

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ УГЛЕЙ В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА И ВОДОКИСЛОРОДНОГО ФЛЮИДА ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

О.Н. Федяева — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0003-3088-5404. Эл. почта: fedyaeva@itp.nsc.ru (*для переписки*).

С.А. Семенова — Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Институт угля, Кемерово, Россия. ORCID: 0000-0002-2048-4423. Эл. почта: semlight@mail.ru

С.А. Алехин — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0009-0000-8850-8850. Эл. почта: alehin.as@mail.ru

А.П. Гребенников — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0009-0003-4136-1849. Эл. почта: a.grebennikov1@g.nsu.ru

С.А. Лизунов — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0002-6521-8575. Эл. почта: lizunov.sergey.1993@yandex.ru

© 2025 г. Поступила в редакцию 18.08.2025 г. Прошла рецензирование 13.09.2025 г.
Принята к публикации 13.09.2025 г.

Представлены результаты исследования окисления углей разной степени углефикации в атмосфере кислорода и водокислородного флюида (коэффициент избытка кислорода 1,22–1,43) при нагреве реактора с постоянной скоростью (1 °С/мин) до 550 °С. Из временных зависимостей температуры и давления реакционных смесей следует, что добавление водяного пара к кислороду снижает температуру воспламенения углей и интенсифицирует их горение. Для углей высокой степени углефикации этот эффект наиболее ярко выражен. При определенных величинах суммарного тепловыделения окисление углей как в атмосфере O₂, так и водокислородного флюида (H₂O/O₂-флюида) протекает по механизму теплового взрыва. Обсуждается влияние состава органических и минеральных компонентов углей на их способность к воспламенению.

Ключевые слова: бурый и каменный угли, антрацит, воспламенение, горение, водокислородный флюид.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на интенсивное развитие возобновляемой энергетики, уголь по-прежнему играет ключевую роль в энергетическом секторе. Согласно [1], на угольную генерацию приходится более 35 % от производимой в мире энергии. Потребление угля в мире непрерывно увеличивается, прежде всего, за счет КНР и Индии. Основной акцент в развитии энергетического сектора сделан на развитии угольной генерации, а снижение эмиссии CO₂ обеспечивается увеличением эффективности за счет повышения температуры и давления водяного пара. По данным [2], в 2023 г. Китай увеличил ввод угольных тепловых электростанций (ТЭС) более чем на 70 %. В структуре мощности действующих объектов угольной генерации в КНР доля ультра-сверхкритических ТЭС (параметры пара перед турбиной — 610–630 °С, ~30 МПа) составляет 32 %, причем среди строящихся — 93 %. Между тем, в России набирает обороты

угольный кризис [3], особенно в части перепроизводства энергетических углей, а российская энергетика при износе оборудования ТЭС около 65 % сохраняет состояние 60—80-х гг. прошлого столетия с параметрами пара перед турбиной 540 °С, 24 МПа [4]. Необходимость в модернизации энергетического сектора обсуждается на протяжении последних десятилетий, однако успехов в этом направлении не достигнуто.

Окисление углей в сверхкритической воде (СКВ) с получением на выходе теплоносителя с параметрами пара 600—650 °С, 25—35 МПа рассматривается в качестве одного из перспективных способов их переработки [5, 6]. Основными преимуществами этого подхода являются снижение тепловых потерь, экологическая чистота, возможность использования любых видов топлива, в том числе обводненного [5]. Анализ данных по окислению углей в СКВ [7—9] показывает, что увеличение температуры, избытка окислителя, времени реакции и дисперсности частиц способствуют повышению скорости удаления органического углерода. С помощью квантово-химических расчетов [10] и экспериментально [11] показано, что в процессе окисления угля вода проявляет каталитические свойства. Еще одним способом повышения эффективности переработки углей является их кислородное сжигание. В качестве преимуществ этого способа сжигания углей отмечают [12] снижение тепловых потерь, уменьшение массы и объема дымовых газов, возможность улавливания CO₂. Такая технология может быть востребована для сжигания углей высокой степени углефикации, характеризующихся высокой температурой воспламенения и неустойчивостью горения [13, 14].

Несмотря на большой интерес к кислородному сжиганию и окислению углей в сверхкритической воде, количество данных по их воспламенению и динамике горения в этих средах в зависимости от степени углефикации весьма ограничено. Цель данной работы — выявить влияние состава углей на особенности их воспламенения и горения в атмосфере кислорода и водокислородного флюида при нагреве реактора с постоянной скоростью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были бурый уголь (Б), каменные угли марок Д, СС и антрацит (А) с размером частиц менее 50 мкм.

Влажность и зольность определяли согласно ГОСТ 27314-91 (ИСО 589:1981) и ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171:1997) соответственно.

Содержание элементов С, Н, N, S определяли с помощью элементного анализатора Vario EL III с точностью 0,1 %. Содержание кислорода рассчитывали по разности $100 - (A^d + \sum C_j^d)$, где $\sum C_j^d$ — сумма содержания элементов С^d, Н^d, N^d, S^d в сухой массе.

Содержание элементов, находящихся в минеральной части образцов, определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) Avio 500 (Perkin Elmer, Германия) в соответствии с ИСО 11885:2007 и рентгенофлуоресцентного (РФЛ) спектрометра ARL Optimum' (Thermo Fisher Scientific, США) по методике Opti-Quant (ARL Thermo Fisher Scientific). Относительная погрешность определения содержания элементов в обоих случаях не превышает 10 %.

Высшую теплоту сгорания рассчитывали по эмпирической формуле Нивела [15].

$$Q^{\text{daf}} \text{ (ккал/кг)} = 81,05C^{\text{daf}} + 316,4 H^{\text{daf}} - 29,9O^{\text{daf}} + 23,9S^{\text{d}} - 3,5A^{\text{d}}, \quad (1)$$

где C^{daf} , H^{daf} и O^{daf} — содержание углерода, водорода и кислорода соответственно в расчете на сухое беззольное состояние, %; S^{d} и A^{d} — содержание серы и зольность в расчете на сухую массу, %. Выбор формулы (1) для расчета величины Q^{daf} основан на заключении авторов работы [15], где показано, что при использовании формулы Нивела можно получить наименьшее отклонение расчетных значений высшей теплоты сгорания от опытных данных.

Удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ определяли из изотерм адсорбции N_2 при температуре -196°C с помощью статической вакуумной установки ASAP-2020 (Micrometics). Перед измерением образцы сушили при $105 \pm 5^\circ\text{C}$, затем вакуумировали в специальном порту прибора при 110°C в течение 12 ч до остаточного давления 0,7 Па.

Рентгенофазовый анализ (РФА) зольных остатков проводили с помощью порошкового дифрактометра Tongda TD-3500 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,15418 \text{ нм}$), оснащенного точечным SC-детектором. Снимки образцов угля получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA с оптическим детектором рентгеновского излучения JED 2300.

Термогравиметрический (ТГ) анализ, совмещенный с измерением теплового эффекта, при окислении углей в потоке воздуха проводили с помощью анализатора Netzsch STA 449 F3 (Германия). Использованы корундовые тигли с крышкой, масса навески $\sim 20 \text{ мг}$, расход воздуха $20 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость нагрева до 1200°C составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. На кривых температурных зависимостей скорости потери массы и удельного теплового потока для всех исследованных образцов углей можно выделить три общих стадии превращения: I — удаление влаги и летучих компонентов при $T < 170^\circ\text{C}$, сопровождающееся поглощением тепла; II — окисление органической массы угля (ОМУ) в интервале $200\text{—}900^\circ\text{C}$ (за исключением антрацита), сопровождающееся тепловыделением; III — превращение минеральных компонентов при $T > 800^\circ\text{C}$, т.е. температурные интервалы этапов II и III частично перекрываются.

Минеральные компоненты в виде карбонатов кальция и магния содержатся только в угле марки СС. При обработке образцов этого угля 5 М раствором HCl по ГОСТ Р 58227-2018 (ИСО 602:2015) потеря массы за счет выделения CO_2 и перехода хлоридов кальция и магния в водную фазу составила 51,9 %. Величины содержания карбонатного углерода C^{carb} и кислорода O^{carb} вычисляли, исходя из потери массы образцом Δm за счет выделения CO_2 при ТГ-анализе в температурном интервале, определяемом по эндотермическому эффекту разложения карбонатов, по формулам:

$$C^{\text{carb}} = 12\Delta m/44 \cdot 10^{-2} m_0(100 - W); \quad O^{\text{carb}} = \Delta m - C^{\text{carb}}, \quad (2)$$

где m_0 — масса угля СС, загруженного в реактор.

