УДК 662.73

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ТОПЛИВ МЕТОДОМ ТГА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ ЧАСТЬ 1: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осипов П.В.[1], Худякова Г.И.[1], Рыжков А.Ф.[1], Теплицкий Ю.С.[2], Пицуха Е.А.[2]

[1]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия*
[2]*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ, а так же в рамках выполнения Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (госконтракт № 14.516.11.0043 от 2013 г.).

АННОТАЦИЯ

В статье приведены кинетические константы конверсии твердых топлив и композитов, описана методика проведения экспериментов на приборе синхронного термического анализа. Проведено сравнение результатов экспериментальных исследований различными методами. Установлено, что метод термического анализа позволяет достоверно определять исходные данные для математического моделирования процессов термохимического превращения в поточном реакторе в разных средах. Кинетические константы использованы для моделирования циклонного реактора низкотемпературной термохимической конверсии углей.

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики твердого топлива (влажность, зольность, низшая теплота сгорания, элементный состав органической массы угля) являются важнейшей исходной информацией при расчёте и проектировании энергетического оборудования. Справочные значения технических характеристик имеются для многих топлив, но естественная изменчивость свойств топлив в пределах отдельного месторождения и освоение новых месторождений, делают справочные значения не полным для практических целей. В справочной литературе также отсутствуют данные о характеристиках композитных твердых топлив полученных напрмер из смесей углей.

Характеристики твердого топлива в настоящее время определяют различными способами, чаще всего по стандартным методикам прописанным в соответствующих ГОСТах. Проведение такого анализа предполагает введение дополнительных коэффициентов и поправок, которые имеют статистическое обоснование и, таким образом, могут неопределенно сказываться на точности определения в отдельных случаях, так же возникают сложности при интерпритации данных инструментального анализа.

У стандартних способов определения технических характеристик угля есть свои положительные и отрицательные стороны, но ни одним из этих способов нельзя одновременно определить все названные технические характеристики угля, что делает актуальным поиск универсального метода. Одним из таких методов может служить комплексный термический анализ, который позволяет в одном эксперименте определить технические характеристики топлива. Он объединяет в рамках единого комплекса синхронный термический анализ и масс-спектрометрический газоанализатор, что позволяет наряду с суммарными характеристиками процесса нагрева навески топлива (убыль массы, величина тепловых эффектов) получать также динамику выделения газообразных продуктов. Для определения технических характеристик ис-

пользован интегрированный комплекс синхронного термического анализа (СТА), изготовленный фирмой NETZSCH. В его состав входят: блок термического анализа STA 449 Jupiter (скорость разогрева печи 0,001-50 К/мин) и квадрупольный масс-спектрометр Aëolos. На разных стадиях конверсии исследуемых образцов, комплекс позволяет проводить элементный и технический анализ образцов, определять экзо- и эндоэффекты реакции, теплоту сгорания, а также исследовать кинетические характеристики.

ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА ТГА ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение кинетики гетерогенного взаимодействия угольных частиц с газом-реагентом должно основываться прежде всего на надежной технике эксперимента, среди таковых можно выделить четыре основных типа:

1. Метод кипящего и плотного слоя (а);
2. Метод падающих в потоке частиц (б);
3. Эксперименты с индивидуальными частицами (в);
4. Метод термогравиметрического анализа (г).

Изображение движения потока газа-реагента и реагирующих частиц описываемых методов приведено на рис.1.

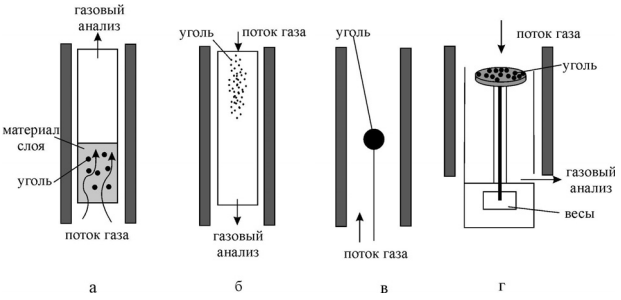

Рис.1 Схематичное изображение методов кинетического анализа.

