

УДК 621.181

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ ПУСТОЙ УГОЛЬНОЙ ПОРОДЫ

Ю.-Ю. Чжан, Ц.-Ф. Ли, Ф.-Ц. Чэн, Я.-С. Го

Шаньсийский университет, 030006 Тайюань, Шаньси, Китай, cfangqin@sxu.edu.cn

Проведен сравнительный анализ характеристик горения трех типов пустой угольной породы. Установлено, что при уменьшении содержания золы в образцах индекс выгорания и общий индекс горючести значительно увеличиваются. При этом температура и время выгорания также увеличиваются. Методами Озавы — Флинна — Уолла и Вязовкина определены значения арренусовской энергии активации.

Ключевые слова: пустая угольная порода, характеристики горения, кинетические константы.

DOI 10.15372/FGV20150608

ВВЕДЕНИЕ

Пустая порода, образующаяся в процессе добычи и переработки угля, составляет наибольшую долю всех твердых промышленных отходов [1]. Отвалы пустой породы стали причиной многих экологических проблем, таких как уничтожение сельхозугодий, загрязнение подземных вод и др. [2]. В последнее время пустую угольную породу стали использовать в качестве топлива для электростанций [3]. Как правило, ее сжигают вместе с другими топливами, такими как уголь, угольный шлак или биомасса, в котлах с циркулирующим псевдоожиженным слоем [3–11]. Для организации такого процесса совместного сжигания требуется знание характеристик горения пустой угольной породы.

В работах [12–14] изучались характеристики зажигания и горения, а также кинетические параметры горения пустой угольной породы. В работе [4] исследовалось влияние атмосферных условий на характеристики горения пустой угольной породы. Показано, что ее воспламенение в среде CO_2/O_2 требует более длительного времени, чем в среде N_2/O_2 , а время выгорания сокращается с ростом концентрации O_2 . В работе [15] установлено, что размер частиц и давление существенно влияют на выход летучих соединений из пустой угольной породы: с их увеличением скорость потери массы

снижается, что связано с изменением условий тепло- и массопереноса. В работе [16] обнаружено, что увеличение скорости нагрева приводит к сдвигу термогравиметрической кривой в высокотемпературную область. Энергия активации горения пустой угольной породы сначала уменьшается, а затем увеличивается с ростом степени превращения. Порядок реакции в низкотемпературной области составляет 1.5, а в высокотемпературной — 2.0 [13]. Однако до сих пор практически не изучалось, как горение пустой угольной породы зависит от ее типа. Поэтому такие исследования представляют большой интерес. Более того, они позволят получить полезную информацию для изучения процесса совместного горения пустой угольной породы с другими топливами.

В данной работе сопоставлены индексы воспламенения и индексы выгорания различных типов пустой угольной породы. Обсуждается влияние содержания летучих веществ и золы в пустой угольной породе на ее горение. Кроме того, изоконверсионными методами Озавы — Флинна — Уолла и Вязовкина получены кинетические константы.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовалась пустая угольная порода из г. Чанчжи провинции Шаньси, Китай. Образцы I, II и III получены с шахт Гочжуан, Чанцунь и Юйю. Порода была размолота и просеяна так, чтобы размер частиц составлял не более 75 мкм. Экспресс-анализ проводился на анализаторе SDTGA5000 (Китай). Теплотворная способность определялась на калоримет-

© Zhang Yuan Yuan, Li Jian Feng, Cheng Fang Qin, Guo Yan Xia, 2015.

State Environmental Protection Key Laboratory of Efficient Utilization Technology of Coal Waste Resource, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi Province, China.

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов пустой угольной породы

Номер образца	Экспресс-анализ, %				Элементный анализ, %					Высшая теплотворная способность, ккал/кг
	Влажность	Летучие	Зола	Углерод связанный	С	Н	О	N	S	
I	1.05	7.33	86.06	5.56	7.69	0.79	3.67	0.49	0.25	543
II	1.19	9.86	58.03	30.92	33.34	1.97	4.10	0.99	0.38	2954
III	1.23	10.28	40.10	48.39	51.19	2.45	3.35	1.26	0.42	4641

Примечание. Все величины, кроме влажности, приведены в расчете на сухую массу.

ре HXZ-C6A (Китай). Для определения содержания углерода, водорода, кислорода, азота и серы применялся элементный анализатор Vario EL CUBE (Германия). Характеристики образцов породы приведены в табл. 1.

