

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК NaNO_3 И CuSO_4 НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЯ

К.Б. Ларионов, И.В. Мишаков, А.А. Громов, В.Е. Губин, А.В. Зенков
Томский политехнический университет
ЭНИН, АТЭС

Согласно статистическим данным [1], в современной топливно-энергетической структуре производства уголь занимает лидирующие позиции наряду с такими традиционными видами топлива, как газ и нефть. В свою очередь, прямое сжигание угля в бытовых и энергетических котлах сопровождается большим количеством выбросов вредных веществ [2]. Сегодня наиболее экологически эффективной технологией использования угля является его газификация, в результате которой образуется генераторный газ [3]. В рамках данного технологического процесса в мире ведутся активные работы по разработке различных способов, направленных на улучшение показателей надежности и экономичности работы газогенераторных установок [4]. Одно из возможных решений заключается в использовании каталитических агентов, позволяющих улучшить кинетические характеристики процесса и повысить эффективность использования топлива [5].

Большинство существующих работ по изучению каталитической газификации направлены на использование оксидов щелочных, переходных и редкоземельных металлов [6]. Основным эффектом при использовании подобных каталитических добавок является снижение температуры, при которой начинается процесс окисления топлива. При этом известно [7], что включение каталитических добавок на основе оксидов различных видов металлов в процессе газификации наиболее эффективно проявляется исключительно при высоких температурах (свыше $500\text{ }^\circ\text{C}$).

Известно [8], что предшественники оксидов металлов, такие как нитраты и сульфаты, обладают сильными окислительными свойствами, низкой температурой плавления (разложения) и хорошей растворимостью в воде, что упрощает процесс их смешения с углем и улучшает взаимодействие системы «уголь-катализатор» за счет заполнения свободных пор твердого топлива [9].

В работе представлены результаты экспериментальных исследований окисления угля, при введении каталитических добавок разной природы: NaNO_3 и CuSO_4 . В том числе дана оценка изменения кинетических параметров.

В качестве исходных образцов твердого топлива в данном исследовании рассматривались: каменный уголь Осинниковского разреза и бурый уголь Бородинского месторождения. Данные угли отличаются своей морфологией и степенью метаморфизма [10].

Крупнодисперсные образцы измельчались в шаровой барабанной мельнице в идентичных условиях, после чего просеивались с помощью сита, размер ячеек которого составляет менее $80\text{ }\mu\text{m}$.

Далее полученные образцы смешивались методом капиллярной пропитки с каталитическими добавками NaNO_3 и CuSO_4 , предварительно растворенными в водно-спиртовой среде в объемном соотношении 1:1. Массовое содержание каталитической добавки составляло 5% от общей массы изученного образца (5 мас.% каталитической добавки и 95 мас.% угля).

Полученную густую суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 20 часов. После сушки агломерированные образцы перемешивались в ступке в течение 7 минут для получения порошкообразного состояния. Также необходимо добавить, что для проведения сравнительного анализа влияния каталитических добавок были подготовлены образцы сравнения, с которыми выполнялись идентичные процедуры подготовки, но при этом не вносились указанные выше добавки.

С целью упрощения проведения последующих экспериментальных работ и анализа их результатов, каждому образцу был присвоен свой порядковый номер. Список приготовленных образцов представлен в таблице 1.

Табл. 1. Перечень синтезированных образцов

Наименование образца	Порядковый номер образца
<i>Каменный уголь</i>	
Образец сравнения каменного угля	1
Каменный уголь + 5% NaNO_3	2
Каменный уголь + 5% CuSO_4	3
<i>Бурый уголь</i>	
Образец сравнения бурого угля	4
Бурый уголь + 5% NaNO_3	5
Бурый уголь + 5% CuSO_4	6

Определение кинетики процесса окисления приготовленных образцов углей осуществлялось при помощи термогравиметрического анализатора Netzsch STA 449 C Jupiter (Germany). Все эксперименты проводились в однотипных условиях, при скорости нагрева $2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в корундовом тигле (масса образца около 7 мг) в интервале температур $50\text{-}600^\circ\text{C}$. В качестве окислительной среды была использована смесь воздуха (60 мл/мин) и азота (10 мл/мин).