Исследование горения углей в атмосфере кислорода и водокислородного флюида проводили с помощью трубчатого реактора (внутренний диаметр 30 мм, длина 90 мм, толщина стенки 15 мм), изготовленного из нержавеющей стали 12Х18Н10Т [16]. Реактор размещали в печи, нагреваемой омическим нагревателем (рис. 1). Скорость нагрева регулировали термопрограмматором, оснащенным ПИД-регулятором, и хромель-алюмелевой термопарой T_{out} , установленной в центральной части внешней стенки реактора. Дополнительно температуру стенки реактора контролировали двумя хромель-алюмелевыми термопарами,

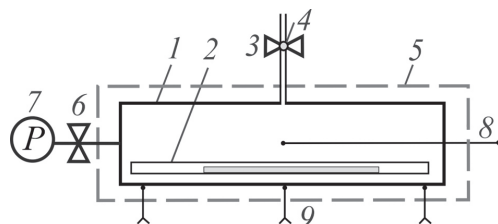


Рис. 1. Схематичное изображение реактора:

1 — реактор; 2 — ячейка с углем; 3 — регулировочный вентиль; 4 — резиновая мембрана; 5 — омический нагреватель; 6 — запорный вентиль; 7 — мембранный датчик давления; 8 — внутренняя термопара T_{in} ; 9 — управляющая термопара T_{out}

расположенными у его торцов. Разница температур между центральной T_{out} и каждой из крайних термопар во всем исследованном диапазоне температур не превышала 1°C , т.е. продольный градиент температуры от центра к краю реактора не превышал $0,2^\circ\text{C}/\text{см}$.

Температуру реакционной смеси (T_{in}) измеряли Pt-Rh/Pt (S-тип) термопарой, введенной в центр реакционного объема через торец реактора. Основная часть Pt-Rh/Pt-термопары находилась в двухканальной корундовой оболочке. Давление реагентов измеряли мембранным тензодатчиком СДВ-И (предел измерения 40 МПа). Согласно паспортным данным, погрешность измерения температуры и давления составляет соответственно $\pm 1,5^\circ\text{C}$ и $\pm 0,03$ МПа. Временные зависимости температуры и давления регистрировали в цифровом виде с частотой 0,5 Гц. Реагенты подавали в вакуумированный реактор по капилляру, вваренному в центральную часть боковой стенки реактора, через регулировочный вентиль. Объем реактора, находящийся внутри печи (реакционный объем), равен $67,0\text{ см}^3$, а объем реактора вне печи (канал ввода термопары T_{in} в реактор и капилляров, связывающих реактор с датчиком давления и регулировочным вентилем подачи реагентов) составляет $2,0\text{ см}^3$. Перед проведением опытов внутреннюю поверхность реактора и титановую ячейку, использованную для размещения образцов, пассивировали смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ при 600°C в течение 3 ч.

Порядок проведения опытов был следующим. В прямоугольную титановую ячейку ровным слоем загружали определенное количество образца угля. Затем ячейку размещали вдоль горизонтальной оси реактора, реактор герметизировали установкой медной уплотнительной прокладки и покрытием внешней резьбы высокотемпературной смазкой перед затягиванием накидной гайки и откачивали из него воздух с помощью форвакуумного насоса. После этого в опытах 1—4 реактор заполняли кислородом и нагревали со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 550°C . В опытах 5—8 для предотвращения заполнения непрогреваемых объемов кислородом, их наполняли водой. Для этого в реактор с помощью шприца через резиновую мембрану, установленную на штуцере вентиле, подавали определенное количество воды, нагревали до 130°C и выдерживали при этой температуре в течение 45 мин. За время выдержки часть воды ($\approx 2,0\text{ см}^3$) переконденсировалась в непрогреваемые объемы. После охлаждения реактора до 30°C его заполняли кислородом и нагревали со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 550°C .

Исходное количество кислорода в реакторе n_0 рассчитывали с помощью справочных P — v — T данных [17], исходя из свободного для газа объема реактора

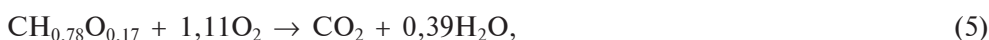
V_T и измеренных величин давления P_0 . При расчете величин V_T плотность титана и угля приняты, соответственно, равными 4,5 и 1,2 г/см³.

После охлаждения реактора (реактор охлаждался в печи более 12 ч) до комнатной температуры определяли давление и состав газовых продуктов. Состав газовых продуктов исследовали с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС-7303. Количество компонентов газовой смеси рассчитывали, исходя из измеренных величин объема форкамеры масс-спектрометра, давления газовой смеси и относительной концентрации компонентов с помощью уравнения состояния идеального газа.

Коэффициент избытка кислорода рассчитывали по формуле:

$$OR = n_{O_2} / [10^{-4} k m_0 (100 - W)(100 - A^d - \Delta m) / M_{OMY}], \quad (3)$$

где Δm — потеря массы образцом за счет разложения карбонатов; k — стехиометрический коэффициент перед O_2 в реакциях окисления ОМУ.



Уравнения (4)—(7) относятся к окислению углей марок Б, Д, СС и А соответственно. При расчете величин k предполагалось, что из-за низкой температуры окисления (< 1000 °С) конечным продуктом превращения N-содержащих соединений является N_2 , а сера не вносит существенного вклада в потребление O_2 из-за ее малого содержания.

Степень удаления органического углерода рассчитывали по формуле

$$X_{TOC} (\%) = 100[12n_{CO_2} / 10^{-4} m_0 (100 - W) C^d], \quad (8)$$

где n_{CO_2} — количество молей CO_2 в реакторе после эксперимента; C^d — содержание органического углерода в сухой массе угля.

Выход зольного остатка рассчитывали по формуле

$$Y_A (\%) = m_A^d (100 - W) / 100 m_A^d, \quad (9)$$

где m_A^d — масса сухого зольного остатка.

Место отбора проб углей, их влажность W , зольность A^d , элементный состав в расчете на сухую массу, эмпирические формулы и молярные массы M_{OMY} усредненной структурной единицы ОМУ, величины высшей теплоты сгорания углей Q^{daf} в расчете на сухое беззольное состояние и удельной поверхности $S_{БЭТ}$ образцов приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика объектов исследования

В табл. 2 приведены: исходные величины массы образцов углей m_0 , объема воды V_W и количества кислорода n_{O_2} , тепловыделение при полном окислении угля Q^t , коэффициент избытка кислорода OR, начальное и остаточное давление (P_0 и P^t , соответственно), количества CO_2 и O_2 в реакторе после

Таблица 1

Химико-технологические характеристики образцов углей

| Марка угля, угольный бассейн | И, масс. % | A ^d , масс. % | Содержание элементов, мас. % | | | | Q ^{daf} , кДж/г | Эмпирическая формула ОМУ | M _{ОМУ} , г/моль | S _{БЭТ} , м ² /г |
|------------------------------|------------|--------------------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|--|---------------------------|--------------------------------------|
| | | | C ^d | H ^d | N ^d | S ^d | | | | |
| Б, Канско-Ачинский | 7,8 | 5,0 | 63,1 | 4,3 | 0,7 | 0,4 | 26,5 | CH _{0,831} N _{0,01} S _{0,002} O _{0,31} | 18,067 | — |
| Д, Минусинский | 4,2 | 10,2 | 68,1 | 4,4 | 1,5 | 0,5 | 15,3 | CH _{0,78} N _{0,02} S _{0,003} O _{0,17} | 15,824 | 43,0 |
| СС, Кузнецкий | 0,5 | 31,4 | 46,8 (39,9) | 1,8 | 0,7 | 0,1 | 19,2 (0,7) | CH _{0,52} N _{0,02} S _{0,001} O _{0,01} | 12,992 | 1,9 |
| А, Горловский | 2,6 | 8,7 | 87,2 | 1,1 | 1,0 | 0 | 2,0 | CH _{0,15} N _{0,01} O _{0,02} | 12,564 | 7,5 |

Верхние индексы d и daf соответствуют сухому и сухому беззольному состояниям вещества.
В скобках приведено содержание органического углерода и кислорода в образце.