В экспериментах использовался термогравиметрический анализатор Perkin-Elmer Pyris1, позволяющий непрерывно регистрировать потерю и скорость потери массы. Образцы трех типов породы массой 3.0 ± 0.1 мг нагревались от 50 до 1000 °C со скоростью 5, 10, 25 и 40 °C/мин. Окислительная среда поддерживалась за счет непрерывной подачи потока воздуха со скоростью 30 мл/мин.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Характеристики процесса горения

На рис. 1 приведены результаты термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов. Образцы нагревались со скоростью 25 °C/мин. В табл. 2 представлены характеристики процесса горения трех типов породы. Температура воспламенения определялась методом, описанным в работе [17] (рис. 2): через точку минимума кривой ДТГ проводилась вертикальная линия, которая пересекала кривую ТГ в точке *A*, затем в точке *A* проводилась касательная к кривой ТГ, которая пересекалась в точке *B* с горизонтальной прямой, соответствующей начальным условиям, после чего через точку *B* проводилась вертикальная линия, пересекающаяся с осью абсцисс в точке *C*. Температуру в точке *C* считали температурой воспламенения (T_i). Температуру выгорания (T_f) определяли как температуру, при которой скорость потери массы составляла 1 %/мин [18].

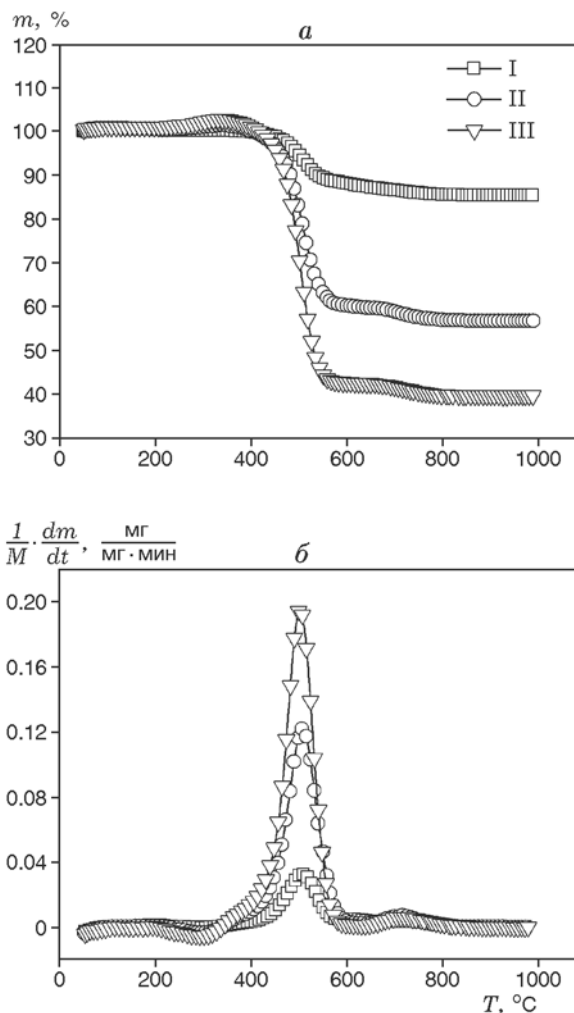


Рис. 1. ТГ- (а) и ДТГ-кривые (б) образцов I–III, полученные при скорости нагрева 25 °C/мин

Из рис. 1 видно, что процесс протекает в три стадии. Первая имеет место при температуре от начальной до 412 °C. Здесь профили потери массы образцов породы немного

Таблица 2

Характеристики процесса горения образцов пустой угольной породы

Номер образца	ДТГ _{max} , %/мин	T _p , °C	t _p , мин	Δt _{1/2} , мин	T _i , °C	t _i , мин	T _f , °C	t _f , мин
I	3.2	507.85	18.42	3.08	468.97	16.85	555.87	20.33
II	12.2	506.77	18.37	2.85	463.45	16.63	578.45	21.23
III	19.6	502.45	18.20	2.56	457.24	16.38	569.35	20.88

различаются: для образцов II и III наблюдается прирост массы, тогда как для образца I его практически нет. Увеличение массы образцов, по-видимому, связано с хемосорбцией кислорода перед началом горения [19, 20]. Вторая стадия начинается при 412 °C и заканчивается при температуре ≈600 °C. Здесь наблюдается одиночный пик, представляющий собой типичный профиль ТГ при горении пустой угольной породы [11]. Этот профиль аналогичен профилю горения угля в условиях обеднения кислородом, в которых механизм воспламенения является гетерогенным [21]. Другими словами, выход летучих веществ, их воспламенение и горение твердого остатка — все эти процессы накладываются друг на друга. Причиной может быть задержка воспламенения как летучих веществ, так и твердого остатка. Следует отметить, что температура начала горения пустой угольной породы выше, чем у угля, возможно, из-за низкого содержания золы, поскольку выход летучих соединений существенно облегчается в топливах с низкой зольностью. При воспламенении летучих веществ выделяется тепло, которое ускоряет их выход. Это способствует большему тепловыделению и горению твердого остатка [21]. Температура воспламенения образца III пустой угольной породы составляет 457.24 °C, т. е. ниже, чем у образцов I и II (см. табл. 2). Это может быть связано с относительно низким содержанием золы в образце III. Чем ниже зольность, тем интенсивнее диффузия кислорода и теплоперенос [22], что способствует воспламенению пустой угольной породы. Максимум на кривой ДТГ для образца III имеет более высокое значение, чем в случае образцов I и II (см. табл. 2). Отсюда следует, что в образце III больше горючих веществ (летучих и в виде связанного углерода), которые могут участвовать в процессе горения, поскольку высота максимума ДТГ-кривой пропорциональна реакционной способности. Однако, несмотр-

