

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Бурдуков А.П.<sup>1</sup>, Бутаков Е.Б.<sup>1</sup>, Чернецкий М.Ю.<sup>1,2</sup>, Чернова Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук г.Новосибирск, Россия, e-mail: chernova@itp.nsc.ru;

<sup>2</sup> ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия, e-mail: micch@yandex.ru

---

Проведена серия экспериментальных исследований процессов воспламенения и горения угольной пыли прошедшей обработку в мельничных устройствах с высокой энергонапряженностью. В работе использовались две экспериментальные методики – комплексный термический анализ и изучение воспламенения угольной пыли в трубчатой печи. При проведении исследований с использованием трубчатой печи фиксировалась температура в топочной камере, при которой наблюдалось воспламенение угольной пыли. Данная температура соответствовала процессу выхода и воспламенению летучих веществ. Экспериментальные исследования процессов горения угольной пыли, прошедшей измельчение в дезинтеграторе, с использованием термогравиметрического анализа (ТГА) показало снижение энергии активации процесса окисления по сравнению с измельчением угля на виброцентробежной мельнице. Полученные результаты показали перспективность использования «механоактивированных» углей для растопки пылеугольных котлов.

---

Ключевые слова: уголь, горение, механоактивация, комплексный термический анализ

## REACTIVITY STUDIES OF MECHANICALLY ACTIVATED SOLID FUELS

Burdukov A.P.<sup>1</sup>, Butakov E.B.<sup>1</sup>, Chernetskiy M.Y.<sup>1,2</sup>, Chernova G.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: chernova@itp.nsc.ru;

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk Russia, e-mail: micch@yandex.ru

---

A series of experimental studies of the ignition and combustion of coal dust after grinding mill with high power density devices was carried out. We used two experimental techniques - a comprehensive analysis and study of the thermal ignition of coal dust in a tube furnace. In studies using a tube furnace temperature was fixed in the combustion chamber at which the ignition of the coal dust. This temperature corresponds to the process output and the ignition of volatiles. Experimental study of combustion of coal dust in the last grinding disintegrator using thermogravimetric analysis (TGA) showed a decrease in the activation energy of the oxidation process in comparison with the grinding of coal to vibrocentrifugal mill. The results showed perspective of use "mechanically activated" coals for starting up boilers.

---

Keywords: coal, combustion, mechanoactivation, thermogravimetric analysis

В связи с ростом дефицита электроэнергии в стране, вызванным старением и выходом из строя энергетического оборудования, имеющего к тому же довольно низкую, в значительной мере уступающую мировым образцам эффективность, истощением легкодоступных ресурсов нефти и газа, а также практически исчерпаемыми в ближайшие 200-300 лет запасами углей, на первый план выходят исследования и разработки, связанные с совершенствованием и созданием новых угольных энергетических технологий. При этом возникает необходимость использования низкосортных энергетических углей с высокой зольностью, влажностью, малым выходом летучих. Как известно, при сжигании низкосортных углей существенно ухудшается их воспламенение и выгорание, и значительно возрастают вредные пылегазовые выбросы (зола, оксиды азота и серы). Использование высокорекреационного жидкого топлива для поддержки горения подобных углей является

экономически не выгодным, а использование мазута приводит и к значительному ухудшению экологических показателей. Одним из возможных вариантов решения проблемы является разработка научных основ технологии предварительной подготовки твердых топлив, которая дает возможность отказаться от использования жидких топлив для поддержания горения. В настоящее время существует несколько технологий для «безмазутного» розжига котельных агрегатов. Одна из наиболее перспективных технологий основана на специальной подготовке части угольного топлива – «механоактивации» [1-3, 5, 6]. Данный способ оказывает большое влияние на изменение кинетических характеристик исходного топлива. В результате чего формируется высокоактивное топливо, позволяющее воспламенить основной поток угольной пыли без применения жидких топлив. Разработка научных основ технологии предварительной подготовки твердых топлив включает в себя проведение экспериментальных работ, направленных на установление зависимости физико-химических свойств топлива, изменение реакционной способности топлива от способа высокоэнергетического воздействия на угольную пыль. В данной работе с использованием двух экспериментальных методик рассматривается влияния измельчения угля в двух типах мельниц – виброцентробежной мельнице и дезинтеграторе на изменение энергии активации процесса окисления угля и скорость выхода летучих веществ. Также приводятся оценки возможного использования свойств механоактивированных твердых топлив для повышения эффективности энергетического использования углей.