Метод исследования в кипящем и плотном слое позволяет проводить эксперименты в довольно широком диапазоне размеров частиц. В реакторе происходит интенсивное перемешивание, что позволяет свести к минимуму ограничения по доступу газа к поверхности реагирования [1]. Для устранения значительного отклонения температуры частиц от температуры слоя используется импульсная методика, когда газ-реагент подается порциями, в этом случае конверсия углерода определяется объемом порции подаваемого газа [2]. Но даже при этом методе сочетание высокореакционного угля, больших температур и размеров частиц приводит к значительному отклонению температуры реагирующих частиц, которое требуется учитывать расчетными методами. Эксперименты в КС проводят с коксовым остатком угля, который готовят отдельно. К достоинствам метода можно отнести возможность контроля температуры частиц, отсутствие диффузионных ограничений. К недостаткам метода можно отнести невозможность контролировать убыль массы образца напрямую, поэтому расчеты основываются на показаниях газового анализа. В результате точность эксперимента зависит от чувствительности газоаналитической системы и газотранспортного размытия в линии подвода.

Метод падающих в спутном потоке частиц предназначен для изучения кинетики взаимодействия угля с газами при размере частиц не превыщающем 200 мкм [3]. Если в упомянутом выше методе изучаемые образцы разогреваются вместе с печью, то данный способ позволяет подавать уголь непосредственно в разогретый реактор. Таким образом, эксперимент приближается к условиям реальных установок. Расчет удельной скорости реагирования ведется по показаниям газового анализа и(или) по измерению массы на входе и на выходе из реактора. К недостаткам метода можно отнести ограниченность по применимости для крупных частиц, необходимость проведения большого количества экспериментов с варьируемыми параметрами (температура, концентрации газа-реагента). К преимуществам метода относится наибольшая приближенность эксперимента к условиям действующих установок.

Метод, при котором используются ИЧ нашел применение, в основном, для изучения процессов сжигания углей и биомассы [4,5]. Исследуемые образцы размещают на специальных кварцевых нитях, либо на термопарах. К недостаткам метода следует отнести возможную нерепрезентативность частицы среди отобранного материала, сложность проведения эксперимента для мелких частиц, невозможность контроля среды вокруг частицы. К основному преимуществу метода можно отнести возможность изменения в

широком диапазоне значений теплообмена с газовой средой.

Метод ТГА чаще всего проводится с пылевидными частицами (50-200 мкм) [6], что делается с целью равномерного распределения засыпки по дну тигля. В этом случае обеспечивается наилучший контакт материала с поверхностью и величина ДСК сигнала, регистрирующего экзо- или эндотермический эффект реакции, становится более выраженной. С учетом малого размера частиц, большинство исследователей принимают температуру реагирующих зерен равной регистрируемой термопарой под дном тигля, что вполне справедливо для мелкодисперсной засыпки в низкотемпературной области реагирования. К недостаткам метода можно отнести невозможность проведения экспериментов под давлением в традиционных приборах ТГА, необходимость отработки методики для каждого вида топлива. К преимуществам метода следует отнести широкий набор промышленно выпускаемых анализаторов, которые рассчитаны на работу в широком диапазоне температур, непрерывный учет убыли массы, синхронизируемый с показаниями газового анализа, наличие рекомендаций и стандартов, выпускаемых сообществом исследователей использующих ТГА [7].

Учитывая быстроту, точность и отработанность метода СТА, следует выделить инструменльные преимущества серийных приборов ТГА при изучении процессов сжигания и газификации угля. Данный метод позволяет точно контролировать убыль массы образца, отслеживать последовательные стадий сушки, выхода летучих, конверсии коксового остатка.

Немаловажным при выборе ТГА является выявленная в настоящей работе схожесть значений E_a, А, получаемых при сжигании угля, в сравнении с методом КС, ИЧ и падающих в потоке частиц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА БАЗЕ ПРИБОРА СТА

Для получения данных, используемых при моделировании циклонного реактора низкотемпературной термохимической конверсии, проводились инструментальные исследования на базе прибора СТА.

