

УДК 622.332

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СГОРАНИЯ ЛИГНИТА
МЕТОДОМ КОУТСА – РЕДФЕРНА
НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Т. Агакаяк

*Технический университет Конья,
E-mail: tagacayak@ktun.edu.tr, г. Конья, 42250, Турция*

Исследованы профиль горения, температура воспламенения и пиковая температура для трех образцов лигнита из разных районов провинции Конья в Турции. С помощью метода Коутса – Редферна выполнен кинетический анализ и рассчитаны энергии активации для четырех степеней реакционной способности угля. Установлено, что уголь из шахты “Бейшехир” наиболее предрасположен к горению.

Ключевые слова: энергия активации, уголь, сгорание, кинетика сгорания, термогравиметрический анализ, дифференциальный термогравиметрический анализ

DOI: 10.15372/FTPRPI20220509

В общем виде уголь представляет собой твердое ископаемое топливо с неравномерной структурой, включающей органические и минеральные вещества, называемые мацералами [1, 2]. В структуре угля углеводороды определяют его качество и калорийность [3]. Органические вещества, входящие в состав угля, являются горючими веществами. Оценка термических свойств угля играет важную роль в удовлетворении энергетических потребностей многих стран [2]. Процесс получения полезных веществ из угля при термической обработке должен основываться на его физико-химических свойствах, механизме термического разрушения и кинетики сгорания.

Термогравиметрический анализ (ТГА) — эффективный и широко распространенный метод количественного определения массовых потерь при сгорании как функции постепенного увеличения температуры [4]. В то же время ТГА является одним из аналитических методов, позволяющих определить характеристики сгорания угля и исследовать его кинетику [5]. Точки температуры воспламенения и пиковой температуры могут быть определены на дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГА-кривая), построенной по первой производной массовых потерь образцов угля при сгорании [6, 7].

В настоящей работе посредством термогравиметрического анализа исследованы характеристики сгорания различных образцов лигнита. Построенные ТГА- и ДТГА-кривые позволили оценить профиль горения, зоны протекания реакции, пиковые температуры и температуры воспламенения различных углей. С помощью метода Коутса – Редферна отдельно рассчитаны энергии активации для четырех степеней реакционной способности угля.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ И МАТЕРИАЛОВ

Образцы лигнита (примерно 50 кг) получены из трех угольных шахт провинции Конья и хранились в герметичных мешках для предотвращения окисления. Образцы измельчались сначала в щековой дробилке, а затем в шаровой мельнице. Требуемое количество угля получено методом конуса и кольца. Далее измельченный уголь просеивался через сито (106 мкм). В табл. 1 представлена характеристика образцов просеянного угля.

ТАБЛИЦА 1. Характеристика образцов угля из различных шахт

Уголь шахты	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Связанный углерод, %	Теплота сгорания, ккал/кг	
				максимальная	минимальная
“Эрменек”	14.20	44.28	41.53	6016	5766
“Илгин”	32.17	48.74	19.08	4655	4410
“Бейшехир”	37.60	44.11	18.29	3957	3747

Калориметрический анализ выполнялся в соответствии со стандартом ASTM D 5864-11a [8] с помощью адиабатического бомбового калориметра AC-350 компании LECO (США) (рис. 1а). Сухой уголь ~1 г помещался в пробоотборник, контактирующий с нитью накаливания. Затем образец помещался в калориметрическую бомбу с высоким давлением, где происходило сгорание угля в кислородной среде, на основании чего рассчитывалась калорийность образцов угля.

