

УДК 544.452.1

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

А. П. Бурдуков<sup>1</sup>, Е. Б. Бутаков<sup>1</sup>, А. В. Кузнецов<sup>1</sup>, Г. В. Чернова<sup>1</sup>,  
П. Е. Плюснин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, temkansu@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск

Проведено исследование влияния механоактивации углей на процесс воспламенения и термоокислительной деструкции с использованием двух независимых методик: термогравиметрического анализа и воспламенения пылевзвеси в вертикальной трубчатой печи. Установлено снижение температуры воспламенения механоактивированных углей, а также влияние эффекта механоактивации на дальнейший процесс термоокислительной деструкции.

Ключевые слова: механоактивация, термогравиметрия, уголь, воспламенение, кинетика термического разложения, синхронный термический анализ, температура воспламенения.

DOI 10.15372/FGV20190506

### ВВЕДЕНИЕ

Приближение реакционных свойств механоактивированных углей микропомола к свойствам газа и мазута открывает широкие возможности для замещения топлива в газомазутных котлах на механоактивированные угли [1]. При механическом воздействии на уголь происходит распад отдельных химических связей с образованием свободных радикалов, ускоряющих последующее протекание химических реакций. При этом деформируется органическая составляющая топлива, представляющая собой высокомолекулярное образование. При деформации макромолекул изменяются структура молекулярных цепей и межатомные и межмолекулярные расстояния, что сопровождается ослаблением внутри- и межмолекулярных связей и соответствующим увеличением свободной энергии вещества. При деформации электронных оболочек энергетический барьер реакций снижается. При диспергировании угля происходят структурные изменения, сопровождающиеся уменьшением плотности упаковки, доли атомов углерода, упорядоченных в слой, и т. д. [2]. Эти процессы приближают горение

пылеугольного топлива тонкого помола к горению газомазутного топлива.

В данной работе исследуются образцы трех марок углей в ряду метаморфизма: бурый, каменный, антрацит. Образцы подвергались механоактивации двумя разными способами: измельчение угля в виброцентробежной мельнице и измельчение в мельнице-дезинтеграторе. Температура воспламенения образцов определялась двумя независимыми методиками: термогравиметрическим анализом и измерениями воспламенения пылевзвеси в вертикальной трубчатой печи.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МАТЕРИАЛЫ

Синхронный термический анализ (СТА), одновременно использующий термогравиметрию (ТГ), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и масс-спектрометрию выделенного газа (АВГ-МС), проводили на приборе STA 449F1 Jupiter®, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos® (NETZSCH, Германия). Эксперименты выполняли в высокотемпературной печи с графитовым нагревателем и водяным охлаждением. Измерительный сенсор DSC/TG Cp S TC: type S (0 ÷ 1650 °C). Полученные данные обрабатывались программным пакетом Proteus Analysis.

Типичные кривые термического анализа с масс-спектрометрическими кривыми для

Исследование образцов угля методами дериватографии выполнено в рамках государственного задания ИТ СО РАН, исследование по определению температуры вспышки — при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-00445).

© Бурдуков А. П., Бутаков Е. Б., Кузнецов А. В.,  
Чернова Г. В., Плюснин П. Е., 2019.

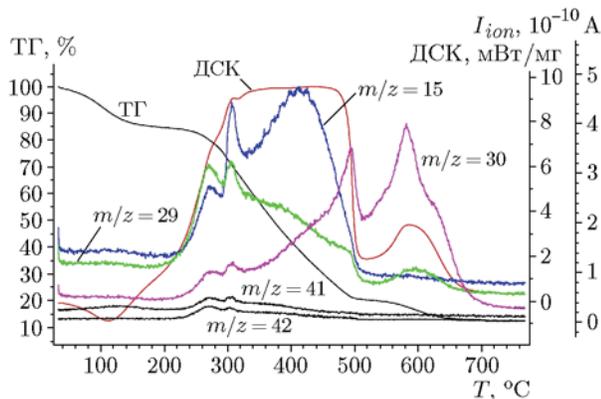


Рис. 1. Результаты термического и масс-спектрометрического анализа образца коксующегося угля, полученные в смеси газов аргон — кислород при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

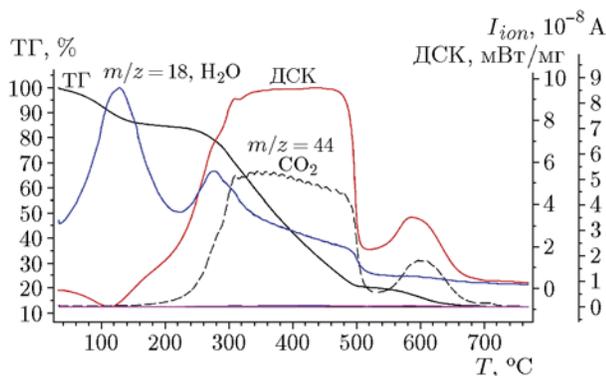


Рис. 2. Основные токи, регистрируемые масс-спектрометром в процессе термического разложения