Исходные образцы подвергались выдержке в печи прибора СТА в среде аргона (Ar) при 900°С для подготовки полукоксов. Полученные коксозольные остатки охлаждались до стартовой температуры (400, 600, 700 и 800°С), после чего происходил их разогрев вместе с печью до включения газа-реагента.

Серия опытов позволила выбрать скорость разогрева для исследуемых топлив, которая оказалась в пределах 7,5-12,5 К/мин. В этом диапазоне скоростей на участке 500-600 °С получается единая кривая зависимости удельной скорости реагирования от обратной температуры. Это означает, что в данном диапазоне конверсия происходит по одинаковому механизму и обеспечивается повторяемость результатов.

При проведении неизотермических измерений возникает проблема быстрого выгорания образца, котрый полностью выгорает за короткий температурный промежуток 50-70°С. С целью расширения этой области и нахождения точки перехода из одного режима реагирования в другой необходимо использовать методику увеличения стартовой температуры эксперимента.

Наряду с неизотермическим способом ТГ анализа возможно проведение изотермических измерений, для чего необходимо не менее трех экспериментов при разных температурах.

Для определения кинетических констант процесса газификации угля в разных средах методом ТГА использовались стандартные средства интерпретации данных термоаналитических измерений. Задача состояла лишь в корректном выборе инструмента из набора, предоставляемого программно-вычислительным комплексом Термокинетика, разработанным компанией NETZSCH - поставщиком комплекса.

Метод термического анализа традиционно применяется для исследования механизма и кинетики процессов термохимического превращения твердого топлива. Достоинством этого метода является то, что через некоторое время после начала нагрева возникает квазистационарное состояние, при котором скорость нагрева образца равна скорости нагрева внешней среды, что обеспечивает наиболее простые связи между характеристиками термических кривых с различными теплофизическими и кинетическими величинами [8].

Общее выражение, которое обычно используется при обработке данных ТГА анализа выглядит следующим образом:

$$\frac{dX}{dt} = A(T, p(O)) \times f(X) \quad (1)$$

где A – наблюдаемая скорость химического реагирования, 1/с. Данный параметр учитывает влияние температуры и парциального давления газа реагента. Используя уравнение Аррениуса и предполагая, что давления кислорода воздуха остается постоянным, а порядок реакции равен единице, уравнение (1) преобразуется к следующему виду:

$$\frac{dX}{dt} = A(X) \times e^{-E/RT} \times f(x) \quad (2)$$

где $A(X)$ – предэкспоненциальный множитель, 1/с, E – энергия активации, кДж/моль. Функции $f(X)$ в этом уравнении учитывает модель изменение физических и химических свойств частиц угля по ходу конверсии. Существуют несколько основных моделей, предложенных различными исследователями, одной из них является объемная модель (volumetric model), в ней $f(X)=1-X$. Данная модель построена на предположении, что гетерогенная реакция взаимодействия окислителя с углеродом происходит на поверхности частицы, а площадь поверхности реагирования уменьшается по мере конверсии.

Принимая эту модель, в окончательном виде уравнение (1) запишется:

$$\frac{dX}{dt} = A \times e^{-E/RT} \times (1 - X) \quad (3)$$

Построив данную зависимость в виде графика удельной скорости реагирования от обратной температуры, можно установить интересующие значения кинетических параметров A, E (4).

$$\ln R = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Представленный метод является наиболее простым способом обработки данных, получаемых с помощью ТГА анализа. При этом значение энергии активации и предэкспоненциального множителя рассчитываются для конкретного режима реагирования и для широкого диапазона конверсии.

КОНВЕРСИЯ КОКСОВОГО ОСТАТКА НАТУРАЛЬНЫХ ТОПЛИВ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

В силу того, что коксозольный остаток (КЗО) – это основа топлива, и он является наиболее сложной его частью в процессе конверсии, изучению кинетики конверсии кокса посвящается значительная часть исследований. В качестве топлив были выбраны два типа угля – волчанский бурый уголь (ВБУ) и донецкий антрацит (АШ), исследованиям подвергались также и продукты обогащения углей. Выбор антрацита обусловлен наличием независимых данных по скорости реагирования и энергии активации, полученных на принципиально иных экспериментальных установках, отличных от установки СТА.