### **Описание методики эксперимента**

Уголь перед экспериментом измельчается в мельнице. Рассматривалось два типа мельниц. Это виброцентробежная мельница и мельница дезинтеграторного типа. В виброцентробежной мельнице корпус заполнен стальными шарами, куда также помещается измельчаемый материал. При вращении неуравновешенного вала, корпус мельницы приводится в круговое колебательное движение, стенки корпуса сообщают мелющим телам частые импульсы, вследствие чего материал и шары в мельнице совершают сложное движение. Дезинтегратор состоит из двух входящих друг в друга барабанов, на каждом из которых по концентрическим окружностям укреплены пальцы. Барабаны вращаются в противоположных направлениях. Подлежащий измельчению материал поступает в центральную часть одного из барабанов и попадает между движущимися навстречу друг другу пальцами. Продвигаясь от центра к периферии барабанов, частицы многократно ударяются о пальцы и разрушаются. Отличительной особенностью измельчения в вибромельнице и дезинтеграторе является способ воздействия на угольное вещество: в виброцентробежной мельнице это истирание и стесненный удар, а в дезинтеграторе это

свободный удар. Для исследований были выбраны угли разной степени метаморфизма: Кузнецкий длиннопламенный уголь, тощий уголь и бурый уголь.

Исследования на приборе ТГА проводились с исходным углем при разогреве в кислородной среде. Для термического анализа использовались термовесы TG 209 F1 (фирмы Netzsch). Держатели образца – стандартные корундовые тигли. Массы образцов были в пределах 5 – 20 мг. При рассмотрении кинетики горения угля без предварительного нагрева в инертной среде (получения коксового остатка) использовалась среда аргон (проток 40 см<sup>3</sup>/мин) и кислород (проток 10 см<sup>3</sup>/мин). Термогравиметрические данные были обработаны с использованием компьютерной программы NetzschThermokinetics 2 (version 2004.05). Специальный программный модуль “Modelfree” позволяет обрабатывать совместно несколько термоаналитических кривых ТГ, полученных при разных скоростях нагрева без предварительной информации о кинетических топохимических уравнениях. Программы “FriedmanAnalysis” и “Ozawa–Flinn–WallAnalysis” позволяют рассчитать величины энергии активации в каждой экспериментальной точке (в интервале степеней превращения  $0.0005 < \alpha < 0.9995$ ).

Изучение воспламенения угольной пыли проводилось на небольшой лабораторной модели, что позволяло проводить измерения с использованием малого количества угольной пыли. Схема установки представлена на рисунке 1. Основными элементами конструкции являются: камера сгорания печи, диаметром 40 мм, состоящая из кварцевой трубки и нагревателя (обмотки) из нихромовой проволоки, питатель, баллон с воздухом. Нагреваемая кварцевая трубка расположена вертикально и имеет открытый нижний конец. Верхний конец соединен с помощью переходника с питателем. Начальные температура воздуха и стенок камеры были одинаковыми. Угольная пыль в камеру сгорания подаётся импульсным питателем, позволяющим навеске пыли в камере сгорания двигаться со скоростью витания. Контролируется температура в камере сгорания и момент воспламенения, а также измеряется время нахождения угольной пыли в печи до момента вспышки. Фиксация вспышки осуществляется с помощью фотодиода. Для измерения температуры внутри печи используется термопара, диаметром 0.1 мм, с системой внутренней компенсации холодного спая. Для эксперимента была выбрана платинородиевая термопара с измеряемым температурным диапазоном + 200 до +1700 °С, с возможностью кратковременного диапазона от 0 до +1820 °С. Точность измерения:  $\pm 0.0025 \times T$  от 600 °С до 1700 °С.