Таблица 2

Условия и результаты опытов

| Опыт | Марка угля | m ₀ , г | Q ⁱ , кДж | P ₀ , МПа | n ₀ , ммоль | OR | K _w , см ³ | P ^f , МПа | n _{CO₂} , ммоль | n _{O₂} , ммоль | X _{ГОС} , масс. % | Y _A , масс. % |
|------|------------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1 | Д | 0,8828 | 22,8 | 2,44 | 64,9 | 1,22 | — | 1,83 | 47,7 | 8,1 | 99,4 | 127,3 |
| 2 | Д | 0,9343 | 24,1 | 2,64 | 70,1 | 1,24 | — | 2,19 | н/и | н/и | н/и | 125,7 |
| 3 | СС | 1,1753 | 18,6 | 2,38 | 63,0 | 1,43 | — | 2,11 | н/и | н/и | н/и | 170,3 |
| 4 | СС | 1,2162 | 19,3 | 2,43 | 64,4 | 1,42 | — | 2,27 | 39,8 | 15,7 | 98,9 | 171,4 |
| 5 | Б | 1,1574 | 25,4 | 2,93 | 74,3 | 1,26 | 4,7 | 2,39 | 56,1 | 12,3 | 100 | 115,8 |
| 6 | Д | 0,9129 | 23,6 | 2,61 | 67,4 | 1,22 | 3,8 | 2,13 | 49,6 | 8,1 | 99,9 | 125,1 |
| 7 | СС | 1,4516 | 23,0 | 2,70 | 69,6 | 1,28 | 3,8 | 2,32 | 47,9 | 13,5 | 99,7 | 166,0 |
| 8 | А | 0,8411 | 25,1 | 2,98 | 76,1 | 1,24 | 4,8 | 2,44 | 59,5 | 11,9 | 100 | 123,7 |

Величины P₀ и P^f соответствуют 25 °С.
н/и — не измеряли

опыта, степень удаления органического углерода $X_{\text{ТОС}}$, выход зольного остатка Y_A .

Данные по элементному составу органических и минеральных компонентов углей приведены в табл. 1, 3 и 4. Атомное отношение Н/С в ОМУ уменьшается от 0,83 (бурый уголь) до 0,15 (антрацит), что соответствует закономерностям изменения ее состава с увеличением степени углефикации [18]. Минеральная часть угля Б обогащена Са, Fe и Al, в составе угля Д преобладают Si, Al и Fe (табл. 3 и 4). Уголь СС характеризуется повышенным содержанием Са, Mg и Fe, а антрацит — повышенным содержанием Si, Al и Fe. В отличие от остальных образцов, уголь Д содержит существенно больше К, Р, Ti, Zr, Zn, V и Y. Некоторые различия в содержании элементов, определенном методами АЭС-ИСП и РФЛ-анализа, обусловлены неоднородным составом углей и разной чувствительностью методов.

При исследовании фазового состава угля Б в работе [19] установлено, что его минеральная часть содержит алюмосиликаты $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$, корунд Al_2O_3 , кварц SiO_2 и сидерит FeCO_3 ; кристаллические формы соединений кальция не обнаружены. Согласно [20], основная часть ионов Ca^{2+} иммобилизована в органической матрице угля Б в виде гуматных комплексов. В угле СС кальций и магний содержатся в виде карбонатных прослоев (тонких слоев осадочных пород, заключенных между более крупными пластами или слоями, которые отличаются по цвету, текстуре или составу) (рис. 2, цв. вкладка). Исходя из содержания элементов в углях Д и А (табл. 3 и 4), можно заключить, что их минеральная часть включает, в основном, кварц и алюмосиликаты.

На рис. 3 (см. цв. вкладку) показаны результаты ТГ-анализа углей Б, Д, СС и А в потоке воздуха. Окисление угля Б начинается при 207 °С, характеризуется наличием двух максимумов при 404 и 833 °С на кривой скорости потери массы и завершается при 900 °С (рис. 3а).

Выделение тепла без изменения массы образца и наличие максимума при 903 °С на температурной зависимости удельного теплового потока (рис. 3а) могут быть связаны с образованием алюмосиликатов ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ приведен в качестве примера):



Здесь и ниже величины $\Delta_r H_{298}^0$ рассчитаны с помощью справочных данных [21].

Окисление угля марки Д начинается при температуре около 280 °С, протекает в одну стадию с максимумом скорости потери массы при 528 °С и завершается при 932 °С (рис. 3б).

Потеря массы образцом угля СС включает (рис. 3в): окисление ОМУ при 378—900 °С и разложение карбонатов, сопровождающееся поглощением тепла:



Разложение карбонатов протекает в интервале температуры 795—865 °С, максимумы кривых скорости потери массы и теплового потока приходятся соответственно на 855 и 858 °С. Величина потери массы образцом угля СС за счет выделения CO_2 Δm оказалась равной 25,4 % и была использована для расчета содержания карбонатного углерода (6,9 %) и кислорода (18,5 %).

Динамика превращения антрацита в потоке воздуха отличается от бурого и каменных углей существенно меньшей скоростью окисления. Температура начала его заметного окисления возрастает до 473 °С, а потеря массы образцом

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, С.А. Семеновой, С.А. Алехина, А.П. Гребенникова, С.А. Лизунова «Особенности горения углей в атмосфере кислорода и водокислородного флюида при повышенном давлении»

