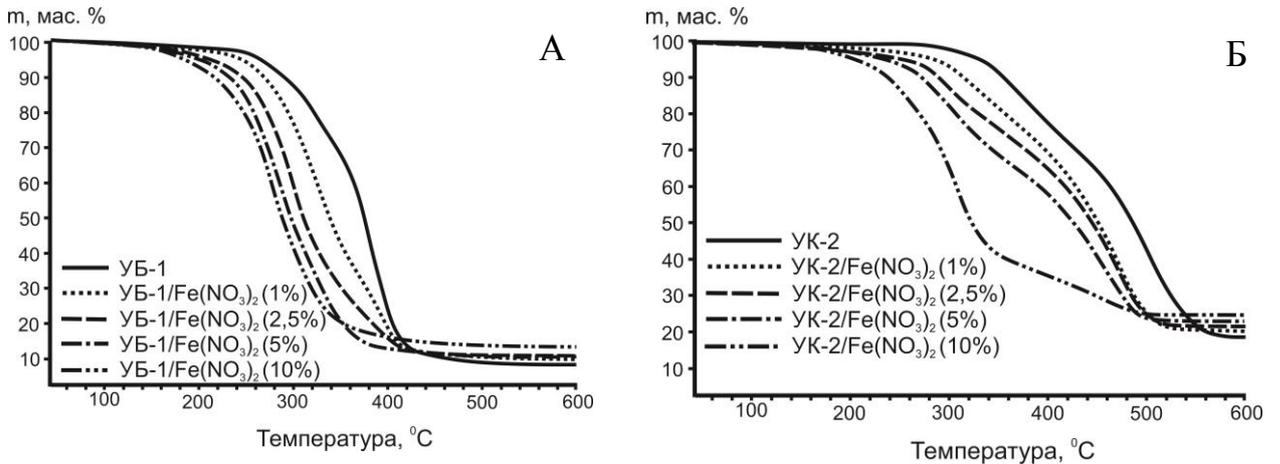


Рис. 3.6.1 – Данные ТГ для процесса окисления энергетических углей, модифицированных добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ с различным массовым содержанием. А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

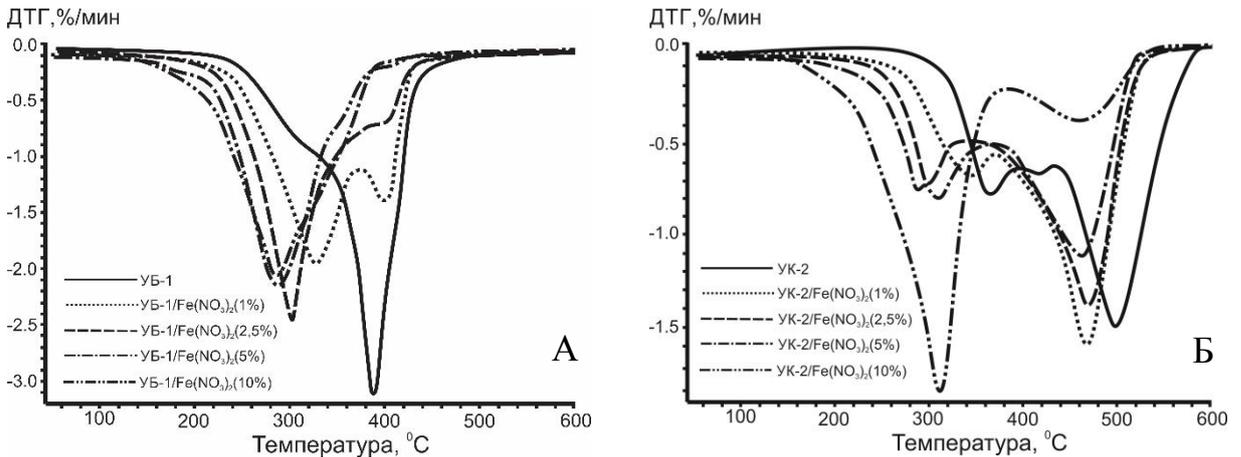


Рис. 3.6.2 – Данные ДТГ для процесса окисления энергетических углей, модифицированных добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ с различным массовым содержанием. А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева 2,5 °С/мин.

Анализируя изменение характера наклона ТГ-кривых (рис. 3.6.1), видно, что с увеличением массовой концентрации добавки нитрата железа происхо-

дит снижение начальной температуры интенсивного окисления t_i и смещение в область низких температур процесса окисления образца в целом. Также отметим, что температура символизирующая окончание процесса окисления угля t_f для всех модифицированных образцов имеет незначительное изменение (в сторону уменьшения).

В том числе, по полученным ТГ-кривым (рис. 3.6.1) процесса окисления образцов углей видно, что с увеличением массовой концентрации добавки наклон кривых приобретает более крутую форму, тем самым увеличивается интенсивность выделения летучих соединений (для образцов серии УБ-1 – 220-290 °С, для УК-2 – 230-360 °С).

На рисунке 3.6.3 представлена сводная диаграмма, демонстрирующая влияние массовой концентрации активирующей добавки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ на параметры Δt_i и Δt_f (изменение температуры начала и завершения процесса интенсивного окисления образцов углей) для всех исследуемых серий образцов углей.

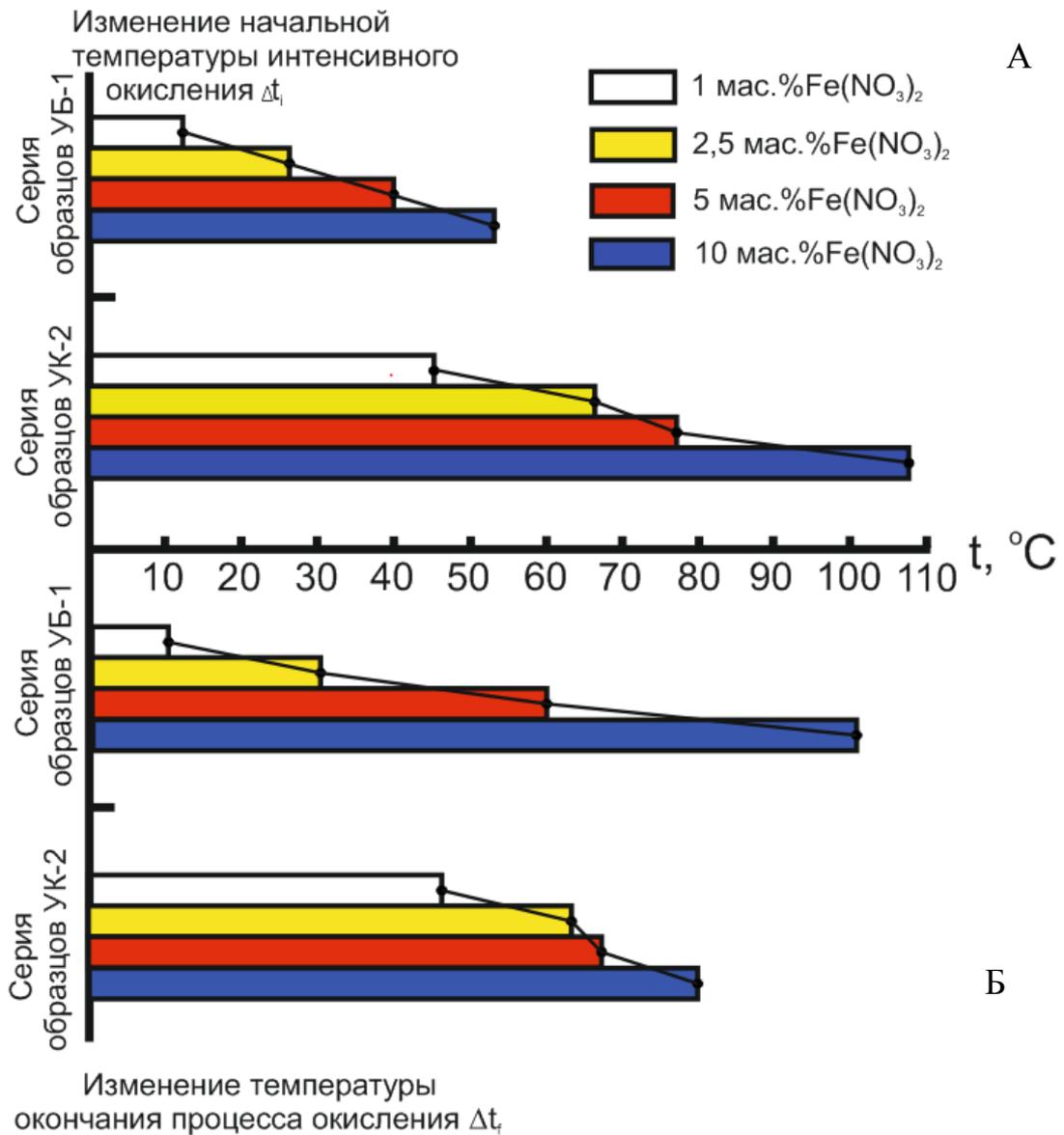


Рисунок 3.6.3 – Влияние массового содержания активирующей добавки на изменение температуры начала (А) и завершения процесса (Б) окисления (Δt_i и Δt_f) модифицированных образцов углей.

Из рисунка 3.6.3 видно, что наибольшие значения Δt_i и Δt_f наблюдаются для серии образца каменного угля, модифицированного 10 мас.% нитрата железа. Важно отметить, что для всех серий образцов изменение параметров Δt_i и Δt_f в зависимости от массовой концентрации добавки имеет линейный характер.

Аналогичный характер Δt_i в зависимости от концентрации нитрата железа (рис.3.6.2) проявляется также в точках ДТГ-кривых, для которых скорость

протекания реакции окисления (в соответствии со стадией протекания процесса) имеет максимальное значение (рис. 3.6.2). Максимальное изменение параметра Δt_{\max} составило 110 °С (образец УБ-1/ Fe(NO₃)₂ (10 мас.%)). Также отметим, что повышение массового содержания добавки приводит к заметному изменению формы ДТГ-кривых; наиболее ярко это выражено для образца каменного угля, содержащего 10 мас.% нитрата железа (рис.3.6.2 Б). Для данного образца существенная доля процесса окисления смещена в область низких температур (230-380 °С), что связано с объединением стадий выделения летучих соединений, их окисления и термического разложения коксового остатка, образующегося на поверхности угольных частиц. Ко второму низкоинтенсивному ($w_{\max 2}=0,4$ мас.%/мин) пику ДТГ-кривой (390-520 °С) можно отнести окисление части образованного коксового остатка на поверхности и в объеме угольных частиц. Аналогичную зависимость ДТГ-кривой можно наблюдать и для образца УБ-1/Fe(NO₃)₂ (1 мас.%), где смещение процесса окисления летучих соединений в более низкую область температур сопровождается образованием второго экстремума, который также связан с фазой окисления части коксообразующегося остатка.

По данным ДСК (рис. 3.6.4) для серии образцов УБ-1 с увеличением содержания активирующей добавки усиливается тенденция к слиянию двух отдельных стадий тепловыделения в одну. Так, для образцов УБ-1/Fe(NO₃)₂ (2,5-10 мас.%) характерное «плечо» исходного образца УБ-1 в области 300°С преобразуется в полноценный экстремум, температура для которого составляет около 280 °С. В то же время, для образца УБ-1/Fe(NO₃)₂ (1 мас.%) ДСК-кривая принимает четко выраженный бимодальный вид с перераспределением положения максимумов в высокотемпературную сторону области процесса, связанного с окислением высвобождаемых углеводородов при температуре ≈ 400 °С.