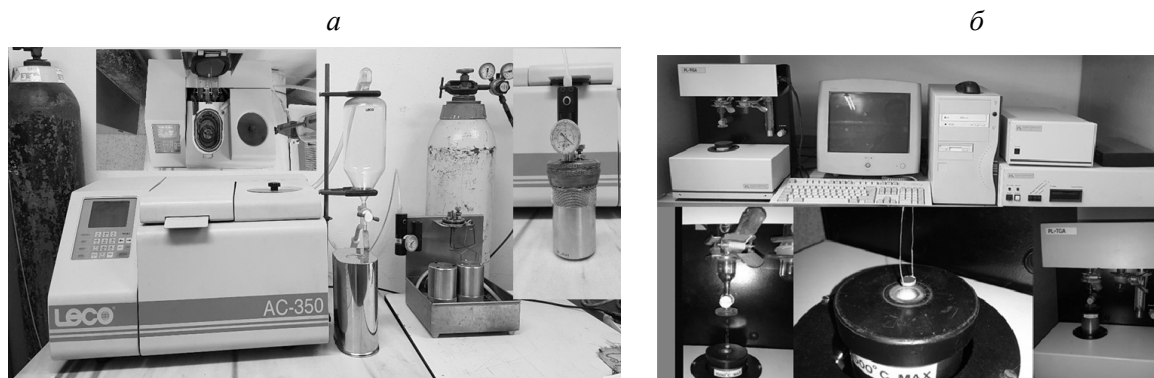


Рис. 1. Оборудование для измерения калорийности (а) и проведения термогравиметрического анализа (б) образцов угля

Термогравиметрический анализатор TGA-1500 компании PL использован для ТГА образцов угля (рис. 1б). В платиновый тигель анализатора равномерно помещено 10 мг угля, где происходил нагрев от температуры окружающего воздуха до 900 °С с повышением на 10 °С/мин при подаче сухого воздуха 5 мл/мин. Более детально процесс термогравиметрического анализа описан в [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ позволяет выразить массовые потери образцов угля в зависимости от температуры в ходе выхода летучих веществ. На ТГА-кривой выделяются три зоны протекания реакции. В первой зоне уголь теряет влагу, во второй зоне — летучие вещества и происходит сгорание связанного углерода. Таким образом, наибольшая потеря массы наблюдается во второй зоне. В третьей зоне фиксируется разложение минеральных веществ [10]. Полученные ТГА-кривые для образцов угля из шахт “Эрменек”, “Илгин” и “Бейшехир” представлены на рис. 2.