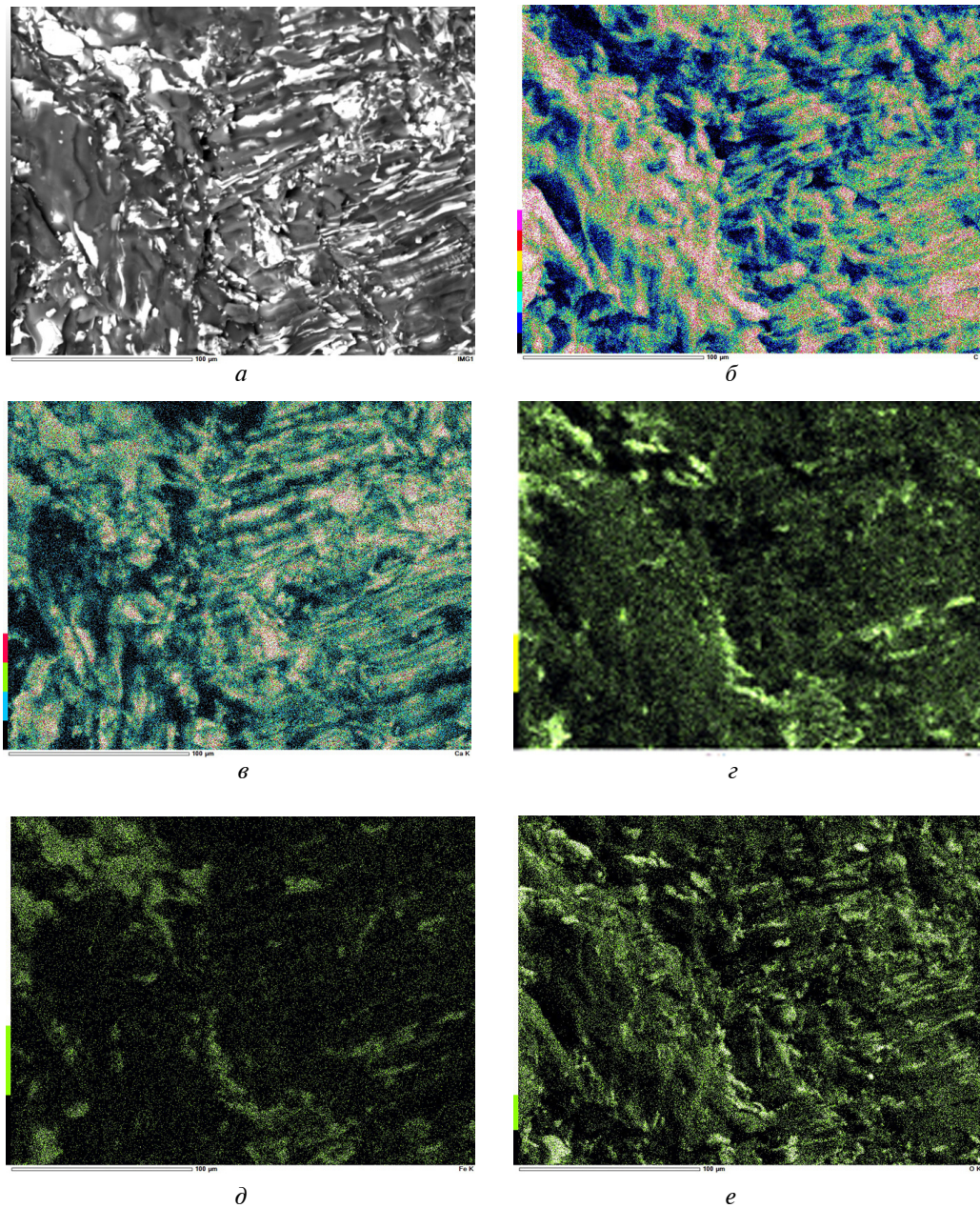


Рис. 2. Микрофотография поверхности угля СС (*a*) и распределение углерода (*б*), кальция (*в*), магния (*г*), железа (*д*) и кислорода (*е*) в образце. Содержание элементов (в ат. %): С — 76,00, О — 20,71, Са — 2,43, Fe — 0,43, Mg — 0,37, Al — 0,03, S — 0,02.

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, С.А. Семеновой, С.А. Алехина, А.П. Гребенникова, С.А. Лизунова «Особенности горения углей в атмосфере кислорода и водокислородного флюида при повышенном давлении»

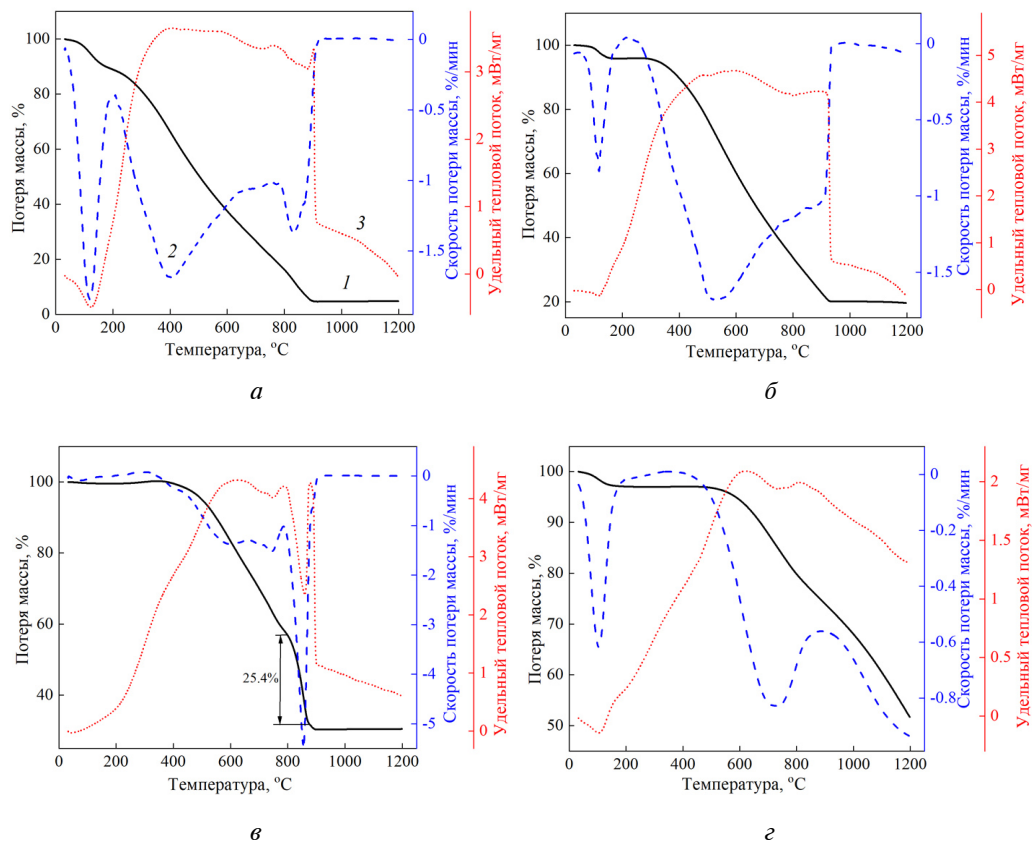


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы (1), скорости потери массы (2) и удельного теплового потока (3) при окислении углей марок Б (а), Д (б), СС (в) и А (г)

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, С.А. Семеновой, С.А. Алехина, А.П. Гребенникова, С.А. Лизунова «Особенности горения углей в атмосфере кислорода и водокислородного флюида при повышенном давлении»

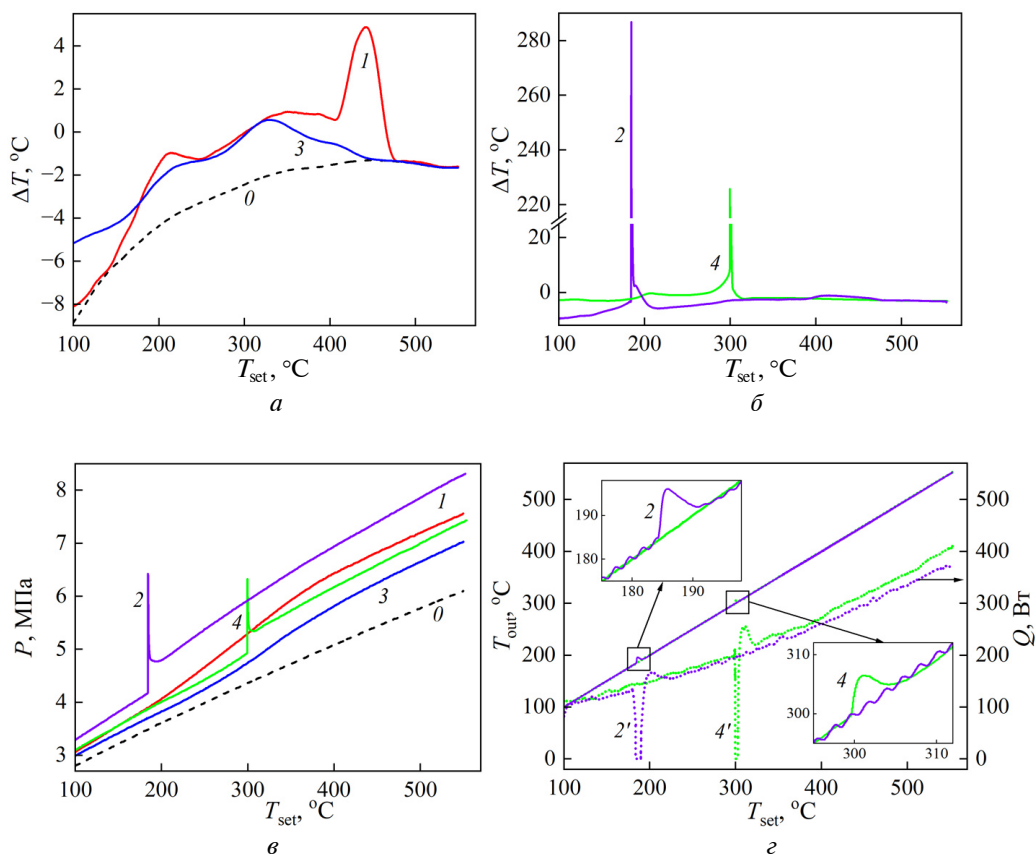


Рис. 4. Зависимости разности температуры внутренней и управляющей термопар $\Delta T = T_{\text{in}} - T_{\text{out}}$ (а, б), давления реакционной смеси P (в), температуры управляющей термопары T_{out} и мощности омического нагревателя Q (г) от заданной температуры реактора T_{set} при окислении углей Д (кривые 1, 2) и СС (кривые 3, 4) в атмосфере кислорода в опытах 1—4; нумерация кривых соответствует номерам опытов в таблице 2; цифрой 0 обозначены кривые, соответствующие холостому опыту

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, С.А. Семеновой, С.А. Алехина, А.П. Гребенникова, С.А. Лизунова «Особенности горения углей в атмосфере кислорода и водокислородного флюида при повышенном давлении»