Результаты термического анализа рассматриваемых образцов, представлены в виде ТГ и ДТГ кривых на рисунках 1 и 2, соответственно.

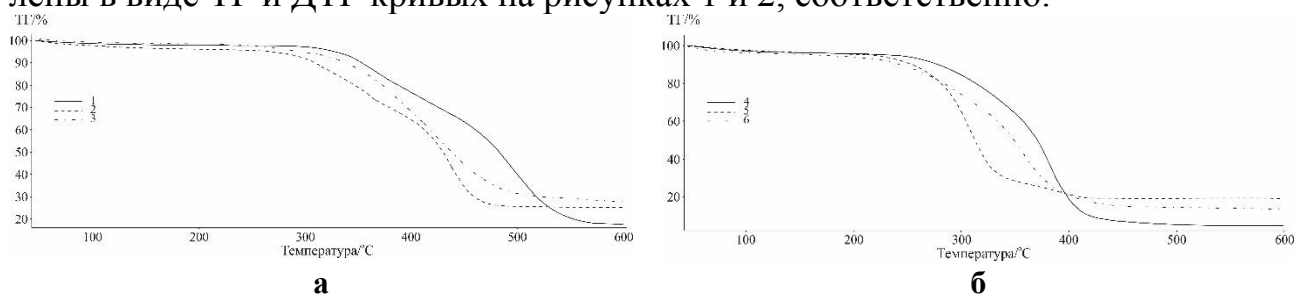


Рис. 1. Термогравиметрические кривые (ТГ) окисления образцов углей (а – образцы каменных углей, б – образцы бурых углей)

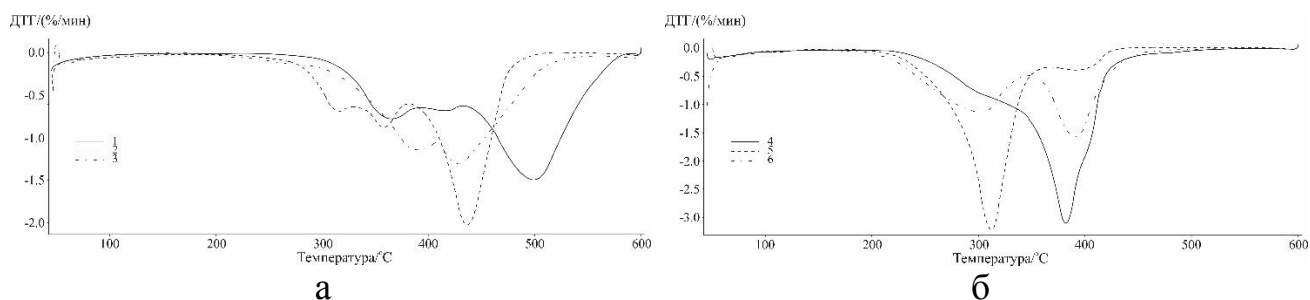


Рис. 2. Дифференциальные кривые (ДТГ) окисления образцов углей (а – образцы каменных углей, б – образцы бурых углей)

Согласно рисунку 1, температура, соответствующая при 10%-ной потере массы для исходных образцов 1 и 4, составила 356°C и 278°C, соответственно. Для углей с добавкой NaNO_3 (образцы 2 и 5) данная температура равна 338°C и 244°C (образец 5), а с добавкой CuSO_4 (образцы 3 и 6) – 310°C и 255°C. Таким образом, наибольший сдвиг в сторону уменьшения температуры начала окисления наблюдается у образцов 3 и 5, для которых изменение составило 44°C и 34°C, соответственно. Несмотря на то, что добавка NaNO_3 оказывает значительный каталитический эффект на начальной стадии процесса окисления бурого угля, общее время протекания реакции относительно исходного образца увеличилось на 15%, т.к. окисление остаточного углерода для обоих образцов заканчивается в одинаковой области температур (около 480°C).