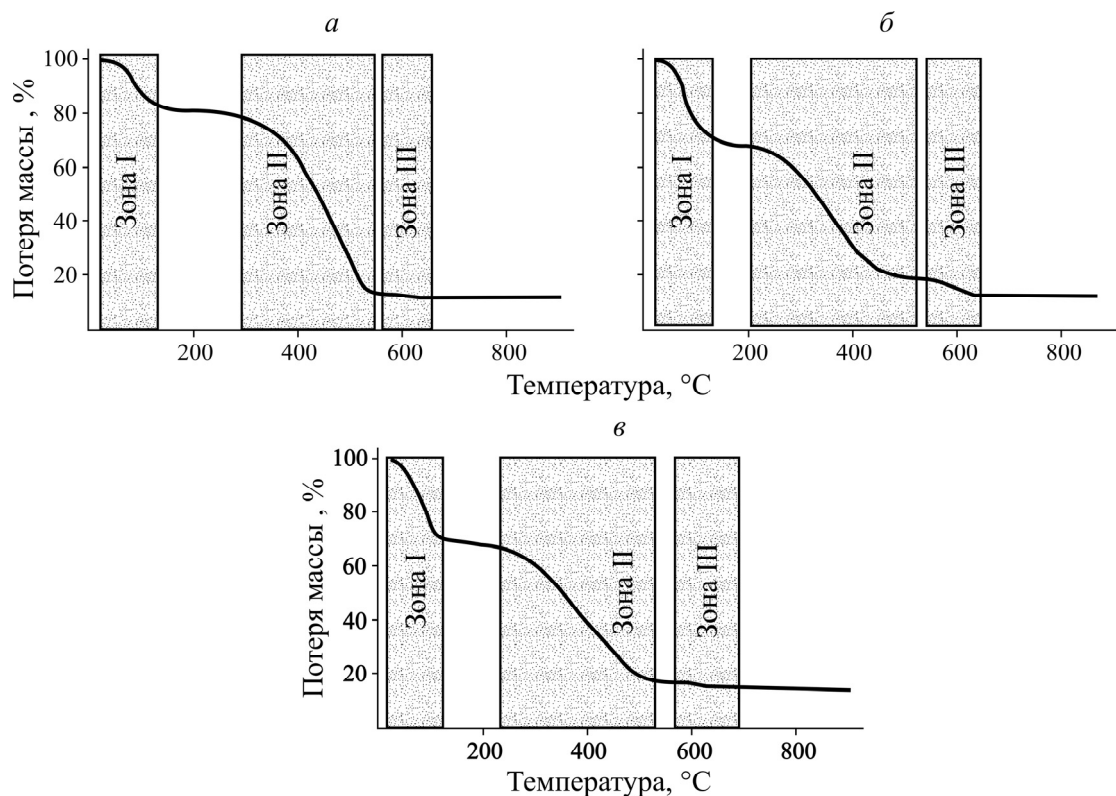


Рис. 2. ТГА-кривая угля из шахт “Эрменек” (а); “Илгин” (б); “Бейшехир” (в)

Интервалы зон протекания реакции достаточно близки друг к другу для всех рассматриваемых углей (табл. 2). Средние потери массы образцов составили: в первой зоне — 26.33 %, во второй — 53.67 и 6.33 % в третьей.

ТАБЛИЦА 2. Потеря массы в зонах протекания реакции сгорания углей

Уголь шахты	Зона I		Зона II		Зона III	
	Температурный интервал, °C	Потеря массы, %	Температурный интервал, °C	Потеря массы, %	Температурный интервал, °C	Потеря массы, %
“Эрменек”	25 – 135	17	290 – 560	63	570 – 660	3
“Илгин”	25 – 150	30	220 – 550	48	565 – 670	9
”Бейшехир”	25 – 130	32	235 – 540	50	570 – 690	7

Профили горения угля получены с помощью результатов ТГА и ДТГА. При дифференцировании первого порядка функции массовых потерь угля построены ДТГА-кривые. Фактически, ДТГА-кривая показывает скорость массовой потери угля при увеличении температуры и позволяет определить температуру воспламенения и пиковую температуру сгорания угля:

$$\frac{T_{finai} - T_{initai}}{t_{finai} - t_{initai}} = \frac{dW}{dt}, \quad (1)$$

где T_{initai} — исходная температура, °C; T_{finai} — конечная температура, °C; t_{initai} — начальное время протекания реакции, мин; t_{finai} — конечное время протекания реакции, мин; W — масса образца, г. На рис. 3 представлены ДТГА-кривые для образцов угля из шахт “Эрменек”, “Илгин” и “Бейшехир”.

По ДТГА-кривым может быть определена температура воспламенения и пиковая температура. Это важные параметры при определении предрасположенности угля к самовозгоранию. Температура воспламенения соответствует точке перегиба, где кривая профиля горения претерпевает резкое увеличение. Точка перегиба на кривой профиля горения характеризует пиковую температуру, при которой интенсивность массовой потери является максимальной. Для образца угля из шахты “Эрменек” значения температуры воспламенения и пиковой температуры составили 216 и 483 °С соответственно (рис. 3а). Данные значения согласуются с предыдущими работами, в которых был рассмотрен этот же уголь [7, 9]. Из рис. 3б видно, что температура воспламенения образца угля из шахты “Илгин” составила 204 °С, а его пиковая температура 375 °С, что также согласуется с [7].

