

УДК 662.73

ВЛИЯНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ CuSO_4 НА ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ПИРОЛИЗА БУРЫХ УГЛЕЙ¹

© 2019 г. К. Б. Ларионов^{1,*}, И. В. Мишаков^{1,2,**}, А. А. Ведягин^{1,2,***}, В. Е. Губин^{1,****}

¹ Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

² ФГБУН Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: laryk070@gmail.com

**e-mail: mishakov@catalysis.ru

***e-mail: vedyagin@catalysis.ru

****e-mail: gubin@tpu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2018 г.

После доработки 03.09.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Исследованы процессы окисления и пиролиза бурых углей, содержащих 5 мас. % иницирующей добавки (CuSO_4). Эксперимент выполнен методом термогравиметрии при скорости нагрева $2.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере воздуха и азота. Проведена оценка характеристик процесса в режиме пиролиза и окисления и определена энергия активации процесса по методу *Coats–Redfern*. Установлено, что добавление иницирующего агента CuSO_4 приводит к существенному снижению начальной температуры процессов окисления и пиролиза, что способствует смещению реакции в низкотемпературную область. Максимальное изменение температуры инициирования реакции (ΔT_i) в режиме окисления составило 35°C , в режиме пиролиза (ΔT_d) – 50°C . Установлено, что введение CuSO_4 приводит к снижению энергии активации горения на 7.1 кДж/моль и для процесса пиролиза ΔE_a составляет 10 кДж/моль. Наблюдалось сокращение времени пребывания образца в пределах возгонки летучих веществ: для окисления Δt_i составило 12 мин, для пиролиза Δt_d – 18 мин. По данным масс-спектрометрического анализа, в продуктах реакции окисления и пиролиза модифицированных образцов обнаружено присутствие SO_2 (пики при 230 и 320°C), что объясняется химическим взаимодействием сульфата меди с компонентами бурого угля.

Ключевые слова: бурый уголь, сульфат меди, процессы окисления и пиролиза, энергия активации, термический и масс-спектрометрический анализы

DOI: 10.1134/S0023117719010043

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уголь играет важнейшую роль в энергетической отрасли крупнейших стран мира [1]. По данным мировой энергетической статистики, за последние пятнадцать лет потребление угля возросло на 15.3% , что говорит о востребованности данного вида ресурса. Одним из эффективных способов использования угля является его каталитическое сжигание в топках энергетических котлов [2]. Данное технологическое решение позволяет обеспечить максимальную конверсию топлива в продукты полного окисления и снизить температуру протекания реакции без образования открытого пламени [3]. Понижение температуры окисления твердого топлива

минимизирует содержание оксидов азота и серы, уходящих в составе газофазных продуктов [4], а также исключает зашлаковывание экранных труб котла путем отвода золы в стабильном агрегатном состоянии.

Большинство исследований в области каталитического окисления твердого топлива направлено на использование оксидов различных металлов, способствующих снижению начальной температуры и ускорению реакции [5–7]. Найдено, что введение оксидных добавок приводит к существенному снижению температуры зажигания высвобождаемых летучих веществ одновременно с увеличением скорости горения коксового остатка.

В работе [8] наряду с различными оксидами было рассмотрено влияние нитратов и хлоридов металлов на процесс окисления бурых углей.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках реализации проекта № 13.7644.2017/8.9.

Таблица 1. Технические характеристики исходных бурых углей

Образец	W^a	A^d	V^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}	Влагоемкость, мл/г
	мас. %			% на daf					
1	4	4	38	59.4	5.3	1.7	0.9	32.7	3.2
2	4	4	33	62.5	6.0	2.1	0.4	29.0	3.0

Примечание. Для модифицированных образцов: $CuSO_4/1$ и $CuSO_4/2$.

Введение данных солей также способствует заметному снижению температуры зажигания летучих веществ и повышению скорости процесса окисления в целом. Было установлено, что иницирующие добавки на основе солей и их оснований оказывали наибольшее влияние на процесс окисления углей в отличие от металлооксидных промоторов.

В [9] было проведено исследование влияния минеральной добавки в виде $Cu(NO_3)_2$ на изменение параметров процесса окисления бурого угля. Показано, что внесение иницирующего промотора способствовало ускорению высвобождения летучих веществ и снижению температуры их последующего зажигания. Высказано предположение, что повышение интенсивности процесса окисления угля при использовании добавки предшественника связано с разложением соли на начальном этапе нагрева образца (до $200^\circ C$). Термическая деструкция частиц твердого топлива способствует снижению диффузионного сопротивления и ослаблению молекулярной матрицы за счет интенсификации подвода кислорода.