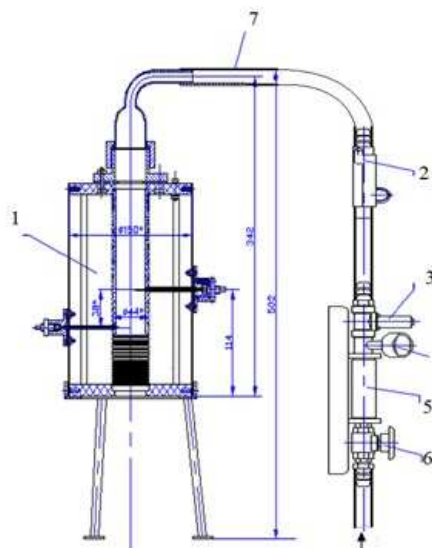
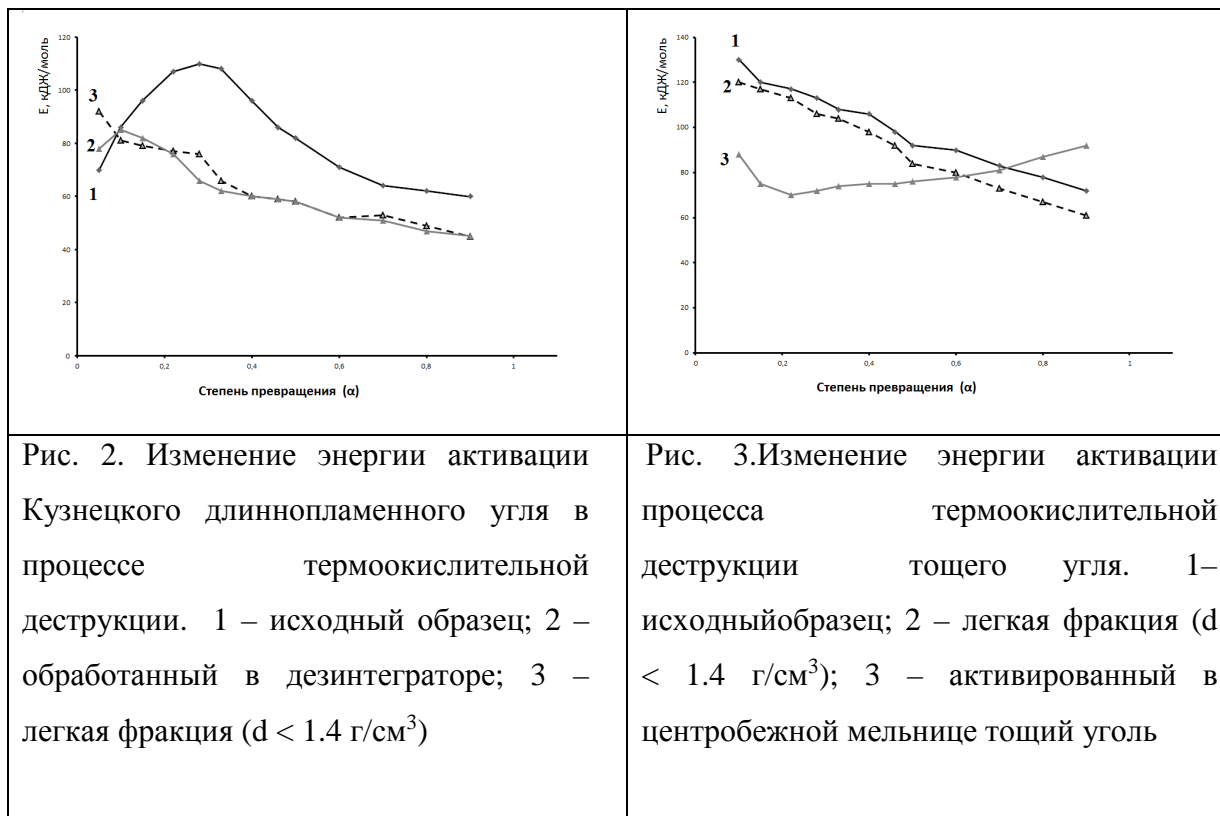


Рис. 1. Экспериментальный стенд по воспламенению угольной пылевзвеси. 1 - печь, 2 – держатель пыли, 3 – электромагнитный клапан, 4 – манометр, 5 – газовый баллон, 6 – шаровой клапан, 7 – шланг

### Результаты

На рисунке 2 приведены кривые изменения энергии активации процесса ТОД. Анализируя приведенные данные, можно сделать вывод о том, что интенсивная механическая обработка Кузнецкого длиннопламенного угля в дезинтеграторе повышает его реакционную способность, проявляющуюся в снижении величины энергии активации по всему температурному интервалу термоокислительной деструкции по сравнению с исходным углем. Изучение влияние размера частиц на величину энергии активации показало, что легкая фракция угля, близкая по размеру частиц к углю, измельченному в дезинтеграторе, указывает на то, что кинетика окисления данных углей близка.

Результаты изучения окисления для тощего угля, измельченного в виброцентробежной мельнице, показали (рисунок 3), что интенсивная механическая обработка высокометаморфизованного тощего угля повышает его реакционную способность, проявляющуюся в снижении величины энергии активации по всему температурному интервалу термоокислительной деструкции. Однако степень снижения величины этого показателя по сравнению с низко метаморфизованным длиннопламенным углем существенно ниже.



