

На правах рукописи



Худякова Галина Ивановна

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ КОКСОВОГО ОСТАТКА УГЛЯ
МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре «Тепловые электрические станции» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Рыжков Александр Филиппович

Официальные оппоненты: **Снегирёв Александр Юрьевич**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор кафедры «Гидроаэродинамика»;

Ашихмин Александр Анатольевич, кандидат технических наук, ОАО «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники – ВНИИМТ», зам. заведующего лабораторией теплотехники и систем отопления нагревательных печей

Ведущая организация: ФГБУН «Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева» СО РАН, г. Иркутск

Защита диссертации состоится **10 декабря 2015 г.** в 14:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.285.07 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (<http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>).

Автореферат разослан «10» октября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аронсон Константин Эрленович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Основным направлением исследований, касающихся твердого топлива, в мире является разработка энергоустановок с высокой топливной эффективностью. Технологический прогресс резко снижает потребность в эксперименте и физическом моделировании агрегатов. Проектирование современных топливоиспользующих систем начинается с модельных проработок, для которых требуются параметры конкретного топлива. При этом наличие мощных систем расчета CFD малоэффективно при отсутствии результатов исследования физико-химических процессов в частице. Однако твердое топливо настолько сложная система, что моделирование физико-химических процессов в частице еще долгое будет оставаться актуальной задачей разработчиков оборудования, использующего твердое топливо.

При исследовании конверсии твердого топлива многие авторы производят оценку скорости выгорания и кинетических характеристик по усредненным данным, чего часто бывает недостаточно для достоверной оценки всего процесса. Необходимо применение методов исследования, позволяющих получать надежные и точные данные о полном ходе конверсии частицы угля с высокой чувствительностью фиксации параметров.

Тематика исследования соответствует утвержденным на Федеральном уровне Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ (п. 08 - Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика) и Перечню критических технологий РФ (п. 27 - Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе).

Степень разработанности темы. Исследования термохимической конверсии угольного топлива различного состава и размеров для энергетических приложений проводились отечественными авторами: Померанцев В.В., Хитрин Л.Н., Бабий В.И., Баскаков А.П., Бойко Е.А. и др. и зарубежными: Майстренко А.Ю., Робертс Д.Г., Оллери П., Миура К. в различных установках. В работах указанных авторов были использованы установки, близкие к практическим для получения оценочных данных, но с невысокой точностью, либо решались сугубо научные задачи без привязки к реальным установкам.

Цели работы: исследовать процесс конверсии методом термогравиметрического анализа (ТГА) от начала до полного выгорания частицы

топлива, выявить характерные режимы термохимической конверсии коксов высокорреакционного и низкорреакционного угля, определить степень применимости результатов ТГА исследования для моделирования конверсии топливных частиц по промышленным технологиям.

Задачи работы:

- разработать методические рекомендации для проведения процесса конверсии угольного кокса в воздушной среде методом ТГА в неизотермическом и изотермическом режиме;
- исследовать динамику процесса конверсии угольных коксов в изотермическом и неизотермическом режиме;
- сопоставить результаты обработки экспериментальных данных с расчетами по известным моделям конверсии топлива, выделить диапазоны реагирования на кривых конверсии, соответствующие конкретным моделям;
- получить действительные кинетические характеристики исследуемых топлив;
- сравнить полученные результаты конверсии методом ТГА с известными данными, полученными иными методами и по иным технологиям.

Научная новизна:

- 1) разработаны методические рекомендации проведения процесса конверсии коксового остатка угля методом ТГА в неизотермическом и изотермическом режиме в воздушно-кислородной среде;
- 2) разработана методика обработки экспериментальных данных и расчета параметров конверсии, проведена оценка режимов конверсии коксового остатка угля с выделением области кинетического реагирования;
- 3) исследована динамика конверсии коксового остатка узких фракций антрацита и волчанского бурого угля, выделены диапазоны реагирования, для которых подобраны модели конверсии;
- 4) исследована кинетика конверсии, выявлены различия конверсии коксовых остатков высокорреакционного и низкорреакционного угля в изотермическом и неизотермическом режиме;
- 5) установлено, что данные по результатам кинетики конверсии коксового остатка угля, полученные методом ТГА, применимы для моделирования режимов в топливоиспользующих установках различного типа.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в

получении и использовании основных результатов диссертации в рамках НИР выполняемой по гранту РФ «Решение проблемы применения бедных промышленных и синтез-газов для выработки электроэнергии в комбинированном цикле» (2014–2015 гг. соглашение от 20.06.2014 г. № 14-19-00524), реализации ФЦП «Разработка технологии подготовки рабочего тела для перспективной ПГУ с внутрицикловой газификацией» (Государственный контракт с Минобрнауки РФ от 29 марта 2013 г. № 14.516.11.0043, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы), а также ряда госбюджетных и хоздоговорных НИР (2010–2014 гг.). В рамках указанных НИР полученные результаты были рекомендованы для моделирования топочных устройств и реакторов газификации, в частности с использованием полученных данных по конверсии коксовых остатков антрацита и волчанского бурого угля.

Методология и методы исследования. В диссертации использованы теоретические, экспериментальные и специальные методы научного познания. В работе широко использован экспериментальный метод, методы сравнения, аналогии, обобщения и анализа. Основным методом исследования при выполнении экспериментальной части диссертации являлся термогравиметрический анализ.

Положения, выносимые на защиту:

- методика исследования процесса конверсии коксового остатка угля методом ТГА в неизотермическом и изотермическом режиме в воздушной среде;
- методика обработки экспериментальных данных и расчета параметров конверсии коксового остатка угля с выделением области кинетического реагирования;
- результаты экспериментальных исследований динамики конверсии коксового остатка угля, скорости выгорания топлива в зависимости от различных параметров процесса и влияния их на эффективные кинетические характеристики;
- результаты экспериментальных исследований кинетики конверсии в изотермическом и неизотермическом режиме коксовых остатков высокорреакционного и низкорреакционного угля;
- результаты сравнительного анализа данных по кинетике конверсии коксового остатка угля, полученных методом ТГА с данными по иным методам.

Личный вклад автора:

- проведены серии исследований по конверсии коксового остатка угля методом термогравиметрии;

– проведены термохимические расчеты процесса конверсии коксового остатка антрацита и волчанского бурого угля с выделением характерных режимов и областей реагирования, произведен расчет кинетических характеристик;

– проанализированы результаты определения скорости конверсии, подобраны корреляции моделей для расчета диффузионного сопротивления в макрокинетическом процессе конверсии и экспериментальных данных;

– произведено сопоставление моделей и экспериментальных данных, выполнен анализ данных других авторов по конверсии твердого топлива различными методами, произведено сравнение полученных результатов.

Достоверность результатов обеспечивается применением современного оборудования с высокой точностью фиксации изменения параметров процесса конверсии частиц твердого топлива, воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований и сопоставлением поисковых экспериментов с известными литературными данными.

