

УДК 662.73

ВЛИЯНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ БУРОГО И КАМЕННОГО УГЛЕЙ

¹Ларионов К.Б., ¹Болгова Д.Л., ^{1,2}Мишаков И.В., ^{1,3}Громов А.А.

¹ФГАОУ ВО НИ «Томский политехнический университет (национальный исследовательский университет)», Томск, e-mail: laryk070@gmail.com;

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, e-mail: mishakov@tpu.ru;

³НИТУ МИСИС (Национальный исследовательский технологический университет), Москва, e-mail: gromov@tpu.ru

Исследован процесс окисления бурого и каменного углей, модифицированных добавкой ацетата меди (5 мас. %). Нанесение $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ осуществлялось методом пропитки по влагоемкости, который позволил обеспечить равномерное распределение иницирующей добавки в структуре углей, независимо от их морфологии. Реакционная способность образцов была изучена методом термогравиметрического анализа в режиме окисления при скорости нагрева 2,5 °С/мин в интервале температур 25–600 °С при атмосферном давлении. Установлено, что присутствие иницирующей добавки приводит к существенному снижению температуры зажигания ($\Delta T_i = 50 \div 83$ °С) и сокращению времени разогрева образца до момента зажигания ($\Delta t_c = 20 \div 23$ мин). Методом масс-спектрометрии проведен качественный анализ газофазных продуктов окисления углей и установлено, что снижение начальной температуры возгонки летучих соединений сопровождается уменьшением интенсивности образования оксидов азота (NO_x). Найдено, что в присутствии ацетата меди значительно изменяется характер реакции окисления углей (данные ДТГ). Определены параметры процесса окисления углей в присутствии ацетата меди. Изучено влияние степени метаморфизма угля и содержания летучих соединений в исходном образце угля на характер протекания процесса.

Ключевые слова: бурый и каменный угли, температура начала окисления, иницируемое окисление, ацетат меди, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрический анализ

INFLUENCE OF $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ INITIATION ADDITIVE ON CHARACTERISTICS OF LIGNITE AND BITUMINOUS COAL OXIDATION

¹Larionov K.B., ¹Bolgova D.L., ^{1,2}Mishakov I.V., ^{1,3}Gromov A.A.

¹NR Tomsk Polytechnic University (National Research University), Tomsk, e-mail: laryk070@gmail.com;

²Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, e-mail: mishakov@tpu.ru;

³NUST MISIS (National University of Sciences and Technology), Moscow, e-mail: gromov@tpu.ru

Oxidation process of lignite and bituminous coals modified by addition of copper acetate (5% by weight) has been studied. Introduction of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ was conducted by the incipient wetness impregnation method, which made it possible to ensure uniform distribution of the initiating additive throughout the coal structure, regardless of its morphology. Reactivity of the samples has been studied by thermogravimetric analysis in oxidation regime at a heating rate of 2.5 °C/min in the temperature range 25–600 °C at atmospheric pressure. It has been established that presence of the initiating additive results in significant reduction of ignition temperature ($\Delta T_i = 50 \div 83$ °C) and shortening of the sample warm-up time until the ignition moment ($\Delta t_c = 20 \div 23$ min). The composition of gaseous products of reaction was determined by the quadrupole mass-spectrometer. It was shown that the decrease in the initial temperature of sublimation and oxidation of volatile compounds is accompanied by decrease in nitrogen oxides formation intensity (NO_x). It has been found that history of coal oxidation reaction changes significantly (DTG data) in the presence of copper acetate. Parameters of coal oxidation process in the presence of copper acetate have been determined. Influence of coal metamorphism degree and content of volatile compounds in the initial sample on the nature of the process has been studied.

Keywords: lignite and bituminous coal, onset temperature of oxidation, initiated oxidation, copper acetate, thermogravimetric analysis, mass-spectrographic analysis

Уголь является одним из самых распространенных видов топлива и играет важнейшую роль в мировой энергетике. За 2016 г. в России было добыто около 385 млн тонн угля, что почти в полтора раза больше, чем в 2000 г. [1]. Больше половины всего добываемого угля используется в качестве основного сырья на объектах энергетике. При этом сжигание угля сопряжено с выбросом дымовых газов, вме-

сте с которыми в воздушный бассейн попадает множество твердых и газообразных загрязнителей [2]. Другой существенный недостаток сжигания угля заключается в неполноте сгорания топлива и инерционности процесса горения [3].