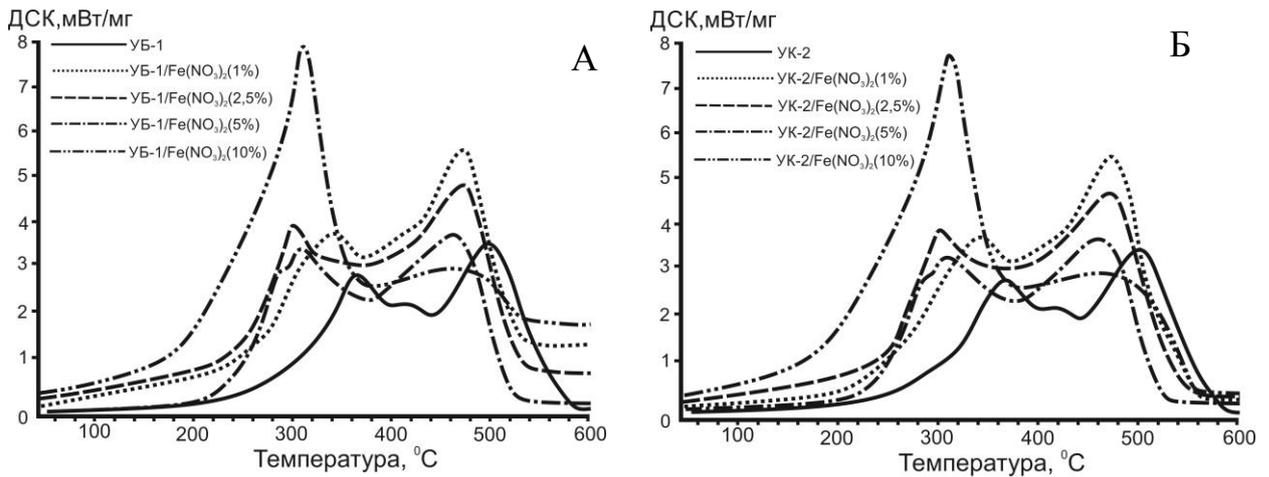


Рисунок 3.6.4 - Данные ДСК для процесса окисления энергетических углей, модифицированных добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ с различным массовым содержанием. А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Атмосфера - воздух (60 мл/мин), скорость нагрева $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для образца бурого угля, модифицированного наибольшим количеством нитрата железа (10 мас.%), ДСК-кривые имеют единственный максимум тепловыделения, смещённый в область низких температур: $\Delta t_{\text{max1}}^{\text{УБ1}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(10 \text{ мас.}\%)} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$. Для образца $\text{УК-2}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ (10 мас.%) второй пик ДСК-кривой преобразуется в характерное «плечо» в диапазоне температур $400\text{-}480 \text{ }^\circ\text{C}$. Смещение температуры максимума тепловыделения $\Delta t_{\text{max1}}^{\text{УК2}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(10 \text{ мас.}\%)}$ составило $54 \text{ }^\circ\text{C}$.

По данным ДТА были вычислены основные характеристики процесса окисления углей, модифицированных активирующими добавками различного массового содержания. Результаты расчетов представлены в сводных таблицах 3.6.1 и 3.6.2.

Таблица 3.6.1 – Характеристики окисления бурых углей. Вычислены по данным ДТА

Параметр	Серия образцов УБ-1				
	Образец сравнения	1мас.% Fe(NO ₃) ₂	2,5 мас.% Fe(NO ₃) ₂	5 мас.% Fe(NO ₃) ₂	10 мас.% Fe(NO ₃) ₂
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°C)	264	252	238	224	212
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	95,6	90,8	85,2	79,6	74,8
Температура окончания процесса окисления, t_f (°C)	490	480	460	430	390
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	90,4	91,2	88,8	82,4	71,2
Температура при максимальной скорости реакции окисления, t_{max} (°C)	390	328	303	284	280
Максимальная скорость реакции окисления, w_{max} (мас.%/мин)	3,1	1,9	2,5	2,0	2,2
Время достижения максимальной скорости реакции окисления T_{max} (мин)	50	30	26	24	27
Энергия активации процесса окисления, E_a (кДж/моль)	69,1	68,7	68,0	67,3	66,1

Таблица 3.6.2 – Характеристики окисления каменных углей. Вычислены по данным ДТА

Параметр	Серия образцов УК-2				
	Образец сравнения	1мас.% Fe(NO ₃) ₂	2,5 мас.% Fe(NO ₃) ₂	5 мас.% Fe(NO ₃) ₂	10 мас.% Fe(NO ₃) ₂
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°C)	330	285	264	253	222
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	122	104	95,6	91,2	78,8
Температура окончания процесса окисления, t_f (°C)	580	534	518	512	500
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	100	99,6	101,6	103,6	111,2
Температура при максимальной скорости реакции окисления летучих соединений, t_{max1} (°C)	363	338	311	288	309
Температура при максимальной скорости реакции окисления коксового остатка, t_{max2} (°C)*	500	468	465	460	457
Максимальная скорость реакции окисления летучих соединений, w_{max1} (мас.%/мин)	0,78	0,65	0,8	0,75	1,8

Продолжение таблицы 3.6.2

Максимальная скорость реакции окисления коксового остатка, $w_{\max 2}$ (мас.%/мин)*	1,5	1,6	1,4	1,1	0,4
Время достижения максимальной скорости реакции окисления летучих соединений, $T_{\max 1}$ (мин)	13,2	21,2	18,8	14	34,8
Время достижения максимальной скорости реакции окисления коксового остатка, $T_{\max 2}$ (мин)*	28	38,4	38	33,2	30,4
Энергия активации процесса высвобождения летучих соединений и окисления коксового остатка, E_a (кДж/моль)*	80,6/99,8	79,1/98,5	75,3/93,2	72,8/93,2	67,7/87,6

* - данные параметры введены для образцов, имеющих бимодальное распределение ДТГ-кривой. В случае мономодального характера профиля для анализа принимаются параметры: $t_{\max 1}$, $w_{\max 1}$, $T_{\max 1}$.

Из полученных результатов (табл. 3.6.1 и 3.6.2) видно, что максимальный ускоряющий эффект отмечается в случае использования наибольшей массовой концентрации (10%) добавки нитрата железа. Наблюдаемый эффект выражается в снижении начальной температуры интенсивного окисления t_i на 12-52°C для бурых и 45-108 °С для каменных углей. Со снижением t_i увеличивается скорость реакции разложения образцов в области термической деструкции, высвобождения и окисления летучих соединений.

Важно добавить, что уменьшение значения энергии активации E_a имеет прямую зависимость с уменьшением параметра t_i и T_e . Наибольшее снижение энергии активации наблюдается для модифицированных образцов каменных углей. При этом максимальное изменение кинетической характеристики E_a отмечается для образца УК-2/ $Fe(NO_3)_2$ (10 мас.%) ($\Delta E_a=15,1$ кДж/моль).

3.7 Влияние скорости нагрева модифицированных образцов на активирующие свойства добавки

На рисунках 3.7.1 и 3.7.2 представлены результаты термического анализа исходных и модифицированных нитратом железа (содержание в пересчете на сухую соль - 5 мас.% от общей массы образца) образцов углей УБ-1 и УК-

2 в условиях изменения их скорости нагрева $\Delta w_{\text{нагр.}}$: 2,5 °C/мин, 10 °C/мин, 25 °C/мин и 40 °C/мин.

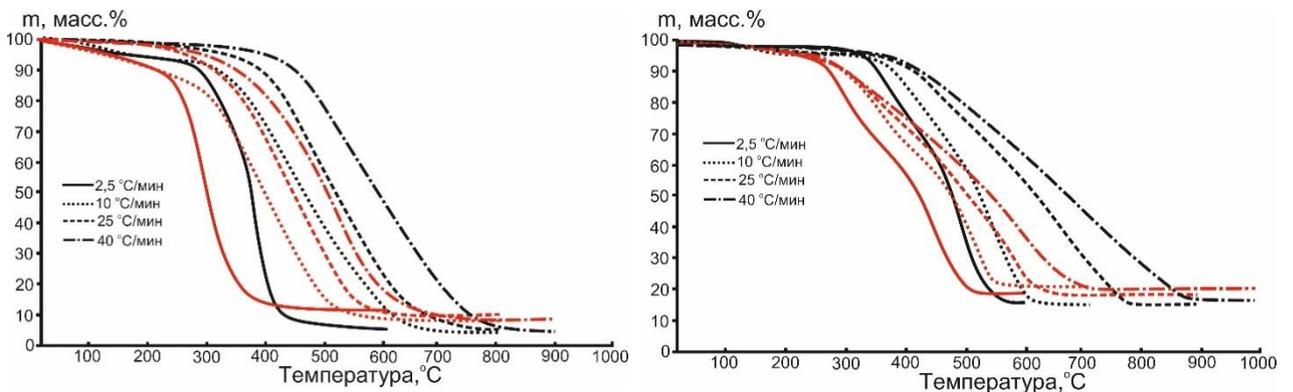


Рисунок 3.7.1 – Данные ТГ для процесса окисления энергетических углей при различной скорости нагрева. А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Черным цветом обозначен исходный образец, красным – модифицированный образец добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Атмосфера - воздух (60 мл/мин).

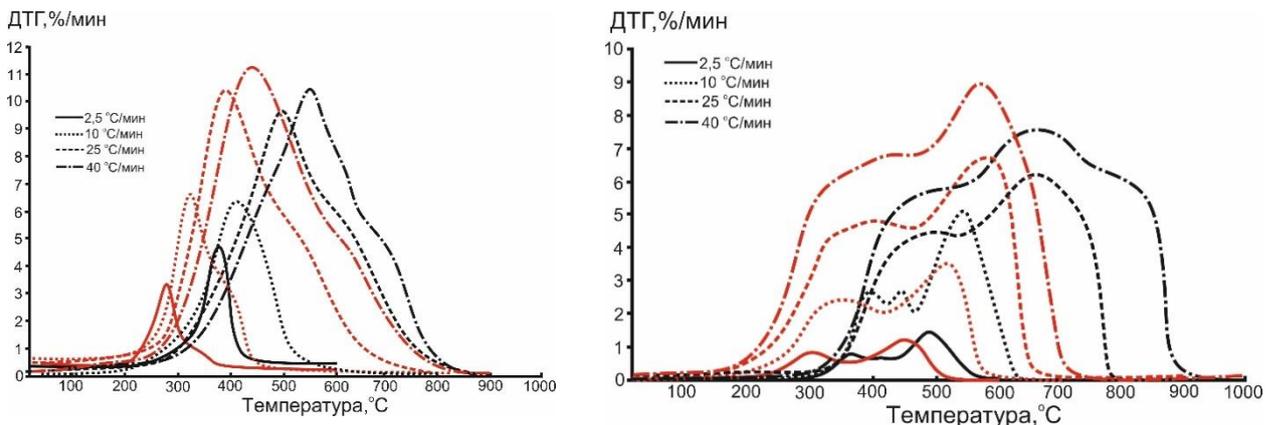


Рисунок 3.7.2 – Данные ДТГ для процесса окисления энергетических углей при различной скорости нагрева. А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2. Черным цветом обозначен исходный образец, красным – модифицированный образец добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. Атмосфера - воздух (60 мл/мин).

Из рисунков 3.7.1 и 3.7.2 видно, что для всех исследуемых образцов углей с увеличением $\Delta w_{\text{нагр}}$ происходит смещение процесса окисления в область больших температур. В результате изменения температурного режима протекания процесса уменьшается время реагирования активной массы образцов и увеличивается средняя и максимальная скорости реакции их окис-

ления. Также отметим и характер наклона ТГ-кривых, которые приобретают более плавную форму (рис. 3.7.1).