Для АШ_ были проведены эксперименты по конверсии кокса при разной температуре начала процесса (рис. 2). При старте с 400°С (поз. 1) на кривой конверсии выделяется перелом - переход из внутрикинетического во внутридиффузионный режим при температуре 590°С. При старте же с 600°С (поз. 2) участок внутрикинетической кривой практически отсутствует и кривая конверсии продолжает линию внутридиффузионного режима для эксперимента начатого при 400°С.

Полученные значения удельной скорости конверсии АШ_ на приборе ТГА сравнивались с данными установок РСК-1 (А.Ю. Майстренко) и падающих частиц (В.И. Бабия).

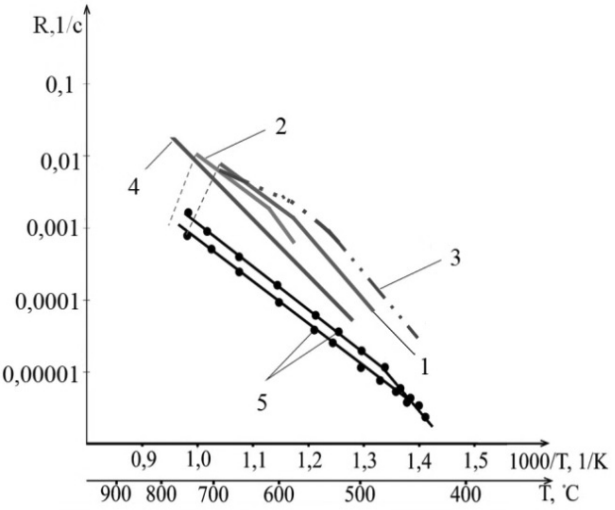

Рис.2 Зависимость удельной скорости взаимодействия коксов АШ с кислородом воздуха от обратной температуры. 1,2 – АШ_(метод ТГА), 3 – $АШ_+$(метод ТГА), 4 – АШ малозольный [4], 5 – $АШ_+$ ($А^d_к$=46,1%, dч=0,4-0,6 и 1-1,6 мм) [9].

В результате сравнения было обнаружено, что кривая удельной скорости конверсии АШ$_+$ (поз. 3), снятая на ТГА, лежит на один порядок выше кривой снятой на РСК-1 для среднезольного АШ$_+$ (поз. 5), имеющего во внутрикинетическом режиме E_a' = 189 кДж/моль, во внутридиффузионном E_a'' = 122 кДж/моль. Сравнение конверсии АШ$_-$ (поз. 1), хорошо согласуется с данными В.И. Бабия [4] по кинетике тонкодисперсных (10 - 100 мкм) малозольных донецких антрацитов, полученными методом с падающими частицами в спутном потоке (поз. 4).

Снятая на ТГА кривая конверсии для АШ$_+$ (поз. 3, A^d = 33%) в области внутрикинетического режима расположена несколько выше кривой АШ$_-$ (поз. 1, A^d = 12%). Причину большей реакционной способности АШ$_+$ во внутрикинетическом режиме можно усматривать в более значительном выходе летучих АШ$_+$ (V^{daf} =8-10%), по сравнению с АШ$_-$ (V^{daf}=6%), в результате КЗО после выхода летучих имеет более развитую реакционную поверхность и поэтому его скорость горения выше. Развитие поверхности влияет в большей степени, чем зольный слой, на взаимодействие углерода кокса с кислородом воздуха. Четкого перехода из внутрикинетического режима во внутридиффузионный режим на кривой АШ$_+$ (поз. 3) не наблюдается, существует протяженный переходный режим, где X_c меняется от 20 до 60%.