Апробация результатов. Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на: 7-ой международной школе-конференции «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Алушта, Украина, 2009); II Всероссийской конференции с международным участием «Инновационная энергетика» (Новосибирск, 2010); V научно-практической конференции «Минеральная часть топлива, шлакование, очистка котлов, улавливание и использование золы» (Челябинск, 2011); VIII Всероссийской конференции с международным участием «Горение твердого топлива» (Новосибирск, 2012); конференции с международным участием «VIII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике» (Екатеринбург, 2013); Шестой Российской национальной конференции по теплообмену (Москва, 2014); Всероссийской школе-конференции молодых ученых с международным участием «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2014).

Основные результаты диссертации опубликованы в 17 печатных работах, список которых приведен в конце автореферата. В том числе 5 работ опубликовано в изданиях из перечня, определенного ВАК, две главы в 2 монографиях, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 130 наименований, и 9 приложений. Диссертация изложена на 164 страницах и снабжена 103 рисунками и 19 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности решаемой проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены основные защищаемые положения, кратко излагается структура и содержание работы.

В **первой главе** представлен обзор литературных источников по теме исследования, выполнен анализ методик исследования конверсии твердого топлива, технических характеристик установок, которые представлены в работах Предводителя А.С., Хитрина Л.Н., Бабия В.И., Баскакова А.П., Майстренко А.Ю. и других. Изучен современный опыт исследования термохимической конверсии (ТХК) в зарубежных работах. Результаты конверсии твердых топлив разных авторов приведены к сопоставимым условиям и проведено их сравнение.

Выделены основные исторические этапы изучения конверсии твердого топлива по слоевым технологиям, пылеугольному сжиганию (в высокотемпературном диапазоне > 1300 °С) и сжиганию в низкотемпературном кипящем слое (< 1000 °С). Проведено обоснование целесообразности выбора метода ТГА как универсального инструмента получения данных по динамике и кинетике конверсии топлив в различных условиях. Сформулированы основные задачи работы.

Во **второй главе** приведено описание экспериментальной установки, методика проведения экспериментальных исследований на приборе ТГА, характеристики исследуемых топлив. Исследование выполнено на комплексе, схема которого представлена на рисунке 1а. Основным рабочим элементом являлся прибор термогравиметрического анализа *NETZSCH STA 449 F3*, приведенный на рисунке 1б, который работает в диапазоне температур 25-1250 °С со скоростью разогрева 0,1-50 К/мин. Прибор ТГА служит для одновременного определения изменения массы и калориметрических эффектов (номер в Госреестре СИ 54911-13). Использовались ТГ-ДСК держатели, которые проводят измерения массы в зависимости от времени и позволяют за счет использования дифференциально сканирующих (ДСК) держателей количественно оценивать тепловые эффекты.

Замер температуры образца производится термопарой, закрепленной на нижней поверхности тигля с навеской топлива, замер температуры в печи осуществляется посредством термопары под пустым тиглем.

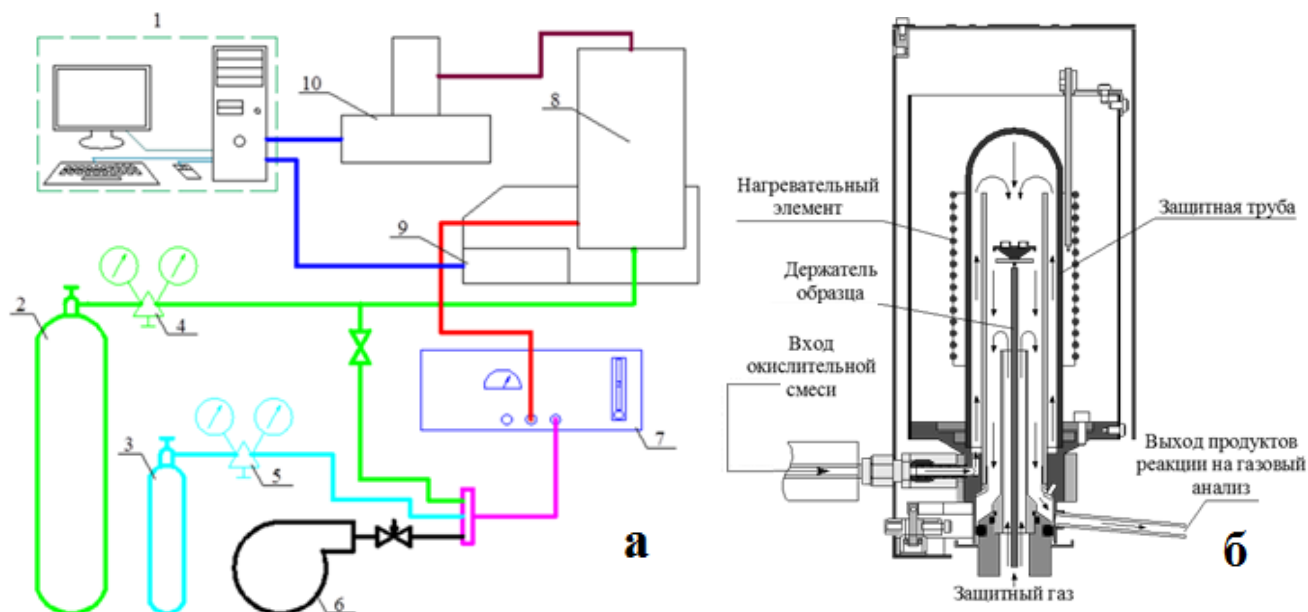


Рисунок 1 – а) принципиальная схема экспериментального комплекса, б) схема измерительного блока печи со встречным обдувом: 1 – система сбора и обработки данных; 2 – баллон с инертным газом (*Ar*, *He*, *N*); 3 – баллон с кислородом; 4, 5 – редуктор; 6 – воздушный компрессор; 7 – система подачи и смешивания газов; 8 – печь; 9 – блок измерения и управления; 10 – масспектрометр

Перед началом эксперимента линия подачи газовой смеси и сама печь прогревались до 150 °С во избежание конденсации водяных паров. При нагреве печи (либо при поддержании заданной температуры) происходит конверсия образца, фиксируются убыль массы навески (дискретность весов 0,1 мкг), температура образца, ДСК сигнал. Использовались корундовые тигли наружным диаметром 6 мм и высотой 4 мм со стенкой толщиной 0,4 мм, дном – 0,6 мм, которые размещались в держателе. В печи со встречным обдувом к образцу топлива, размещенному на держателе, воздух подводился сверху.

Исследовались данные по степени конверсии углерода коксового остатка при взаимодействии с кислородом воздуха (в том числе с концентрацией O_2 до 99 %). Поскольку трудно разделить стадии сушки, выхода летучих и выгорания коксового остатка, образцы угля подвергались выдержке в инертной атмосфере (*Ar*) при 900 °С, охлаждались, и только затем осуществлялся нагрев и включение газа-реагента.