В настоящей работе рассматривается влияние иницирующей добавки $CuSO_4$ на изменение характеристик процесса окисления и пиролиза бурых углей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТИ

В работе использовались образцы бурых углей Бородинского (образец 1) и Балахтинского (образец 2) разрезов Канско-Ачинского угольного бассейна. Крупнодисперсные образцы исходных углей (5–10 мм) измельчались в барабанной мельнице в течение 8 ч при равном соотношении массы мелющих тел и массы измельчаемого материала. После помола образцы фракционировались на ситах с размером ячеек 80 мкм.

В табл. 1 представлены данные технического и элементного анализов исследуемых типов углей, выполненных с использованием стандартных методов [10]. Массовая доля основных элементов в составе образцов (C, H, N, S, O) была определена с помощью анализатора элементного состава Euro EA 3000 (EuroVector, Италия). Видно, что исследуемые образцы во многом сходны при не-

большой разнице в содержании летучих веществ и углерода. Схожесть образцов 1 и 2 прослеживается и в морфологии частиц, что видно из микрофотографий, представленных на рис. 1. Снимки выполнены с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6460LV (JEOL, Япония) с ионным сфокусированным пучком. Частицы исследуемых углей имеют неправильную многогранную форму с неоднородной поверхностью и множеством углублений и трещин.

Иницирующая добавка $CuSO_4$ вводилась в состав образцов методом пропитки по влагоемкости [11]. Содержание сульфата меди в приготовленном образце после сушки составляло 5 мас. %. Предварительное растворение сульфата меди осуществлялось в водно-спиртовом растворе (объемное соотношение $H_2O/C_2H_5OH = 50 : 50$). При полном растворении соли раствор был по каплям нанесен на подготовленные порошки угля с помощью механического дозатора. Полученные образцы выдерживались в сушильном шкафу при $105^\circ C$ в течение 20 ч.

Исследование процессов окисления и пиролиза образцов углей проводилось с помощью синхронного термического анализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия). Эксперименты осуществлялись в одинаковых условиях при скорости нагрева $2.5^\circ C/мин$ в корундовом тигле с перфорированной крышкой в интервале температур 25– $600^\circ C$. Загрузка образца составляла ~25 мг. В режиме пиролиза использовался инертный газ азот, а в качестве окислительной среды – смесь воздуха (60 мл/мин) и азота (10 мл/мин). В последнем случае азот использовался в качестве защитного газа для обеспечения надежной работы анализатора и корректной регистрации полученных данных. Для образцов серии 1 было выполнено качественное определение состава продуктов окисления с помощью приставки STA в виде квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aeolos (Netzsch, Германия). Все эксперименты проводились при атмосферном давлении.

Определение параметров процессов окисления и пиролиза проводилось графическим способом (рис. 2) с помощью полученных ТГ- и ДТГ-кривых. Точка A на ТГ-кривой характеризует температуру начала процесса окисления (T_i) и пиролиза (T_d) исследуемых углей; точка B отно-