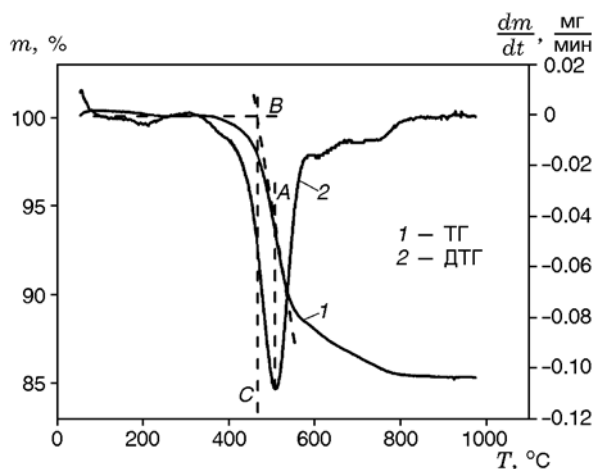


Рис. 2. Методика определения температуры воспламенения

ря на разную теплотворную способность образцов, температура, при которой наблюдается максимум потери массы (T_p), практически одинакова для образцов I, II и III: 507.85, 506.77 и 502.45 °C. С другой стороны, теплотворная способность значительно влияет на температуру выгорания T_f. Последняя повышается при росте теплотворной способности (образцы II и III), при этом увеличивается время выгорания [22]. Третья стадия имеет место при температуре от 600 до 1000 °C. Из рис. 1 видно, что на этой стадии потеря массы образцов незначительна.

2.2. Индексы воспламенения, выгорания и общий индекс горючести

Индекс воспламенения вычислялся по формуле [23]

$$D_i = \frac{\text{ДТГ}_{\max}}{t_p t_i}, \quad (1)$$

где $D_{\text{TГmax}}$ — максимальная скорость горения, %/мин, t_p — время достижения максимальной скорости горения, мин, t_i — время воспламенения, мин.

Индекс выгорания D_f определялся следующим образом [23]:

$$D_f = \frac{D_{\text{TГmax}}}{\Delta t_{1/2} t_p t_f}, \quad (2)$$

где $\Delta t_{1/2}$ — временной интервал, соответствующий $D_{\text{TГ}}/D_{\text{TГmax}} = 1/2$, мин, t_f — время выгорания, мин.

Общий индекс горючести вычислялся по формуле [24]

$$S = \frac{D_{\text{TГmax}} \langle D_{\text{TГ}} \rangle}{T_i^2 T_f}, \quad (3)$$

где $\langle D_{\text{TГ}} \rangle$ — средняя скорость горения, %/мин.

Индекс воспламенения отражает способность топлива к воспламенению. Чем он выше, тем легче воспламеняется топливо. Из рис. 3 видно, что $D_i = 0.0103$, 0.0399 и 0.0657 для образцов I, II и III соответственно, т. е. легче всего воспламеняется образец III. Полученный результат находится в соответствии с характеристиками воспламенения, приведенными в табл. 2, т. е. при более низкой зольности выход летучих веществ происходит легче. Однако образец III имеет самый высокий индекс выгорания, т. е. легче других достигается его полное выгорание. Этот результат уже трудно объяснить, пользуясь характеристиками выгорания, приведенными в табл. 2, поскольку индекс выгорания определяется не только временем и температурой выгорания, но и другими параметрами [25]. Хотя для полного выгорания пустой угольной породы с высокой теплотворной способностью необходимы достаточно большое время и высокая температура, характеристики ее горения оказались приемлемыми для использования.

Из рис. 3 видно, что общий индекс горючести для образца III $S = 13.5 \cdot 10^{-9}$ лучше всего характеризует горение. Полученный результат согласуется с результатами по максимальной скорости потери массы (см. табл. 2), которые показывают, что чем больше в образце горючих веществ (летучих и связанного углерода), тем интенсивнее протекает горение. Следует отметить, что общий индекс горючести в значительной степени определяется температурой воспламенения (см. выражение (3)).