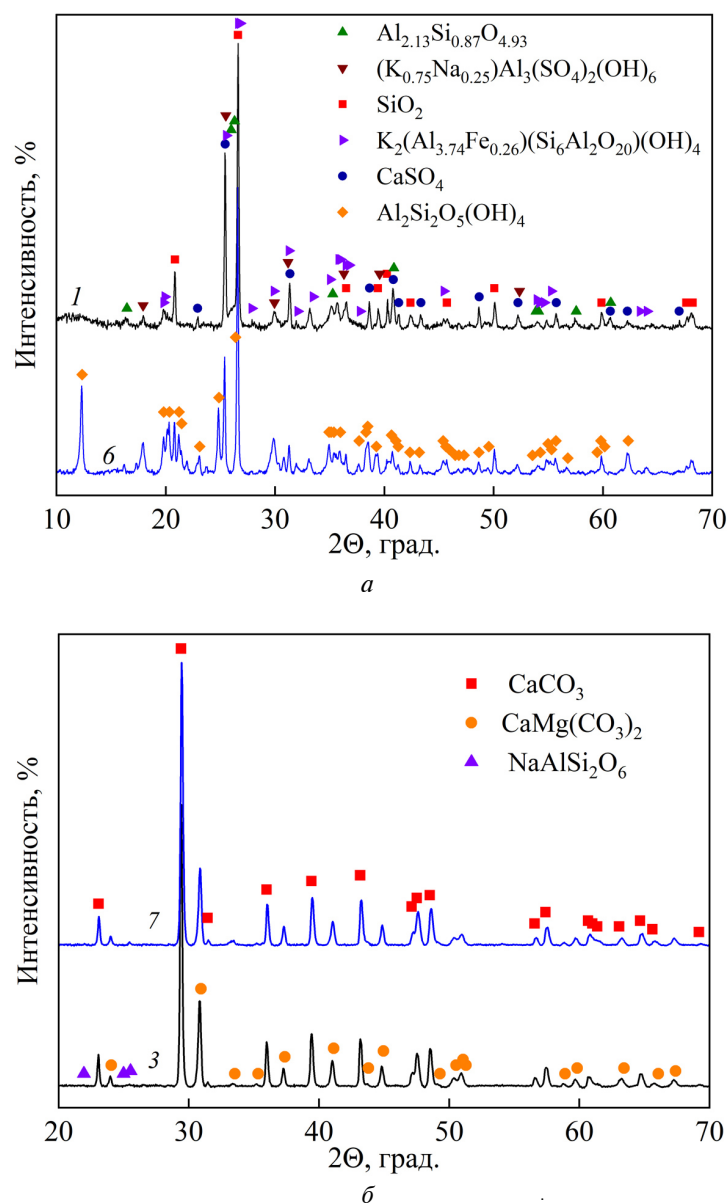
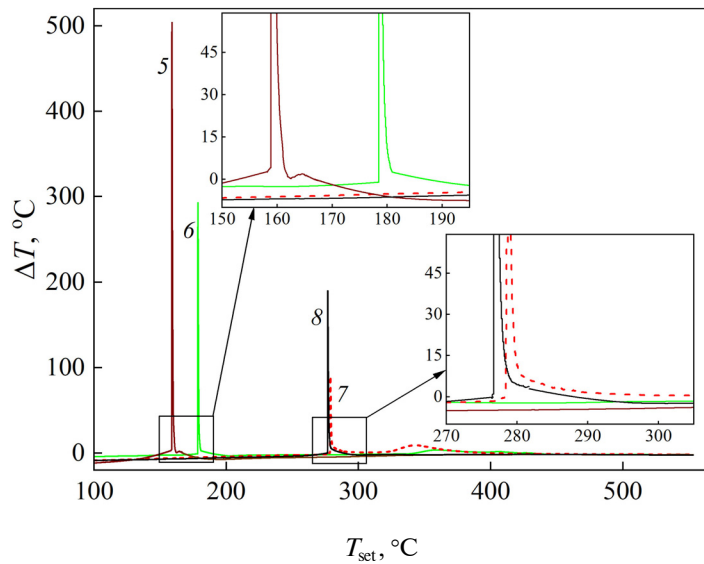
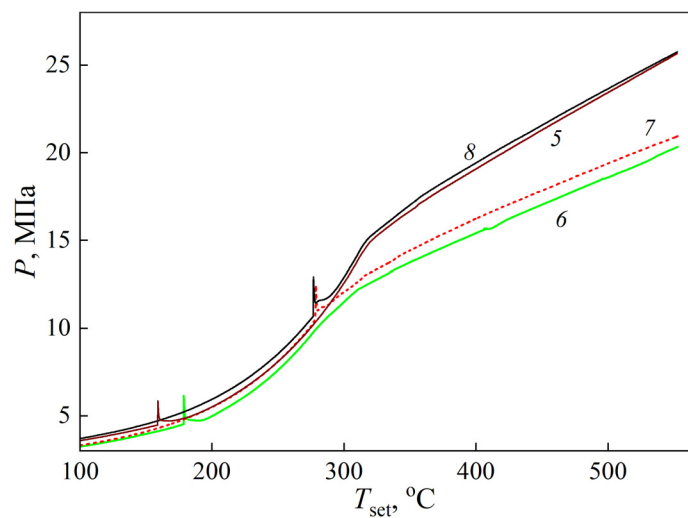


Рис. 5. Дифрактограммы зольных остатков, полученных при окислении углей Д (а) и СС (б) в атмосфере O_2 (1, 3) и $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюида (6, 7); символами обозначены рефлексы, соответствующие веществам: $\text{Al}_{2.13}\text{Si}_{0.87}\text{O}_{4.93}$ (муллит, PDF Card 04-008-9527), $(\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (алунит, PDF Card 01-078-4554), SiO_2 (кварц, PDF Card 01-089-1961), $\text{K}_2(\text{Al}_{3.74}\text{Fe}_{0.26})(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ (мусковит-2М1, PDF Card 01-076-0668), CaSO_4 (ангидрит, PDF Card 00-037-1496); $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит-1А, PDF Card 00-014-0164); CaCO_3 (кальцит, PDF Card 01-083-1762); $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит, PDF Card 00-036-0426); $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (алюмосиликат натрия, PDF Card 04-016-0707); нумерация кривых соответствует номерам опытов в табл. 2

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, С.А. Семеновой, С.А. Алехина, А.П. Гребенникова, С.А. Лизунова «Особенности горения углей в атмосфере кислорода и водокислородного флюида при повышенном давлении»



a



б

Рис. 6. Зависимости разности температуры внутренней и управляющей термопар $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ (a) и давления реакционной смеси P (б) от заданной температуры реактора T_{set} при окислении углей Б (5), Д (6), СС (7) и А (8) в водокислородном флюиде; нумерация кривых соответствует номерам опытов в табл. 2

Таблица 3

| Образец | Массовое содержание элементов в сухом веществе, % | | | | | | | | | | | | | |
|---------|---|------|---------|-------|-------|---------|--------|---------|------|-------|---------|------|-------|------|
| | Ag | Al | As | Ba | Ca | Co | Cr | Cu | Fe | K | La | Mg | Mn | Na |
| Б | <0,0001 | 0,24 | 0,001 | 0,019 | 1,38 | 0,0007 | 0,002 | 0,001 | 0,39 | 0,01 | <0,0002 | 0,21 | 0,007 | 0,02 |
| Д | <0,0001 | 2,06 | 0,008 | 0,047 | 0,78 | 0,0011 | 0,002 | 0,002 | 1,29 | 0,26 | 0,0009 | 0,30 | 0,015 | 0,14 |
| СС | 0,0006 | 0,09 | <0,0005 | 0,038 | 16,94 | <0,0002 | <0,001 | <0,0002 | 1,57 | <0,01 | 0,0003 | 1,81 | 0,058 | 0,02 |
| А | <0,0001 | 1,16 | 0,007 | 0,013 | 0,09 | 0,0003 | 0,001 | 0,0005 | 0,29 | 0,19 | 0,0070 | 0,05 | 0,003 | 0,02 |

| Образец | Массовое содержание элементов в сухом веществе, % | | | | | | | | | | | | | |
|---------|---|-------|---------|---------|---------|-------|---------|-------|--------|---------|-------|--------|--------|------|
| | Ni | P | Pb | Sb | Sc | Sr | Te | Ti | V | Y | Zn | Zr | Li | S |
| Б | 0,003 | 0,004 | 0,0005 | <0,0003 | <0,0002 | 0,025 | <0,0005 | 0,004 | 0,0005 | 0,0002 | 0,004 | <0,001 | <0,001 | 0,27 |
| Д | 0,002 | 0,086 | 0,0006 | 0,0003 | 0,0004 | 0,029 | <0,0005 | 0,096 | 0,003 | 0,0009 | 0,004 | 0,004 | 0,0009 | 0,82 |
| СС | 0,004 | 0,009 | <0,0003 | 0,0005 | <0,0002 | 0,058 | 0,0006 | 0,006 | 0,0003 | <0,0002 | 0,004 | <0,001 | 0,0011 | 0,05 |
| А | 0,0005 | 0,007 | 0,0003 | 0,0004 | <0,0002 | 0,006 | <0,0005 | 0,048 | 0,001 | 0,0004 | 0,002 | <0,001 | 0,0008 | 0,12 |