Изменение ТГ-кривых процесса окисления углей также отражается и на ДТГ-кривых (рис. 3.7.2). Видно, что с ростом температуры нагрева образцов, полученные ДТГ-кривые преобразуются из бимодального вида в мономодальный, с последующим увеличением максимальной скорости реакции. Наиболее ярко это проявляется для образцов серии УК-2, где первый пик, характеризующий окисление летучих соединений в условиях пребывания образца при минимальной скорости нагрева ($2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$), преобразуется в характерное плечо на ДТГ-кривой, который был получен для максимальной $\Delta w_{\text{нагр}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. При этом важно отметить, что с ростом скорости нагрева увеличивается ширина ДТГ-кривых.

Сопоставляя полученные результаты для исходных и модифицированных образцов видно, что с повышением температуры нагрева увеличивается интенсифицирующий эффект добавки, отражающийся в снижении начальной и конечной температуры процесса окисления образцов углей. Численные результаты анализа ТГ и ДТГ-кривых представлены в таблицах 3.7.1 и 3.7.2.

Таблица 3.7.1 – Характеристики процесса окисления бурых углей при различной скорости нагрева образцов, вычисленные по данным ДТА

Параметр	Скорость нагрева							
	2,5 °С/мин		10 °С/мин		25 °С/мин		40 °С/мин	
	УБ-1	Fe(NO ₃) ₂	УБ-1	Fe(NO ₃) ₂	УБ-1	Fe(NO ₃) ₂	УБ-1	Fe(NO ₃) ₂
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°С)	300	270	330	290	400	340	430	355
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	110,0	98,0	30,5	26,5	15,0	12,6	10,1	8,3
Температура окончания процесса окисления, t_f (°С)	500	415	700	590	770	640	870	720
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	80,0	58,0	37,0	30,0	14,8	12,0	11,0	9,1
Температура при максимальной скорости реакции окисления, t_{max} (°С)	380	290	410	330	500	400	550	430
Максимальная скорость реакции окисления, w_{max} (мас.%/мин)	4,7	3,2	6,2	6,5	9,7	10,2	10,3	11,2
Время достижения максимальной скорости реакции окисления T_{max} (мин)	32,0	8,0	8,0	4,0	4,0	2,4	3,0	1,9
Температура пика выделения NO _x при разложения нитрата (°С)	-	170	-	180	-	190	-	200
Температура пика выделения NO _x при окислении углерода (°С)	380	340	520	420	610	500	730	560

Таблица 3.7.2 – Характеристики процесса окисления каменных углей при различной скорости нагрева образцов, вычисленные по данным ДТА

Параметр	Скорость нагрева							
	2,5 °С/мин		10 °С/мин		25 °С/мин		40 °С/мин	
	УК-2	Cu(NO ₃) ₂	УК-2	Cu(NO ₃) ₂	УК-2	Cu(NO ₃) ₂	УК-2	Cu(NO ₃) ₂
Температура начала интенсивного окисления, t_i (°С)	325	250	360	255	390	285	410	295
Время прогрева образца до момента начала интенсивного окисления, T_e (мин)	120,0	90,0	33,5	23,0	14,6	10,4	9,6	6,8
Температура окончания процесса окисления, t_f (°С)	580	525	640	585	800	780	900	720
Время интенсивного окисления образца, T_f (мин)	102,0	110,0	28,0	33,0	16,4	19,8	12,3	10,6
Температура при максимальной скорости реакции окисления летучих соединений, t_{max1} (°С)	360	300	420	350	480	510	500	420
Температура при максимальной скорости реакции окисления коксового остатка, t_{max2} (°С)*	0,9	0,9	3,6	3,4	4,5	4,7	5,7	7,8
Максимальная скорость реакции окисления летучих соединений, w_{max1} (мас.%/мин)	14,0	20,0	6,0	9,5	3,6	9,0	2,3	3,1
Максимальная скорость реакции окисления коксового остатка, w_{max2} (мас.%/мин)*	495	450	540	510	690	590	705	610
Время достижения максимальной скорости реакции окисления летучих соединений, T_{max1} (мин)	1,5	1,2	5,0	3,5	6,1	6,8	7,6	8,9
Время достижения максимальной скорости реакции окисления коксового остатка, T_{max2} (мин)*	26	28	6	9,5	64	44	62	48
Температура пика выделения NO _x при разложения нитрата (°С)	-	220	-	225	-	230	-	235
Температура пика выделения NO _x при окислении углерода (°С)	545	490	600	535	700	585	770	655

* - данные параметры введены для образцов, имеющих бимодальное распределение ДТГ-кривой. В случае мономодального характера профиля для анализа принимаются параметры: t_{max1} , w_{max1} , T_{max1} .

Так, для образца УК-2/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, пребывающего в условиях максимальной скорости нагрева ($\Delta w_{\text{нагр}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$), наблюдается наибольшее изменение t_i , которое составляет $115 \text{ }^\circ\text{C}$, тогда как для скорости нагрева $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ значение $\Delta t_i = 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Для образца УБ-1/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ при максимальной скорости нагрева Δt_i составляет $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Разница снижения температуры окончания процесса окисления Δt_f имеет аналогичный характер, как и в случае изменения параметра t_i . Наибольшее снижение параметра t_f ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) наблюдается для образца УК-2/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, нагреваемого со скоростью $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для образца УБ-1/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ при той же скорости нагрева данное значение составляет $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Данный эффект, вероятнее всего, можно объяснить каталитической активацией образующегося оксида железа в высокотемпературной области процесса, которая интенсивно достигается при увеличении скорости нагрева образца. При интенсификации процесса передачи кислорода в системе окислитель-катализатор-субстрат увеличивается максимальная скорость реакции окисления w_{max} кокс-образующегося остатка (рис.3.7.2), что приводит к более раннему окончанию термического разложения модифицированного образца.

Важно отметить, что с ростом скорости нагрева смещения температурных экстремумов Δt_{max1} и Δt_{max2} , соответствующих максимальной скорости реакции окисления, имеют практически одинаковые значения (таблица 3.7.1 и 3.7.2).

На рисунке 3.7.3 приведены масс-спектрометрические профили, соответствующие выделению NO_x ($m/z=30$) при окислении исследуемых образцов углей с различной скоростью нагрева.

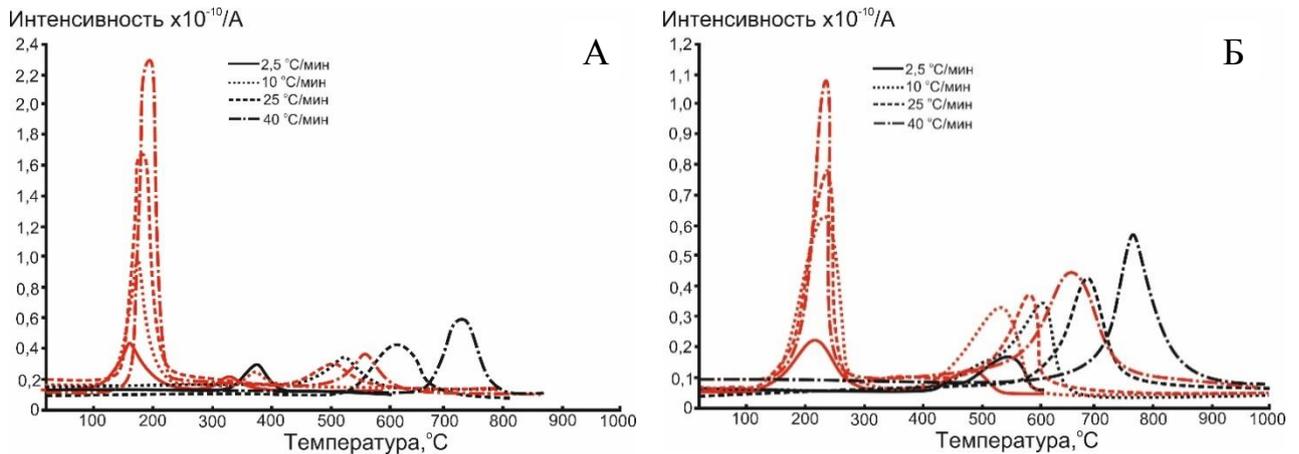


Рисунок 3.7.3 – Температурная зависимость выделения NO_x для процесса окисления энергетических углей при различной скорости нагрева. Черным цветом обозначен исходный образец, красным – модифицированный образец добавкой $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$. А – образцы серии УБ-1; Б – образцы серии УК-2.

Выделение оксида азота (рис. 3.7.3) для модифицированных образцов описывается бимодальным распределением масс-спектрометрической кривой. Как упоминалось ранее, образование первого максимума объясняется разложением нитрата железа, второй, менее интенсивный экстремум, связан с вовлечением молекулярного азота N_2 в процесс термического окисления коксового остатка.

С повышением скорости нагрева модифицированных образцов образование первого пика выделения NO_x смещается в высокотемпературную область. Для образца УК-2/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ $\Delta t_{\text{max1}}^{2,5 \rightarrow 40 \text{ °C/мин}}$ составило 15 °С, для образца УБ-1/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ $\Delta t_{\text{max1}}^{2,5 \rightarrow 40 \text{ °C/мин}} = 30 \text{ °C}$. Разница температур, при которой происходит разложение нитрата железа (для образца бурого угля $\approx 200 \text{ °C}$, для каменного $\approx 230 \text{ °C}$), нанесенного на рассматриваемые типы углей (таблица 3.7.1 и 3.7.2), можно объяснить их морфологическими особенностями. Так, бурый уголь в силу своей неоднородной и пористой структуры (рис. 3.1.1 и табл. 3.1.1) имеет более раннее начало термодеструкции, в результате которой происходит интенсификация процесса взаимодействия окислительной среды и внутреннего объема образца, в который была нанесена активирующая добавка.

Также отметим, что с увеличением скорости нагрева образцов наблюдается повышение интенсивности выделения NO_x , связанного с разложением нитрата железа с заметным сужением характерного пика. Для модифицированного образца каменного угля с ростом скорости нагрева от 2,5 до 40 °С/мин температурный диапазон пика сужается на 60 °С, в свою очередь для УБ-1/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ на 40 °С.

3.8 Апробация исследуемого процесса активируемого окисления в аппаратном комплексе слоевого горения энергетических углей

Для апробации исследуемого интенсифицируемого процесса окисления энергетических углей были выбраны крупнодисперсные (до 10-30 мм) образцы исходного и модифицированного бурого угля УБ-1.

В качестве активирующей добавки был принят кристаллогидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с массовой концентрацией 5% (в пересчете на сухую соль).

На рисунках 3.8.1-3.8.3 представлены временные зависимости изменения температуры в рабочей зоне аппарата и количественные выделения газофазных продуктов окисления (CO_2 и NO_x).

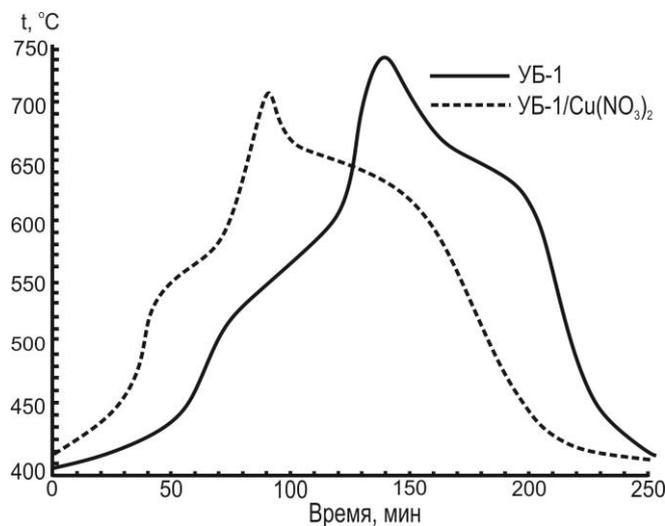


Рисунок 3.8.1 – Временная зависимость изменения температуры процесса горения образцов углей, зафиксированной в рабочей зоне аппарата. Температура нагрева образцов углей – 400 °С. Продолжительность эксперимента 4 часа. Масса образца составляла 3 кг ($\pm 0,03$ кг).