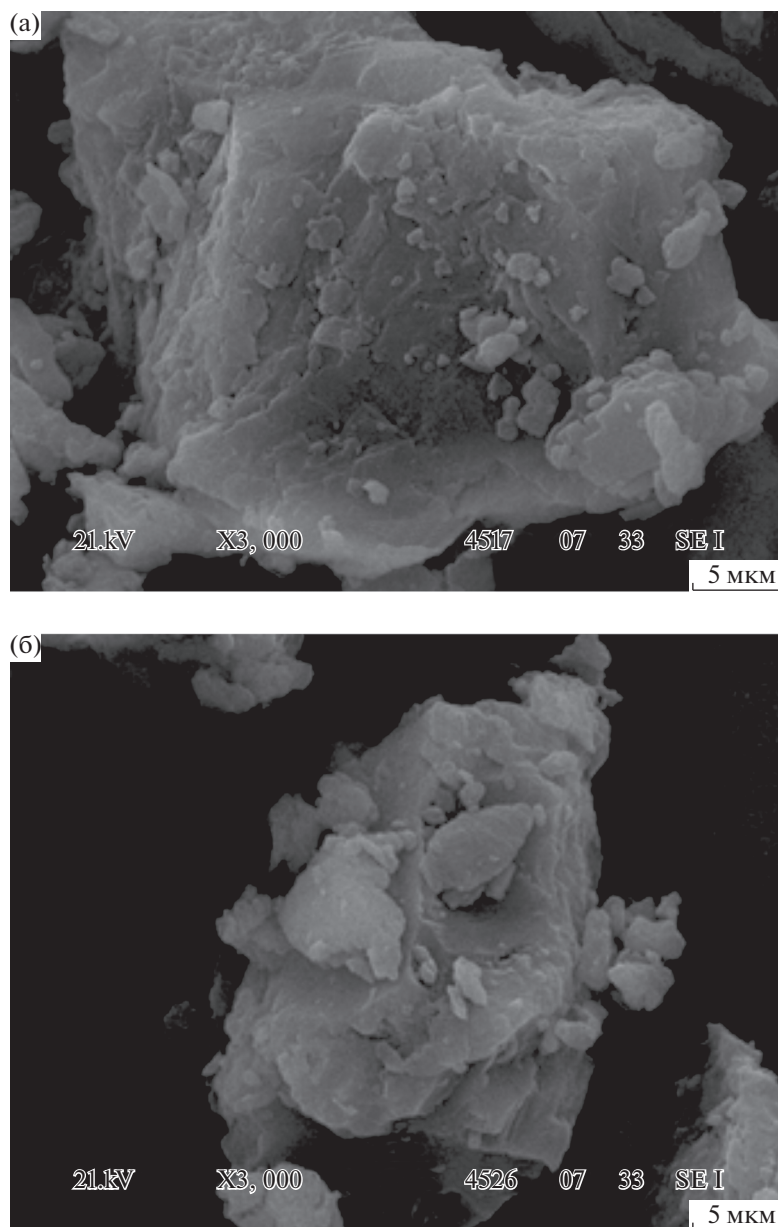


Рис. 1. Снимки РЭМ образцов бурых углей: образец 1 (а), образец 2 (б). Данные РЭМ ($\times 3000$).

сится к окончанию процесса потери массы за счет окисления (рис. 1, а; T_f) или пиролиза (рис. 1, б; T_v). Точка C на ДТГ-кривой соответствует максимальному значению скорости процесса (w_{\max}), достигаемой при температуре T_{\max} . Также было проведено вычисление значений энергии активации окисления и пиролиза образцов с использованием метода *Coats–Redfern* [7].

В основе данного метода лежит следующее соотношение:

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

где α – степень конверсии угля; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль \cdot К); A – предэкспоненциальный множитель, 1/мин; E_a – энергия активации, Дж/моль; β – скорость нагрева, К/мин. Решение данного уравнения и определение основных кинетических показателей осуществлялось путем аппроксимации экспериментальной зависимости в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ от $1/T$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены результаты термического анализа (ТГ- и ДТГ-кривые) образцов бу-