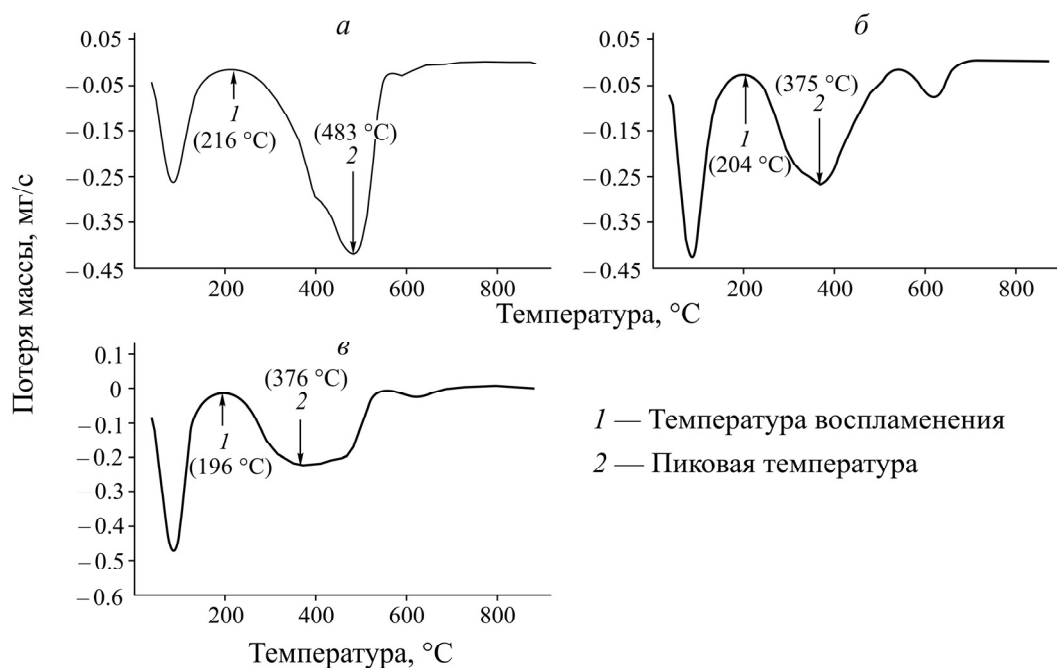


Рис. 3. ДТГА-кривая угля из шахт “Эрменек” (а), “Илгин” (б), “Бейшехир” (в)

Температура воспламенения и пиковая температура сгорания образца угля из шахты “Бейшехир” составила 196 и 376 °С (рис. 3в). Установлено, что температура воспламенения лигнита лежит в диапазоне 200–300 °С в зависимости от содержания летучих веществ [11–15]. Более низкие температуры воспламенения приводят к более легкому самовозгоранию [16]. Можно сделать вывод, что уголь из шахты “Бейшехир” наиболее предрасположен к самовозгоранию. Следует отметить, что самовозгорание высокосортных углей протекает медленнее, чем низкосортных. Кроме того, существует прямо пропорциональная взаимосвязь между пиковой температурой и температурой воспламенения. Пиковая температура на профиле горения рассмотрена как мера реактивности угля: чем меньше пиковая температура сгорания угля, тем большей реакционной способностью будет обладать уголь [17, 18].

Кинетический анализ сгорания угля выполнен на основе анализа соответствующих профилей горения. Энергия активации E , полученная из профиля, принята как показатель прогнозирования реакционной способности сгорания угля. Для расчета значений энергии активации образцов методом Коутса – Редферна четырех различных степеней реакционной способности n использованы экспериментальные неизотермические данные ТГА. Выбраны следующие степени реакционной способности: 0.5; 0.67; 1; 1.5.

Если $n = 1$, то

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{A_r R}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}. \quad (2)$$

Если $n \neq 1$, то

$$\ln \left[-\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{A_r R}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f}, \quad (4)$$

где E — энергия активации, кДж/моль; α — степень массовых потерь; R — газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; n — степень реакционной способности; A_r — постоянная Аррениуса, 1/мин; β — скорость нагревания, К/мин; W_o — изначальная масса угля, г; W_t — масса угля в момент времени t , г; W_f — окончательная масса сгоревшего угля, г [19].

Уравнения (2), (3) необходимы для анализа экспериментальных данных ТГА при различных скоростях нагрева. Линия наклона линии $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ для $n=1$ или $\ln[-(1-(1-\alpha)^{1-n})/(T^2(1-n))]$ для $n \neq 1$ относительно $1/T$ принята равной $-E/(RT)$ [20, 21]. Энергии активации образцов определены по этому наклону [22–24]. На рис. 4 представлены экспериментальные (пунктирная линия) и рассчитанные по методу Коутса–Редферна (сплошная линия) кинетические зависимости образцов угля различных шахт.