образца коксующегося угля представлены на рис. 1. Первая стадия разложения для всех типов углей протекает в интервале температуры  $50 \div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и представляет собой удаление воды. При этом в масс-спектре газообразных продуктов регистрируется только ток ионов с  $m/z = 18$  (рис. 2). Вторая стадия разложения в интервале температуры  $220 \div 520\text{ }^{\circ}\text{C}$  сопровождается значительным экзоэффектом и приводит к потере  $\approx 64\%$  массы. Основными газообразными продуктами, выделяющимися на этой ступени, являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 44$  и  $18$ ). Кроме этого, регистрируются незначительные ионные токи с  $m/z = 15, 29, 30, 41$  и  $42$ , что свидетельствует о выделении газообразных углеводородных продуктов (см. рис. 2). Основным процессом на этой стадии является горение угля, однако в зависимости от типа угля могут происходить также процессы кок-

сования, приводящие к образованию заметного количества кокса. Дальнейшее сгорание кокса протекает в интервале  $520 \div 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Основным газообразным продуктом при этом является  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ). Несгораемый остаток составляет  $13\%$ .

Эксперименты по методике ТГ [3, 4] проводили в интервале температуры  $30 \div 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в смеси газов аргон — кислород ( $80\%$  Ar,  $20\%$   $\text{O}_2$  по объему), скорость потока аргона  $20\text{ мл}/\text{мин}$ , кислорода —  $5\text{ мл}/\text{мин}$ . Использовали открытые тигли из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Исследовали пробы углей различной степени метаморфизма, массой  $50\text{ мг}$ , исходных и прошедших обработку в виброцентрической мельнице и в дезинтеграторе. Предварительно определялся спектр размеров частиц. После обработки свежую пробу угольной пыли сразу загружали в тигель дериватографа и проводили анализ.

Исследование кинетики термического разложения углей методом термогравиметрического анализа позволяет определить основные эффекты при медленном термическом разложении образцов топлива ( $10 \div 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), что не соответствует реальным процессам воспламенения и горения пылевзвеси углей в камерах сгорания котельных установок. Поэтому большой интерес представляет исследование процессов воспламенения и начальной стадии горения частиц пылевзвеси углей в термических условиях, близких к реальным топочным устройствам. Кроме того, характерное время механоактивационного измельчения топлива составляет доли секунды с возможным кратковременным сохранением высокорективных свойств угольных частиц после измельчения, что требует исследования химической активности топлива также и в условиях быстропотекающего термического разложения. Этим условиям в максимальной мере соответствует методика исследования воспламенения и горения пылевзвеси при порционной подаче ее в вертикальную трубчатую печь.

Трубчатая печь представляет собой теплоизолированную стальную трубу длиной  $1\text{ м}$  и внутреннего диаметра  $40\text{ мм}$ , подвешенную вертикально (рис. 3). Электрообогрев осуществляется с помощью системы низковольтных трансформаторов. По всей длине камеры сгорания в специальных отверстиях расположены фотодиоды и хромель-алюмелевые термопары с шагом  $100\text{ мм}$ , предназначенные для

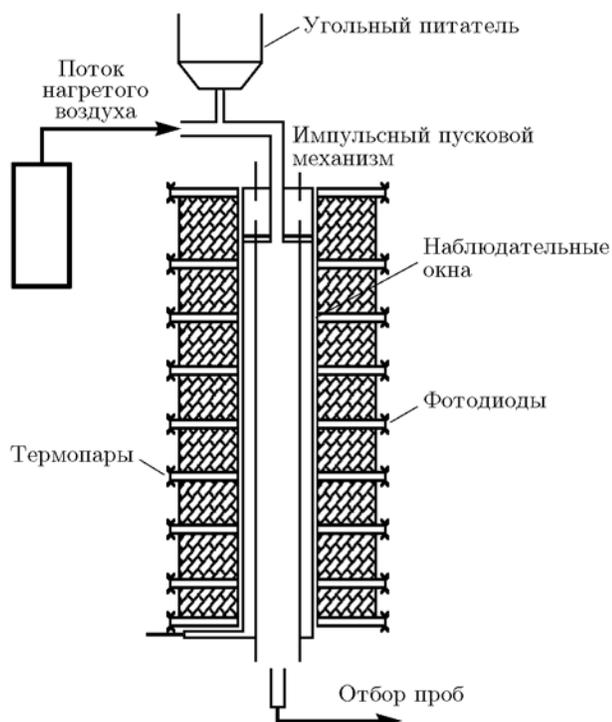


Рис. 3. Схема установки

регистрации вспышки и температуры соответственно. Для стабилизации температуры на входе в печь, а также для удаления паразитных конвективных потоков и продуктов сгорания в камеру подается воздух со скоростью  $0 \div 100$  мм/с.