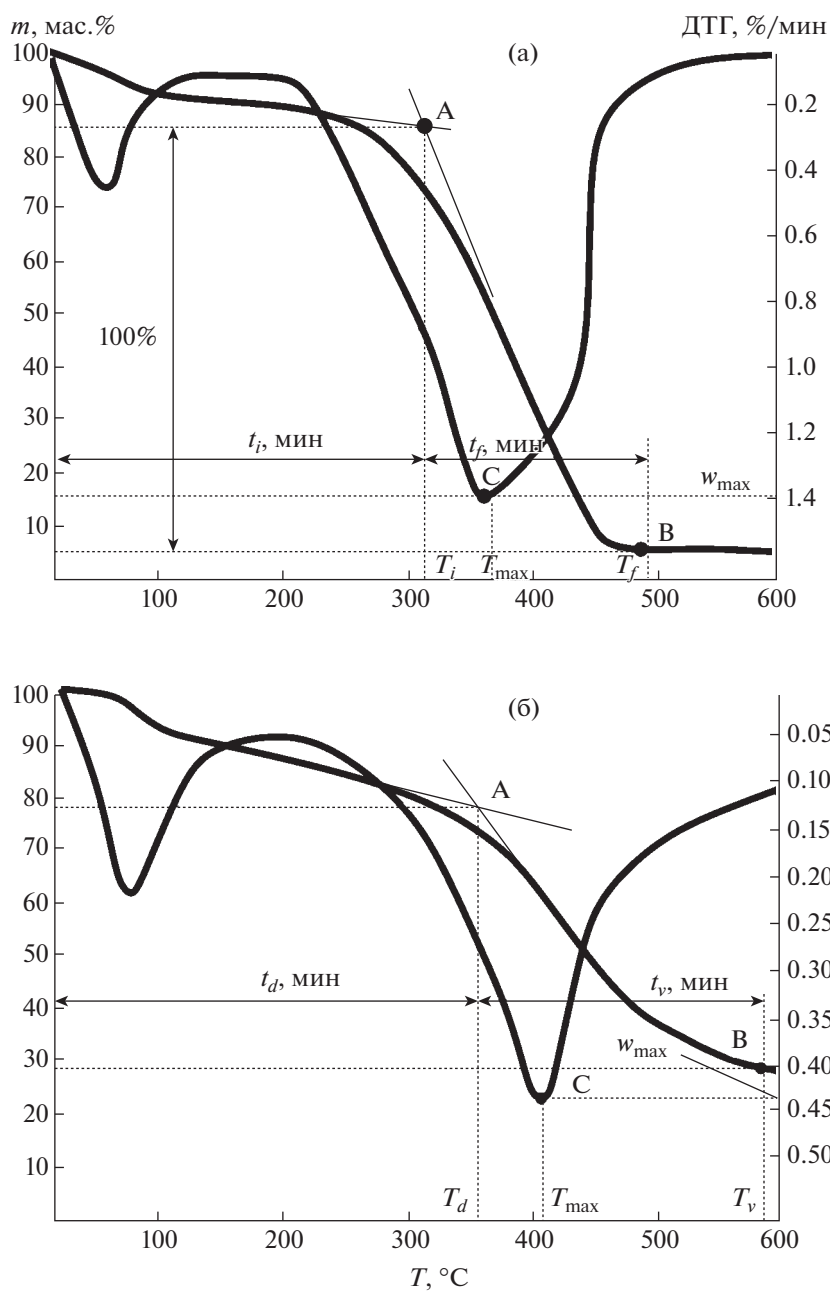


Рис. 2. Определение характеристик процесса окисления (а) и пиролиза (б) немодифицированного образца 1.

рых углей в атмосферах воздуха (окисление) и азота (пиролиз). Видно, что введение сульфата меди в состав образца приводит к заметному изменению характера процесса по сравнению с немодифицированным углем.

ТГ- и ДТГ-кривые образцов сравнения, полученные в режиме окисления (рис. 3, а), имеют схожий характер. Процесс в данном случае можно условно разделить на четыре стадии. Первая связана с удалением влаги (до 100 °С); вторая (100–295 °С) характеризуется возгонкой летучих веществ в результате термической деструкции ча-

стиц топлива. На третьей и четвертой стадиях (295–505 °С) процесса окисления происходит загорание высвобождаемых летучих соединений с последующим горением твердой фазы образца (горючей массы). Исследуемые типы углей характеризуются высоким содержанием летучих соединений (табл. 1), поэтому третья и четвертая стадии окисления (при заданных экспериментальных условиях) протекают параллельно, о чем свидетельствует широкий пик на ДТГ-кривой (рис. 3, а). В свою очередь, процесс пиролиза образцов (рис. 3, б) можно описать двумя основны-