Анализируя данные дифференциально-термического анализа углей различных стадий метаморфизма, следует отметить, что в начальной стадии термического разложения значения энергии активации в ряде случаев у исходного и механоактивированного углей могут быть близки и существенное изменение энергии активации  $E$  наблюдается после ~20% степени термического разложения. В связи с этим оценка влияния эффекта механоактивации углей должна производиться по результатам реагирования не только в начальной стадии процесса, но и в значительной части (до 50%) процесса выгорания пылевзвеси.

Время анализа при использовании методики ДТА достаточно большая величина, в течение которого возможно изменение термических свойств углей, прошедших механохимическую активацию. В связи с этим нами была разработана методика и создана экспериментальная установка по определению кинетических характеристик углей микропомола на основе изменения температуры вспышки навески угля в пылевзвеси, т.е. в начальной стадии воспламенения факела.

Экспериментальное исследование кинетических свойств пылевидных топлив на основе температуры воспламенения выполнялись для углей прошедших обработку на дезинтеграторе и виброцентробежной мельнице с похожим спектром размеров. В эксперименте использовались Кузнецкий длиннопламенный уголь и Бурый уголь, с высоким выходом летучих.

Для каждой пробы угля проводится серия экспериментов из 10 опытов при постоянной температуре. В дальнейшем осуществляется понижение температуры на 10 градусов, на рисунках 4 и 5 приведены результаты экспериментов.

Из графиков видно, что изменение вероятности воспламенения проходит примерно линейно в зависимости от температуры среды, что не соответствует гетерогенной теории воспламенения [6], если все частицы имеют одинаковую реакционную способность, что описывается уравнением Аррениуса для константы химической реакции уравнение (1).

$$k = \frac{Q_{ген}}{s} = A \exp \left[ \frac{-E}{RT_p} \right] \quad (1)$$

Частота воспламенения была бы равна 0% при температурах меньше критической. При температурах равных или больших, чем критическая, частота воспламенения, равнялась бы 100%.

Линейная зависимость объясняется тем, что в эксперименте, где участвует большое количество частиц, увеличивается вероятность того, что хотя бы у части частиц реакционная способность соответствует или превышает критическое состояние необходимое для воспламенения. Данные критические условия описываются уравнениями (2) и (3), являющимися основными условиями в гетерогенной теории воспламенения, которые и объясняют данную линейную зависимость [4].

$$Q_{ген} = Q_{п} \quad (2)$$

$$\frac{dQ_{ген}}{dT} = \frac{dQ_{п}}{dT} \quad (3),$$

где  $Q_{ген}$  – генерируемое количество теплоты в результате воспламенения частицы,  $Q_{п}$  – потеря количества теплоты,  $T$  – температуры частиц.

Судя по данным рисунка 2, в начальной стадии термического разложения энергия активации исходного и механоактивированного углей может отличаться незначительно. Это может объяснять полученные результаты по воспламенению угольной пыли, где мы видим незначительное отличие для пыли после виброцентробежной мельницы и дезинтегратора, так как воспламенение рассматриваемых углей в первую очередь определяется выходом летучих веществ. Это показывает необходимость дальнейшего развития методики сжигания пылевзвеси после вспышки.

Положительное влияние процесса механоактивационного измельчения угля и других твердых топлив на эффективность их сжигания, экспериментально установленное в Институте теплофизики СО РАН, открывает широкие возможности для разработки и развития новых энергетических технологий их использования: при создании безмазутных систем розжига и подсветки пылеугольного факела, замещения газомазутных топлив в объектах промэнергетики, развитии более эффективных систем пиролиза твердых топлив, а

также систем термической переработки и энергетического использования растительного сырья.