Относительная погрешность определения скорости выгорания не превышала ± 2 %. Фракционный анализ угольной пыли проводился путем рассева пробы через набор стандартных сит с выделением узких фракций пробы топлива.

В экспериментах использовался низкорреакционный малозольный антрацит, отмеченный большим опытом энергетического использования и хорошей изученностью с пониженным выходом летучих и низкой влажностью ($W^a = 3 \%$, $A^d = 12 \%$, $V^{daf} = 6 \%$), что дает небольшие отличия коксозольного остатка от исходного угля. Второе топливо – высокорреакционный волчанский бурый уголь (ВБУ), параметры которого в последнее время, при добыче на карьере открытым способом отличаются от справочных значений ввиду окисления ископаемого топлива на воздухе ($W^a = 8,7 \%$, $A^d = 40,5 \%$, $V^{daf} = 32,17 \%$).

Производилась оценка влияния высоты навески топлива в тигле, на изменения показаний температуры образца в приборе синхронного термического анализа. На рисунке 2 приведена расчетная схема рабочего участка экспериментальной установки. Внутренние источники теплоты (теплота, выделяющаяся при сгорании топлива) равномерно распределены по объему с объемной мощностью тепловыделения q_v , Вт/м³, они приводят к перегреву слоя частиц на разницу температуры слоя и температуры печи (газового пространства):

$$\bar{T} - T_{\Gamma} = \frac{Q_p r}{3\pi D_T^2} \cdot \frac{r + 4r_M}{r + r_M} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta \tau},$$

где Q_p – теплота сгорания топлива; $\Delta m/\Delta \tau$ – скорость убыли массы навески топлива при его выгорании; D_T – диаметр тигля; r , r_M – удельные термические сопротивления слоя частиц и материала тигля, соответственно, полученные по отношению коэффициента теплопроводности ($\lambda_{сл} = 0,145$ Вт/м·К) к толщине слоя. Результаты расчета изменения перегрева слоя с учетом изменения термического сопротивления слоя для антрацита при порозности $\epsilon_0 = 0,5$ и убыли массы приведены на рисунке 3.

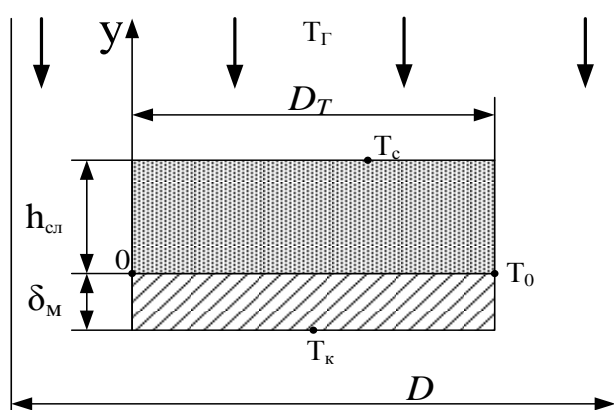


Рисунок 2 – Расчетная схема рабочего участка экспериментальной установки

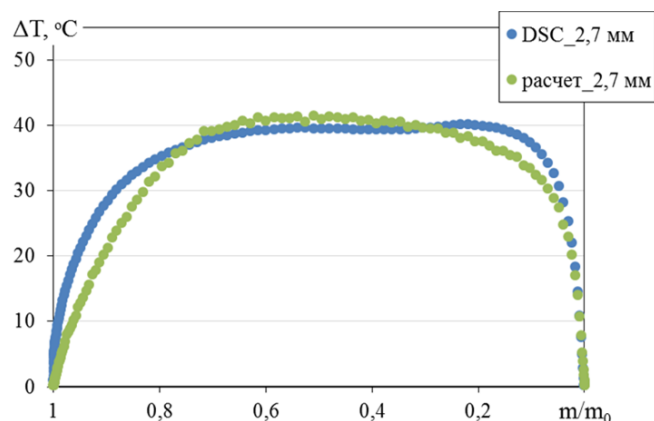


Рисунок 3 – Перегрев слоя высотой 2,7 мм при $d_0 = 130$ мкм по ходу процесса конверсии

Расчет параметров конверсии твердого топлива проводился по следующим формулам. Степень конверсии органической массы коксового остатка, определяется как отношение убыли массы в текущий момент времени к полной убыли массы кокса, согласно выражению:

$$X = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0}$$

где m_0 , m_τ – начальная и текущая органическая масса образца, соответственно, мг. С использованием данных по убыли массы удельная (динамическая) скорость конверсии, отнесенная на ее текущую массу навески, (1/с) может быть записана:

$$R_\tau = \frac{1}{1-X} \frac{dX}{d\tau} = \frac{1}{m_\tau} \times \frac{dm}{d\tau} = k_0 \times e^{-E_a/RT} f'(X) p_\Gamma^n$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; $dm/d\tau$ – скорость убыли органической массы в текущий момент времени; p_Γ – парциальное давление газа-реагента; n – порядок реакции; $f'(X)$ – модель превращения частицы.

В третьей главе приведены результаты изучения влияния различных параметров проведения эксперимента на динамику конверсии угольного кокса, полученные в неизотермическом режиме на приборе ТГА с разогревом печи. Эксперименты проводились на пыли антрацита фракции 90-200 мкм ($d_0 = 130$ мкм).

Выбор дутьевого режима при проведении воздушной конверсии антрацита со скоростью нагрева 7,5 К/мин проводился для двух типов печей (со встречным обдувом навески и прямотоком). На рисунке 4 приведены отличия скорости выгорания в зависимости от расхода воздуха, при этом значения чисел Рейнольдса, рассчитанных по внутреннему пространству печи варьировались от 0,3 до 5. На врезке приведены зависимости скорости конверсии от обратной температуры при обдуве образца воздушной смесью, обогащенной кислородом или разбавленной инертными газами (цифрами показана концентрация O_2). Рост концентрации кислорода в дутье приводит к возрастанию скорости конверсии, и окончанию выгорания кокса в низкотемпературной области. Малые концентрации окислителя значительно понижают скорость конверсии, что в неизотермическом режиме приводит к завершению процесса при более высоких температурах. По результатам серии экспериментов определен участок 3, где влияние дутья незначительно, далее в экспериментах использовалась печь со встречным обдувом и расход воздуха задавался на уровне 130 мл/мин.