Для второго топлива – ВБУ были проведены эксперименты по конверсии кокса в воздушной среде (рис. 3) на приборе ТГА, а полученные данные сравнивали с данными с установок РСК-1 и Пиролиз-М. Данное исследование включало изучение динамики выгорания коксового остатка при температурах 430-490°С по импульсной методике на установке РСК-1 и исходных углей при 780-910°С на динамической установке Пиролиз-М Института угольных энерготехнологий НАН Украины [9]. На установке Пиролиз-М значения удельной скорости реагирования – R, оценка кинетических констант и зольности выполнялась по максимальным значениям R.

На рис. 3 можно обнаружить общие для кривых ТГА участки (чистые режимы), на переходных участках процессы протекают совместно под контролем двух соседних режимов. Внутрикинетическое горение высокореакционной части кокса ВБУ$_+$ (поз. 6): с E_a'= 170-178 кДж/моль, является продолжением одноименного режима ВБУ$_+$, выявленного на установке РСК-1. Следующий режим внутридиффузионного горения с E_a'' = 65 кДж/моль. С ростом температуры формируется режим с внутридиффузионными ограничениями, обусловленными повышением скорости реакции и нарастанием зольного слоя.

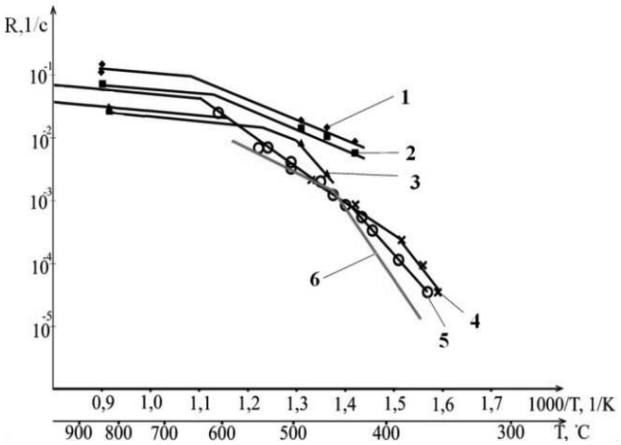

Рис.3 Зависимость удельной скорости взаимодействия буроугольных коксов с кислородом воздуха от обратной температуры. 1, 2, 3 – волчанский БУ разной зольности (метод КС), 4, 5 – александрийский БУ (метод КС); 6 – волчанский БУ (метод ТГА).

При работе на импульсной установке (РСК) было обнаружено, что во внутридиффузионной области реагирования наблюдаемая энергия активации горения углерода кокса ВБУ составляет 70 кДж/моль, а ВБУ$_-$ – 60 кДж/моль. Эти значения меньше, чем для коксов Днепровского (Александрийского) бурого угля, близкого по характеристикам к ВБУ. Внутикинетический режим с E_a' = 177 кДж/моль был обнаружен лишь для ВБУ$_+$.

При анализе выгорания коксового остатка на установке ТГА (рис. 4) при одинаковых температурных уровнях значения удельной скорости реагирования для изотермического и неизотермического опыта в начальных точках совпадают. Максимальные удельные скорости взаимодействия коксов с кислородом воздуха для изотермических режимов не достигают аналогичных уровней неизотермического режима, но стремятся к ним, только при стартовой температуре 900°С уровень максимальной скорости для двух режимов одинаков.

В изотермическом режиме точки удельной скорости взаимодействия кокса с кислородом воздуха (где степень конверсии КЗО минимальна) совпадают с точками соответствующих температур не-

изотермического режима, далее с ростом температуры неизотермические кривые отклоняются от изотерм. Сравнивать разные режимы необходимо при одинаковых степенях конверсии углерода. На рис. 4 отмечены точки со степенью конверсии кокса X_c=50%, сплошная линия соединяет изотермические кривые, штриховая – неизотермических. На обоеих кривых можно выделить два режима. В области низких температур режим близок к внутридиффузионному с E_a = 90 кДж/моль, при более высоких температурах происходит переход во внешнедиффузионный с E_a = 27 кДж/моль.