Пусковой механизм состоит из магнитного клапана и камеры объемом  $45 \text{ мм}^3$ . Над клапаном находится питатель пыли, куда засыпаются образцы массой  $0.1 \div 1$  г. Затем в камеру закачивается воздух (1 атм) и производится впрыск угольной пыли в печь. Максимальная температура, которую можно получить при использовании имеющихся трансформаторов, —  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Поступление пыли в камеру сгорания регистрируется микрофоном, подключенным к аналого-цифровому преобразователю L-Card. Вспышка регистрируется с помощью термопар и фотодиодов. Термопары подключены к модулю аналогового ввода данных МВА8, который, в свою очередь, подключен к компьютеру. Фотодиоды через усилитель подключены к L-Card EP 14-440, а он, в свою очередь, к компьютеру для записи полученных данных по времени с использованием программы LGraph. Данная методика позволяет определить минимальную температуру воспламе-

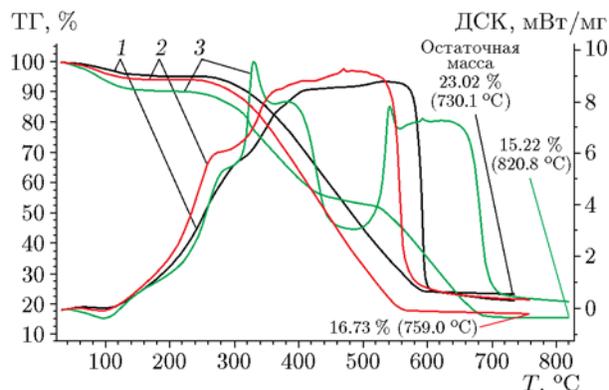


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа каменного угля исходного помола (1), помола в виброцентробежной мельнице (2) и дезинтеграторе (3)

нения угольной пыли, а также время воспламенения пыли в зависимости от температуры печи.

Образец угольной пыли массой  $0.5$  г помещается в питатель, сжатым воздухом пыль впрыскивается в предварительно разогретую до нужной температуры печь, вспышка фиксируется системой фотодатчиков. Температура печи понижается с шагом  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  до тех пор, пока уголь не перестает воспламеняться, — так определяется минимальная температура воспламенения, из массива полученных данных выбирается значение этой температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведены результаты ТГ- и ДСК-анализа каменного угля исходного помола, помола в виброцентробежной мельнице и дезинтеграторе.

В экспериментах по определению температуры воспламенения углей в вертикальной

Таблица 1  
Технические характеристики углей

Уголь	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$V^d$ , %
Каменный	5.51	18.18	13
Бурый	15.88	9.49	12
Антрацит	35.64	43.24	3.5

Примечание.  $W^a$  — влага аналитическая,  $A^d$  — зольность топлива на сухую массу,  $V^d$  — выход летучих на сухую массу.

Таблица 2

## Температура воспламенения углей

Тип помола	$T, ^\circ\text{C}$					
	Бурый уголь		Каменный уголь		Антрацит	
	трубчатая печь	ТГА	трубчатая печь	ТГА	трубчатая печь	ТГА
Исходный	537	300	386	417	714	602
Виброцентробежная мельница	375	352	352	360	600	534
Дезинтегратор	348	375	375	323	600	538

трубчатой печи использовались образцы угольной пыли того же помола, что и в экспериментах ТГ. Технические характеристики углей приведены в табл. 1. По результатам экспериментов были определены температуры воспламенения углей (табл. 2). Стоит отметить более полное выгорание образцов пыли, полученной в дезинтеграторе.

В целом все результаты показывают снижение температуры воспламенения углей после их механоактивационного измельчения. По не установленным пока причинам температуры воспламенения бурого угля, определенные по результатам ТГ-анализа и измерений в печи, значительно отличаются. Поскольку уголь субстанция неоднородная, возможно, это связано с отбором пыли для анализа.

## ВЫВОДЫ

Полученные по разным методикам результаты коррелируют между собой. Данные термогравиметрического анализа показывают положительные изменения в процессе термического разложения для механоактивированных углей микропомола и более полное выгорание образцов угольной пыли.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Burdukov A. P., Popov V. I., Yusupov T. S., Chernetskiy M. Yu., Hanjalić K.** Autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal in a 5 MW pilot-scale combustor // *Fuel*. — 2014. — V. 122. — P. 103–111.
2. **Бурдуков А. П., Бутаков Е. Б., Кузнецов А. В., Чернецкий М. Ю.** Исследование процессов дезактивации механоактивированных углей микропомола // *Физика горения и взрыва*. — 2018. — Т. 54, № 1. — С. 23–27.
3. **Чжан Ю.-Ю., Ли Ц.-Ф., Чэн Ф.-Ц., Го Я.-Ц.** Исследование характеристик и кинетики горения пустой угольной породы // *Физика горения и взрыва*. — 2015. — Т. 51, № 6. — С. 53–61.
4. **Chunbo Wang, Ming Lei, Weiping Yan, Songling Wang, Lufei Jia** Combustion characteristics and ash formation of pulverized coal under pressurized oxy-fuel conditions // *Energy Fuels*. — 2011. — V. 25, N 10. — P. 4333–4344.

*Поступила в редакцию 10.04.2018.*

*После доработки 04.12.2018.*

*Принята к публикации 26.12.2018.*