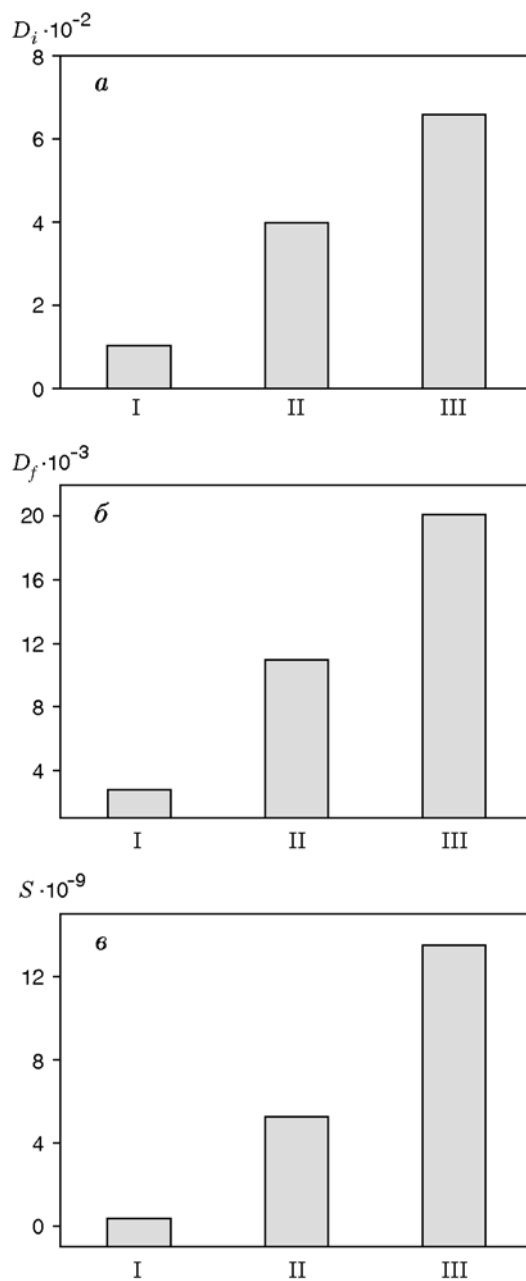


Рис. 3. Индексы воспламенения (а), выгорания (б) и общие индексы горючести (в) для различных образцов пустой угольной породы

2.3. Изоконверсионный кинетический анализ

Реакцию горения пустой угольной породы упрощенно можно описать уравнением [4]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (4)$$

где α — степень превращения, A — предэкспоненциальный множитель, s^{-1} , E — энергия ак-

тивации, Дж·моль⁻¹, R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль), T — абсолютная температура, К, $f(\alpha)$ — некоторая функция, зависящая от механизма реакций.

Если предположить, что при горении скорость нагрева $\beta = \frac{dT}{dt}$ постоянна, то, преобразуя и интегрируя уравнение (4), получим

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (5)$$

где $g(\alpha)$ — интегральная кинетическая функция.

Для анализа кинетических данных обычно применяют [26–30] два подхода: подбор моделей и изоконверсионные методы. Из последних наиболее часто применяются методы Фридмана, Киссинджера — Акахиро — Суноуза, Озавы — Флинна — Уолла (OFW) и Вязовкина (см. [31, 32]). В настоящей работе использованы методы OFW и Вязовкина.

Уравнение, лежащее в основе метода OFW, выглядит следующим образом [33, 34]:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\frac{E}{RT}. \quad (6)$$

Энергию активации E можно вычислить при различных степенях превращения, определив тангенс угла наклона прямой на графике зависимости $\ln(\beta)$ от $1/T$.

В основу метода Вязовкина положено уравнение [35]

$$\ln\frac{\beta}{T^2} = \ln\left(\frac{RA}{Eg(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT}. \quad (7)$$

Энергия активации E при заданной степени превращения определяется из линейной зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$, исходя из того, что тангенс угла наклона прямой равен $-E/R$.

На рис. 4 приведены ТГ-кривые образцов при скоростях нагрева 5, 10, 25 и 40 °С/мин. Увеличение скорости нагрева приводит к сдвигу ТГ-кривых в область более высоких температур. Возможно, это обусловлено тепловой инерцией при больших скоростях нагрева, что также отмечалось другими авторами [21, 32]. Это означает, что при низких скоростях нагрева температурное распределение более равномерное, поэтому реакция успевает пройти в полной мере. Дополнительным подтверждением этому является тот факт, что при низкой