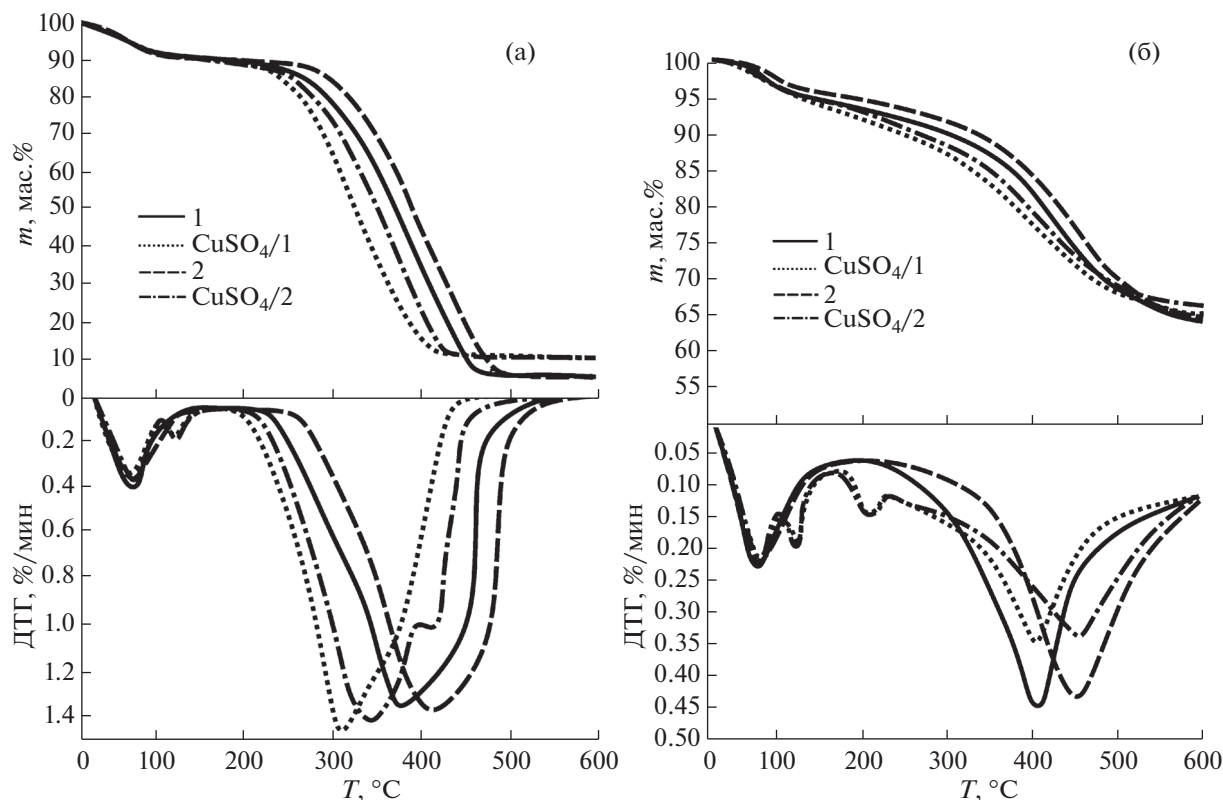


Рис. 3. ТГ- и ДТГ-профили для процессов окисления (а) и пиролиза (б) бурых углей.

ми фазами: удалением внешней влаги и выходом летучих веществ и горючих газов: CO , H_2 и CH_4 [14].

Полученные результаты ТГА (рис. 3) свидетельствуют о том, что нанесение иницирующей добавки CuSO_4 на бурый уголь способствует повышению интенсивности высвобождения летучих соединений, а также снижению начальной температуры их воспламенения. Результатом активирующего действия добавки является заметное смещение процесса окисления в низкотемпературную область.

Из анализа ДТГ-кривых (рис. 3, а) модифицированных образцов следует, что смещение температурных пиков сопровождается возрастанием скорости протекания реакции. Важно отметить, что для процессов окисления и пиролиза модифицированных образцов характерно появление дополнительного пика в районе 120°C , что связано с дегидратацией соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и образованием моногидрата $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Несмотря на существенное различие в характере ДТГ-кривых, полученных для процесса пиролиза образцов сравнения и модифицированных образцов (рис. 3, б), положение температурных пиков остается практически неизменным. В то же время заметим, что полосы на ДТГ-кривых для пиролиза модифицированных образцов заметно расширены по сравнению с исходными

углями. В температурном диапазоне $190\text{--}230^\circ\text{C}$ наблюдается появление дополнительной полосы, что может объясняться деструкцией нанесенных частиц сульфата меди.

Отметим, что положение экзотермических максимумов на ДСК-кривых для процесса окисления (рис. 4) практически совпадает со значениями T_{max} , соответствующими максимальной скорости протекания реакции (вычисленными из данных ДТГ, рис. 3).

Наблюдаемые на рис. 4 экзотермические эффекты связаны с выделением теплоты на стадиях окисления летучих веществ и коксового остатка [12]. ДСК-кривые процесса окисления исходных образцов 1 и 2 характеризуются бимодальной формой, что позволяет достаточно четко различить отдельные стадии. Вносимая в состав угля иницирующая добавка усиливает тенденцию к слиянию двух отдельных стадий тепловыделения в одну. Так, для образца $\text{CuSO}_4/2$, имеющего температурный сдвиг $\Delta T_{\text{max}} = 104^\circ\text{C}$, второй пик в области 400°C преобразуется в характерное “плечо”, которое характеризует реакцию окисления образующегося коксового остатка. В то же время, для образца с большим содержанием летучих веществ ($\text{CuSO}_4/1$, табл. 1) ДСК-кривая имеет единственный максимум выделения тепла, смещенный в область низких температур: $\Delta T_{\text{max}} = 92^\circ\text{C}$.