Видно, что тепловыделение углей при их горении в заданных экспериментальных условиях имеет параболическую зависимость от времени протекания

процесса (рис. 3.8.1). С увеличением времени прогрева образцов от момента подвода окислителя в аппарат наблюдается стремительный рост температуры, который обусловлен высвобождением и горением летучих соединений. Далее, с образованием коксового остатка темп увеличения температуры в рабочей зоне аппарата замедляется и в дальнейшем данный параметр приобретает практически постоянное значение. По истечению процесса, связанного с догоранием коксового остатка, наблюдается резкое снижение температуры.

Полученная температурная зависимость (рис. 3.8.1) указывает, что процесс горения модифицированного образца УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ занимает меньшее время в отличие от исходного угля УБ-1. Так, разница пребывания модифицированного образца от начала его прогрева до полного сгорания горючей массы (образование минерального остатка) составило 50 мин. Сокращение времени процесса горения объясняется повышением реакционной способности образца, что выражается в более интенсивном увеличении температуры в начальной стадии процесса, которой характерно выделение и горение летучих веществ.

В свою очередь, наибольшая температура процесса горения зафиксирована для образца УБ-1 ($t_{\text{max}}=748$ °С). Для образца УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ данное значение составило 733 °С.

Характер выделения CO_2 (рис. 3.8.2) аналогичен температурной зависимости от времени протекания процесса горения и имеет параболический вид. Отметим, что время в области максимального значения выделения диоксида углерода совпадает с максимальной температурой процесса горения. При этом, для образца УБ-1/ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ наблюдается более короткий временной промежуток выделения CO_2 в отличии от УБ-1 ($\Delta T_{\text{CO}_2} = 20$ мин).

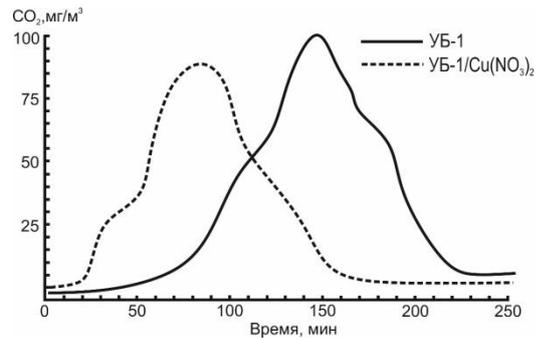


Рисунок 3.8.2 – Временная зависимость выделения CO_2 при горении образцов углей. Температура нагрева образцов углей – $400\text{ }^\circ\text{C}$. Продолжительность эксперимента 4 часа. Масса образца составляла 3 кг ($\pm 0,03$ кг).

Из рисунка 3.9.3 видно, что полученный профиль выделения NO_x при горении модифицированного образца в топливосжигающем аппарате имеет аналогичный характер, который был зафиксирован при окислении образца в лабораторных условиях (рис. 3.2.5). Таким образом, полученный эффект увеличения средней скорости горения модифицированного образца может объясняться предложенным механизмом в разделе 3.2.1.

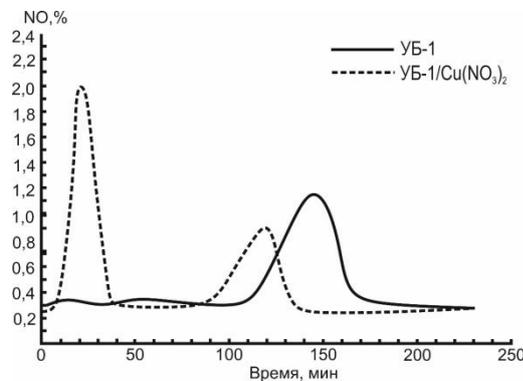


Рисунок 3.8.3 – Временная зависимость выделения NO_x при горении образцов углей. Температура нагрева образцов углей – $400\text{ }^\circ\text{C}$. Продолжительность эксперимента 4 часа. Масса образца составляла 3 кг ($\pm 0,03$ кг).

Исходя из полученных результатов апробации исследуемого процесса интенсифицированного горения энергетического угля в аппаратном комплексе, можно сделать вывод о хорошем сопоставлении характера протекания процесса горения модифицированных добавками углей в укрупненных условиях.

ГЛАВА 4. ПОВЕРОЧНЫЙ РАСЧЕТ ТОПОЧНОГО ПРОСТРАНСТВА КОТЛОАГРЕГАТА ПРИ СЖИГАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УГЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ СОЛЕЙ

Рассмотрена возможность применения исследуемых активирующих добавок солей на энергетическом котлоагрегате БКЗ-220-100-4С, имеющего широкое распространение в энергетической отрасли РФ. Использование для проведения расчета данной котельной установки, обусловлено тем, что ее конструкция и технические процессы схожи с вариантами установок рассматриваемых в Нормативном методе [145] расчета энергетических котлов.

На рисунке 4.1 представлен энергетический котел марки БКЗ-220-100-4С в поперечном разрезе.

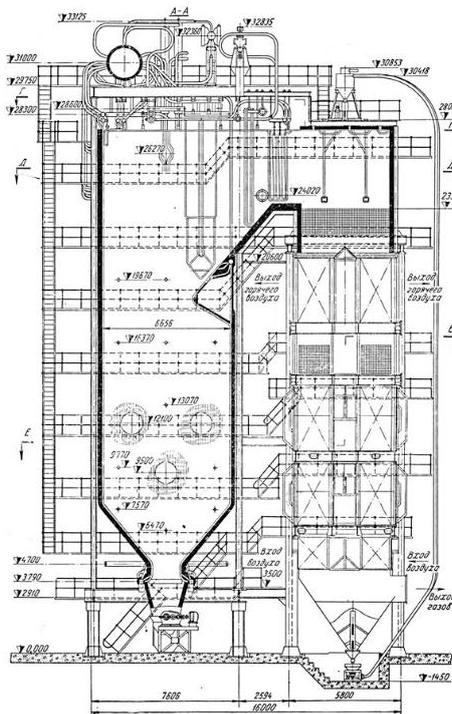


Рисунок 4.1. Поперечный разрез котла БКЗ-220-100-4С

Общие характеристики котла: паропроизводительность котлоагрегата 220 т/ч, температура и давление перегретого пара составляет 510 °С и 9,8 МПа соот-

ветственно, температура питательной воды 210 °С, давление в барабане котла 10,8 кг/см².

Поверочный расчет топочного пространства котла проводился с помощью Нормативного метода теплового расчета котлов [145] для исследуемого угля марки Т и его модификаций в виде использования добавок нитрата меди и железа в количестве 5 мас. %.

4.1 Характеристика используемого для расчета энергетического угля

Для данного расчета используются исследуемые угли, представленные выше (таблицы 2.1 и 2.2). Для проведения расчета были приняты паспортные характеристики топлива (таблица 4.1).

При использовании активирующей добавки соли в количестве 5 мас. % (в пересчете на сухую соль) наблюдается увеличение массы зольного остатка на 2,5 мас. %.

4.2 Определения объемов воздуха и продуктов сгорания

Объемы воздуха и продуктов сгорания при сжигании исследуемых типов углей в атмосферном воздухе определяется по приведенным ниже формулам [145].

4.2.1 Теоретическое количество сухого воздуха, необходимого для полного сгорания угля (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1$).

$$V_o'' = 0,0889(C^r + 0,375 S_{p+o}^r) + 0,265 H^r - 0,0333 O^r$$

4.2.2 Теоретические объемы продуктов сгорания, полученные при полном сгорании угля с теоретически необходимым количеством воздуха ($\alpha = 1$).

Азота:

$$V_{oN_2}'' = 0,79 V_o'' + 0,8 \frac{N^r}{100}, \text{ м}^3/\text{кг}$$

Трехатомных газов:

$$V_{rO_2}'' = 1,866 \frac{C^r + 0,375 S_{p+o}^r}{100}, \text{ м}^3/\text{кг}$$

Водяных паров:

$$V_{oH_2O}'' = 0,111 H^r + 0,0124 W_T^r + 0,0161 V_o'', \text{ м}^3/\text{кг}$$

Таблица 4.1 – Паспортная характеристика углей

Характеристика	Т	Д	2Б	3Б
Содержание углерода C^r , %	70,2	56,4	44,2	51,7
Содержание водорода H^r , %	3,0	4,0	3,1	3,6
Содержание серы S_{p+o}^r , %	0,2	0,4	0,2	0,2
Содержание кислорода O^r , %	3,0	9,9	14,4	13,8
Содержание азота N^r , %	1,7	1,9	0,4	0,6
Влага рабочей массы угля W^r , %	7,0	11,5	33,0	24,0
Зольность рабочей массы угля A^r , %	14,6	15,9	4,7	6,1
Низшая теплота сгорания угля Q_i^r , МДж/кг	25,12	21,90	15,66	19,05
Выход летучих соединений V^{daf} , %	12,5	40,5	48,0	44,0
Зольность на сухую массу угля A^d , %	20,0	18,0	7,0	8,0
Приведенное значение влаги угля $W_{пр}^r$, %	1,2	2,2	8,8	5,3
Приведенное значение зольности $A_{пр}^r$, %	3,1	3,0	1,3	1,3

4.2.3 При избытке воздуха $\alpha > 1$ расчет ведется по следующим формулам:

Объем водяных паров:

$$V_{H_2O}^H = V_{oH_2O}^H + 0,0161(\alpha - 1)V_o^H, \text{ м}^3/\text{кг}$$

Объем дымовых газов:

$$V_z^H = V_{RO_2}^H + V_{oN_2}^H + V_{H_2O}^H + (\alpha_{cp} - 1)V_o^H$$

Объемные доли трехатомных газов:

$$r_{RO_2} = \frac{V_{RO_2}^H}{V_z^H}$$

Объемная доля водяных паров:

$$r_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}^H}{V_z^H}$$

Концентрация золы в продуктах сгорания:

$$\mu_{zl} = \frac{A^r \cdot a_{ун}}{100 \cdot G_z}, \text{ кг/кг}$$

где $a_{ун}$ – доля золы угля, уносимой газами, определяющаяся по таблице XVIII, XIX и XXI [145]. Для котлов с твердым шлакоудалением $a_{ун} = 0,95$;

G_r - масса продуктов сгорания.

$$G_z = 1 - \frac{A^r}{100} + 1,306 \cdot \alpha \cdot V_o^H, \text{ кг}$$

4.3 Расчет избытка воздуха

Определив компоновку поверхностей нагрева, принимается величина коэффициента избытка воздуха на выходе из топки α_T'' ($\alpha_T = 1,2$).