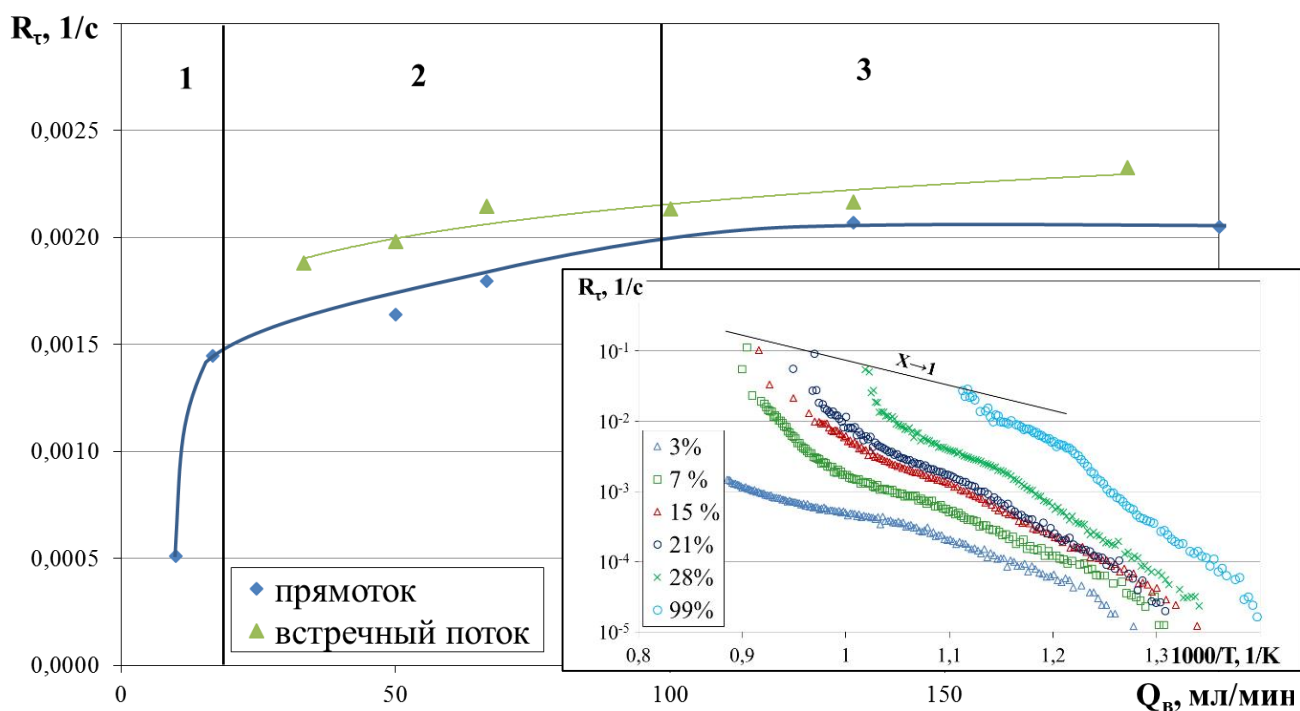


Рисунок 4 – Удельная скорость взаимодействия коксового остатка с кислородом воздуха для различных расходов в зависимости от обратной температуры окислителя при $X = 0,5$

Проводилась оценка влияния скорости разогрева печи (V_T) на режим конверсии (рисунок 5). На врезке приведены зависимости скорости выгорания от скорости разогрева печи при разных степенях конверсии.

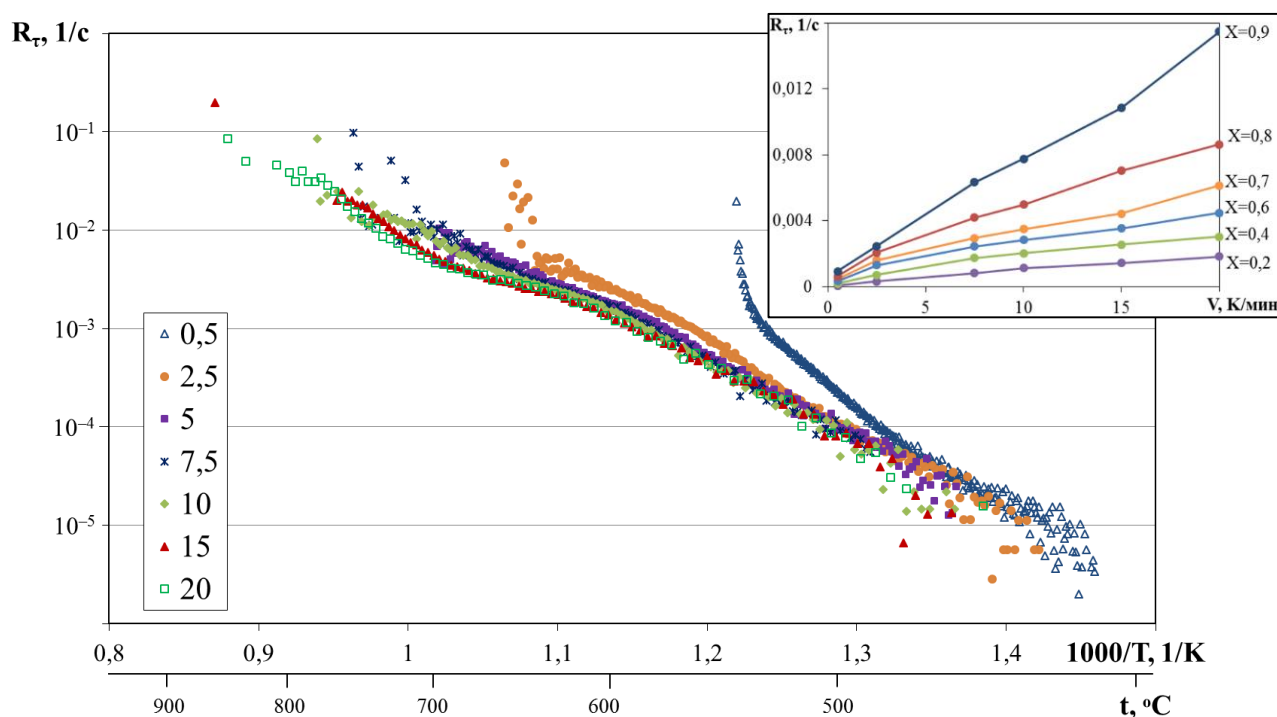


Рисунок 5 – Удельная скорость взаимодействия кокса с кислородом воздуха в зависимости от обратной температуры при различных скоростях разогрева печи (цифры на рисунке V_T , К/мин)

Температурная программа неизотермического эксперимента подобна многоступенчатой изотермической, с переходом от низкой температуры к более

высокой. По мере роста скорости нагрева участки с постоянной температурой сокращаются, но возрастает количество таких участков, что позволяет навеске завершать выгорание при более высокой температуре. Далее использовалась неизотермическая программа со скоростью нагрева 7,5 К/мин, поскольку отличия в выгорании кривых конверсии (5-20 К/мин) незначительны.