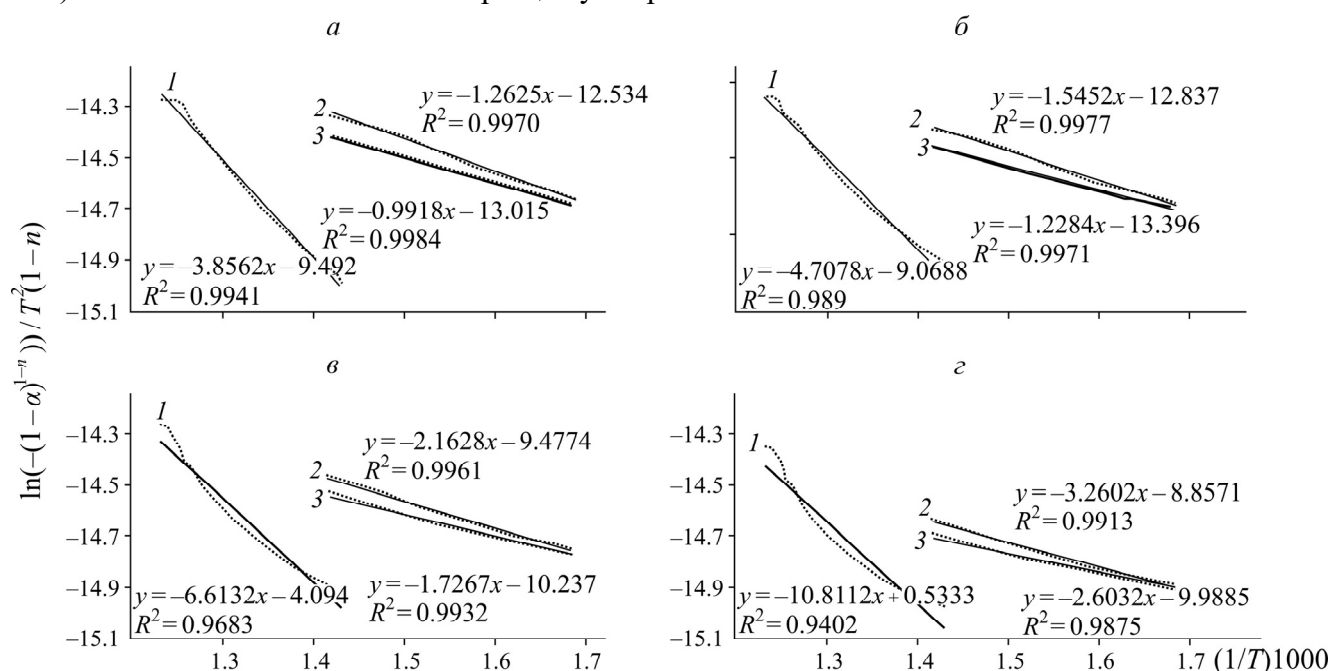


Рис. 4. Экспериментальные и рассчитанные кинетические зависимости угольных образцов шахт “Эрменек” (1), “Илгин” (2), “Бейшехир” (3) при различных степенях реакционной способности: а — 0.5; б — 0.67; в — 1; е — 1.5

Рассчитанные энергии активации представлены на рис. 5. Они находятся в диапазоне 8.25–18.79 кДж/моль (шахта “Бейшехир”), 10.50–27.11 кДж/моль (шахта “Илгин”), 32.06–89.88 кДж/моль (шахта “Эрменек”) в зависимости от степени реакционной способности. Анализируя эти значения, можно сделать вывод, что уголь из шахты “Бейшехир”

наиболее предрасположен к горению. При совместной оценке термических и кинетических свойств угля можно заключить, что высокая калорийность и/или низкое содержание неорганических веществ в угле не означает простоту его воспламенения. Также можно оспорить утверждение о том, что не существует определяющих свойств для заключения о характере горения угля [25].