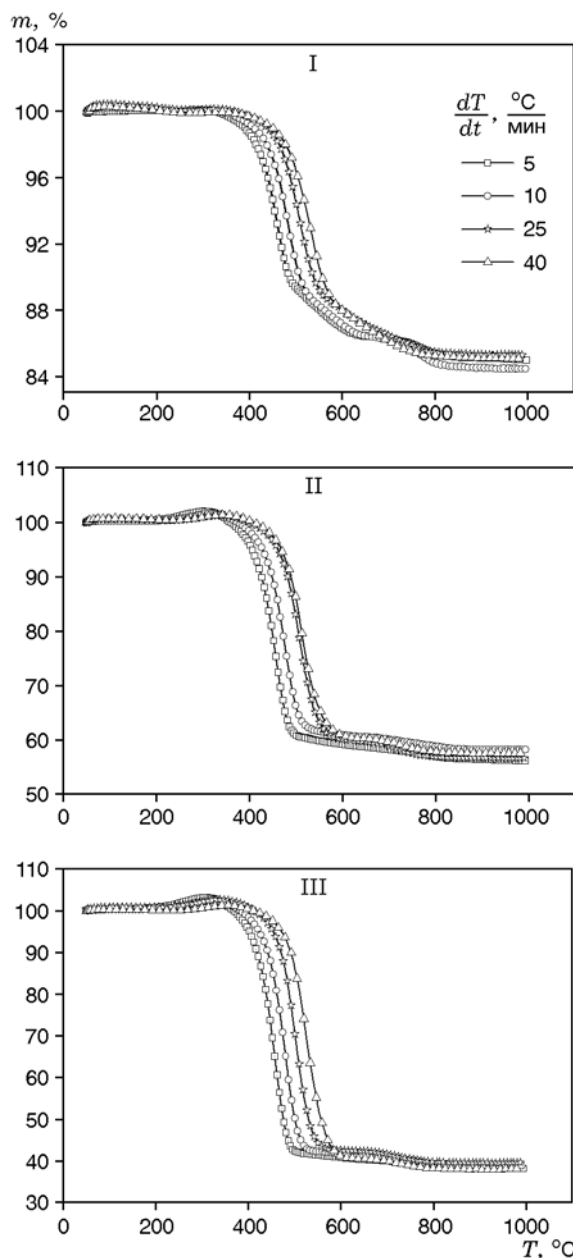


Рис. 4. ТГ-кривые образцов I–III, полученные при различных скоростях нагрева

скорости нагрева потеря массы образца происходит в более узком температурном интервале (см. рис. 4).

Результаты, полученные при указанных выше скоростях нагрева, использовались для вычисления энергии активации. На рис. 5 представлены зависимости $\ln(\beta)$ от $1/T$, вычисленные методом OFW, на рис. 6 — зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$, определенные методом Вязов-

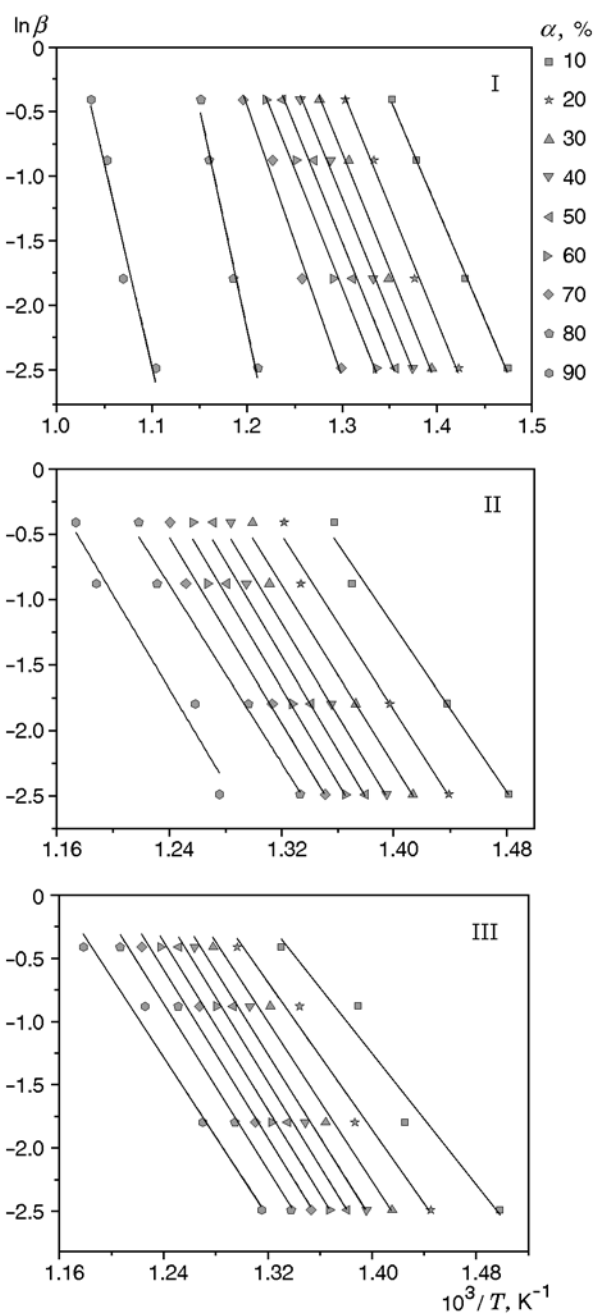


Рис. 5. Кинетические кривые, полученные методом OFW, для образцов I–III при различных степенях превращения