Одним из современных способов повышения эффективности использования угля является каталитическое сжигание [3]. Особенность данной технологии заключа-

ется в интенсификации процесса горения за счет активного взаимодействия топлива с катализатором. В качестве каталитической добавки, как правило, используют оксиды различных металлов, способные ускорять процесс окисления [3–5]. В работе [4] механизм каталитического горения угля объясняется активацией реакционной способности топлива, происходящей в результате тесного контакта частиц угля с поверхностью катализатора. Использование промоторов полного окисления позволяет добиться максимальной конверсии угля в продукты полного сгорания, снизить тепловые потери, а также исключить протекание вторичных эндотермических процессов, приводящих к образованию токсичных веществ [3].

В работе [6] в качестве иницирующих добавок были изучены минеральные соли (карбонаты, нитраты, сульфаты и хлориды). В результате исследований было установлено, что нестабильные минеральные компоненты выступают в роли предшественников оксидов металлов, тем самым оказывая значительное влияние на кинетику окисления углей. Данное влияние в первую очередь выражается в существенном снижении начальной температуры окисления летучих веществ и повышении скорости процесса в целом.

Цель исследования

Экспериментальное определение изменения параметров (температура, время и скорость реакции) процесса окисления бурого и каменного углей в присутствии ацетата меди, используемого в качестве иницирующего агента.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных образцов были использованы следующие материалы: уголь бурый (УБ) и уголь каменный (УК) Бородинского и Аллардинского месторождений соответственно.

Для эксперимента были отобраны крупнодисперсные образцы исходных углей (диаметр частиц $d = 5\div 10$ мм), которые измельчались в барабанной мельнице при равном соотношении массы мельющих тел и материала в течение 8 часов. После помола образцы фракционировались на ситах с размером ячеек 80 мкм.

Полученные микродисперсные порошки углей были предварительно высушены при температуре 105 °С до постоянной массы. Физико-химические характеристики подготовленных образцов были определены с помощью стандартных методик [7] и представлены в табл. 1.

В качестве иницирующей добавки применялся моногидрат ацетата меди (табл. 1).

Нанесение промотирующей добавки на угли осуществлялось методом пропитки по влагоёмкости [8]. Для преодоления гидрофобности угольного порошка использовался водно-спиртовой раствор с объёмным соотношением $C_2H_5OH/H_2O = 50/50$. Влагоёмкость высушенных образцов углей (в мл/г) определялась непосредственно перед нанесением пропиточного раствора (табл. 1). Затем приготовленный раствор наносился на ранее подготовленные порошки угля с помощью механического дозатора. Пропитанные порошки угля выдерживались в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 20 часов. Массовая доля $Cu(CH_3COO)_2$ в модифицированных образцах (в пересчёте на сухую соль) составляла 5 %.

Для проведения сравнительного анализа также были приготовлены образцы сравнения (без добавок), подвергнутые в точности таким же процедурам обработки. Модифицированные образцы углей были обозначены следующим образом: УБ/Сu – бурый уголь, УК/Сu – каменный уголь.

Исследование процессов окисления образцов углей проводилось с помощью синхронного термического анализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Germany). Эксперименты были проведены в одинаковых условиях при атмосферном давлении. Образец массой ~25 мг подвергался нагреванию в корундовом тигле с перфорированной крышкой в интервале температур 25–600 °С при скорости нагрева 2,5 °С/мин. В качестве окислительной среды использовали смесь воздуха (60 мл/мин) и азота (10 мл/мин). Азот использовался в качестве защитного газа для обеспечения надёжной работы анализатора и корректной регистрации полученных данных.