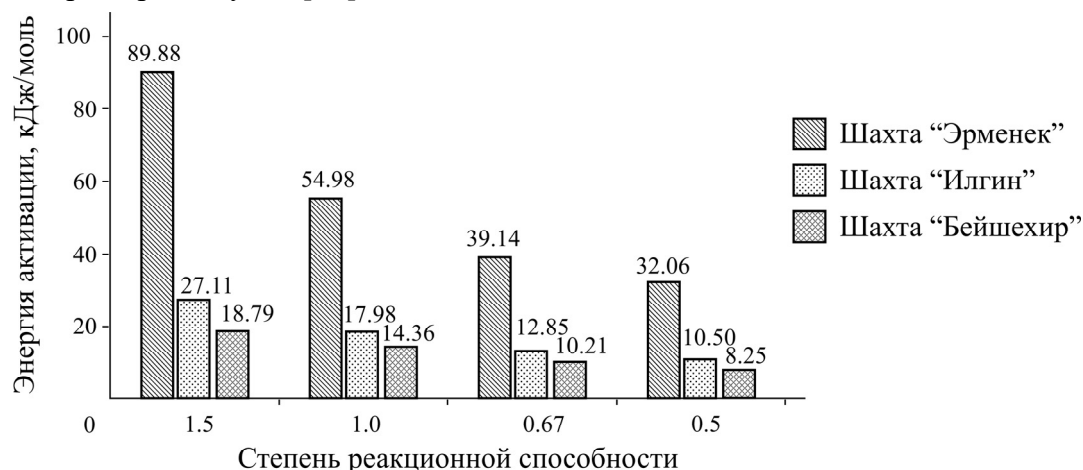


Рис. 5. Зависимость энергии активации угольных образцов от степени реакционной способности

ВЫВОДЫ

Методами термогравиметрического анализа и дифференциального термогравиметрического анализа для образцов лигнита получены три типовые зоны протекания реакции на ТГА- и ДТГА-кривых. Выявлено, что наибольшая потеря массы во второй зоне происходит из-за сгорания углерода и выхода летучих веществ. Для угля из шахты "Эрменек" значения температуры воспламенения, пиковой температуры и температуры полного сгорания составили 216, 483 и 660 °C соответственно; для угля из шахты "Илгин" — 204, 375 и 670 °C; для угля из шахты "Бейшехир" — 196, 376 и 690 °C. В результате совместной оценки термических и кинетических свойств сгорания угля рассчитаны энергии активации и сделан вывод о том, что уголь из шахты "Бейшехир" наиболее предрасположен к горению по сравнению с другими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie W., Stanger R., Wall T. F., Lucas J. A., and Mahone M. R. Associations of physical, chemical with thermal changes during cooking as coal heats — Experiments on coal maceral concentrates, *Fuel*, 2015, Vol. 147. — P. 1–8.
2. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., and Spivey J. J. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges, *Energy and Env. Sci.*, 2011, Vol. 4, No. 2. — P. 311–345.
3. Stach E., Mackowsky M. T., Teichmuller M., Taylor G. H., Chandra D., and Teichmuller R. Stach's textbook of coal petrology. Berlin: Gebruder-Borntraege, 1981. — 535 p.
4. Iordanidis A., Georgakopoulos A., Markova K., Filippiddis A., and Kassoli-Fournaraki A. Application of TG-DTA to the study of Amynteon lignites, northern Greece, *Thermochimica Acta*, 2001, Vol. 371, No. 1–2. — P. 137–141.
5. Feng B. and Bhatia S. K. On the validity of thermo gravimetric determination of carbon gasification kinetics, *Chemical Eng. Sci.*, 2002, Vol. 57, No. 15. — P. 2907–2920.