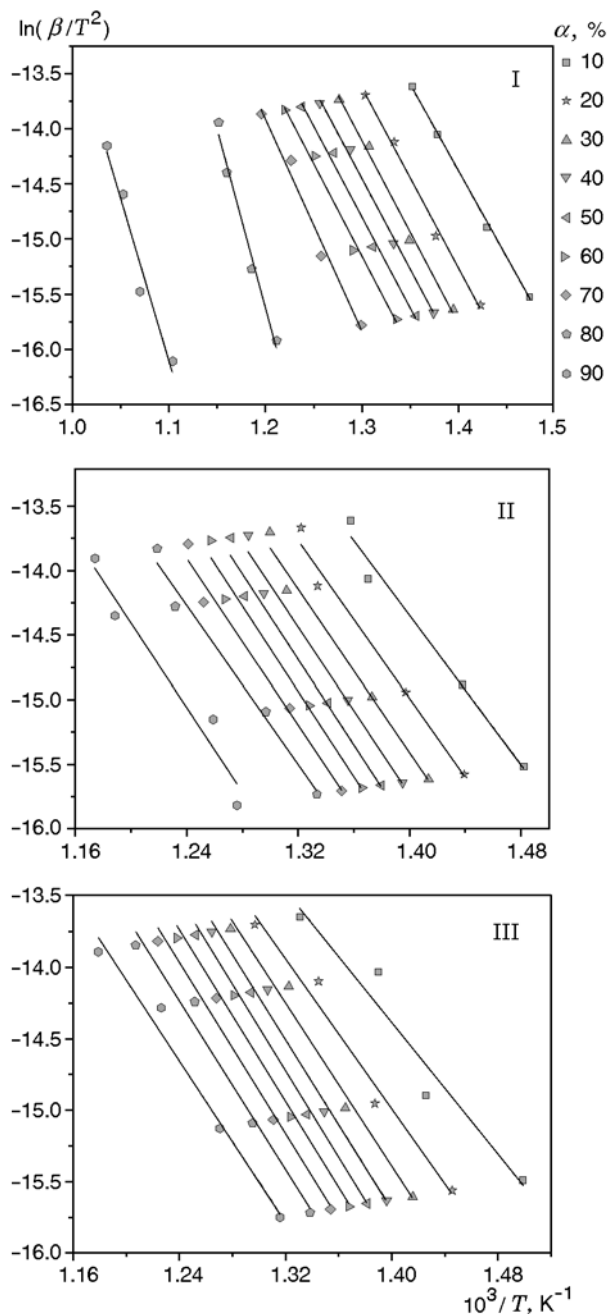


Рис. 6. Кинетические кривые, полученные методом Вязовкина, для образцов I–III при различных степенях превращения

кина для трех типов пустой угольной породы при различных степенях превращения.

На рис. 7 приведены зависимости энергии активации E_a от степени превращения α . При малых значениях α энергия активации мала, что обусловлено наличием летучих соединений [4], поскольку они более активны и легко всту-

пают в реакцию окисления. Тем самым летучие соединения играют существенную роль в процессе горения на ранних стадиях. Следует отметить, что для всех образцов энергия активации имеет тенденцию к увеличению при $\alpha < 60\%$. Это вызвано прежде всего снижением содержания летучих [4]. Однако изменение E_a

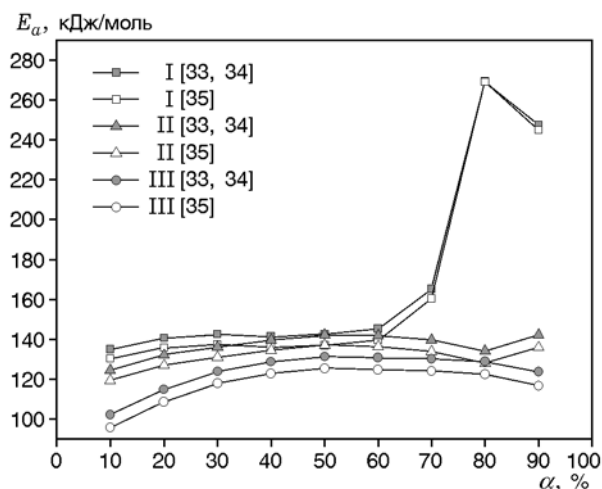


Рис. 7. Зависимость энергии активации от степени превращения для образцов I–III

более существенно при $\alpha > 60\%$. Для образца I величина E_a резко возрастает при $\alpha = 60\%$ и достигает максимума 269.45 кДж/моль при $\alpha = 80\%$. Это связано с относительно высоким содержанием золы, поскольку она препятствует диффузии молекул кислорода с поверхности к горючим веществам. Однако для образца II при $\alpha > 60\%$ значение E_a сначала уменьшается, а затем увеличивается до 142.46 кДж/моль. Уменьшение E_a в первую очередь обусловлено интенсивным горением связанного углерода. Кроме того, каталитическое действие могут оказывать минералы, присутствующие в пустой угольной породе. Из литературы известно, что глинистые минералы и пирит способствуют каталитическому крекингу и снижению энергии активации [36]. Исследуемая в этой работе пустая угольная порода содержит большое количество глинистых минералов. Однако увеличение E_a связано с повышением содержания золы в процессе горения [6], т. е. эффект противодействия горению из-за слоя золы превышает эффект, который дают горение углерода и катализ минералами. Таким образом, зольность значительно влияет на горение пустой угольной породы. Для образца III энергия активации E_a уменьшается при $\alpha > 60\%$. Это свидетельствует о слабом влиянии содержания золы на горение связанного углерода. Другими словами, низкая энергия активации реакции горения пустой угольной породы прежде всего обусловлена низким содержанием золы.