Таблица 1

Физико-химические характеристики образцов углей и иницирующей добавки

Характеристика	Образцы	
	УБ	УК
Зольность, мас. %	4,5	17,0
Влажность, мас. %	2,2	0,5
Летучие соединения, мас. %	39,8	14,0
Углерод, мас. %	53,5	68,5
Влагоёмкость, мл/г	3,2	2,9
Характеристики иницирующей добавки $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$		
Молярная масса, г/моль	181,63	
Температура разложения, °С	~290	
Растворимость в воде, г/мл	0,10	

Качественный анализ состава продуктов окисления углей (на выходе из термического анализатора) был выполнен с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aeolos (Netzsch, Germany).

Характеристики процесса окисления модифицированных углей определялись с помощью графического метода, подробное описание которого представлено в нашей предыдущей работе [9].

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты термического анализа (ТГ- и ДТГ-кривые) процесса окисления исследуемых образцов углей. Характер ТГ и ДТГ-кривых свидетельствует о том, что модифицирование углей ацетатом меди приводит к существенному изменению скорости процесса. При этом эффект оказался значительным как для бурого, так и для каменного угля.

Процесс окисления образцов сравнения можно разделить на четыре основных этапа. На первой стадии происходит испарение физически адсорбированной влаги (до 100 °С). Для второй стадии характерна термическая деструкция частиц угля, сопровождаемая возгонкой летучих соединений (105–300 °С для образца УБ, для УК 140–360 °С). На третьем и четвертом этапах наблюдается активное окисление высвобождаемых летучих соединений и образующегося коксового остатка (300–450 °С для образца УБ, 360–600 °С для образца УК).

Отметим, что для бурого угля последние две стадии окисления в данных экспериментальных условиях протекают параллельным образом и потому не имеют четкой границы разделения.

Результаты ТГА наглядно демонстрируют, что нанесение промотора $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на образцы углей способствует интенсификации процесса высвобождения летучих соединений, что приводит к снижению начальной температуры их окисления (рис. 1). В результате снижения температуры зажигания наблюдается соответствующий сдвиг общего процесса окисления в низкотемпературную область.

Из анализа ДТГ-кривых для модифицированных образцов следует, что смещение температурных экстремумов (T_{max}) в область меньших температур сопровождается снижением максимальной скорости протекания реакции w_{max} . В случае образца УБ/Сu (рис. 1, А) данные ДТГ также указывают на существенное изменение характера кривой, которая приобретает бимодальную форму, что объясняется интенсификацией процесса высвобождения летучих соединений в низкотемпературной области (230–310 °С). Изменение параметра ΔT_{max} для образца УБ/Сu составило 110 °С, для УК/Сu – 70 °С. При этом для образца УК/Сu низкотемпературный сдвиг максимума $T_{\text{max}2}$ характеризующего процесс окисления коксового остатка, составил 40 °С.