В свою очередь, наибольшее значение максимальной скорости протекания реакции, определенное из данных ДТГ (рисунок 2), соответствует образцам, модифицированным добавкой CuSO_4 . Для каменного угля этот показатель возрастает на 37%, а для бурого угля – на 7%.

Эффект увеличения скорости реакции окисления углей (снижение температуры начала процесса) для образцов с различными каталитическими добавками напрямую связан с разложением солей, которое наблюдается в низкотемпературной области, по отношению к процессу высвобождения летучих веществ. В результате внутреннего отвода тепла происходит термическое разрушение структуры углей, состоящей из большого числа микро- и макропор. К тому же, повышение интенсивности термического разрушения способствует снижению прочности молекулярных связей, особенно кислородосодержащих функциональных групп.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что введение каталитической добавки минеральных солей NaNO_3 и CuSO_4 способствует заметному ускорению процесса окисления углей в результате их внутренней термодеструкции. Высвобождаемые на более ранних стадиях процесса летучие вещества расщепляются на легкие газы и обогащённые углеродом тонкодисперсные частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI58114X0001.

ЛИТЕРАТУРА:

1. British Petroleum statistical review of world energy 2014. London, 2014.
2. Тайлашева Т.С., Красильникова Л.Г., Воронцова Е.С. Оценка вредных выбросов в атмосферу от котельных Томской области // Известия Томского политехнического университета, 2013, т.322 №4
3. Jankovskiy S., Luzhkovoj D., Larionov K., Matveeva A. Research of heating rates influence on layer coal gasification of Krasnogorsky and Borodinsky coal deposit // MATEC Web of Conferences 37, 01026.
4. Цибульский С.А. Современные технологии газификации угля в промышленной энергетике // XX Международная научно-практическая конференция «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ» 2013, 189-190.
5. Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф. Каталитическое сжигание: достижения и проблемы // Физика горения взрыва, 2015, т.51, №2.
6. Yaman S, Kucukbayrak S (1997) Effect of oxydesulphurization on the combustion characteristics of coal. Thermochim Acta 293(2):109–115
7. Catalytic effects of metals on peat combustion Aho, M.J., Hämäläinen, J.P., Tummavuori, J.L.
8. Завьялова У.Ф., Барбашова П.С., Лермонтов А.С. и др. Самораспространяющийся синтез блочных катализаторов нейтрализации выхлопных газов Pd-CeO₂/Al₂O₃ // Кинетика и катализ, 2007, Том 48 №1. – с. 171-176.
9. Токарева И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А. и др. Модифицирование углеволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80Б / Композиты и наноструктуры. – 2014. – Том 6 №3. – с. 158-167.
10. Slyusarskiy K.V., Bejsekov M.K., Marysheva J.V., Rakov Y.Ja. Dependence of pyrolysis rate of coal on temperature // MATEC Web of Conferences, Volume 37, 01053.

АТОМНО-ВОДОРОДНЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

¹А.Р. Дягель, ²К.В. Слюсарский
^{1,2}Томский политехнический университет
ЭНИН, АТЭС, ¹группа 5022

Значительным образом снизить затраты на электроэнергию при электрохимическом методе производства водорода сможет создание атомно-водородного энергетического комплекса, вместе с тем решив еще одну немаловажную проблему.

В связи с программой развития атомной энергетики, особо актуальными являются вопросы повышения безопасности и эффективности работы АЭС по условиям обеспечения базисной электрической нагрузкой, а также эффективно-го аккумулирования внепиковой электроэнергии. В часы ночного минимума