По результатам экспериментов можно сделать следующие выводы. Выгорание коксов углей после выхода летучих протекает в три этапа, сначала – во внутрикинетическом режиме – малая часть, затем во внутридиффузионном режиме выгорает основная высокореакционная часть коксового остатка, в конце – низкореакционные графитизированные структуры, ответственные за формирование мехнедожога в топочном процессе.

Исследование кинетики взаимодействия натуральных топлив и коксов в разных средах с помощью ТГА дает схожие результаты с другими методами исследований конверсии топлив. В таблице 1 приведено итоговое сравнение полученных значений энергии активации для внутрикинетического (E_a') и внутридиффузионного режима реагирования (E_a'').

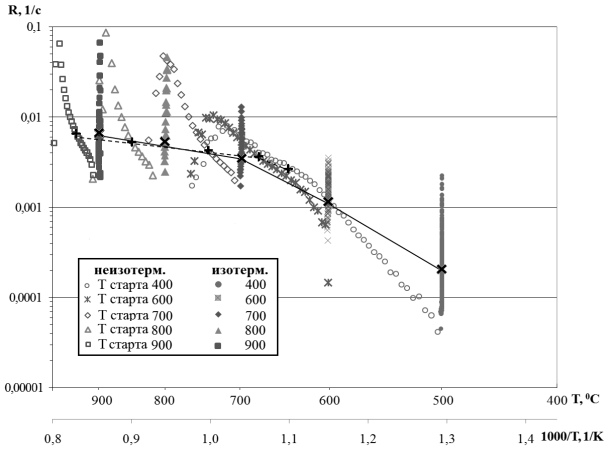

Рис.4 Сравнение удельной скорости взаимодействия коксов АШ– с кислородом воздуха от обратной температуры при неизотермическом и изотермическом нагреве.

Таблица 1.

Сравнение результатов измерения энергии активации взаимодействия коксов углей с кислородом воздуха полученных различными методами (кДж/моль).

Метод	ВБУ_	ВБУ	ВБУ+		АБУ		АШ_		АШ+		Г		Т	
	E_a''	E_a''	E_a'	E_a''	E_a'	E_a''	E_a'	E_a''	E_a'	E_a''	E_a'	E_a''	E_a'	E_a''
ТГА	-	-	170-178	67			161	117	169	72	179	130	159	105
РСК-1 [9,10]	60	70	177	-	175	95-111	-	-	189	122	177	132	162	106
ПЧСП [4]	-	-	-	-			146-168	-	-	-				

КОНВЕРСИЯ КОМПОЗИТНЫХ ТОПЛИВ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Были исследованы смеси углей антрацита и газового, антрацита и тощего, которые сравнивались с данными по конверсии исходных углей. Коксовый остаток был получен в инертной среде при температуре 900 °С и после охлаждения печи выгорал в воздушной среде, при неизотермическом разогреве со скоростью 10 К/мин. Температура включения газа-реагента - 400°С. Зольность газового угля составляет 9%, антрацита (АШ_) 12%, при этом смесь имеет зольность 12%. Удельные скорости конверсии всех образцов приведены на рис. 5.

Можно отметить, что при выгорании коксов смеси углей существует три режима, внутрикинетический, переходный режим и внутридиффузионный. Наличие переходного режима связано с отличием значений удельной скорости исходных топлив. Следует отметить, что кокс газового угля является более реакционным и выгорает с большими значениями удельной скорости взаимодействия углерода топлива с кислородом воздуха (lgA = 10,3 $с^{-1}$, E'_a = 179 кДж/моль), к нему тяготеет и смесь углей на начальном участке (lgA = 8,6 $с^{-1}$, E'_a = 173 кДж/моль) , но все же кривая смеси лежит ниже газового, так как низкореакционный антрацит оказывает тормозящее действие.

После 550 °С газовый уголь полностью выгорает и начинается переходный режим, по завершении этого этапа начинает разгораться антрацит (lgA = 3,2 $с^{-1}$, E''_a = 103 кДж/моль) и кривая выгорания смеси (lgA = 2,9 $с^{-1}$,

E''_a = 95 кДж/моль) с этого момента практически полностью совпадает с кривой выгорания антрацита во внутридиффузионном режиме.