За конвективным пароперегревателем 2 ступени

$$\alpha_{кпп_2}'' = \alpha_T'' + \Delta \alpha_{кпп_2}$$

За конвективным пароперегревателем 1 ступени

$$\alpha_{кпп_1}'' = \alpha_{кпп_2}'' + \Delta \alpha_{кпп_1}$$

За второй ступенью водяного экономайзера

$$\alpha_{BЭ_2}'' = \alpha_{кнл}'' + \Delta \alpha_{BЭ}$$

За второй ступенью воздухоподогревателя

$$\alpha_{BП_2}'' = \alpha_{BЭ_2}'' + \Delta \alpha_{BП}$$

За первой ступенью водяного экономайзера

$$\alpha_{BЭ_1}'' = \alpha_{BП_2}'' + \Delta \alpha_{BЭ_1}$$

За первой ступенью воздухоподогревателя (в уходящих газах)

$$\alpha_{BП_1}'' = \alpha_{yx}'' = \alpha_{BЭ_1}'' + \Delta \alpha_{BП_1}$$

Средний коэффициент избытка воздуха за *i*-ой поверхностью

$$\alpha_i^{cp} = \frac{\alpha_i' + \alpha_i''}{2}.$$

4.4 Расчет и методика определения энтальпий

Энтальпия теоретически необходимого количества воздуха определяется при температуре $\vartheta, ^\circ\text{C}$

$$I_{об} = V_o^H \cdot (c\vartheta)_{\vartheta}, \text{ кДж/кг.}$$

Энтальпия газов при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1$ и температуре $\vartheta, ^\circ\text{C}$

$$I_{ог} = V_{RO_2}^H \cdot (c\vartheta)_{CO_2} + V_{oN_2}^H \cdot (c\vartheta)_{N_2} + V_{oH_2O}^H \cdot (c\vartheta)_{H_2O}, \text{ кДж/кг.}$$

Энтальпия золы в дымовых газах

$$I_{зл} = (c\vartheta)_{зл} \cdot \frac{A^r}{100} \cdot a_{yH}, \text{ кДж/кг.}$$

Энтальпия дымовых газов на 1 кг сожженного топлива

$$I = I_{ог} + (\alpha - 1) \cdot I_{об} + I_{зл}, \text{ кДж/кг.}$$

4.5 Тепловой баланс котла и определение расхода топлива

Тепловой баланс котла позволяет определить КПД и расход топлива рассматриваемого котлоагрегата.

КПД котлоагрегата с использованием обратного баланса:

$$\eta_{KA}^{op} = 100 - (q_2 + q_3 + q_4 + q_5 + q_6), \%$$

Где q_i - потери тепла в котле, %.

Потери тепла от химического q_3 и механического q_4 недожога топлива принимаются по [145] в зависимости от марки угля, типа топочного устройства и способа сжигания.

Значение q_3 и q_4 принято по рекомендациям [145], которые составили 0,5% и 7% для исходного топлива соответственно. Для угля модифицированного добавками солей вследствие снижения коэффициента недожога значение q_4 было снижено до 2%.

Значение потери тепла от наружного охлаждения котла q_5 было определено графическим способом согласно [145] и составило 0,59%.

Потеря тепла со шлаком $q_{6шл}$:

$$q_{6шл} = \frac{a_{шл}(c\vartheta)_{зл}A^r}{Q_p}, \%$$

где $a_{шл} = 1 - a_{ун}$ - доля золы топлива в образующимся минеральном остатке.

Температура минерального остатка принимается при твердом шлакоудалении $(c\vartheta) = 600^\circ C$

Располагаемое тепло котла определяется по формуле:

$$Q_p = Q_i^r + i_{тл} + (1 - k) \cdot Q_{крб}, \text{ кДж/кг}$$

Где Q_i^r - низшая теплота сгорания рабочей массы топлива, кДж/кг;

$i_{тл}$ - физическое тепло топлива, кДж/кг ($i_{тл} = 0$);

$Q_{крб}$ - тепло затраченное на разложение карбонатов при сжигании сланцев, кДж/кг;

Слагаемое $(1-k) \cdot Q_{крб}$ - учитывается в случаях сжигания сланцев, соответственно для каменных и бурых углей эта величина равна нулю.

Потеря тепла с уходящими газами q_2 определяется:

$$q_2 = \frac{(I_{yx} - (\alpha_{yx} - \beta') I_{опр} - \beta' I_{охв})(100 - q_4)}{Q_p}, \%$$

где I_{yx} - энтальпия уходящих газов при избытке воздуха α_{yx} и температуре ϑ_{yx} (определяется по рекомендациям [145]), кДж/кг; $I_{охв} = I_{опр} = 39 \cdot V_o^H$ - энтальпия теоретически необходимого количества воздуха на входе в воздушный тракт, кДж/кг; β' - отношение количества воздуха на входе в воздушный тракт к теоретически необходимому ($\beta' = \alpha_T - \Delta\alpha_{пл} - \Delta\alpha_T$). В свою очередь $\Delta\alpha_{пл}$ - присосы в системе пылеприготовления с учетом возможных нарушений плотности во время эксплуатации.

После определения коэффициента полезного действия котлоагрегата следует определить коэффициент сохранения тепла, который используется при тепловых расчетах топки:

$$\Phi = 1 - \frac{q_5}{\eta_{КА}^{бр} + q_5}$$

Полный расход топлива, подаваемого в топку:

$$B = \frac{Q_{КА}}{\frac{Q_p \eta_{КА}^{бр}}{100} + Q_{В.ВН} + Q_\Phi}, \text{ кг/с.}$$

Где $Q_{КА}$ - количество полезного тепла, кДж/кг; Q_Φ - дополнительное количество тепла, вносимое в топку котла паровым дутьем, кДж/кг ($Q_\Phi = 0$); $Q_{В.ВН}$ - тепло вносимое с предварительно нагретым воздухом, кДж/кг ($Q_{В.ВН} = 0$).

$$Q_{КА} = D_{ПЕ}(i_{пл} - i_{пв}) + D_{пр}(i'_s - i_{пв}), \text{ кДж/кг}$$

Для определения тепла, отданного газами в пространстве котла, вводится параметр, характеризующий расчетный расход топлива, который определяется с учетом механического недожога угля:

$$B_p = B \left(1 - \frac{q_4}{100} \right), \text{ кг/с}$$

4.6 Поверочный расчет топки котла

Поверочный расчет топки котла осуществляется для проведения оценки эффективности ее работы в непроектных условиях (использования непроектных марок углей) и получения основных параметров: температуры уходящих газов; количества тепла, передаваемого на поверхности нагрева топки; теплового напряжения топочной камеры и формирования сечения топки в зоне наибольшего тепловыделения.

4.6.1 Конструктивные характеристики топки

К конструктивным характеристикам топки относятся: поверхность стен топочной камеры $F_{ст}$, сечение и объем топки F_T и V_T соответственно, эффективная толщина излучающего слоя s .

Исходные размеры топки котла БКЗ-220-100-4С представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Исходные размеры топки котла

Название	Значение, м
Высота расположения горелок h_T	5,19
Общая высота топки H_T	16,15
Высота газового окна $h_{го}$	8,80
Глубина топочной камеры b_T	6,70
Ширина топки a_T	9,20
Высота холодной воронки $h_{хв}$	1,30
Ширина холодной воронки $b_{хв}$	4,20
Высота фронтальной стены $h_{ф}$	19,25
Высота задней стены h_3	8,95
Длина выступа стены $l_{выст}$	2,25
Длина ската холодной воронки $l_{ск}$	1,80

Площадь фронтальной стены:

$$F_{ф} = (l_{ск} + h_{ф}) \cdot a_T, \text{ м}^2.$$

Площадь задней стены:

$$F_3=(l_{\text{СК}}+h_3+l_{\text{ВЫСТ}})\cdot a_T, \text{ м}^2.$$

Площадь потолка:

$$F_{\text{П}}=b_{\text{П}}\cdot a_T, \text{ м}^2.$$

Площадь холодной воронки:

$$F_{\text{ХВ}}=b_{\text{ХВ}}\cdot a_T, \text{ м}^2.$$

Площадь выходного газового окна:

$$F_{\text{ГО}}=h_{\text{ГО}}\cdot a_T, \text{ м}^2.$$

Площадь боковой стены:

$$F_{\text{б}}=(b_{\text{ХВ}}+b_T)/2\cdot h_{\text{ХВ}}+h_3\cdot b_T+(b_T+b_{\text{П}})/2\cdot h_{\text{ВЫСТ}}+b_{\text{П}}\cdot h_{\text{ГО}}, \text{ м}^2.$$

Общая поверхность стен топочной камеры:

$$F_{\text{СТ}}=F_{\text{ф}}+ F_3+F_{\text{П}}+F_{\text{ХВ}}+2\cdot F_{\text{б}}+F_{\text{ГО}}, \text{ м}^2.$$

Объем топочной камеры:

$$V_T=F_{\text{б}}\cdot a_T, \text{ м}^3.$$

Эффективная толщина излучающего слоя топки:

$$S=3,6\cdot V_T/F_{\text{СТ}}, \text{ м}.$$

Полученные результаты расчета геометрических характеристик котла приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Геометрические характеристики топки котла

Название	Ед. изм.	Значение
Площадь фронтальной стены	м ²	193,66
Площадь задней стены	м ²	119,60
Площадь потолка	м ²	40,02
Площадь холодной воронки	м ²	38,64
Площадь выходного газового окна	м ²	80,96
Площадь боковой стены	м ²	111,96
Общая поверхность стен топочной камеры	м ²	696,80
Объем топочной камеры	м ³	1030,03
Эффективная толщина излучающего слоя объема топки	м	5,32

4.6.2 Тепловые характеристики топки

Тепловые характеристики топки включают в себя: коэффициент тепловой эффективности экранов Ψ ; параметр M , учитывающий влияние на интенсивности теплообмена на уровне горелочных устройств, критерий поглощательной способности (критерий Бугера) Bu ; средняя теплоемкость газообразных продуктов сгорания $(Vc)_{cp}$;

Коэффициент тепловой эффективности экранов:

$$\Psi = X \cdot \zeta,$$

где X - угловой коэффициент экрана, ζ - коэффициент, учитывающий тепловое сопротивление загрязнения или закрытие изолирующего слоя.

В случае закрытия стен топки экранами с разными значениями коэффициента Ψ или частичного покрытия экранами поверхностей стен, среднее значение коэффициента тепловой эффективности:

$$\Psi_{cp} = \frac{\sum \Psi_i \cdot F_{cti}}{F_{ct}} = \frac{\Psi_{эк} \cdot F_{эк} + \Psi_{пот} \cdot F_{п} + \Psi_{го} \cdot F_{го}}{F_{ct}}.$$

Где Ψ_i – коэффициент тепловой эффективности отдельной поверхности топки площадью F_{cti} ($F_{ct} = F_{эк}$ – полная (суммарная) поверхность стен топки, m^2).

Угловой коэффициент для гладкотрубных экранов

$$X_{эк} = 1 - 0,2(s/d - 1).$$

Коэффициент ζ принимается в зависимости от вида сжигаемого угля.

Параметр M , характеризующий интенсивность теплообмена относительного уровня расположения горелочных устройств:

$$M = M_0 \cdot (1 - 0,4 \cdot x_r) \cdot \sqrt[3]{r_v}$$

где M_0 – коэффициент, принимающийся для пылеугольных топок с твердым шлакоудалением; x_r – коэффициент, характеризующий относительный уровень расположения горелок к общей высоте топки ($x_r = h_r / H_T$); r_v – параметр забалластированности топочных газов ($r_v = \frac{V_{Г}^H}{V_{O_2}^H + V_{RO_2}^H}$); $V_{Г}^H$ – объем газов на выходе из топки, m^3/kg .

Адиабатическая температура горения $\vartheta_a(T_a)$ – температура, характеризующая адиабатные условия горения (без тепловых потерь), которая определяется через полезное тепловыделение в топке котла Q_T при значении избытка воздуха $\alpha_T=1,2$.

Полезное количества тепла получаемое в топке котла:

$$Q_T = Q_p \cdot \frac{100 - (q_3 + q_4 + q_6)}{100 - q_4} + Q_B, \text{ кДж/кг}$$

Где Q_p – низшая теплотворная способность угля, кДж/кг; Q_B – тепло, вносимое в топку с предварительное нагретым воздухом, кДж/кг.