Таблица 4

Результаты РФЛ-анализа образцов углей

| Образец | Δm^* , мас. % | Массовое содержание элементов в сухом веществе, % | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--------------------------|---|------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | | Na | Mg | Al | Si | P | S | K | Ca | Ti | Cr | Mn | Fe | Ni | Zn | Sr | W |
| Б | 95,6 | 0,05 | 0,21 | 0,32 | 0,09 | 0,014 | 0,46 | 0,02 | 0,84 | н/о | н/о | 0,003 | 0,20 | 0,003 | н/о | 0,012 | 0,021 |
| Д | 82,9 | 0,07 | 0,36 | 1,84 | 3,33 | 0,085 | 1,64 | 0,18 | 0,68 | 0,081 | 0,005 | 0,014 | 1,71 | н/о | 0,007 | 0,026 | 0,021 |
| СС | 69,0 | 0,08 | 1,75 | 0,16 | 0,09 | 0,027 | 0,48 | 0,02 | 16,21 | 0,006 | н/о | 0,066 | 1,78 | 0,009 | 0,008 | 0,060 | 0,030 |
| А | 91,8 | н/о | 0,06 | 0,99 | 1,80 | 0,011 | 0,35 | 0,22 | 0,22 | 0,045 | 0,003 | 0,008 | 0,88 | 0,005 | 0,020 | 0,007 | н/о |

Δm^* — потеря массы образцом при прокаливании на воздухе при 1000 °С.
н/о — не обнаружено.

не завершается даже при 1200 °С (рис. 3з). Потеря массы образцом антрацита при достижении конечной температуры составляет 48,3 %, что существенно ниже величины $(100 - A^d)$ (табл. 1). Потеря массы углями Б, Д и СС равна соответственно 95,3, 80,4 и 69,5 %. Нулевая скорость потери массы образцом угля Д при $T > 932$ °С (рис. 3б) позволяет заключить, что отличие величины потери массы при конечной температуре от величины $(100 - A^d)$ (табл. 1) обусловлено неоднородным составом угля и малой величиной навески. В целом результаты ТГ-анализа отчетливо демонстрируют увеличение температуры начала окисления углей (от 207 °С для бурого угля до 473 °С для антрацита) и смещение интервалов горения в высокотемпературную область с ростом степени углефикации.

Окисление углей Д и СС в атмосфере кислорода

Зависимости разности температуры внутренней T_{in} и управляющей T_{out} термопар, давления реакционной смеси P , температуры управляющей термопары и мощности омического нагревателя Q от заданной температуры реактора T_{set} , нагреваемого со скоростью 1 °С/мин, при окислении углей Д и СС в атмосфере кислорода в опытах 1–4 показаны на рис. 4 (цв. вкладка). Для сравнения на этом рисунке также приведены данные для холостого опыта, проведенного при наличии в реакторе ячейки и 60,5 ммоль кислорода. Как видно на рис. 4а и 4б, в отсутствие заметного тепловыделения кривые $\Delta T(T_{set})$ лежат в отрицательной области величин ΔT из-за отставания температуры реакционной смеси от температуры стенки реактора. Тепловыделение при окислении угля Д начинается при $T_{set} = 145$ °С, характеризуется наличием двух локальных максимумов на кривой $\Delta T(T_{set})$ при 210 и 442 °С и завершается при 478 °С (рис. 4а). Началу и завершению окисления соответствуют отклонение и возвращения кривой 1 на базовую линию (кривая 0).

Меньшие величины $|\Delta T|$ на кривой 3 по сравнению с кривыми 0 и 1 при $T_{set} < 177$ °С (рис. 4а), а также на кривой 4 относительно кривой 2 при $T_{set} < 183$ °С (рис. 4б) указывают на то, что при высокой плотности кислорода тепловыделение при окислении угля СС начинается при более низкой температуре ($T_{set} < 100$ °С), чем угля Д. Одной из причин этого может быть большая способность угля СС к хемосорбции O_2 , приводящей к образованию пероксидных групп [18, 22], из-за большего количества неопределенных С=С-связей, чем в угле Д [18, 23]. На большую хемосорбцию кислорода углем СС указывает больший прирост массы образцом в интервале температуры 190–340 °С (рис. 3б, 3в). Аналогичные тенденции в изменении массы углей Д и СС при их окислении в потоке воздуха также наблюдались в работе [24]. Более раннее по температуре начало окисления угля СС способствовало его полному выгоранию при более низкой, чем угля Д, температуре ($T_{set} = 446$ °С) (рис. 4а). Причем, если при окислении угля СС преобладали гетерогенные реакции, на что указывает преимущественное нахождение кривой 3 в отрицательной области значений ΔT , то окисление угля Д протекало по механизму как гетерогенных, так и гомогенных реакций (за счет выделения летучих компонентов). Отметим, что гетерогенные экзотермические реакции почти не влияют на показания термопары T_{in} из-за высоких значений теплоемкости и теплопроводности нержавеющей стали и титана, а также стабилизирующего действия термопрограмматора, который регулирует нагрев реактора уменьшением мощности нагревателя. Тепловыделение при полном сгорании углей ($Q^t = 19\text{--}25$ кДж) в

адиабатических условиях могло привести к увеличению температуры реактора, масса которого составляет 3,6 кг, на 10–13 °С.

Увеличение количества загруженного в реактор угля и, следовательно, большее тепловыделение Q^t в опытах 2 и 4 (табл. 2) привели к реализации режима теплового взрыва (рис. 4б), которому предшествовали саморазогрев реакционной смеси и ускорение окисления. Согласно [25, 26], для взрыва необходимо одновременное выполнение следующих условий: $q_+ > q_-$ и $dq_+/dT > dq_-/dT$, где q_+ и q_- — скорость тепловыделения и теплоотвода соответственно. Как видно на рис. 4б, воспламенение углей Д и СС произошло при $T_{\text{set}} = 184$ и 299 °С. Прирост температуры реакционной смеси при взрыве для углей Д и СС составил соответственно 287 и 226 °С (температура реакционной смеси достигла 472 и 526 °С), а скачок давления оказался равен 2,2 и 1,4 МПа (рис. 4в). Меньшие величины прироста температуры и давления при взрыве угля СС связаны как с меньшей величиной Q^t (табл. 2), так и окислением части ОМУ до начала воспламенения. Интенсивное тепловыделение при взрыве углей Д и СС привело также к повышению температуры стенки реактора (максимальный прирост температуры термопары T_{out} составил соответственно 10,3 и 5,5 °С) и отключению нагревателя (рис. 4з). После снижения температуры T_{out} до заданного значения мощность нагревателя увеличилась и спустя ~15 мин нагреватель вышел на стационарный режим работы.