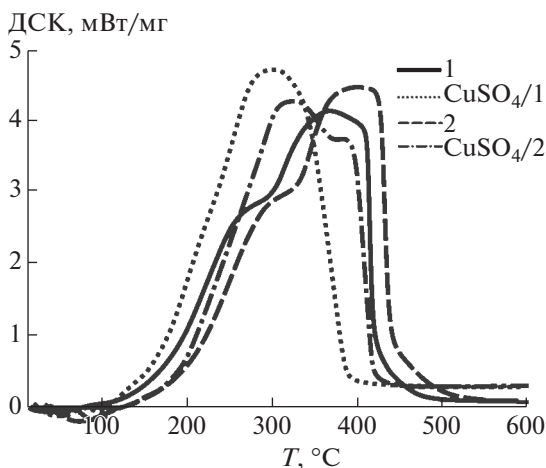


Рис. 4. ДСК-профили для процесса окисления.

На рис. 5 приведены масс-спектрометрические профили, соответствующие появлению CO_2 ($m/z = 44$) и SO_2 ($m/z = 64$) в составе газофазных продуктов на примере серии образцов 1, пребывающих в окислительной среде.

Сравнение полученных результатов масс-спектрометрического анализа показывает, что для образца $\text{CuSO}_4/1$ максимум выделения CO_2 имеет температурный сдвиг ΔT_{max} , совпадающий с таковым на ДТГ-кривой (рис. 3, а). При этом наибольшая интенсивность образования CO_2 , в отличие от образца сравнения, приходится на стадию окисления высвобождаемых летучих компонентов. Важно отметить, что снижение температуры начала процесса окисления модифицированного образца совпадает с образованием пика выделения SO_2 (рис. 5), смещение в низкотемпературную область которого, вероятнее всего, происходит в результате частичной деструкции CuSO_4 в интервале температур 160–240°C.

На рис. 6 представлены ТГ-, ДТГ- и МС-профили термического разложения промотора CuSO_4 , нанесенного на инертный носитель в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с массовым содержанием 5%. Видно, что потеря массы исследуемой добавки CuSO_4 при термическом воздействии в рассматриваемом диапазоне температур (45–600°C) составляет 1.5%, что обусловлено дегидратацией соли в интервале температур 80–220°C.

При этом в области более высоких температур (свыше 550°C) наблюдается потеря массы добавки, которая связана с термическим разложением добавки, что подтверждается началом выделения SO_2 , отраженным на МС-профиле процесса (рис. 6).

Частичное разложение сульфата меди в низкотемпературной области процесса окисления можно объяснить химическим взаимодействием

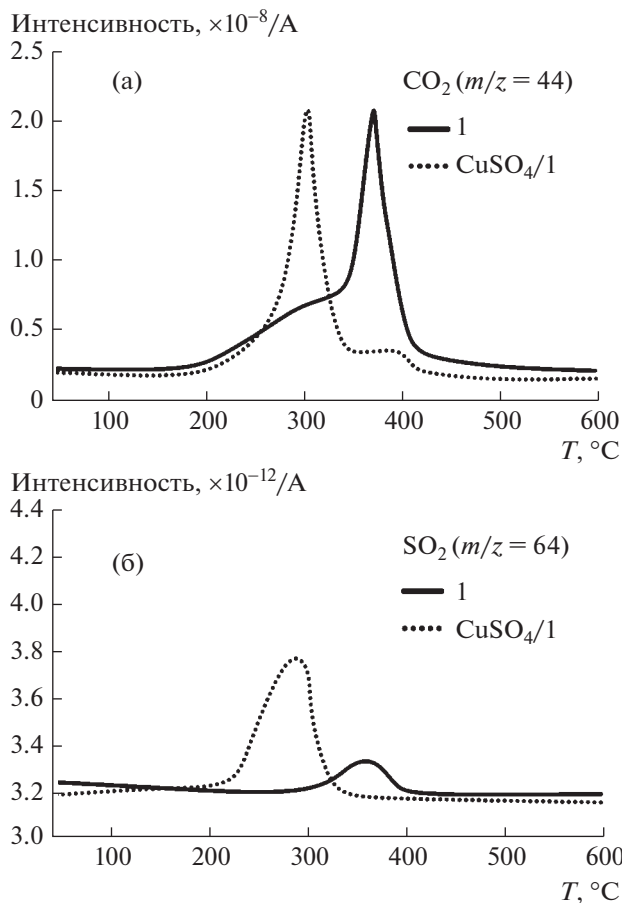


Рис. 5. МС-профили выделения CO_2 (а) и SO_2 (б) для процесса окисления серии образцов 1.