6. **Cumming J. W. and Mc Laughlin J.** The thermogravimetric behaviour of coal. *Thermochimica Acta*, 1982, Vol. 57, No. 3. — P. 253–272.
7. **Duzyol S. and Sensogut C.** The relation between hydrophobic flocculation and combustion characteristics of coal, *Fuel Process. Technol.*, 2015, Vol. 137. — P. 333–338.
8. **ASTM D 5865-11a** Standard test method for gross calorific value of coal and coke. ASTM, Philadelphia, 2011.
9. **Sensoqut C., Ozsen H., and Demirbas A.** Combustion characteristics of 24 lignite samples, *Energy Sources A*, 2008, Vol. 30, No. 5. — P. 420–428.
10. **Hicyilmaz C., Ozbas K. E., and Kok M. V.** The benefit of coal washing from the view of combustion kinetics, *Proc. 13th Turkish Coal Congress, Zonguldak*, 2002. — P. 133–143.
11. **Moon C., Sung Y., Ahn S., Kim T., Choi G., and Kim D.** Thermochemical and combustion behaviors of coals of different ranks and their blends for pulverized — coal combustion, *Applied Thermal Eng.*, 2013, Vol. 54, No. 1. — P. 111–119.
12. **Idris S. S., Rahman N. A., and Ismail K.** Combustion characteristics of Malaysian oil palm biomass, sub bituminous coal and their respective blends via thermogravimetric analysis (TGA), *Bioresour. Technol.*, 2012, Vol. 123. — P. 581–591.
13. **Toptas A., Yildirim Y., Duman G., and Yanik J.** Bioresource technology combustion behavior of different kinds of torrefied biomass and their blends with lignite, *Bioresour. Technol.*, 2015, Vol. 177. — P. 328–336.
14. **Atibeh E. A. and Yozgatligil A.** Combustion characteristics of biomass ash and lignite blend under oxy-fuel conditions, *ASME Int. Mech. Eng. Congress and Exposition, California*, 2013, — P. 1–10.
15. **Pintana P. and Tippayawong N.** Nonisothermal thermogravimetric analysis of Thai lignite with high CaO content, *Sci. World J.*, 2013., No. 4. — P. 1–7.
16. **Stracher G. B., Prakash A., and Sokol E. V.** Spontaneous combustion in open-cut coal mines, *Australian Experience and Research*, Chapter 1, Elsevier, Amsterdam, 2015.
17. **Kneller W. A.** Physicochemical characterization of coal and coal reactivity: A review, *Thermochim. Acta*, 1986, Vol. 108, No. 8. — P. 357–388.
18. **Cumming J. W.** Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy, *Fuel*, 1984, Vol. 63, No. 10. — P. 1436–1440.
19. **Coats A. W. and Redfern J. P.** Kinetic parameters from thermo gravimetric data, *Nature*, 1964, Vol. 201. — P. 68–69.
20. **Xiang F., Li J., and Yin L.** A weighted average global process model based on two stage kinetic scheme for biomass combustion, *Biomass Bioenergy*, 2013, Vol. 48. — P. 43–50.
21. **Sima-Ella E., Yuan G., and Mays T.** A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars, *Fuel*, 2005, Vol. 84, No. 14–15. — P. 1920–1925.
22. **Yurdakul Y. S. and Atimtay A. T.** Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Proc. Technol.*, 2009, Vol. 90, No. 7–8. — P. 939–946.
23. **Avsaroglu S., Barzegar R., Yozgatligil A., and Atimtay A. T.** Türk linyitlerinin yanma kinetiğinin oksiyenma koşullarında termal gravimetri analiz yöntemi ile incelenmesi, *Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, 2017. — P. 659–672.
24. **Gil M. V., Casal D., Pevida C., Pis J. J., and Rubiera F.** Thermal behaviour and kinetics of coal / biomass blends during co-combustion, *Bioresour. Technol.*, 2010, Vol. 101, No. 14. — P. 5601–5608.
25. **Hicyilmaz C. and Altun N. E.** Comparison of the combustion characteristics of three different fossil fuels from Turkey, *Int. Min. Congress Exhibition Turkey (IMCET)*, 2003. — P. 401–406.

Поступила в редакцию 20/IV 2022

После доработки 10/IX 2022

Принята к публикации 21/IX 2022