Такой важный кинетический параметр, как средняя энергия активации [32], опреде-

лялся как среднее значение E_a . Средняя энергия активации образцов I, II и III, рассчитанная по методу OFW, составила 170.17, 137.24 и 124.09 кДж/моль соответственно, а по методу Вязовкина — 165.92, 131.80 и 117.92 кДж/моль. В обоих случаях значения близки, что доказывает применимость неизотермического и изоконверсионного методов для анализа процессов горения пустой угольной породы. Следует отметить, что средняя энергия активации горения образцов II и III близка к величине E_a , однако для образца I она несколько отличается от E_a . Это говорит о том, что изменение E_a при $\alpha > 60\%$ существенно влияет на среднюю энергию активации. К тому же средняя энергия активации образцов II и III ниже, чем образца I, что находится в соответствии с вышеупомянутыми результатами по характеристикам горения образцов пустой угольной породы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что процессы выхода летучих веществ, их воспламенения и горения твердого остатка накладываются друг на друга. Более высокое содержание горючих веществ (летучих и в виде связанного углерода) способствует ускорению реакций горения, но при этом требуются относительно большее время и более высокая температура для полного выгорания образца. Максимальная температура и максимальная скорость потери массы слабо зависят от теплотворной способности образцов. Процесс воспламенения летучих соединений играет большую роль на ранней стадии горения.

При степени превращения более 60% характер изменения энергии активации трех образцов пустой угольной породы различен. Энергия активации образца с высокой зольностью (86%) резко увеличивается, что сильно влияет на его среднюю энергию активации. Утилизацию угольной породы с таким высоким содержанием золы необходимо проводить только путем ее совместного сжигания с высококалорийным топливом. Непосредственно сжигать пустую угольную породу можно лишь при ее низкой зольности (58%). Это необходимо учитывать при выборе стратегии сжигания пустой угольной породы.

Работа выполнена в рамках Национальной программы высокотехнологических исследований и разработок Китая (ЗВАС14В00) и Фон-

да поддержки высокотехнологичных проектов провинции Шаньси (MD2014-03).