Влияние высоты слоя навески топлива на скорость конверсии приведено на рисунке 6. Установлено, что, фронт распространения горения проникает на определенную глубину $h_{гор}$, согласно рисунку до 1,5 мм ($h/d_0 \approx 10-11$) высота слоя всегда меньше, чем $h_{гор}$. При минимальной высоте в 3-5 калибров в области особо низких температур важно наличие слоевого эффекта взаимного экранирования частиц и его влияния на время индукции. Рабочей высотой для частиц $d_0 = 0,13$ мм принято значение 0,7 мм, что обеспечивает соотношение h/d_0 не более 5.

Влияние диаметра частиц топлива в навеске фиксированной высоты на скорость конверсии приведено на рисунке 7. В области температур до 570 °С на скорость конверсии оказывает влияние эффект пористого реагирования, при высоких температурах, с ростом размеров частицы скорость конверсии снижается, что свидетельствует о переходе конверсии в область с заметным диффузионным торможением.

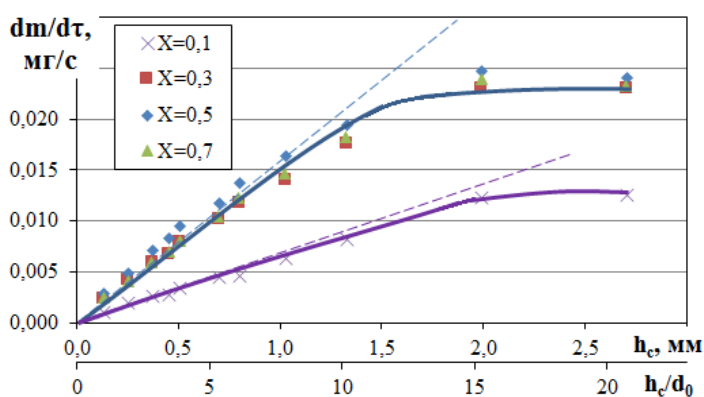


Рисунок 6 – Массовая скорость конверсии кокса в зависимости от высоты слоя топлива

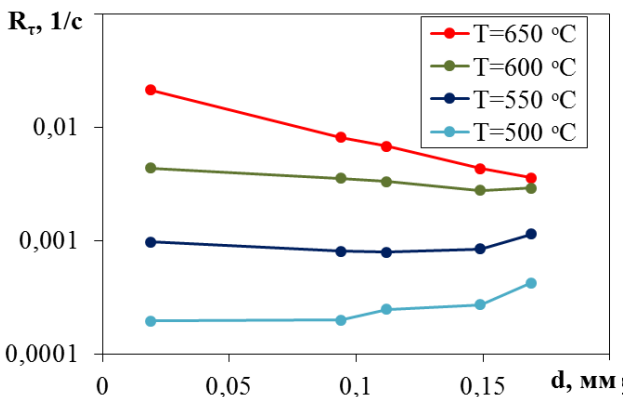


Рисунок 7 – Удельная скорость конверсии кокса в зависимости от диаметра частиц

Влияние реакционности топлив на динамику процесса конверсии коксового остатка применительно к запросам энергетической отрасли исследовалось на коксовых частицах смеси углей антрацита и газового (рисунок 8), результаты конверсии которых сопоставлялись с данными конверсии коксовых остатков исходных углей. В низкотемпературном режиме на выгорание смеси (со скоростью нагрева 10 К/мин) большее влияние оказывает газовый уголь; антрацит оказывает тормозящее действие, подобно дополнительной зольной добавке. В переходном

режиме скорость выгорания пропорционально зависит от вклада каждого топлива в процесс. Догорание же обеспечивает менее реакционный антрацит.

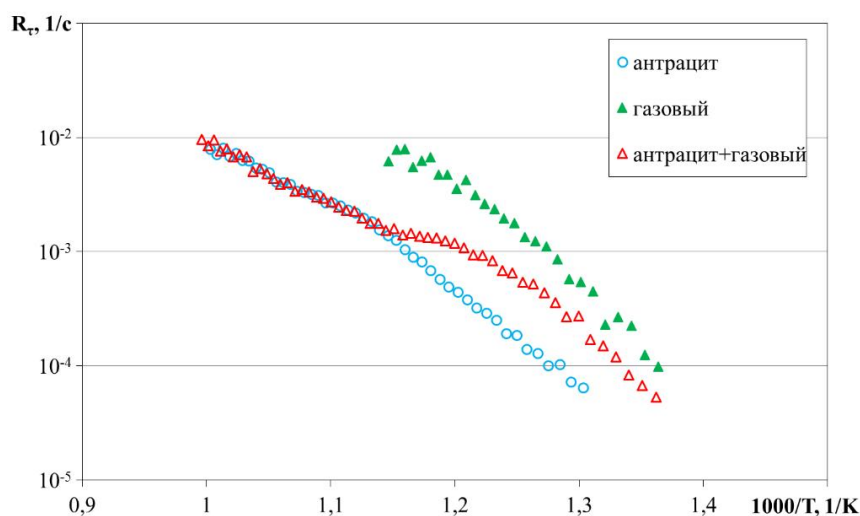


Рисунок 8 – Удельная скорость взаимодействия коксовых остатков антрацита, газового угля и их смеси с кислородом воздуха в зависимости от обратной температуры

Инструментальное исследование динамики сжигания проведено также для композитных спеков и плавней: коксы из кузнецких углей, нефтяной коксующей добавки и их смеси. Результаты конверсии композитов аналогичны описанному выше выгоранию смесей угольных коксов, на разных температурных стадиях выгорают разные компоненты коксов, вследствие чего характер конверсии меняется.

В четвертой главе приведены результаты исследований динамики изотермической конверсии в области 350-1000 °С для коксовых остатков антрацита (рисунок 9) и ВБУ (рисунок 10). Выделено три характерных фазы конверсии: *A* – фаза начала процесса, *B* – фаза основного выгорания, *C* – фаза догорания.

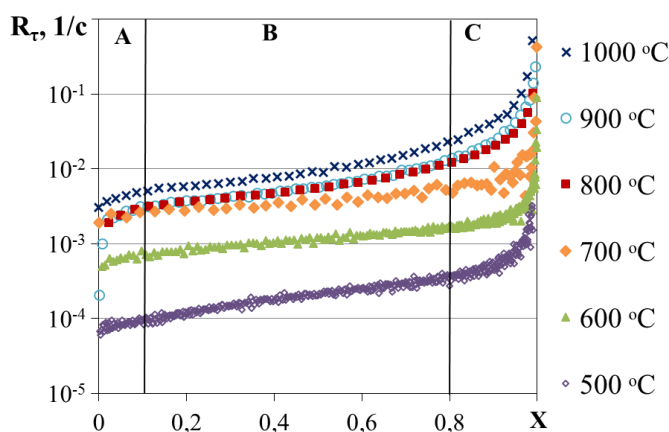


Рисунок 9 – Зависимость удельной скорости выгорания от степени конверсии антрацита

