

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
**на диссертационную работу Ларионова Кирилла Борисовича на тему**  
**«Интенсификация процессов окисления энергетических углей активирующими**  
**добавками солей», представленную на соискание ученой степени кандидата**  
**технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и**  
**высокоэнергетических веществ**

Актуальность темы диссертационной работы.

В России в последние годы уделяется особое внимание исследованиям в области глубокой переработки углей. На ближайшую перспективу поставлена задача увеличения доли угля в энергетическом балансе страны за счет снижения потребления природного газа. Согласно принятой Правительством РФ «Энергетической стратегии России на период до 2035 года» поставлена задача обеспечения конкурентоспособности угольной продукции на внутреннем рынке с заменяющими ее энергоресурсами, а на внешнем – с альтернативными поставщиками. Увеличение потребления ископаемых углей будет сопровождаться ростом экологической нагрузки на окружающую среду, поскольку при сжигании и переработке угля образуется больше вредных побочных продуктов по сравнению с нефтью и природным газом. Снижение негативного воздействия угольной энергетики на окружающую среду может быть достигнуто за счет совершенствования технологии сжигания угля. В том числе, непрерывное повышение эффективности и экологичности способов сжигания органического топлива необходимо для развития технологий в современном мире.

Каталитическое сжигание является одним из современных методов получения энергии из угля. Ряд достоинств этого метода, таких как низкая температура горения и полнота сгорания, позволяют повысить КПД и снизить экологическую нагрузку. Оксиды металлов хорошо зарекомендовали себя в качестве катализаторов в исследуемом процессе, но процесс смешения угля и оксидов металла осложнен. Использование промоторов в виде солей металлов может облегчить эту задачу и позволяет получить гомогенную смесь. Но сведения по теории и экспериментальным исследованиям процессов совместного сжигания угля с активирующими солевыми добавками (нитратами, сульфатами, и другими солями) ограничены и требуют физико-химического обоснования. Условия протекания этого процесса могут иметь существенные отличия от горения угля без добавок, в связи с непрерывно изменяющимся составом добавки предшественника при ее термическом разложении, что вносит существенные коррективы в условия процесса окисления углей.

Цель диссертационной работы.

Целью диссертационной работы является определение характеристик процесса интенсифицированного окисления энергетических углей активирующими добавками солей. Для решения поставленной цели диссертант разработал экспериментальную методику, выполнил большой объем экспериментальных исследований по определению характеристик окисления энергетических углей, модифицированных добавками солей. В процессе экспериментальных исследований были получены данные, характеризующие исходные и модифицированные образцы углей, что позволяет оценить эффективность предложенной методики.

Также, экспериментально был проведен анализ стадий процесса окисления исходных и модифицированных образцов энергетических углей, определено влияние экспериментальных параметров (температура, скорость нагрева, способ синтеза образцов) и типа добавок на процесс окисления исследуемых образцов углей. Была проведена апробация исследуемого процесса активируемого окисления энергетических углей в укрупненных условиях с помощью использования опытно-промышленной

установки слоевого сжигания угля и выполнение поверочного расчета топочного пространства энергетического котла.

#### Научная новизна исследования и полученных результатов.

Научную новизну работы составляют результаты экспериментальных исследований процессов совместного сжигания угля с активирующими солевыми добавками.

Научная новизна данной работы, а также достоверность полученных результатов подтверждается значительным объемом экспериментальных данных и результатами исследований с использованием современного оборудования.

Новыми научными результатами, представленными в диссертационной работе, можно считать:

– Экспериментальные исследования процесса активируемого окисления энергетических углей с использованием активирующих добавок солей ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), которые позволили установить стадии процесса окисления модифицированных энергетических углей активирующими добавками солей;

– Проведенные укрупненные исследования процесса активируемого окисления углей в аппарате слоевого горения;

– Выполненный 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.

#### Практическая значимость работы.

Полученные в диссертации результаты по сжиганию углей в присутствии добавок солей, проведенные укрупненные исследования и выполненный поверочный расчет топочного пространства котлоагрегата могут служить основой для проектирования новых энергоэффективных топливосжигающих аппаратов, обеспечивающих высокую полноту сгорания угля, и улучшение экологических характеристик газообразных продуктов сжигания.

#### Содержание диссертационной работы и ее завершенность.

Во введении автор обосновывает актуальность темы исследования, формулирует цель и основные задачи работы, излагает научную новизну и практическую ценность полученных результатов.

В первой главе проведен аналитический обзор работ, посвященных современному состоянию проблемы оптимизации скорости окисления угля, с использованием активирующих добавок. Обзор литературных данных показал, что одним из перспективных способов преобразования углей в тепловую энергию является технология их каталитического сжигания благодаря возможности получения высокого КПД использования топлива в низкотемпературной области процесса горения, а также экологическим преимуществам. Показано отсутствие комплексных исследований кинетики и механизма процессов, а также обобщения и обоснования имеющихся результатов. Показано, что в литературе практически отсутствует подробное описание процесса термического разложения углей в присутствии добавок солей.

Во второй главе приведено описание методологии работы, свойства исследуемых материалов и используемые методы исследования процесса окисления углей. Методики исследования продуктов синтеза с использованием современного оборудования обеспечивают достоверность результатов данной работы.

В третьей главе приведены исследования влияния активирующих добавок - солей на процесс окисления энергетических углей. Проведены исследования по определению характеристик исходных и модифицированных образцов энергетических углей.

В третьей главе также была исследовано влияние активирующих добавок различной природы на процесс окисления углей.