Тепло вносимое в топку с предварительно нагретым воздухом:

$$Q_B = \beta' \cdot I''_{\text{ов}} + (\Delta\alpha_T + \Delta\alpha_{\text{пл}}) \cdot I_{\text{опр}}, \text{ кДж/кг}$$

Значение теоретической энтальпии необходимого количества воздуха $I''_{\text{ов}}$ при температуре за воздухоподогревателем.

Энтальпия присасываемого воздуха $I_{\text{опр}}$ определяется для температуры холодного воздуха, которая равна 30°C.

Значение температуры уходящих дымовых газов из топки котла ϑ_T'' предварительно задается и в конечном итоге определяется методом последовательных приближений.

Далее определяется теплоемкость продуктов сгорания 1 кг угля:

$$(Vc)_{\text{ср}} = \frac{Q_T - I_T''}{\vartheta_a - \vartheta_T''}, \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}$$

Где ϑ_T'' – температура уходящих дымовых газов из топки, °С; I_T'' – энтальпия продуктов сгорания 1 кг угля при температуре ϑ_T'' , Q_T – полезное количество тепла полученного в топке котла, кДж/кг; ϑ_a – адиабатическая температура горения, °С.

Критерий поглощательной способности (критерий Бугера):

$$Bu = k \cdot p \cdot s.$$

Где k – коэффициент поглощения топочной среды, 1/(м·МПа), определяющийся по значению температуры и состава уходящих газов из топки (RO_2 , H_2O) и

взвешенных в их потоке частиц сажи, летучей золы и коксового остатка; p – давление в топочной камере, МПа; s – эффективная толщина излучающего слоя, м.

Коэффициент поглощения топочной среды:

$$k = k_{\Gamma} + k_{\text{зл}} \cdot \mu_{\text{зл}} + k_{\text{кокс}} \cdot \mu_{\text{кокс}}, \text{ 1/(м} \cdot \text{МПа)}$$

Где k_{Γ} – коэффициент поглощения лучей газофазного потока продуктов сгорания (RO_2 , H_2O), определяется по формуле:

$$k_{\Gamma} = k_{\Gamma}^o \cdot r_{\Pi} = \left(\frac{7,8 + 16 \cdot r_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{10 \cdot p \cdot r_{\Pi} \cdot s}} - 1 \right) \cdot (1 - 0,37 \cdot 10^{-3} \cdot T_T'') \cdot r_{\Pi}$$

где $r_{\Pi} = r_{\text{RO}_2} + r_{\text{H}_2\text{O}}$ – суммарная объемная доля трехатомных газов в продуктах сгорания; T_T'' – температура газов на выходе из топки, К; $k_{\text{зл}} \cdot \mu_{\text{зл}}$ – коэффициент поглощения лучей частицами золы ($\mu_{\text{зл}}$ – концентрация золы в продуктах сгорания):

$$k_{\text{зл}} \mu_{\text{зл}} = \frac{10^4 A_{\text{зл}} \mu_{\text{зл}}}{\sqrt[3]{(T_T'')^2} + 1,2 \mu_{\text{зл}} s}$$

$k_{\text{кокс}} \mu_{\text{кокс}}$ – коэффициент поглощения лучей частицами кокса.

Эффективное значение критерия Бугера:

$$B\tilde{u} = 1,6 \cdot \ln \left(\frac{1,4 \cdot Bu^2 + Bu + 2}{1,4 \cdot Bu^2 - Bu + 2} \right)$$

Расчет температуры газов на выходе из топки при заданных конструктивных характеристиках:

$$t_{\text{T}}^{\text{расч}} = \frac{T_{\text{a}}}{1 + M \cdot B\tilde{u}^{0,3} \left(\frac{5,67 \cdot 10^{-11} \cdot \Psi_{\text{cp}} \cdot F_{\text{ст}} \cdot T_{\text{a}}^3}{\Phi \cdot B_{\text{p}}(Vc)_{\text{cp}}} \right)^{0,6}} - 273$$

Количество тепла, передаваемое в топке излучением:

$$Q_{\text{л}}^{\text{T}} = \Phi \cdot (Q_{\text{T}} - I_{\text{T}}''), \text{ кДж/кг}$$

Удельная нагрузка стен топки:

$$q_{\text{ст}} = \frac{B_{\text{p}} \cdot Q_{\text{л}}}{\sum F_i \cdot \Psi_i}, \text{ кВт/м}^2$$

Удельное тепловое сечение зоны активного горения:

$$q_f = \frac{B_p \cdot Q_{\text{л}}}{b_T \cdot a_T}, \text{кВт/м}^2$$

Тепловое напряжение объема топочной камеры:

$$q_v = \frac{B_p \cdot Q_{\text{л}}}{V_T}, \text{кВт/м}^3$$

Основные результаты выполненного поверочного расчета топочного пространства котла БКЗ-220-100-4С для всех рассматриваемых марок углей (в том числе их модификаций), приведены в сводной таблице 4.4.

Из таблицы 4.4 видно, что при введении добавок $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ увеличивается КПД котлоагрегата $\eta_{\text{ка}}^{\text{бр}}$ в результате снижения потерь тепла от механической неполноты сгорания твердого топлива q_4 . Повышение $\eta_{\text{ка}}^{\text{бр}}$ также способствует снижению полного расхода топлива.

На фоне повышения представленных выше параметров, при использовании добавок, наблюдается снижение полезного тепловыделение, а также воспринимаемого тепла в топке котла, что связано с повышением зольного остатка и вследствие чего уменьшения теплотворной способности топлива на 1 кг.

Таблица 4.4 - Результаты поверочного расчета котла

Параметр	Виды топлив											
	Уголь марки Т	Уголь марки Т + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%	Уголь марки Т + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%	Уголь марки Д	Уголь марки Д + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%	Уголь марки Д + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%	Уголь марки 2Б	Уголь марки 2Б + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%	Уголь марки 2Б + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%	Уголь марки 3Б	Уголь марки 3Б + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%	Уголь марки 3Б + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 5 мас.%
Потери тепла с уходящими газами q_2 , %	4,58	4,88	4,83	4,63	4,80	4,75	5,27	5,37	5,35	4,96	5,00	4,98
Потери тепла от химической неполноты сгорания q_3 , %	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Потери тепла от механической неполноты сгорания q_4 , %	7,0	2,0	3,0	5,0	2,0	3,0	3,0	1,0	1,5	3,0	1,0	1,5
Потери тепла от наружного охлаждения котла q_5 , %	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
Потеря тепла со шлаком $q_{\text{шл}}$, %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Полезное тепло используемое в котлоагрегате $Q_{\text{ка}}$, кДж/кг	154333,7											
КПД котлоагрегата (брутто) $\eta_{\text{ка}}^{\text{бр}}$, %	87,31	92,01	91,06	89,26	92,08	91,13	90,63	92,52	92,05	90,94	92,89	92,42
Полный расход топлива B , кг/с	7,04	6,90	6,98	7,90	7,81	7,89	10,87	10,76	10,83	8,91	8,84	8,89

Продолжение таблицы 4.4

Расчетный расход топлива, кг/с	6,54	6,76	6,77	7,50	7,75	7,78	10,55	10,90	10,90	8,64	8,85	8,85
Коэффициент тепловой эффективности экранов $\Psi_{\text{ср}}$	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354	0,354
Параметр М	0,435	0,436	0,436	0,440	0,441	0,441	0,448	0,449	0,449	0,444	0,445	0,445
Адиабатическая температура горения топлива ϑ''_a , °С	2093,8	2077,9	2077,7	2109,3	2099,6	2098,6	1941,2	1940,4	1940,3	2032,8	2029,3	2049,2
Полезное тепловыделение в топке котла $Q_{\text{т}}$, кДж/кг	29286,9	28367,8	28366,5	25348,1	24544,9	24543,7	18231,8	17615,6	17615,2	22110,1	21506,4	21505,9

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 наибольшим снижением температуры начала интенсивного окисления t_i и при одновременном повышении средней скорости реакции $w_{\text{ср}}$, обладает добавка $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. С увеличением массовой концентрации добавок (от 1 до 10 мас.%) в углях, уменьшение параметра t_i 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 процесс взаимодействия кислорода с углеродом.

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 укрупненные исследования процесса активируемого окисления углей в аппарате слоевого горения. В результате модифицирования добавкой нитрата меди бурого угля зафиксировано сокращение времени пребывания образца от начала его прогрева до полного сгорания горючей массы (образования золы) на 50 мин.

5. Выполнен поверочный 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 по-

вышению КПД котлоагрегата $\eta_{\text{ка}}^{\text{бр}}$ и, как следствие, снижению полного расхода топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патраков Ю. Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. № 13. С. 581-585.
2. Голицын М. В., Вялов В. И., Богомолов А. Х., Пронина Н. В., Макарова Е. Ю., Митронов Д. В., Кузнецова Е. В., Макаров Д. В. Перспективы развития технологического использования углей в России // *Георесурсы*. 2015. Т. 61. № 2. С. 41-53.
3. Бадалова Т. Р. Перспектива российского угля на внешних рынках // *Российский внешнеэкономический вестник*. 2011. №12. С. 101-106.
4. Яновский А. Б. Основные тенденции и перспективы развития угольной промышленности России // *Уголь*. 2017. № 8. С. 10-14.
5. Tikhov S. F., Simonov A. D., Yazykov N. A., Dubinin Y. V., Yakovlev V. A., Sadykov V. A., Salanov A. N., Suprun E. A., Parmon V. N. Catalytic combustion of brown coal particulates over ceramometal honeycomb catalyst // *Catalysis for Sustainable Energy*. 2013. V. 1. P. 82–89.
6. Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Fluidized bed catalytic combustion // *Catalysis Today*. 1999. V. 47. P. 339.
7. Parmon V. N., Tributsch H., Bridgwater A. V., Hall D. O. *Chemistry for the Energy Future*. Oxford; Malden: Blackwell Science, 1999. 236 p.
8. Пармон В. Н., Симонов А. Д., Садыков В. А., Тихов С. Ф. Каталитическое сжигание: Достижение и проблемы // *Физика горения и взрыва*. 2015. Т. 51. № 2. С. 5-13.
9. Симонов А. Д., Федоров И. А., Дубинин Ю. В., Языков Н. А., Яковлев В. А., Пармон В. Н. Каталитические тепловые установки для промышленного теплообеспечения // *Катализ в промышленности*. 2012. № 3. С. 50-57.
10. Wagner R., Miihlen H.-J. Effect of a catalyst on combustion of char and anthracite // *Fuel*. 1989. V. 68. P. 251-253.
11. Oztas N. A., Yurum Y. Effect of Catalysts on the Pyrolysis of Turkish Zonguldak Bituminous Coal // *Energy Fuels*. 2000. V. 14. № 4. P. 820-827.
12. Cui X., Qi C., Li L., Li Y., Li S. Effect of Ni–Co Ternary Molten Salt Catalysts on Coal Catalytic Pyrolysis Process // *International Journal of Thermophysics*. 2017. V. 38. P. 116.
13. Kladnig W. F., Horn J. E. Submicron oxide powder preparation by microwave processing // *Ceramics International*. 1990. V. 16. P. 99-106.
14. Михайлова И. С., Хотемлянская Д. Л., Павлова Н. В. *Классы неорганических соединений: учебное пособие*. СПб.: ГОУВПО СПбГТУРП, 2009. 48 с.
15. Хзмалян Д. М., Каган Я. А. *Теория горения и топочные устройства*. М.: Энергия, 1976. 484 с.