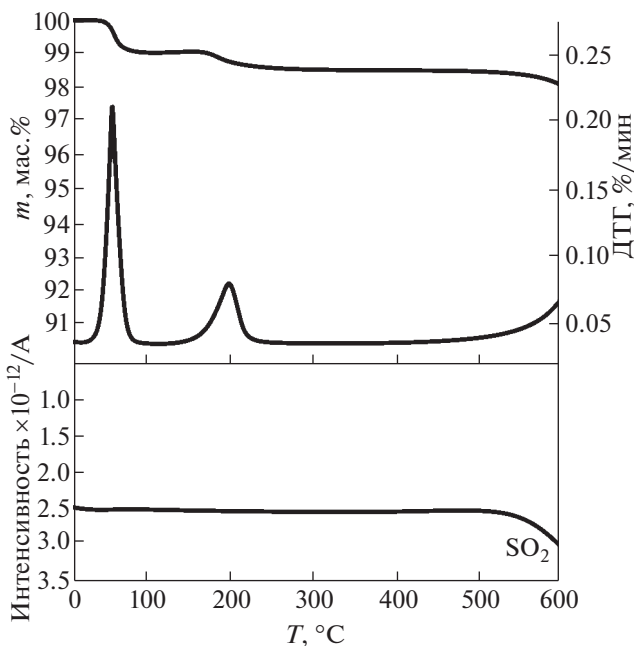


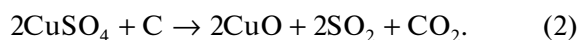
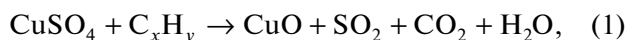
Рис. 6. ТГ-, ДТГ- и МС-профили термического разложения добавки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нанесенной на инертный носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с выделением SO_2 в окислительной среде.

Таблица 2. Характеристики процесса в режиме окисления и пиролиза

Параметр	1	CuSO ₄ /1	2	CuSO ₄ /2
Окисление				
Температура начала окисления, T_i , °C	295	265	310	275
Время начала окисления, t_i , мин	108	96	114	78
Температура окончания окисления, T_f , °C	485	425	505	440
Время окисления горючей массы, t_f , мин	76	64	78	66
Максимальная скорость реакции окисления, w_{\max} , мас. %/мин	1.30	1.43	1.32	1.40
Пиролиз				
Температура начала пиролиза, T_d , °C	350	305	360	310
Время начала пиролиза, t_d , мин	130	112	134	114
Температура окончания пиролиза, T_v , °C	590	550	600	545
Время прохождения процесса пиролиза, t_v , мин	96	98	96	94
Максимальная скорость реакции пиролиза, w_{\max} , мас. %/мин	0.45	0.35	0.43	0.33

CuSO₄ и углеродного субстрата, обладающего хорошими восстановительными свойствами [13].

Взаимодействие сульфата меди с бурым углем можно разделить на две составляющие: реакцию CuSO₄ с кислородосодержащими функциональными группами угля (1) [14] и химическое взаимодействие в результате тесного контакта с твердой фазой – коксовым остатком – (2):



Таким образом, частичная деструкция CuSO₄ с выделением SO₂ способствует активации окисления летучих соединений, в результате чего наблюдается интенсивное выделение CO₂ при более низкой температуре.

В результате анализа экспериментальных данных были определены параметры для процессов окисления и пиролиза бурых углей (табл. 2).

Сопоставление данных табл. 2 показывает, что внесение иницирующей добавки CuSO₄ способствует значительному снижению начальной температуры окисления T_i и возгонки летучих соединений T_d . В результате модифицирования наблюдается сдвиг обоих процессов в низкотемпературную область, о чем свидетельствует снижение значений T_f и T_v . При этом максимальное изменение наблюдается для образцов, процесс разложения которых протекает в инертной среде (45 и 50°C для образцов CuSO₄/1 и CuSO₄/2, соответственно). В то же время снижение начальной температуры для модифицированных образцов в окислительной среде составило 30°C (CuSO₄/1) и 35°C (CuSO₄/2).

Наблюдаемая разница в значениях ΔT_i и ΔT_d для образцов 1 и 2 может быть объяснена различным содержанием летучих соединений в составе бурого угля (табл. 1). Отметим, что полученный результат согласуется с данными работы [6], где было рассмотрено влияние оксидов металлов на кинетические характеристики окисления углей различной степени метаморфизма.

Установлено, что внесение иницирующей добавки также ведет к сокращению времени протекания процесса в режиме окисления Δt_f на 12 мин. В то же время общая продолжительность процесса пиролиза практически не меняется (Δt_v близко к нулю).