Сравнение данных по окислению углей Д и СС в атмосфере кислорода с результатами ТГ-анализа в потоке воздуха (рис. 3 и 4) показывает, что увеличение содержания кислорода в реакционной смеси снижает температуру начала окисления углей. Причем, для угля СС это снижение более существенно (>200 °С), чем для угля Д (около 150 °С). Несмотря на достаточно низкую (по сравнению с традиционными способами сжигания) температуру, при горении углей Д и СС в опытах 1–4 произошло почти полное удаление органического углерода $X_{\text{ТОС}}$ (табл. 2). Прирост массы зольных остатков ($Y_A > 100\%$), образовавшихся при горении углей Д и СС, обусловлен образованием гидратированных алюмосиликатов и сохранением карбонатов. С помощью РФА в составе зольного остатка, образовавшегося при горении угля Д, идентифицированы муллит, алунит, кварц, мусковит и ангидрит (рис. 5а, цв. вкладка). Основными компонентами зольного остатка, полученного при горении угля СС, являются кальцит и доломит (рис. 5б). Отметим, что при определении величины A^d в соответствии с ГОСТ 11022-95 гидратированные алюмосиликаты подвергаются дегидратации, а карбонаты кальция и магния переходят в соответствующие оксиды.

Окисление углей в водокислородном флюиде

На рис. 6 (цв. вкладка) показаны зависимости разности температуры внутренней и управляющей термопар ΔT и давления реакционной смеси P от заданной температуры реактора T_{set} при окислении углей Б, Д, СС и А в водокислородном флюиде в опытах 5–8. Как видно, во всех опытах процесс протекал по механизму теплового взрыва. Воспламенение углей Б, Д, СС и А произошло соответственно при $T_{\text{set}} = 158, 178, 278$ и 276 °С, а прирост температуры при взрыве составил 504, 293, 85 и 190 °С (рис. 6а).

Скачок температуры способствовал резкому увеличению давления реакционной смеси. Для углей Б, Д, СС и А прирост давления при взрыве оказался равен соответственно 1,4, 1,7, 2,2 и 1,9 МПа (рис. 6б). Меньшие величины прироста

давления для углей Б и Д на фоне большего прироста температуры объясняются высокими тепловыми затратами на нагрев воды ($\Delta H_{\text{исп}} = 40,66$ кДж/моль [17]). В целом вид кривых $P(T_{\text{set}})$ определяется изменением давления насыщенного пара воды вплоть до ее испарения при 310°C (для углей Д и СС) и 320°C (для углей Б и А) и изменением давления в изохорическом процессе по мере увеличения температуры. Как следует из стехиометрических коэффициентов уравнений (4)–(7), вклад давления, связанного с изменением количества молей газовых компонентов из-за окисления углей, незначителен.

Исходя из величин теплоемкости кислорода и $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюида и тепловых затрат на испарение воды ожидалось, что воспламенение углей Д и СС в $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюиде произойдет при более высокой температуре, чем в атмосфере O_2 . Однако температура воспламенения этих углей в $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюиде снизилась соответственно на 6 и 21°C . Снижение температуры воспламенения и интенсификация горения углей при замещении части N_2 и CO_2 водяным паром ($P = 0,1$ МПа) также наблюдались в [27, 28]. Авторами этих работ также отмечено усиление эффекта с ростом степени углефикации углей, а в качестве возможных причин высказано предположение об участии радикалов $\text{OH}\cdot$ в окислении и протекании реакции водяного газа.

Принимая во внимание результаты ТГ анализа (рис. 3), воспламенение антрацита должно было произойти при более высокой температуре, чем угля СС. Однако температура воспламенения антрацита оказалась на 2°C ниже, чем угля СС (рис. 6а). Кроме того, если уголь А полностью выгорел за время взрыва, на что указывает горизонтальное плато на кривой δ при $T_{\text{set}} > 295^\circ\text{C}$, то горение угля СС продолжалось вплоть до 440°C . Это может являться следствием как большей величины удельной поверхности антрацита (табл. 1), так и высокого содержания карбонатов в угле СС (рис. 2). Последнее согласуется с заключением авторов [29] о снижении окислительной активности внешнего контактирующего слоя угля после его пропитки известковым фильтратом. Это позволяет заключить, что на способность угля к окислению оказывают влияние не только органические, но и минеральные компоненты.

Из табл. 2 видно, что горение углей в $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ флюиде привело к почти полному выгоранию органического углерода ($X_{\text{ТОС}} > 99,7\%$). Как и при окислении в атмосфере O_2 , для всех углей величина Y_A превышает 100% , особенно для угля СС. Составы зольных остатков, полученных при горении угля СС в атмосфере O_2 и $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -флюида, одинаковы (рис. 5б). Однако зольный остаток, полученный при горении угля Д в $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -флюиде, обогащен каолинином в отличие от остатка, образовавшегося в атмосфере O_2 (рис. 5а). Последнее указывает на трансформацию минеральных компонентов угля при его гидротермальном горении.

В целом из полученных результатов следует, что высокая плотность кислорода и наличие водяного пара в реакционной смеси интенсифицируют горение углей. Наиболее ярко этот эффект проявляется для углей высокой степени углефикации. Реализация взрывных режимов горения углей как в атмосфере кислорода, так и $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -флюида обеспечивает почти полное удаление органического углерода за десятки секунд при достаточно низких температурах ($\leq 700^\circ\text{C}$). Однако высокое содержание минеральных компонентов, в частности карбонатов, может препятствовать быстрому выгоранию органического вещества. Исходя из результатов [28, 30] можно также предположить, что высокая плотность водяного пара будет способствовать увеличению температуры

воспламенения углей и подавлять развитие взрывных режимов окисления. Последнее немаловажно для обеспечения стационарной работы энергоустановок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Ю.Ф. Патракова за предоставленные образцы углей, Д.О. Артамонова за термогравиметрический и рентгенофлуоресцентный анализ образцов, А.В. Шишкина за масс-спектрометрический анализ летучих продуктов и Д.А. Яценко за рентгенофазовый анализ зольных остатков.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (проект № 121031800214-7) и ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 124041100071-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Statistical Review of World Energy 2024. Energy Institute, London, 2024. <https://www.energyinst.org/statistical-review/resources-and-data-downloads>.
2. Китай резко увеличил ввод мощности угольных ТЭС, <https://globalenergyprize.org/ru/2024/02/08/kitaj-rezko-uvlechil-vvod-moshhnosti-ugolnyh-tjes/>.
3. Угольный кризис перевалил за год, <https://www.kommersant.ru/doc/7674231>.
4. Тумановский А.Г., Шварц А.Л., Сомова Е.В., Вербовецкий Э.Х., Авруцкий Г.Д., Ермакова С.В., Калугин Р.Н., Лазарев М.В. // Теплоэнергетика. 2017. № 2. С. 3.
5. Востриков А.А., Федяева О.Н. // Тез. докл. IX Науч.-практ. конф. «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». 9—14 октября 2017 г. Сочи, Россия. С. 487.
6. Wang S., Xu D., Guo Y. Supercritical Water Processing Technologies for Environment, Energy and Nanomaterial Applications. Xi'an Jiatong University Press & Springer Nature Singapore Pre Ltd., 2020. 352 p.
7. Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Psarov S.A., Sokol M.Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. Vol. 46. P. 4710.
8. Wang S., Guo Y., Wang L., Wang Y., Xu D., Ma H. // Fuel Proc. Technol. 2011. Vol. 92. P. 291.
9. Ma H., Wang S., Zhou L., Ma S., Fan J., Xu D. // Chem. Eng. Technol. 2015. Vol. 38. P. 91.
10. Chen J., Pan X., Li H., Jin H., Fan J. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2021. Vol. 159. P. 105291.
11. Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Sokol M.Y., Shishkin A.V., Fedyaeva O.N. // J. Eng. Thermophys. 2016. Vol. 25. No 1. P. 55.
12. Синкевич М.В., Косой А.А., Косой А.С., Попель О.С. Технологии кислородного сжигания топлива — будущие технологии экологически чистой энергетики / Экология, энергетика, энергосбережение: бюллетень, под ред. А.В. Клименко. М.: ПАО «Мосэнерго», 2024. Вып. 2. 36 с.
13. Riaza J., Khatami R., Levendis Y.A., Álvarez L., Gil M.V., Pevida C., Rubiera F., Pis J.J. // Combust. Flame. 2014. Vol. 161. P. 1096.
14. Díez L.I., Lupiáñez C., Guedea I., Bolea I., Romeo L.M. // Fuel Process. Technol. 2015. Vol. 139. P. 196.
15. Федорова Н.И., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 2. С. 135.
16. Федяева О.Н., Гребенников А.П., Востриков А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 3. С. 15.
17. Thermophysical Properties of Fluid Systems / Eds. in: E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Freid, P.J. Linstrom, W.G. Mallard. NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database No 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2025. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
18. van Kevelen D.W. Coal: Typology, Physics, Chemistry, Constitution. Amsterdam: Elsevier, 1993. 979 p.
19. Исмагилов З.Р., Шигабутдинов А.К., Пресняков В.В., Идрисов М.Р., Храмов А.А., Уразайкин А.С., Попова А.Н., Созинов С.А., Волотин К.С. // Кокс и химия. 2023. № 10. С. 6.
20. Исхаков Х.А., Колосова М.М. // Вестник КузГТУ. 2006. № 4. С. 109.