16. Делягин Г. Н., Лебедев В. И., Пермяков Б. А. Теплогенерирующие установки: Учеб. для вузов. – 1-е издание. М.: Стройиздат, 1986. 560 с.
17. Юсупов Т. С., Шумская Л. Г., Бурдуков А. П., Логвиенко В. А. Реакционная способность углей различных стадий метаморфизма в процессах термоокислительной деструкции // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 427-432.
18. Сидорова Г. П. Качественные характеристики бурого угля Уртуйского месторождения // Вестник ЧитГУ. 2006. №4. С. 41.
19. Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Дугаржав Ж., Авид Б. Термолиз бурого угля Баганурского месторождения (Монголия) // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. С. 499-504.
20. Юсупов Т. С., Шумская Л. Г. Изучение процесса термоокислительной деструкции механоактивированного бурого угля методом термического анализа // Химия твердого топлива. 2008. №5. С. 47-52.
21. Селиванова Т. В., Итакура К. Структурные изменения углей в процессе их термического разложения // Вестник инженерной школы ДВФУ. 2012. Т. 10. № 1. С. 94-97.
22. Zhang L., Hu S., Chen Q., Xiao L., Shatir A. Syed-Hassan S. S. A., Jiang L., Wang Y., Su S., Xiang J. Molecular structure characterization of the tetrahydrofuran-microwave-extracted portions from three Chinese low-rank coals // Fuel. 2017. V. 189. P. 178–85.
23. Liu J., Luo L., Ma J., Zhang H., Jiang X. Chemical Properties of Superfine Pulverized Coal Particles. 3. Nuclear Magnetic Resonance Analysis of Carbon Structural Features // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 8. P. 6321-6329.
24. Wang D. M., Xin H. H., Qi X. Y., Dou G. L., Qi G. S., Ma L. Y. Reaction pathway of coal oxidation at low temperatures: A model of cyclic chain reactions and kinetic characteristics // Combustion and Flame. 2016. V. 163. P. 447-460.
25. Бойко Е. А., Пачковский С. В. Диффузионно-кинетическая модель горения тепломассопереноса пылеугольных частиц в газовом потоке // Химия твердого топлива. 2008. № 6. С. 3-13.
26. Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А., Шарыпов О. В. Зажигание частицы угля на нагретой поверхности // Химия твердого топлива. 2016. № 4. С. 9-15.
27. Яворский И. А. Физико-химические основы горения твердых горючих ископаемых топлив и графитов. Новосибирск: Наука, 1973. 254 с.
28. Энтин З. Б., Нефедова Л. С., Стржалковская Н. В. Зола ТЭС – сырье для цемента и бетона // Цемент и его применение. 2012. № 2. С. 40-46.

29. Любов В. К. Экспериментальное исследование воспламенения и горения частиц твердого топлива // Лесной журнал. 2008. № 2. С. 140-149.

30. Лиштван И. И., Фалюшин П. Л., Дударчик В. М., Кожурин В. Н., Ануфриева Е. В. Пиролиз смесей на основе горючего сланца и бурого угля Беларуси и характеристика получаемых топливных продуктов // Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 3-7.

31. Лиштван И. И., Фалюшин П. Л., Дударчик В. М., Кожурин В. Н., Ануфриев Е. В. Пиролиз бурых углей Бриневского месторождения республики Беларусь // Химия твердого топлива. 2009. № 3. С. 19-25.

32. You X., Wei H., Zhu X., Lyu X., Li L. Role of oxygen functional groups for structure and dynamics of interfacial water on low rank coal surface: a molecular dynamics simulation // Molecular Physics. 2018. V. 116. P. 1670-1676.

33. Шевкопляс В. Н., Бутузова Л. Ф., Лящук С. Н., Письменова Н. Е. Структурно-химические превращения бурого угля при нагревании // Вопросы химии и химической технологии. 2008. № 5. С. 87-92.

34. Федорова Н. И., Патраков Ю. Ф., Бервено В. П. Изменение физико-химических свойств углей при механическом воздействии // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2010. № 6. С. 137-140.

35. Паракон Ю. Ф., Семенова С. А., Федорова Н. И. Влияние различных методов модификации бурого угля на изменение его химического состава и поведение при пиролизе // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2008. № 1. С. 31-34.

36. Саранчук В. И., Ильяшов М. О., Ошовский В. В., Билецкий В. С. Основы химии и физики горючих ископаемых. Донецк: Восточный издательский дом, 2008. 600 с.

37. Бобков С. П., Полищук И. В. Сравнение различных подходов к определению продолжительности удара твердых тел при измельчении // Вестник ИГЭУ. 2016. № 5. С. 66-70.

38. Эпштейн С. А. Физико-механические свойства витринитов углей разных генотипов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. № 8. С. 58-69.

39. Mallakpour S., Khadem E. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications // Chemical Engineering Journal. 2016. V. 302. P. 344-367.

40. Страхов В. М., Кашлев И. М., Соловьев М. А., Суровцева И. В. Физико-химические свойства бурого угля и особенности изменения качества при его хранении в промышленных условиях // Кокс и химия. 2017. № 2. С. 2-10.

41. Фрейдина Е. В., Ботвинник А. А., Дворникова А. Н. Основы классификации углей по потребительским свойствам // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 5. С. 60-73.
42. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). – Изд. 3-е, перераб. и доп. СПб., 1998. 256 с.
43. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: Издательство МГГУ, 2003. 556 с.
44. Федяева О. Н., Патраков Ю. Ф. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей // Химия твердого топлива. 2004. № 5. С. 24-31.
45. Русьянова Н. Д., Попов Б. К., Бутакова В. И. Структура и свойства углей в ряду метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1985. 132 с.
46. Юровский А. З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1968. 215 с.
47. Кузнецов П. Н., Колесникова С. М., Белаш М. Ю. Влияние минеральных компонентов на реакционную способность бурогоугольных карбонизаторов при паровой газификации // Химия твердого топлива. 2011. № 2. С. 60-64.
48. Хасанов Р. Р., Исламов А. Ф. Минералогия неорганического вещества ископаемых углей Волго-Уральского региона // Разведка и охрана недр. 2010. № 12. С. 57-61.
49. Радиоактивные элементы в горных породах. Ч. 1. Тез. докл. 1-го Всесоюз. радиогеохим. совещ. в г. Новосибирске / Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. Новосибирск, 1972. 203 с.
50. Zhang S., Chen Z., Chen X., Gong X. Effects of ash/ K_2CO_3/Fe_2O_3 on ignition temperature and combustion rate of demineralized anthracite // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2014. V. 42, P. 166-174.
51. Li X. G., Ma B. G., Xu L., Luo Z. T., Wang K. Catalytic effect of metallic oxides on combustion behavior of high ash coal // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 2669–2672.
52. Способ сжигания топлив: пат. 826798 Рос. Федерация. № 2777009/24-06; заявл. 07.06.79; опубл. 30.05.83, Бюл. № 20. 3 с.
53. Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. Сжигание топлив и каталитические генераторы тепла // Журнал Русского физико-химического общества. 1984. Т. 29. С. 389–398.
54. Hedden K., Wilhelm A., Catalytic effects of inorganic substances on reactivity and ignition temperature of solid fuels // German Chemical Engineering. 1980. V. 3. P. 142–147.

55. Gong X., Guo Z., Wang Z. Reactivity of pulverized coals during combustion catalyzed by CeO_2 and Fe_2O_3 // *Combustion and Flame*. 2010. V. 157. P. 351–356.
56. Gong X., Guo Z., Wang Z. Variation on anthracite combustion efficiency with CeO_2 and Fe_2O_3 addition by Differential Thermal Analysis (DTA) // *Energy*. 2010. V. 35. P. 506–511.
57. Gong X., Guo X., Wang Z. Variation of char structure during anthracite pyrolysis catalyzed by Fe_2O_3 and its influence on char combustion reactivity // *Energy Fuels*. 2009. V. 23. P. 4547–4552.
58. Wei L., Zhang N., Yang T. Effects of alkaline earth metal on combustion of pulverized coal // *Advanced Materials Research*. 2012. V. 516-517. P. 271-275.
59. Huang C. J., Wang S. J., Wu F., Zhu P., Zhou Z. H., Yi J. M. The effect of waste slag of the steel industry on pulverized coal combustion // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013. V. 35. P. 1891–1897.
60. Zhao G. W., Yu W. Q., Xiao Y. H. Study on brown coal pyrolysis and catalytic pyrolysis // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 236-238. P. 660-663.
61. Abbasi-Atibeh E., Yozgatligil A. A study on the effects of catalysts on pyrolysis and combustion characteristics of Turkish lignite in oxy-fuel conditions // *Fuel*. 2014. V. 115. P. 841–849.
62. Guo Q., Liu Y., Jia W., Yang M., Hu X., Ryu H. J. Performance of ca-based oxygen carriers decorated by K_2CO_3 or Fe_2O_3 for coal chemical looping combustion // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 7053–7060.
63. Yin K., Zhou Y. M., Yao Q. Z., Fang C., Zhang Z. W. Thermogravimetric analysis of the catalytic effect of metallic compounds on the combustion behaviors of coals // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2012. V. 106. P. 369–377.
64. He X. M., Qin J., Liu R. Z., Hu Z. J., Wang J. G., Huang C. J., Li T. L., Wang S. J. Catalytic combustion of inferior coal in the cement industry by thermogravimetric analysis // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013. V. 35. P. 1233–1240.
65. Kim Y. K., Hao L. F., Park J. I., Miyawaki J., Mochida I., Yoon S. H. Catalytic activity and activation mechanism of potassium carbonate supported on perovskite oxide for coal char combustion // *Fuel*. 2012. V. 94. P. 516–522.
66. Fangxian L., Shizong L., Youzhi C. Thermal analysis study of the effect of coal burning additives on the combustion of coals // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009. V. 95. P. 633–638.
67. Altun N. E., Hicyilmaz C., Kok M. V. Effect of different binders on the combustion properties of lignite - Part I. Effect on thermal properties // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. V. 65. № 2. P. 787–795.

68. Matsuzawa Y., Mae K., Hasegawa I., Suzuki K., Fujiyoshi H., Ito M., Ayabe M. Characterization of carbonized municipal waste as substitute for coal fuel // *Fuel*. 2007. V. 86. № 1–2. P. 264–272.
69. Yan Y., Feng S., Zhang L., Li L., Zhang L., Yang Z. Experimental Research on Catalytic Combustion Characteristics of Inferior Coal and Sludge Mixture // *Journal of Energy Resources Technology*. 2017. V. 140. № 3. P. 032201-032201-6.
70. Xu C. F., Sun X. X., Guo X. Analysis of main factors affecting thermogravimetric curves in thermogravimetric test // *Therm. Power Generat.*. 2005. V. 6. P. 34-36.
71. Ganduglia-Pirovano M. V., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: current state of understanding and remaining challenges // *Surface Science Reports*. 2007. V. 62. P. 219–270.
72. Aho M. J., Hämäläinen J. P., Tummavuori J. L. Catalytic effects of metals on peat combustion // *Fuel*. 1991. V. 70. P. 1143-1145.
73. Aho M. J., Tummavuori J. L., Hämäläinen J. P. Importance of iron and aluminium in rapid and slow combustion of peat // *Fuel*. 1990. V. 69. P. 639-642.
74. Zhang L. M., Tan Z. C., Wang S. D., Wu D. Y. Combustion calorimetric and thermogravimetric studies of graphite and coals doped with a coal-burning additive // *Thermochimica Acta*. 1997. V. 299. P. 13–17.
75. Morgan M. E., Jenkins R. G. Pyrolysis of a lignite in an entrained flow reactor: 1. Effect of cations on total weight loss // *Fuel*. 1986. V. 65. P. 757–763.
76. Morgan M. E., Jenkins R. G. Pyrolysis of a lignite in an entrained flow reactor: 2. Effect of metal cations on decarboxylation and tar yield // *Fuel*. 1986. V. 65. P. 764–768.
77. Jenkins R. G., Morgan M. E. Pyrolysis of a lignite in an entrained flow reactor: 3. Pyrolysis in reactive atmospheres of air, carbon dioxide and wet nitrogen // *Fuel*. 1986. V. 65. P. 769–771.
78. Демидов П. Г. Горение и свойства горючих веществ. М.: Издательство Министератства коммунального хозяйства РСФСР, 1962. 262 с.
79. Liu Y., Che D., Xu T. Catalytic reduction of SO₂ during combustion of typical Chinese coals // *Fuel Processing Technology*. 2002. V. 79. P. 157-169.
80. Zaitsev A. S., Egorov R. I., Strizhak P. A. Light-induced gasification of the coal-processing waste: Possible products and regimes // *Fuel*. 2018. V. 212, P. 347-352.
81. Vamvuka D., Tsamourgeli V., Galetakis M. Study on catalytic combustion of biomass mixtures with poor coals // *Combustion Science and Technology*. 2014. V. 186. P. 68-82.
82. Zou C., Zhao J., Li X., Shi R. Effects of catalysts on combustion reactivity of anthracite and coal char with low combustibility at low/high heating rate // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. V. 126. P. 1469–1480.