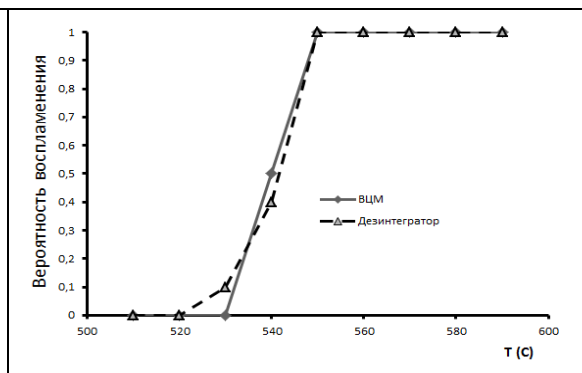
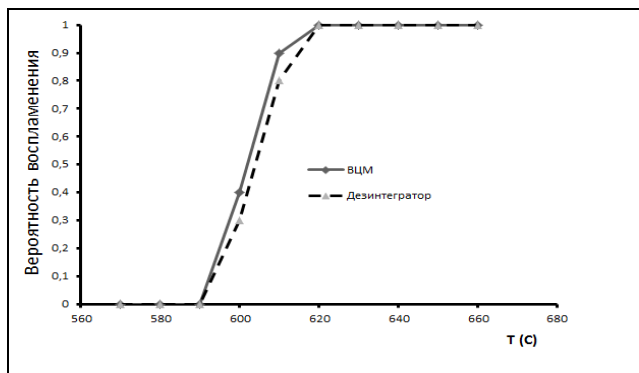


Рис. 4. Зависимость вероятности воспламенения от температуры длиннопламенного угля Кузнецкого месторождения

Рис. 5. Зависимость вероятности воспламенения от температуры бурого угля

Уменьшение энергии активации при механоактивационном измельчении твердых топлив приводит к тому, что топливо приобретает новые химические свойства. В результате этого при горении пылеугольный факел по своим размерам, теплонпряженности и интенсивности выгорания приближается к газовому или мазутному. Это позволяет производить высокоэффективное замещение дорогих высокорекреационных топлив, таких как газ, мазут и дизельное топливо, в энергетических технологиях. Эффективность замещения определяется разницей затрат замещаемого дорогого высокорекреационного топлива и более дешевого твердого топлива и затрат на необходимое дополнительное оборудование замещения для сжигания механоактивированного твердого топлива.

Проведенная оценка эффективности замещения высокорекреационного топлива при розжиге и подсветке пылеугольного факела на механоактивированный уголь микропомола на ряде пылеугольных котлов с мазутным и дизельным розжигом и использующих каменные и бурые угли показывает, что дисконтированные сроки окупаемости новой технологии находятся в интервалах от 2-х до 5-8-ми лет, что инвестиционно привлекательно. Разработка и испытание системы безмазутного розжига на основе механоактивированных углей микропомола начата на котле ПК-40 Беловской ГРЭС ОАО «Кузбассэнерго». Получены первые положительные результаты.

### Заключение

Отработаны экспериментальные подходы к изучению реакционной способности углей прошедших высокоэнергетическое воздействие в мельничных устройствах. Результаты

экспериментальных исследований по изучению влияния «механоактивации» на реакционную способность угольной пыли показали перспективность использования «механоактивированных» углей для растопки пылеугольных котлов.

Для дальнейших исследований кинетики горения пылевзвеси углей различной стадии метаморфизма и методов механоактивационного измельчения требуются подробные исследования с определением влияния различных факторов подготовки углей и времени реагирования как с использованием методики на основе определения температуры вспышки пылевзвеси, так и с помощью дифференциально-термического анализа образцов после механического измельчения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Соглашению о субсидии № 14.613.21.0005 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0005).*

### Список литературы

- 1 Бурдуков А.П., Попов В.И., Чернова Г.В., Чернецкий М.Ю., Дектерев А.А., Чернецкая Н.С., Маркова В.М., Чурашев В.Н., Юсупов Т.С. Разработка технологии использования механоактивированных углей микропомола для розжига и подсветки угольных котлов действующих ТЭС // ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА – 2013. - № 12. – С. 40-46.
2. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
3. Burdukov A. P., Popov V. I., Yusupov T. S., Chernetskiy M. Yu., and K. Hanjalić A. A. Autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal in a 5 MW pilot-scale combustor // Fuel – Volume 122. - №15. – P. 103-111.
4. Essenhigh, R. H., Mahendra, K. M., and Shaw, D. W. Ignition of Coal Particles: A Review//, Combust. Flame. – 1989. – Vol. 77. – P. 3-30.
5. Welham, N.J., Berbennib, V., P.G. Chapman, P.G. Increased chemisorption onto activated carbon after ball-milling // Carbon. – 2002. – 40. – P. 2307–2315.
6. Welham N.J., Chapman P.G. Mechanical activation of coal // Fuel Processing Technology – 2000. - № 68. – P. 75–82.

### Рецензенты:

Попов В.И., д.т.н., в.н.с. ФГБУН Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

Мальцев Л.И., д.т.н., в.н.с. ФГБУН Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.