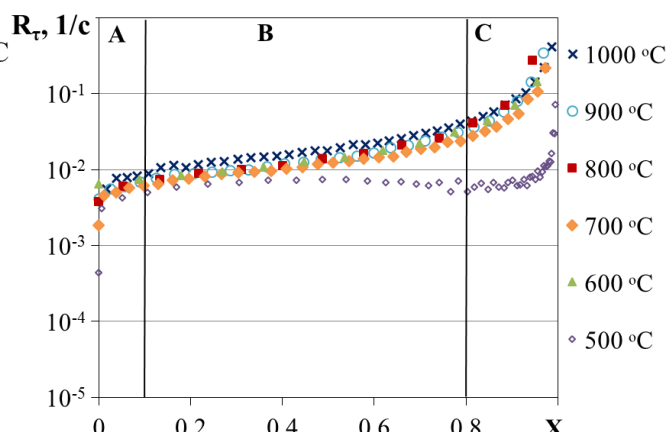


Рисунок 10 – Зависимость удельной скорости выгорания от степени конверсии ВБУ

Установлены зависимости скорости выгорания для разных степеней конверсии кокса (рисунок 11). Вычислено значение среднеинтегральной (\bar{R})

скорости выгорания. Определено, что значение \bar{R} близко к границе фаз *B* и *C*. Нанесены области выделенных фаз конверсии. В фазе *A*, происходит подготовка к основному выгоранию, реагирует незначительная часть кокса. В узкой полосе скоростей конверсии *B* происходит выгорание большей массы кокса (от $X = 0,1$ до $0,9$). Догорание оставшейся части коксового остатка до $X \rightarrow 1$ проходит в широкой области *C* со значительным изменением скорости.

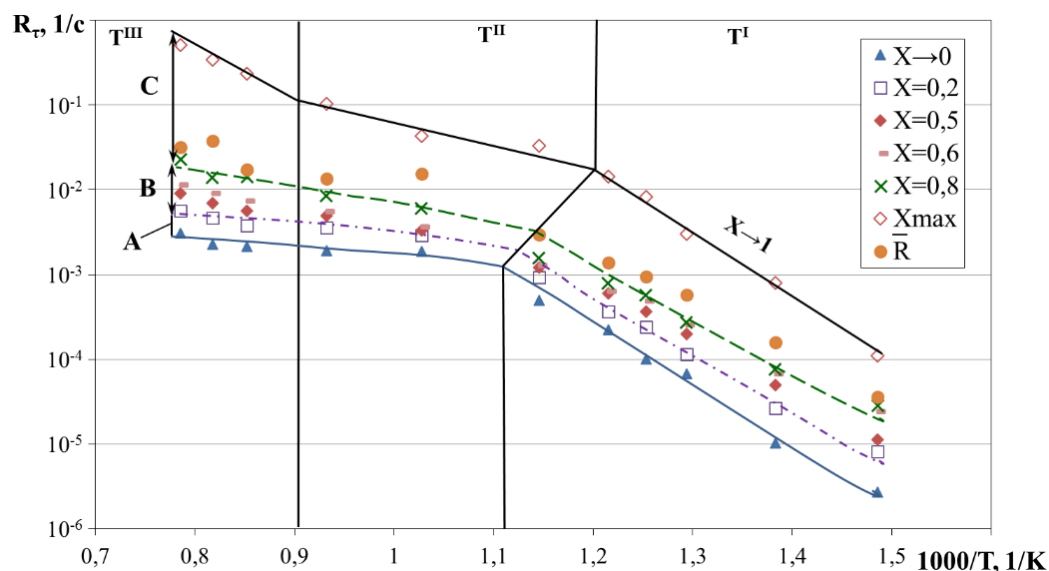


Рисунок 11 – Удельная скорость взаимодействия коксов с кислородом воздуха в зависимости от обратной температуры для разных степеней конверсии антрацита

Исходя из характера кривых при равных X , все поле можно разбить на три температурные зоны, где кривые образуют прямолинейные участки: T^I – низкотемпературную, T^{II} – среднетемпературную, T^{III} – высокотемпературную.

Аналогичный характер имеет сводный график для ВБУ (рисунок 12). В отличие от антрацита ширина фазы *B* в области T^I практически нулевая у ВБУ.

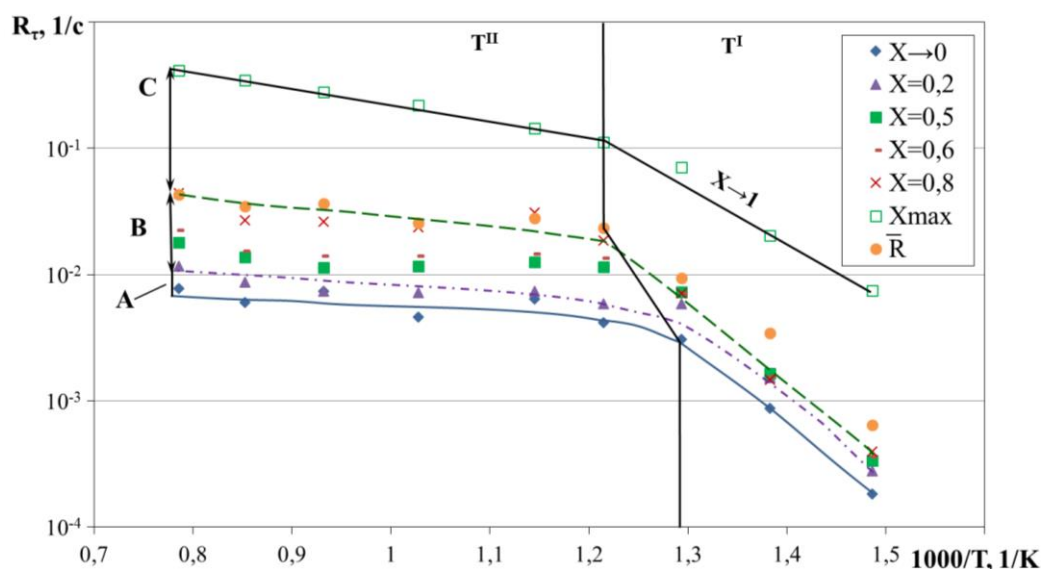


Рисунок 12 – Удельная скорость взаимодействия коксов с кислородом воздуха в зависимости от обратной температуры для разных степеней конверсии ВБУ

В фазе *C* размер частицы значительно сокращается к завершению процесса конверсии. В этой фазе коксовые остатки с $d_t \rightarrow 0$ оказываются разделенными хорошо проницаемыми зольными массами. Промежутки между коксовыми остатками $l \approx d_0$. Таким образом в фазах *A* и частично *B* реагирование происходит в относительно плотном слое коксовых частиц, в то время как в фазе *C* вероятно значительное их разрежение: коксовые остатки в тигле будут догорать без учета стесненности подобно тонкодисперсным частицам в пылеугольном факеле.