83. Xu Y., Hu B. Influence of CeO_2 and La_2O_3 as Additives on burning process of pulverized coal injection into blast furnace // *Chinese Rare Earths*. 2005. V. 26. P. 56–58.
84. McKee D. W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon // *Fuel*. 1983. V. 62. P. 170–175.
85. Котлер В. Р. Решение проблемы выбросов оксидов азота на тепловых электростанциях Италии // *Теплоэнергетика*. 2000. № 8. С. 70-74.
86. Wang X., Gao J., Sun Z., Cheng J., Xu L., Du Q., Qin Y. Effect of nitrogen doping on reactivity of coal char in reducing NO // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2018. V. 96. P. 873-880.
87. Suzuki T., Kyotani T., Tomita A. Study on the Carbon-Nitric Oxide Reaction in the Presence of Oxygen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1994. V. 33. P. 2840-2845.
88. Wu F., Wang S. J., Zhang G., Zhu P., Wang Z. Y., Chen S. T., Zhou Z. Influence of steel industrial wastes on burnout rate and NO_x release during the pulverized coal catalytic combustion // *Journal of the Energy Institute*. 2014. V. 87. P. 134-139.
89. Yamazaki K., Takahashi N., Shinjoh H., Sugiura M. The performance of NO_x storage-reduction catalyst containing Fe-compound after thermal aging // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 53. P. 1-12.
90. Zoua C., Wenb L.-Y., Zhaoa J.-X., Shia R.-M. Interaction mechanism between coal combustion products and coke in raceway of blast furnaces // *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2017. V. 24. P. 8-17.
91. Zou C., Zhao J. Investigation of iron-containing powder on coal combustion behavior // *Journal of the Energy Institute*. 2017. V. 90. P. 797-805.
92. Wang S.-J., Qin J., Wang J.-G., He X.-M., Huang C.-J. The Effect of Catalysts on Combustion Characteristics of Inferior Coal // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013. V. 35. P. 1914-1920.
93. Oztas, N. A., Yurum, Y. Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter // *Fuel*. 2000. V. 79. P. 1221–1227.
94. Morozov I. V., Znamenkov K. O., Korenev Y. M., Shlyakhtin O. A. Thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at reduced pressures // *Thermochim Acta*. 2003. V. 403. P. 173–179.
95. Yu Z., Li C., Jing X., Zhang Q., Wang Z., Fanga Y., Huang J. Catalytic chemical looping combustion of carbon with an iron-based oxygen carrier modified by K_2CO_3 : Catalytic mechanism and multicycle tests // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 135. P. 119-124.

96. Ryu S. K., Lee W. K., Park S. J. Thermal decomposition of hydrated copper nitrate $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ on activated carbon fibers // *Carbon Science*. 2004. V. 5. P. 180-185.

97. Miyazaki T., Tokubuchi N., Inoue M., Arita M., Mochida I. Catalytic activities of K_2CO_3 supported on several oxides for carbon combustion // *Energy Fuels*. 1998. V. 12. P. 870-874.

98. Xu Y. The catalysts influence on the combustion of pulverized coal in blast furnace // *Journal of Hebei Polytechnic University (Natural Science Edition)*. 2007. V. 4. P. 21.

99. Cheng J., Zhou F., Xuan X., Liu J., Zhou J., Cen K. Comparison of the catalytic effects of eight industrial wastes rich in Na, Fe, Ca and Al on anthracite coal combustion // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 820-826.

100. Cheng J., Zhou F., Xuan X., Liu J., Zhou J., Cen K. Cascade chain catalysis of coal combustion by Na-Fe-Ca composite promoters from industrial wastes // *Fuel*. 2017. V. 187. P. 398-402.

101. Zhao Z., Li W., Qiu J., Li B. Catalytic effect of Na-Fe on NO-char reaction and NO emission during coal char combustion // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 2343-2348.

102. Дубинин Ю. В., Языков Н. А., Симонов А. Д., Яковлев В. А., Сараев А. А., Каичев В. В., Булавченко О. А. Исследование катализаторов глубокого окисления СО и органических веществ для кипящего слоя // *Катализ в промышленности*. 2013. № 4. С. 41-55.

103. Исмагилов З. Р. Исследование дезактивации и изменения текстурно-механических свойств катализаторов КГТ в условиях сжигания различных топлив // *Проблемы дезактивации катализаторов. Ч. 1: Природа изменения удельной каталитической активности*. Новосибирск: Ин-т катализа СОА Н СССР. 1985. С. 74-96.

104. Лесина М. Л. Рынок угля: проблемы и перспективы // *Сборник материалов VIII Всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием "Россия молодая"*. 2016.

105. Phokha S., Pinitsoontorn S., Chirawatkul P., Poo-arporn Y., Maensiri S. Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse CeO_2 nanospheres prepared by PVP-assisted hydrothermal method // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. P. 1-13.

106. Wayne H. R. Copper Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

107. Laue W. Nitrates and Nitrites. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.

108. Donaldson J. D., Beyersmann D. Cobalt and Cobalt Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
109. Tokareva I. V., Mishakov I. V., Korneev D. V., Vedyagin A. A., Golokhvast K. S. Nanostructuring of the carbon macrofiber surface // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 10. P. 158-167.
110. Larionov K. B., Zenkov A. V., Yankovsky S. A., Dits A. A. Change of coal-water fuel rheological properties by rotary flows modulation // Proceedings - 2016 11th International Forum on Strategic Technology, IFOST. 2016. P. 568-571.
111. Larionov K. B., Zenkov A. V., Yankovsky S. A., Lavrinenko S. V. Research of rheological properties improvement methods of coal-water fuel based on low-grade coal // MATEC Web of Conferences. 2017. V. 141.
112. Larionov K. B., Zenkov A. V., Gubin V. E. Review of coal-water fuel pulverization technology and atomization quality registration methods // MATEC Web of Conferences. 2017. V. 110.
113. Larionov K. B., Osipov V. O., Matveev A. S., Gromov A. A. Evaluation of Effectiveness of Lignosulfonate Application for Organic Coal-Water Fuel Rheological Properties Improvement // MATEC Web of Conferences. 2016. V. 72.
114. Sheng J., Li C., Zhao L., Du X., Gao L., Zeng G. Efficient removal of HCHO from simulated coal combustion flue gas using CuO-CeO₂ supported on cylindrical activated coke // Fuel. 2017. V. 197. P. 397-406.
115. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976. 232 с.
116. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 218 с.
117. Алесковский В.Б. и др. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Изд.2-е, пер. и испр. Л.: Химия, 1971. 424 с.
118. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Пер. с англ. // Под ред. В Скотта, Г Лава. М.: Мир, 1986. 352 с.
119. Larionov K. B., Korotkikh A. G., Slyusarskiy K. V., Osipov V. I. Comparison of coal reactivity during conversion into different oxidizing medium / Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 754. № 5.
120. Rustamov V. R., Abdullayev K. M., Samedov E. A. Biomass conversion to liquid fuel by two-stage thermochemical cycle // Energy Conversion and Management. 1998. V. 39. № 9. P. 869-875.
121. Senneca O., Scala F., Chirone R., Salatino P. Relevance of structure, fragmentation and reactivity of coal to combustion and oxy-combustion // Fuel. 2017. V. 201. P. 65-80.

122. 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.

123. Ozbas K. E., Kök M. V., Hicyilmaz C. DSC study of the combustion properties of turkish coals // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. V. 71. № 3. P. 849-856.

124. Wang H., Li C., Peng Z., Zhang S. Kinetics of the catalytic combustion of coal tar // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2015. V. 37. № 21. P. 2323-2329.

125. Ruiz M. L., Lick I. D., Ponzi M. I., Castellón E. R., Jiménez-López A., Ponzi E. N. Thermal decomposition of supported lithium nitrate catalysts // Thermochim Acta. 2010. V. 499. № 1-2. P. 21-26.

126. Shao W., Wang Z., Zhang X., Wang L., Ma Z., Li Q., Zhang Z. Promotion Effects of Cesium on Perovskite Oxides for Catalytic Soot Combustion // Catalysis Letters. 2016. V. 146. № 8. P. 1397-1407.

127. Wang Y., Wang J., Chen H., Yao M., Li Y. Preparation and NO_x -assisted soot oxidation activity of a CuO-CeO_2 mixed oxide catalyst // Chemical Engineering Sciences. 2015. V. 135. P. 294-300.

128. Wang Z., Lu P., Zhang X., Wang L., Li Q., Zhang Z. NO_x storage and soot combustion over well-dispersed mesoporous mixed oxides via hydrotalcite-like precursors // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 52743-52753.

129. 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. V. 899. № 9.

130. 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. 4 p.

131. Xu J., Lu G., Guo Y., Guo Y., Gong X.-Q. A highly effective catalyst of Co-CeO_2 for the oxidation of diesel soot: The excellent NO oxidation activity and NO_x storage capacity // Applied Catalysis A: General. 2017. V. 535. P. 1-8.

132. 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. 6 p.

133. 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.

134. Shaikhutdinov Sh. K., Avdeeva L. B., Novgorodov B. N., Zaikovskii V. I., Kochubey D. I. Nickel catalysts supported on carbon nanofibers: structure and activity in methane decomposition // *Catalysis Letters*. 1997. V. 47. № 1. P. 35-42.

135. Mansour S. A. A. Thermoanalytical investigations of the decomposition course of copper oxysalts III. Copper (II) acetate monohydrate // *Journal of thermal analysis*. 1996. V. 46. № 1. P. 263-274.

136. Afzal M., Butt P. K., Ahrnad H. Kinetics of thermal decomposition of metal acetates // *Journal of thermal analysis*. 1991. V. 37. № 5. P. 1015-1023.

137. Lin Z., Han D., Li S. Study on thermal decomposition of copper (II) acetate monohydrate in air // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012. V. 107. № 2. P. 471-475.

138. 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.

139. 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. V. 899. № 9.

140. 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.

141. Larionov, K. B., Yankovskii, S. A., Tolokol'nikov, A. A., Gubin, V. E., Matveev, A. S. Composition of Synthesis Gas Produced by Intraformation Electrophysical Gasification of Coals at Different Heating Rates // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2017. V. 53 № 3-4. P. 255-259.

142. Larionov K. B., Koryashov I. V., Jankovskij S. A., Gubin V. E., Zenkov A. V. Study of electrophysical intrastratal gasification at different coal heating rate // *MATEC Web of Conferences*. 2015. V. 37. 5 p.

143. Larionov K. B., Jankovskiy 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. V. 37.

144. 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. V. 141. 5 p.

145. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). Издание третье, переработанное и дополненное. Издательство НПО ЦКТИ, Санкт-Петербург, 1998 – 256 с.