21. Термические константы веществ. <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>.
 22. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание углей. Киев: Наукова думка, 1982. 166 с.
 23. Федяева О.Н., Патраков Ю.Ф. // Химия твердого топлива. 2004. № 5. С. 24.
 24. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Яркова А.В. // Кокс и химия. 2025. № 2. С. 2.
 25. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: АН СССР, 1958. 260 с.
 26. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 492 с.
 27. Dueso C., Mayoral M.C., Andres J.M., Escudero A.I., Diez L.I. // Fuel. 2019. Vol. 239. P. 534.
 28. Escudero A.I., Aznar M., Diez L.I. // Fuel. 2021. Vol. 285. P. 119218.
 29. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Майоров А.Е. // Кокс и химия. 2024. №8. С. 2.
 30. Федяева О.Н., Артамонов Д.О., Востриков А.А. // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28. № 5. С. 759.
-
-

FEATURES OF COAL COMBUSTION IN AN OXYGEN ATMOSPHERE AND IN A WATER-OXYGEN FLUID AT HIGH PRESSURE

O.N. Fedyaeva — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0000-0003-3088-5404. E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru (*for correspondence*).

S.A. Semenova — The Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, Institute of Coal, Kemerovo, Russia. ORCID: 0000-0002-2048-4423. E-mail: semlight@mail.ru.

S.A. Alekhin — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0009-0000-8850-8850. E-mail: alehin.as@mail.ru.

A.P. Grebennikov — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0009-0003-4136-1849. E-mail: a.grebennikov1@g.nsu.ru.

S.A. Lizunov — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID: 0000-0002-6521-8575. E-mail: lizunov.sergey.1993@yandex.ru.

The results of a study on the oxidation of coals with varying degrees of coalification in an oxygen atmosphere and a water-oxygen fluid (oxygen excess coefficient 1.22–1.43) are presented. The experiments were carried out in the reactor heated at a constant rate (1 °C/min) to 550 °C. The temporal dependences of the temperature and pressure of the reaction mixtures indicate that the addition of water vapor to oxygen reduces the temperature of ignition of the coals and intensifies their combustion. This effect is most pronounced for coals with a high degree of coalification. At certain values of total heat release, coal oxidation in both O₂ and H₂O/O₂ fluids proceeds via a thermal explosion mechanism. The influence of the composition of organic and mineral components of coals on their ability to ignite is discussed.

Key words: brown and bituminous coals, anthracite, ignition, combustion, water-oxygen fluid.

REFERENCES

1. Statistical Review of World Energy 2024. Energy Institute, London, 2024. <https://www.energyinst.org/statistical-review/resources-and-data-downloads>.
2. China sharply increases capacity of newly-launched coal-fired TPPs, <https://globalenergyprize.org/ru/2024/02/08/kitaj-rezko-uvlichil-vvod-moshhnosti-ugolnyh-tjes/>.
3. The coal crisis has lasted for a year, <https://www.kommersant.ru/doc/7674231>.

4. Tumanovskii A.G., Shvarts A.L., Somova E.V., Verbovetskii E.Kh., Avrutskii G.D., Ermakova S.V., Kalugin R.N., Lazarev M.V. // *Thermal Eng.* 2017. Vol. 64. P. 83. DOI: 10.1134/S0040601517020082.
5. *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N.* // IX Scientific and Practical Conference «Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, Innovations». Abstracts. 9—14 October 2017. Sochi, Russia. P. 490.
6. Wang S., Xu D., Guo Y. *Supercritical Water Processing Technologies for Environment, Energy and Nanomaterial Applications*. Xi'an Jiatong University Press & Springer Nature Singapore Pre Ltd., 2020. 352 p. DOI: 10.1007/978-981-13-9326-6_4.
7. *Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Psarov S.A., Sokol M.Y.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. P. 4710. DOI: 10.1021/ie0703686.
8. Wang S., Guo Y., Wang L., Wang Y., Xu D., Ma H. // *Fuel Proc. Technol.* 2011. Vol. 92. P. 291. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.09.010.
9. Ma H., Wang S., Zhou L., Ma S., Fan J., Xu D. // *Chem. Eng. Technol.* 2015. Vol. 38. P. 91. DOI: 10.1002/ceat.201400278.
10. Chen J., Pan X., Li H., Jin H., Fan J. // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis.* 2021. Vol. 159. P. 105291. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105291.
11. *Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Sokol M.Y., Shishkin A.V., Fedyaeva O.N.* // *J. Eng. Thermophys.* 2016. Vol. 25. No 1. P. 55. DOI: 10.1134/S1810232816010069.
12. *Sinkevich M.V., Kosoy A.A., Kosoy A.S., Popel O.S.* *Oxygen Combustion Technologies — Future Technologies of Clean Energy / Ecology, Energy, Energy Saving: Bulletin*, ed. by A.V. Klimenko. Moscow: PAO «Mosenergo», 2024. Iss. 2. 36 p.
13. *Riaza J., Khatami R., Levendis Y.A., Alvarez L., Gil M.V., Pevida C., Rubiera F., Pis J.J.* // *Combust. Flame.* 2014. V. 161. P. 1096.
14. *Diez L.I., Lupiáñez C., Guedea I., Bolea I., Romeo L.M.* // *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 139. P. 196.
15. *Fedorova N.I., Mikhailova E.S., Ismagiliv Z.R.* // *Chem. Sustain. Develop.* 2015. Vol. 23. No 2. P. 135.
16. *Fedyaeva O.N., Grebennikov A.P., Vostrikov A.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2023. Vol. 17. P. 1628. DOI: 10.1134/S1990793123080079.
17. *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, in: E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Freid, P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), *NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database No 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2025. DOI: webbook.nist.gov/chemistry/fluid/.
18. *van Kevelen D.W.* *Coal: Typology, Physics, Chemistry, Constitution*. Amsterdam: Elsevier, 1993. 979 p.
19. *Ismagilov Z.R., Shigabutdinov A.K., Presnyakov V.V., Idrisov M.R., Khramov A.A., Urzaykin A.S., Popova A.N., Sozinov S.A., Votonin K.S.* // *Coke Chem.* 2023. Vol. 66. No 10. P. 485. DOI: 10.3103/S1068364X23701144.
20. *Iskhakov H.A., Kolosova M.M.* // *Bull. Kuzbass State Techn. Univ.* 2006. Vol. 55. No 4. P. 109.
21. *Thermal Constants of Substances*. <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>.
22. *Saranchuk V.I.* *Oxidation and Spontaneous Combustion of Coals*. Kyiv: Naukova Dumka, 1982. 166 c.
23. *Fedyaeva O.N., Patrakov Y.F.* // *Solid Fuel Chem.* 2004. No 5. P. 24.
24. *Semenova S.A., Patrakov Y.F., Yarkova A.V.* // *Coke Chem.* 2025. Vol. 68. No 2. P. 102. DOI: 10.3103/S1068364X2560023X.
25. *Semenov N.N.* *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*. Moscow: Izd. AN SSSR, 1958. 260 p.
26. *Frank-Kamenetskii D.A.* *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*. Moscow: Nauka, 1987. 492 p.
27. *Dueso C., Mayoral M.C., Andrés J.M., Escudero A.I., Diez L.I.* // *Fuel.* 2019. Vol. 239. P. 534.
28. *Escudero A.I., Aznar M., Diez L.I.* // *Fuel.* 2021. Vol. 285. P. 119218.
29. *Patrakov Y.F., Semenova S.A., Majorov A.E.* // *Coke Chem.* 2024. Vol. 67. No 8. P. 423. DOI: 10.3103/S1068364X24600775.
30. *Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A.* // *Thermophys. Aeromech.* 2021. Vol. 28. No 5. P. 717. DOI: 10.1134/S0869864321050139.