В различных диапазонах температур и для всех фаз реагирования удалось подобрать соответствующие экспериментальным кривым простейшие модели процесса конверсии (стягивающегося ядра и объемной модели), показывающие меняющийся характер конверсии в ходе выгорания частиц топлива (рисунок 13).

Малореакционный антрацит при низкой температуре T^I начинает процесс конверсии по всему объему частицы – происходит внутривещное реагирование, затем образуются активные реакционные центры малого размера, распределенные по частице, которые в диапазоне $X = 0,6-0,9$ выгорают с уменьшением размера ядра при неизменной плотности. После чего на завершающей фазе конверсии *C* в совокупности таких реагирующих ядер каждое выгорает по объемному механизму. В среднетемпературной области T^{II} до $X = 0,9$ конверсия идет по модели стягивающегося ядра, после чего переходит на модель объемного выгорания. В области температур T^{III} процесс конверсии протекает по диффузионному закону.

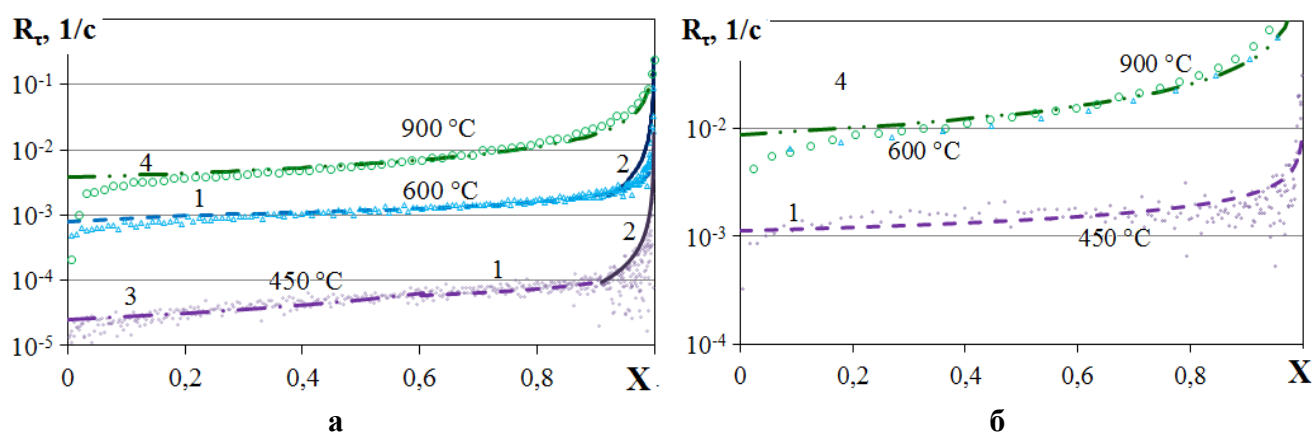


Рисунок 13 – Зависимость скорости выгорания от степени конверсии: а – антрацита, б – ВБУ. Точки – данные эксперимента, линия – расчет: 1 – по модели стягивающегося ядра; 2, 3 – по модели объемного реагирования; 4 – по диффузионному закону

При выгорании высокореакционного ВБУ в области температур T^I конверсия проходит по модели стягивающегося ядра, в ходе процесса не происходит разделение на несколько модельных участков, как у коксового остатка антрацита. В области

температур T^{II} процесс конверсии коксового остатка ВБУ лимитируется диффузией, что подтверждается совпадением экспериментальных кривых при 600 и 900 °С. Влияние диффузии на ход процесса конверсии для высокорекреационного топлива наступает при более низких температурах начиная от 550 °С.

Произведено сравнение изотермического и неизотермического экспериментов по конверсии малозольного антрацита. При низких температурах наблюдается расхождение в неизотермическом и изотермическом режимах. В диффузионной области при высоких температурах таких отличий практически нет. Скорость конверсии при 900 °С на порядок выше для всего процесса, поэтому прирост температуры в неизотермическом режиме влияния на рост скорости конверсии не оказывает.

Определен физико-химический максимум скорости реагирования, общий для изотермического и неизотермического режимов конверсии достигаемый при $X \rightarrow 1$, выше которого скорость не поднимается.

Разработана программа (свидетельство № 2015611878) для расчета параметров термохимической конверсии твердых топлив *Solid Fuel Conversion*.

В **пятой главе** рассмотрено влияние факторов процесса (температурный уровень, объемная доля окислителя, изменения степени конверсии) на трансформацию исходной кривой R_c на примере выгорания антрацита в неизотермическом режиме при скорости нагрева печи 7,5 К/мин. Получена зависимость константы макрокинетического процесса k (коэффициент реакционного газообмена), которая в общем случае носит нелинейный характер:

$$k = R_c^{умог} \frac{d_0 \rho_K}{6\beta \rho_{O_2}^0} = R_c \frac{T}{T_0} \cdot \frac{(1-X)^{1/3}}{r_{O_2}} \cdot \frac{d_0 \rho_K}{6\beta \rho_{O_2}^0}.$$

Определен вклад диффузионной составляющей в суммарную скорость конверсии, которая при прямых измерениях определяет систематическую погрешность измерения кинетической составляющей. Диффузионная составляющая определяется как:

$$R_d = 0,375 \cdot \frac{6}{\rho_K d_c^2} Nu_d C_0 D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{0,9} = \frac{2,25 \cdot Nu_d C_0 D_0}{\rho_K d_0^2 (1-X)^{2/3}} \left(\frac{T}{273} \right)^{0,9},$$

где диффузионный критерий Нуссельта изменяется от $Nu_d = 0,106 \cdot Re_{сл}$ – для слоя частиц (где $Re_{сл}$ – эквивалентный критерий Рейнольдса для слоя частиц) до $Nu_d = 2$ – для индивидуальной частицы. В завершающей стадии выгорания

при $X > 0,95$ реагирование подчиняется законам индивидуальной частицы, а область $X = 0,5-0,95$ является переходной от конверсии слоя частиц к конверсии взвешенных индивидуальных частиц.

Кинетическая составляющая скорости конверсии при известном значении диффузионной и полученным экспериментальным данным по R_τ определяется как:

$$R_k = (1/R_\tau - 1/R_d)^{-1}$$

Результаты расчета составляющих скорости процесса при изотермической конверсии коксового остатка низкорреакционного угля построенные по 11 опытам, которые проводились при разных температурах, приведены на рисунке 14.