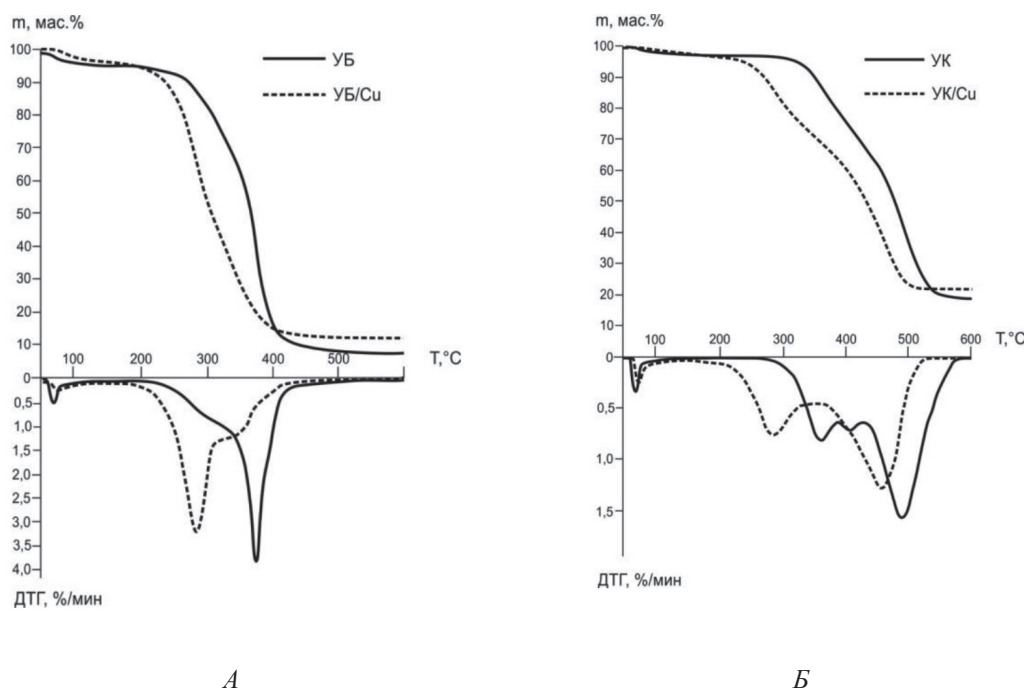


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые процесса окисления образцов бурого (А) и каменного (Б) углей

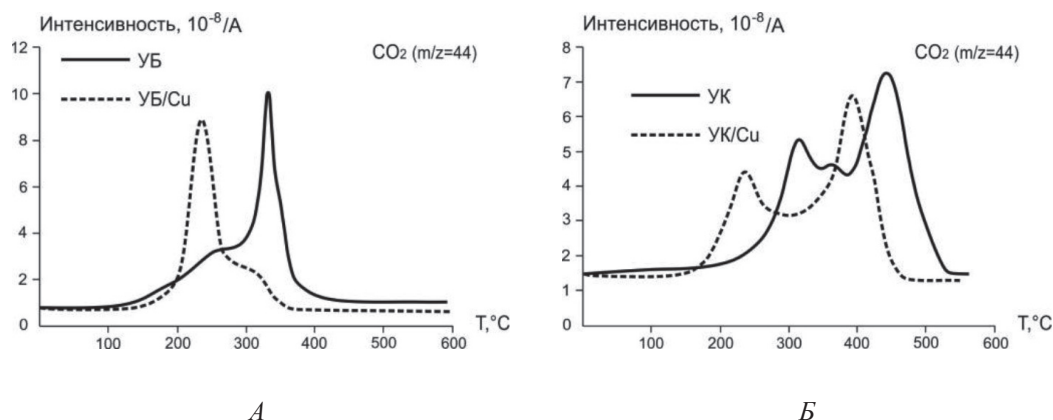


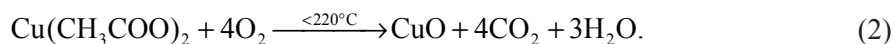
Рис. 2. МС-профили выделения CO_2 в составе продуктов окисления образцов бурого (А) и каменного (Б) углей

На рис. 2 и 3 приведены масс-спектрометрические профили, соответствующие появлению CO_2 ($m/z = 44$) и NO_x ($m/z = 30$) в составе газофазных продуктов окисления исследованных образцов углей. Видно, что в присутствии иницирующей добавки $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ наблюдается значительное смещение пиков газовыделения в низкотемпературную область, что хорошо согласуется с данными ДТГ (рис. 1). При этом также происходит существенное изменение формы кривых. Наиболее значительные изменения концентрационного профиля были зафиксированы для CO_2 (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что процесс образования диоксида углерода ($m/z = 44$) – основного продукта окисления горючего вещества – характеризуется бимодальной кривой. Форма МС-профиля для CO_2 фак-

тически является зеркальным отражением соответствующей ДТГ-кривой (рис. 1): она включает в себя процессы разложения $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и окисления высвобождаемых летучих соединений.