Авторы выражают благодарность доктору Zhang Guo Dong за помощь в подготовке рисунков к статье, а также доктору Shihan за помощь при подготовке статьи на английском языке.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Liu H., Liu Z.** Recycling utilization patterns of coal mining waste in China // *Resour. Conserv. Recycl.* — 2010. — V. 54. — P. 1331–1340.
2. **Querol X., Lzquierdo M., Monfort E., Alvarez E., Font O., Moreno T., et al.** Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province, China // *Intern. J. Coal. Geol.* — 2008. — V. 75. — P. 93–104.
3. **Yu J., Meng F., Li X., Tahmasebi A.** Power generation from coal gangue in China: Current status and development // *Adv. Mater. Res.* — 2012. — V. 550, N 3. — P. 443–446.
4. **Meng F., Yu J., Tahmasebi A., Han Y.** Pyrolysis and combustion behavior of coal gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures using thermogravimetric analysis and a drop tube furnace // *Energy Fuel.* — 2013. — V. 27. — P. 2923–2932.
5. **Pu G., Zhang L., Wang J., Ran J., Tang Q., Yan Y.** Experimental study on co-combustion characteristics of biomass and coal residue // *J. Eng. Thermophys.* — 2009. — V. 30. — P. 333–335.
6. **Lou B., Shi J.** The problem analysis of co-combustion of coal and coal gangue in CFB boiler // *Power. Syst. Eng.* — 2009. — V. 25. — P. 21–22.
7. **Chi Y., Jiang X., Ni M., Yang J., Yan J., Huang G., Li X., Cen K.** Study on co-firing process of coal-washery-sludge and coal-washery-rejects in fluidized beds // *J. Chin. Coal.* — 2001. — V. 26. — P. 204–207.
8. **Xiao H., Ma X.** Characteristics of co-combustion of coal, coal gangue and sewage sludge // *J. Fuel Chem. Technol.* — 2008. — V. 36. — P. 545–549.
9. **Magdziarz A., Wilk M.** Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion // *Energy Convers. Manag.* — 2013. — V. 75. — P. 425–430.
10. **Haykiri-Acma H., Yaman S.** Effect of biomass on burnouts of Turkish lignites during co-firing // *Energy Convers. Manag.* — 2009. — V. 50. — P. 2422–2427.
11. **Xiao H., Ma X., Liu K.** Co-combustion kinetics of sewage sludge with coal and coal gangue under different atmospheres // *Energy Convers. Manag.* — 2010. — V. 51. — P. 1976–1980.
12. **Ren J., Xie C., Lin J., Li Z.** Co-utilization of two coal mine residues: Non-catalytic deoxygenation of coal mine methane over coal gangue // *Process Saf. Environ. Prot.* — 2014. — P. 1–7.
13. **Ran J., Niu B., Zhang L., Pu G., Tang Q.** Study on general combustion performance and kinetic characteristics of combustion of coal residue // *Chin. Soc. for Electr. Eng.* — 2006. — V. 26. — P. 56–62.
14. **Jia H., Yu M.** Analysis on the zero-g period and characteristic temperature of coal gangue during adiabatic oxidation process // *J. Chin. Coal.* — 2011. — V. 36. — P. 648–653.
15. **Li S.** The characteristics and kinetic mechanisms of coal residue pyrolysis in the different atmosphere. — Chongqing Univ., China, 2008.
16. **Ran J., Niu B., Zhang L., Pu G., Tang Q.** Thermogravimetric study on pyrolysis performance and mechanism of coal residue // *J. Chin. Coal.* — 2006. — V. 31. — P. 640–644.
17. **Nie Q., Sun S., Li Z., et al.** Thermogravimetric study on the combustion characteristics of brown coal blends // *Combust. Sci. Technol.* — 2001. — V. 7. — P. 72–76.
18. **Yuzbasi N. S., Selcuk N.** Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR // *Fuel Process. Technol.* — 2011. — V. 92. — P. 1101–1108.
19. **Otero M., Diez C., Calvo L. F., Garcia A. I., Moran A.** Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS // *Biomass. Bioenergy.* — 2002. — V. 22. — P. 319–329.
20. **Folgueras A. B., Diaz R. M., Xiberta J., Prieto I.** Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge // *Fuel.* — 2003. — V. 82. — P. 2051–2055.
21. **Huang X., Jiang X., Han X., Wang H.** Combustion characteristics of fine- and micro-pulverized coal in the mixture of O₂/CO₂ // *Energy Fuel.* — 2008. — V. 22. — P. 3756–3762.
22. **Moon C., Sung Y., Ahn S., Kim T., Choi G., Kim D.** Thermochemical and combustion behaviors of coals of different ranks and their blends for pulverized-coal combustion // *Appl. Therm. Eng.* — 2013. — V. 54. — P. 111–119.
23. **Hurt R. H., Gibbins J. R.** Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. Size distribution and combustion reactivity // *Fuel.* — 1995. — V. 74. — P. 471–480.
24. **Wang C., Lei M., Yan W., Wang S., Jia L.** Combustion characteristics and ash formation of pulverized coal under pressurized oxy-fuel conditions // *Energy Fuel.* — 2011. — V. 25. — P. 4333–4344.
25. **Ma B. G., Li X. G., Xu L., Wang K., Wang X. G.** Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis // *Thermochim. Acta.* — 2006. — V. 445. — P. 19–22.

26. **Ravi P., Vargeese A. A., Tewari S. P.** Iso-conversional kinetic analysis of decomposition of nitropyrazoles // *Thermochim. Acta.* — 2012. — V. 550. — P. 83–89.
27. **Jankovic B.** Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods // *Chem. Eng. J.* — 2008. — V. 139. — P. 128–135.
28. **Yusupov T. S., Shumskaya L. G.** A thermal analysis study of the thermooxidative degradation of mechanically activated brown coal // *Solid Fuel Chem.* — 2008. — V. 42. — P. 47–52.
29. **Burdukov A. P., Popov V. I., Yusupov T. S., Chernetskiy M. Yu., Hanjalix K.** Autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal in a 5 MW pilot-scale combustor // *Fuel.* — 2014. — V. 122. — P. 103–111.
30. **Burdukov A. P., Popov V. I., Lomovsky I., Yusupov T. S.** Effect of mechanochemical activation on coal combustion in torch // *Chem Sust Dev.* — 2009. — V. 17. — P. 465–472.
31. **Xiao H., Ma X., Lai Z.** Isoconversional kinetic analysis of co-combustion of sewage sludge with straw and coal // *Appl. Energy.* — 2009. — V. 86. — P. 1741–1745.
32. **Otero M., Calvo L. F., Gil M. V., Garcia A. I., Moran A.** Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis // *Bioresour. Technol.* — 2008. — V. 99. — P. 6311–6319.
33. **Ozawa T.** A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1965. — V. 38. — P. 1881–1886.
34. **Flynn J. H., Wall L. A.** A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // *Polym. Lett.* — 1966. — V. 4. — P. 323–328.
35. **Vyazovkin S.** Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature // *J. Comput. Chem.* — 1997. — V. 18. — P. 393–402.
36. **Wang Q., Wang H. G., Sun B. Z., Bai J. R., Guan X. H.** Interactions between oil shale and its semi-coke during co-combustion // *Fuels.* — 2009. — V. 88. — P. 1520–1529.

*Поступила в редакцию 25/VI 2014 г.,
в окончательном варианте — 15/I 2015 г.*