На переходном этапе на величину R оказывают влияние оба топлива, при этом газовый уголь имеет большое значение R, но малое количество органического вещества, а антрацит наоборот только начинает реагирование, но удельная скорость взаимодействия углерода с воздухом значительно меньше, чем у газового.

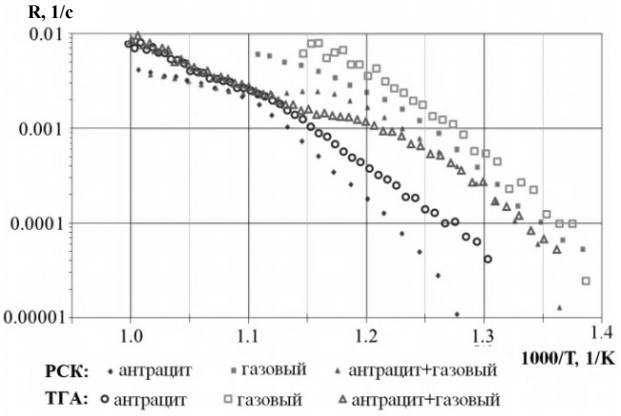

Рис.5 Удельная скорость взаимодействия КЗО антрацита, газового угля и их смеси с кислородом воздуха от обратной температуры.

Эксперимент по конверсии антрацита и тощего углей и их смеси был организован аналогично описанному выше. Зольность тощего угля составляет 21%, антрацита (АШ_) 12%, при этом смесь имеет зольность 16%. Удельная скорость конверсии антрацита, тощего угля и их смеси приведена на рис. 6.

В данном случае переходного режима на графике смеси нет, так как топлива очень близки по характеристикам и режиму выгорания. Существует все же точка перелома между внутрикинетическим (для смеси А/Т: lgA =7,1 $с^{-1}$, E'_a =162 кДж/моль) и в нутридиффузионным (для смеси А/Т: lgA =3,3 $с^{-1}$, E''_a =101 кДж/моль) режимами.

Выгорание для всех топлив и смесей заканчивается при R=0,01 $с^{-1}$, затем удельная скорость идет на спад.

Приведенные данные хорошо согласуются с исследованиями авторов [10] на установке с кипящим слоем РСК-1 (таблица 1), в обоих исследованиях кривые конверсии смесей имеют близкую форму. Энергию активации в переходном режиме для смеси антрацита и газового можно назвать «эффективной» поскольку на конверсию оказывает влияние пористая часть, разная концентрация окислителя у поверхности реагирования для разных углей в смеси.

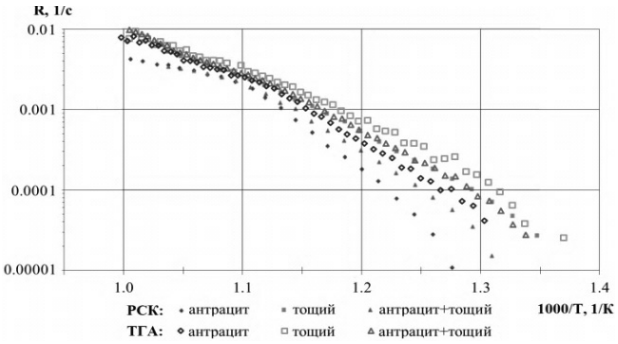

Рис.6 Удельная скорость взаимодействия КЗО антрацита, тощего угля и их смеси с кислородом воздуха в зависимости от обратной температуры.

ВЫВОДЫ

Проведен сравнительный анализ основных методов исследования конверсии органических топлив. Установлено, что метод термического анализа позволяет экспериментально определять исходные данные для математического моделирования процессов термохического превращения в разных средах.

Разработана и верифицирована методика определения кинетических характеристик натуральных и композитных топлив при помощи прибора СТА. При квалифицированном подборе образца и режима данные ТГА по кинетике конверсии в воздухе совпадают с результатами, получаемыми в экспериментальных установках иных типов, и могут быть использованы для моделирования кинетики быстрых процессов в факеле и кипящем слое.