Согласно работе [10], термическая деструкция моногидрата ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в кислородсодержащей среде сопровождается потерей воды при $\sim 130^\circ\text{C}$ (1) с последующим разложением соли в интервале $220\text{--}300^\circ\text{C}$. Первичные газофазные продукты разложения $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (пары ацетона, ацетальдегида и уксусной кислоты) при взаимодействии с кислородом воздуха окисляются в углекислый газ и воду (2). Несмотря на сложный механизм деструкции и большой набор промежуточных продуктов разложения ацетата меди [10], основная реакция (2) может быть представлена в упрощенном виде:



Реакции окисления газофазных продуктов разложения ацетата меди являются экзотермическими, в результате чего выделяется дополнительная теплота, способствующая более ранней термодеструкции угольных частиц, тем самым иницируя процесс возгонки летучих соединений (для образца УБ/Сu $T_i = 247^\circ\text{C}$, для УК/Сu $T_i = 279^\circ\text{C}$).

Важно отметить, что твердофазный продукт, образующийся в результате разложения соли $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, может быть представлен набором различных оксидных фаз: CuO , Cu_2O и Cu_4O_3 [10]. Тем не менее дальнейший подъем температуры до 400°C

и выше в кислородсодержащей атмосфере приводит к стабилизации единственной фазы оксида меди (II). В то же время известно [11], что оксид меди, формирующийся в результате реакции, является активным катализатором процессов полного окисления в гетерогенном катализе. Таким образом, появление дисперсных частиц CuO на поверхности образцов, по всей видимости, способствует дальнейшему ускорению процесса окисления углей.

Волна появления NO_x в продуктах реакции имеет отношение к образованию оксидов азота на завершающей стадии процесса

(400–550 °С) за счёт вовлечения молекулярного азота N₂ в процесс пламенного горения (рис. 3). Следует подчеркнуть, что в данном случае также имеет место соответствующее смещение пика ΔT_{NO₂} в область низких температур (для серии образцов УБ ΔT_{NO₂} составляет 95 °С, для УК – 60 °С). Важно отметить, что процесс окисления модифицированных углей сопровождается заметным снижением интенсивности образования NO_x, что следует из сопоставления данных на рис. 3.

На основании данных ТГА были рассчитаны и сопоставлены основные параметры процесса окисления углей, модифицированных добавкой Cu(CH₃COO)₂. Результаты расчётов представлены в сводной табл. 2.

Из табл. 2 видно, что максимальное снижение температуры зажигания летучих соединений (T_i) наблюдается в случае образца УК/Cu – 83 °С. Для образца УБ/Cu данный параметр составляет 50 °С. Следует отметить, что полученный результат согласуется с литературными данными [5], где было показано, что положительный эффект от введения иницирующей добавки усиливается с возрастанием содержания углерода в образце.

С уменьшением температуры зажигания T_i также происходит сокращение продолжи-

тельности стадии прогрева образца до момента зажигания t_e (Δt_e = 20–33 мин). Также следует отметить, что для модифицированного образца каменного угля общий сдвиг процесса в область меньших температур приводит к некоторому возрастанию продолжительности стадии, соответствующей окислению коксового остатка.

Заключение

Результаты проведенного исследования показали, что введение иницирующей добавки – Cu(CH₃COO)₂ – в состав образцов бурого и каменного углей в количестве 5 мас. % оказывает положительное влияние на характер процесса окисления в обоих случаях.

Показано, что присутствие промотирующей добавки ацетата меди в составе образцов приводит к следующим эффектам:

- 1) снижается температура, соответствующая началу высвобождения и окисления летучих соединений;
- 2) сокращается время подготовительной стадии прогрева образцов до начала активного взаимодействия;
- 3) происходит общий сдвиг процесса в область более низких температур.