Результаты расчетов по методу *Coats-Redfern* показали, что введение сульфата меди во всех случаях приводит к снижению наблюдаемой энергии активации процесса (E_a). Из табл. 3 следует, что значение энергии активации для образцов сравнения 1 и 2 во всех рассматриваемых процессах близки и составляют 57.3 и 58.7 (окисление), 32.6 и 33.3 (пиролиз), соответственно. Вычисленные значения E_a хорошо согласуются с литературными данными [15].

Отметим, что внесение иницирующей добавки во всех случаях приводит к снижению энергии активации процесса, причем максимальное падение E_a ($\Delta E_a = 10$ кДж/моль), как и следовало ожидать, соответствует режиму пиролиза модифицированных углей, для которых зафиксировано наибольшее изменение температуры начала процесса (табл. 2).

Таблица 3. Энергия активации процесса в режиме окисления и пиролиза

Образец	Энергия активации E_a	ΔE_a
	кДж/моль	
Окисление		
1	57.3	5.4
CuSO ₄ /1	51.9	
2	58.7	7.1
CuSO ₄ /2	51.6	
Пиролиз		
1	32.6	9.5
CuSO ₄ /1	23.1	
2	33.3	10.0
CuSO ₄ /2	23.3	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния иницирующей добавки CuSO₄, вводимой в состав бурых углей в количестве 5 мас. %, показало существенное снижение начальной температуры возгонки летучих соединений, независимо от среды, в которой испытывались образцы. Наибольшее изменение начальной температуры процесса наблюдалось для термодеструкции модифицированных образцов в инертной среде (режим пиролиза). При этом наибольший эффект проявлялся для образцов серии 2, отличающихся меньшим содержанием летучих веществ.

В результате снижения начальной температуры возгонки летучих соединений отмечается уменьшение энергии активации. При сокращении времени окисления горючей массы образца происходит увеличение средней скорости протекания реакции, что способствует общему сдвигу процесса в область более низких температур. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с дегидратацией и частичным гидролизом кристаллогидрата CuSO₄ · 5H₂O, о чем свидетельствует появление SO₂ в продуктах реакции в интервале

температур 160–240°C в результате взаимодействия добавки с углеродным субстратом. Дегидратация CuSO₄ · 5H₂O и его дальнейшая деструкция в порах углеродной матрицы способствует интенсификации процессов массо- и теплопереноса, тем самым ускоряя протекание реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев А.В., Ломакина Н.С. // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 8. С. 125.
2. Симонов А.Д., Федоров И.А., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 50.
3. Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 2. С. 5. [Combustion, Explosion and Shock Waves, 2015, vol. 51, Issue 2, p. 143. 10.1134/S001050821502001X.]
4. Liu Y., Che D., Xu T. // Fuel Process. Technol. 2002. V. 79. № 2. P. 157.
5. Zou C., Zhao J., Li X., Shi R. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 126. P. 1469.
6. Gong X., Guo Z., Wang Z. // Combust. Flame. 2010. V. 157. P. 351.
7. Yin K., Zhou Y.M., Yao Q.Z., Fang C., Zhang Z.W. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2012. V. 106. № 2. P. 369.
8. Zhao G.W., Yu W.Q., Xiao Y.H. // Adv. Mater. Res. 2011. V. 236. P. 660.
9. Larionov K.B., Mishakov I.V., Slyusarskiy K.V., Bolgova D.A., Lavrinenko S.V. // MATEC Web of Conferences. 2017. V. 141. 01026.
10. Slyusarskiy K.V., Larionov K.B., Osipov V.I., Yankovsky S.A., Gubin V.E., Gromov A.A. // Fuel. 2017. V. 191. P. 383.
11. Токарева И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Корнеев Д.В., Петухова Е.С., Саввинова М.Е. // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 3. С. 158.
12. Ozbas K.E., Kök M.V., Hicyilmaz C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2003. V. 71. P. 849.
13. Shaikhutdinov Sh.K., Avdeeva L.B., Novgorodov B.N., Zaikovskii V.I., Kochubey D.I. // Catal. Lett. 1997. V. 47. № 1. P. 35.
14. Zhang L., Hu S., Chen Q., Xiao L., Shatir A. Syed-Hasan S.S.A., Jiang L., Wang Y., Su S., Xiang J. // Fuel. 2017. V. 189. P. 178.
15. Fangxian L., Shizong L., Youzhi C. // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 95. P. 633.