Были исследованы следующие соединения:  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . По данным термического анализа установлено, что наибольшее снижение температуры начала интенсивного окисления  $t_i$  и при одновременном повышении средней скорости реакции  $w_{\text{cp}}$  показывает добавка  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Показано, что с увеличением массовой концентрации добавки (от 1 до 10 мас.%) в углях, изменение температуры начала интенсивного окисления имеет линейный характер. Экспериментальные данные, приведенные в данной главе позволили установить стадии процесса окисления модифицированных энергетических углей активирующими добавками солей, заключающиеся в выделении газофазных продуктов, соответствующих разложению солей (при температурах 130-280 °С), и последующем образовании оксидов металлов при температурах свыше 300°С, которые катализируют процессы окисления углерода кислородом. Также в данной главе показана зависимость изменения активности добавок от скорости нагрева образцов углей и состава газовой среды.

В четвертой главе приведен поверочный расчет топочного пространства стандартного котлоагрегата БКЗ-220-100-4С в условиях сжигания энергетических углей, модифицированных активирующими добавками солей. Полученные результаты показали, что при введении добавок  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  увеличивается КПД котлоагрегата за счет повышения полноты сгорания твердого топлива, и, соответственно, снижению расхода топлива на выработку единицы тепловой энергии.

Основные результаты и выводы по работе полностью отражают содержание диссертации.

#### Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций.

В диссертационной работе Ларионов К.Б. определил характеристики процесса интенсифицированного окисления энергетических углей активирующими добавками солей. Для решения поставленной цели диссертант создал экспериментальную методику, выполнил большой объем экспериментальных исследований по определению характеристик окисления энергетических углей, модифицированных добавками солей. В процессе экспериментальных исследований были получены данные, характеризующие исходные и модифицированные образцы углей, что позволяет наглядно наблюдать эффективность предложенной методики. Также, экспериментально был проведен анализ стадий процесса окисления исходных и модифицированных образцов энергетических углей, определено влияние экспериментальных параметров (температура, скорость нагрева, способ синтезирования образцов) и типа добавок на процесс окисления исследуемых образцов углей. Была проведена апробация исследуемого процесса активируемого окисления энергетических углей в укрупненных условиях с помощью использования опытно-промышленной установки слоевого сжигания угля и выполнение поверочного расчета топочного пространства энергетического котла. Использование современных методов исследования продуктов, а именно рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и химического анализа, дополненные исследованиями процесса горения, подтверждает достоверность полученных результатов и выводов.

#### Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

С результатами исследований следует ознакомить Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова» СО РАН, ФГБУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт», ОАО

**Замечания и рекомендации по работе:**

1. Необходимо пояснить причины значительных расхождений по выходу летучих веществ бурых углей 2Б и 3Б по паспортным данным и по результатам исследований автора;

2. Проводилась ли в работе оценка возможности использования минерального остатка модифицированных углей в качестве каталитической добавки с целью обеспечения замкнутого технологического цикла?

3. Какой прогноз можно ожидать по влиянию более 10% массового содержания активирующей добавки на изменение температуры начала (А) и завершения процесса (Б) окисления ( $\Delta t_i$  и  $\Delta t_f$ ) модифицированных образцов углей, и имеет ли смысл вводить такие большие количества добавок?

4. В основном рассматриваются железосодержащие соединения, но апробация проводилась только на нитрате меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Было бы интересно увидеть результаты апробации соединений железа и их сравнение.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей оценки рассматриваемой диссертации, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

**Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.**

Основные положения диссертации отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в РИНЦ и рекомендованных ВАК РФ.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертации и достигнутые результаты.

По тематике исследования, методам, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в пунктах:

№ 6. Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии твердых горючих ископаемых. Исследование молекулярного строения и надмолекулярной структуры органической массы углей и их минеральных компонентов. Разработка научных основ новых методов оценки взаимосвязи генезиса, строения и структуры твердых горючих ископаемых с их химико-технологическими свойствами.

№ 7. Физико-химические методы исследования твердых горючих ископаемых с целью повышения качества топлив и нетопливных продуктов на базе углей разной степени углефикации, а также сланцев, торфов, тяжелых нефтяных остатков.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

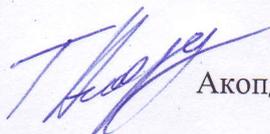
Диссертация Ларионова Кирилла Борисовича на тему «Интенсификация процессов окисления энергетических углей активирующими добавками солей», представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне, на актуальную тему, в которой получены новые и важные сведения об интенсифицируемом сжигании углей.

Соискатель продемонстрировал умение проводить качественное исследование характеристик процесса окисления исходных и модифицированных энергетических углей, а также знание и умение использовать расчетные методы.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация Ларионова Кирилла Борисовича на тему «Интенсификация процессов окисления энергетических углей активирующими добавками солей» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Ларионов Кирилл Борисович **заслуживает** присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент  
научный сотрудник  
Лаборатории самораспространяющегося  
высокотемпературного синтеза,  
кандидат технических наук



Акопджанян Тигран Гагикович

24 апреля 2019 г.

Специальность, по которой защищена кандидатская диссертация: 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Подпись Акопджаняна Т.Г. заверяю  
Ученый секретарь ИСМАН, к.ф.-м.н.



О.К. Камынина

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8  
Тел. +7 496 524 62 30, +7 496 524 65 25  
e-mail: [isman@ism.ac.ru](mailto:isman@ism.ac.ru), [tigran@ism.ac.ru](mailto:tigran@ism.ac.ru)