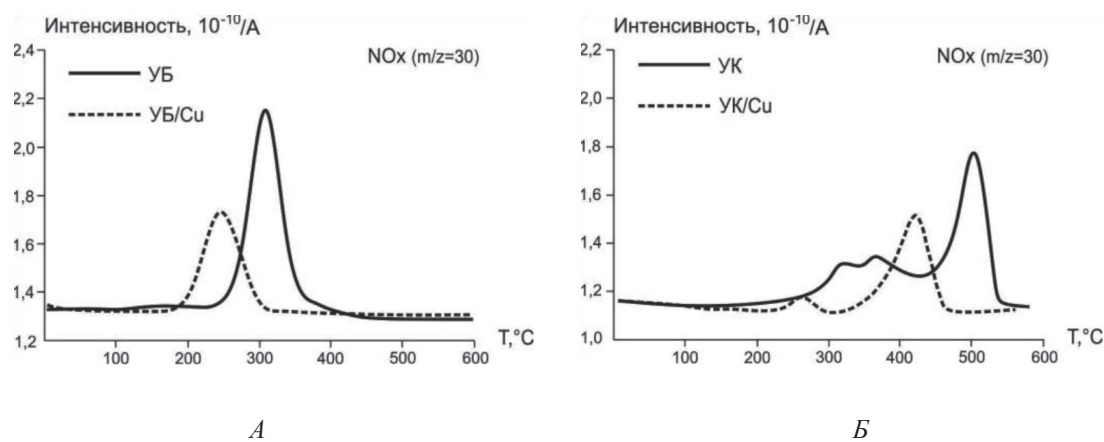


Рис. 3. МС-профили выделения NO_x в составе продуктов окисления образцов бурого (А) и каменного (Б) углей

Таблица 2

Параметры процесса окисления исследуемых образцов углей

Параметр	УБ	УБ/Cu	УК	УК/Cu
Температура начала окисления летучих соединений, T _i (°С)	297	247	362	279
Время прогрева образца до момента зажигания, t _e (мин)	101	81	127	94
Температура окончания процесса окисления, T _f (°С)	470	418	540	499
Температура в точке максимальной скорости окисления, T _{max} (°С)	375	280	490	430
Максимальная скорость окисления, w _{max} (мас. %/мин)	3,87	3,05	1,55	1,26

По данным масс-спектрометрического и термогравиметрического анализа, температурная область окисления летучих соединений для модифицированных образцов соответствует началу процесса разложения иницирующей добавки $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Оксид меди (II), образующийся в результате разложения ацетата меди, катализирует дальнейший процесс полного окисления углей. Установлено, что смещение процесса окисления угля в низкотемпературную область способствует заметному снижению концентрации нежелательных оксидов азота NO_x , образующихся при вовлечении молекулярного азота в процесс горения.

Выявленные закономерности иницируемого окисления углей в присутствии ацетата меди могут быть в дальнейшем использованы при разработке более эффективных методов сжигания твёрдого топлива.

Список литературы

1. Федеральная служба государственной статистики: добыча топливно-энергетических полезных ископаемых [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.gks.ru/free_doc/new_site/business/prom/natura/natura2g.htm (дата обращения: 16.01.2018).
2. Кизильштейн Л.Я. Следы угольной энергетики // Наука и жизнь. – 2008. – № 5. – С. 42–47.
3. Пармон В.Н. Каталитическое сжигание: достижения и проблемы / А.Д. Симонов, В.А. Садыков, С.Ф. Тихов // Физика горения и взрыва. – 2015. – № 2. – С. 1–9.
4. Cheng J., Zhou F., Xuan X. Comparison of the catalytic effects of eight industrial wastes rich in Na, Fe, Ca and Al on anthracite coal combustion // Fuel. – 2017. – vol. 187. – P. 398–402.
5. Gong X., Guo Z., Wang Z. Reactivity of pulverized coals during combustion catalyzed by CeO_2 and Fe_2O_3 // Combustion and Flame. – 2010. – vol. 157. – P. 351–356.
6. 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. – vol. 106. – P. 369–377.
7. Miroshnichenko D.V., Balaeva Y.S. Calculating the higher heat of coal combustion in the wet ash-free state // Coke and Chemistry. – 2013. – vol. 56. – P. 85–89.
8. 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. – vol. 10. – P. 158–167.
9. 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. – vol. 891. – № 1. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/891/1/012239/meta> (дата обращения: 16.01.2018).
10. Lin Z., Han D., Li S. Study on thermal decomposition of copper (II) acetate monohydrate in air // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – vol. 107. – P. 471–475.
11. 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 Science. – 2015. – vol. 135. – P. 294–300.