Доказана взаимозаменяемость техники неизотермического и изотермического экспериментов на приборе СТА при определении кинетических констант углей.

Поскольку известные стадии, сопровождающие выгорание топлива (нагрев, сушка, пиролиз, горение) при скорости нагрева менее 10 К/мин протекают, в основном, последовательно, а при скорости более 20 К/мин с существенным наложением, для изучения определенных стадий необходимо устанавливать режим и (или) проводить соответствующую предвари-

тельную подготовку угольного образца (сушку, полукоксование, частичную газификацию).

Получены картины выгорания топлив в низкотемпературном (<1100 ºС) диапазоне. Низкореакционные топлива в целом повторяют динамику выгорания высокореакционных с температурных сдвигом в ~100 К. Высокореакционные (бурые) угли идеально подходят для безостаточной низкотемпературной воздушной и паровоздушной конверсии на топливный газ для использования в однотопливных энергетических установках, работающих на бедном синтез-газе. Менее реакционные (каменные) угли целесообразно применять после неполной конверсии в воздушной и паровоздушной среде в двухтопливных энергоустановках, работающих на бедном синтез-газе и пылевидном топливе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu H., Luo C., Kato S., Uemiya S., Kaneko M., Kojima T. Kinetics of CO2/Char gasification at elevated temperatures: Part I: Experimental results // Fuel Processing Technology. 2006. Vol. 87. Issue 9. Pp. 775-781.
2. Майстренко А.Ю. Кинетика взаимодействия коксов энергетических углей с газами-реагентами CO_2 и O_2 в КС под давлением // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1997. №3. С. 3-10.

   Maystrenko A. The interaction kinetics of the power-generating coal coke with reactant gases CO2 and O2 in the fluidized bed under pressure // Environmental Technology and Resources. 1997. no.3. Pp. 3-10.
3. Kajitani S., Suzuki N., Ashizawa M., Hara S. CO2 gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier // Fuel. 2006. Vol. 85. Pp. 163-169.
4. Бабий В.И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.

   Babi V.I., Kuvaev U.F. The combustion of pulverized coal and coal-dust flame calculation. - M. Energoatomizdat, 1986. 208.
5. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. – М.: Энергоатомиздат, 1986. 176 с.

   Golovina E.S. High-temperature combustion and gasification of carbon. - M. Energoatomizdat, 1986. 176 p.
6. Ollero P., Serrera A., Arjona R., Alcantarilla S. Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination // Fuel. 2002. Vol. 81. Issue 15. Pp. 1989-2000.
7. Vyazovkin S., Burnhamb A. K., Criadoc J.M., Pérez-Maquedac L.A., Popescud C., Sbirrazzuolie N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 520. Pp. 1-19.
8. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Principles and practice / Brown M.E. editor. – Elsevier science, 1998. Vol. 1. 677 p.
9. Майстренко О.Ю. Основні закономірності горіння та газифікації високозольного вугілля в різних модифікаціях киплячого шару : автореф. дис. … д-ра техн. наук. Київ, 1999. 35 с.

   Maystrenko A. Basic regularities combustion and gasification of high-ash coal in different fluidized bed modifications: Abstract of the dissertation. ... Dr. Sc. Science. Kyiv, 1999. 35 p.
10. Бесценный И.В., Дунаевская Н.И., Топал А.И.. Исследование особенностей горения коксов смесей углей различной степени метаморфизма // Сб. докладов VIII Всерос. Конф. с междунар. участием «Горение твердого топлива»./ Новосибирск: ИТ СО РАН. С. 18.1-18.7.

    Bescennyy I.V., Dunaevskaya N.I., Topal A.I. Investigation of the features of burning coke coal mixtures of varying degrees of metamorphism // Collection of reports of VIII Russian. Conf. with Int. participation «Burning solid fuel.» / Novosibirsk IT SB RAS. C. 18.1-18.7.

© Осипов П.В., Худякова Г.И., Рыжков А.Ф., Теплицкий Ю.С., Пицуха Е.А.