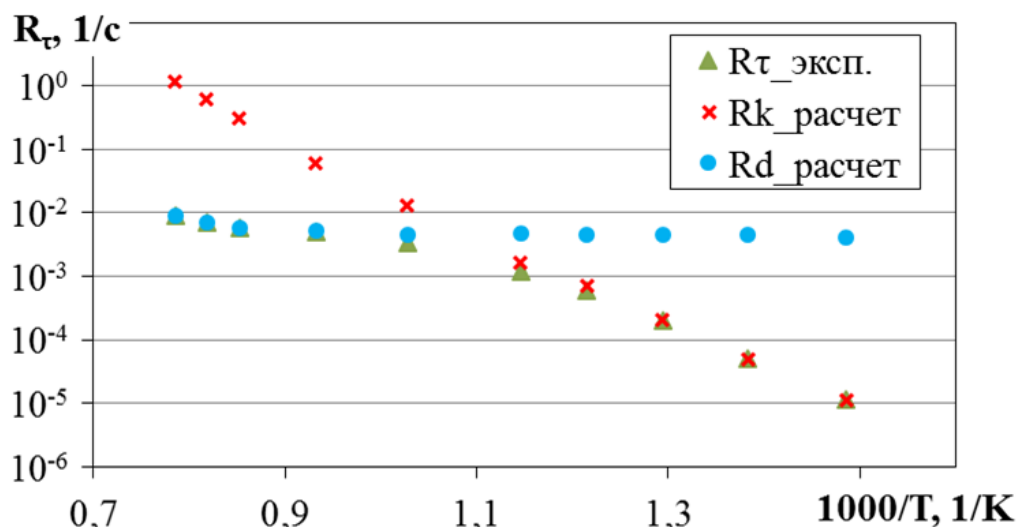


Рисунок 14 – Кинетическая и диффузионная составляющие скорости конверсии коксового остатка антрацита в изотермическом режиме при $X = 0,5$

В низкотемпературной области суммарная скорость конверсии коксового остатка антрацита, полученная экспериментально практически совпадает с кинетической кривой (отклонение для 400 °С – 0,3 %, для 550 °С – 15 %). Начиная с 700 °С в суммарной скорости определяющее влияние имеет диффузия окислителя.

Получение кинетических характеристик происходит после пересчета динамики конверсии в кинетику (м/с) по зависимости:

$$k_k = \frac{R_k}{\beta C_{O_2} S_i} = \frac{R_k d_0 \rho_K}{6 \beta C_{O_2}} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

В изотермическом режиме при степени конверсии $X = 0,5$ при 550-1000 °С коксовый остаток антрацита имеет значение $E_a = 152,6$ кДж/моль и $k_0 = 6 \cdot 10^6$ м/с, а в диапазоне температур 400-550 °С $E_a = 132,7$ кДж/моль, что обусловлено влиянием внутрипористого реагирования. Энергия активации для коксового

остатка ВБУ в диапазоне температур 350-550 °С составляет $E_a = 158$ кДж/моль и $k_0 = 3,5 \cdot 10^6$ м/с.

Неизотермический процесс в аррениусовых координатах представляет собой в низкотемпературной области набор из двух прямых отрезков, первый из которых обусловленный несоответствием скорости нагрева и времени индукции топлива не следует рассматривать, а второй с хорошей точностью моделируется семейством точек, отобранных из массива данных по изотермическому эксперименту для соответствующих X_i . Однако, получаемые из такого графика параметры оказываются функцией не только температуры, но и степени конверсии. Так для приведенного на рисунке 15 примера расчеты дают $E_a = 175$ кДж/моль (при $X = 0,16$ в диапазоне 500-580 °С), что выше на 12 %, приведенных ранее значений.

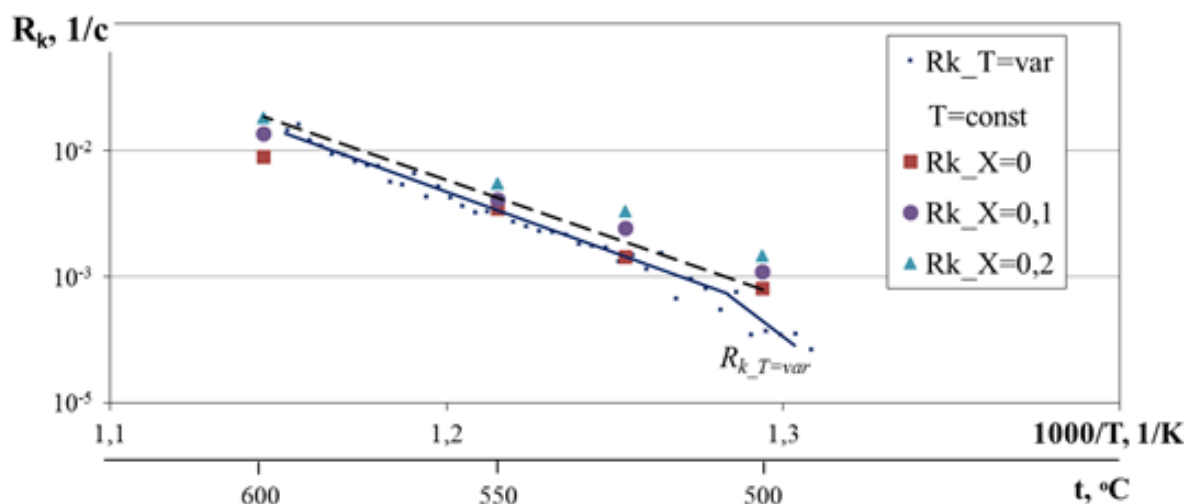


Рисунок 15 – Кинетическая составляющая скорости конверсии кокса антрацита в неизотермическом (7,5 К/мин) режиме в зависимости от обратной температуры (сплошная линия). Штриховая линия – данные изотермических экспериментов при разных X_i

При обработке нескольких неизотермических кривых конверсии коксового остатка антрацита со скоростью нагрева 5-10 К/мин при равном значении степени конверсии $X = 0,1$ в диапазоне температур 460-580 °С энергия активации составит $E_a = 155$ кДж/моль и $k_0 = 6,3 \cdot 10^6$ м/с, что практически совпадает с характеристиками, полученными в изотермическом режиме. Поэтому из двух предлагаемых в литературе методов определения кинетических констант по единичному неизотермическому опыту и по нескольким (как правило трем) экспериментам при разной скорости нагрева и равных степенях конверсии предпочтение следует отдавать последнему.

Сравнение результатов ТГА исследований для коксовых остатков низкорреакционного угля с данными других авторов приведено на рисунке 16.

Показано, что для кокса низкорекреационного угля данные полученные методом ТГА в области выше 600 °С имеют хорошее совпадение с результатами Бабия В.И. по конверсии коксового остатка антрацита ($d_{\text{ч}} = 0,01-0,1$ мм, $A = 6$ %), полученными на поточной установке. При $X = 0,2-0,8$ в кинетическом режиме данные по конверсии кокса антрацита (400-550 °С $E_a = 132,7$ кДж/моль) в области низких температур тяготеют к данным Хитрина Л.Н. по конверсии индивидуальной частицы кокса антрацита ($d = 15$ мм, $A = 10$ %). При конверсии слоя частиц кокса в низкотемпературной области при $X = 0,8$ снижение энергии активации объясняется развитием в частицах внутрипористого реагирования.

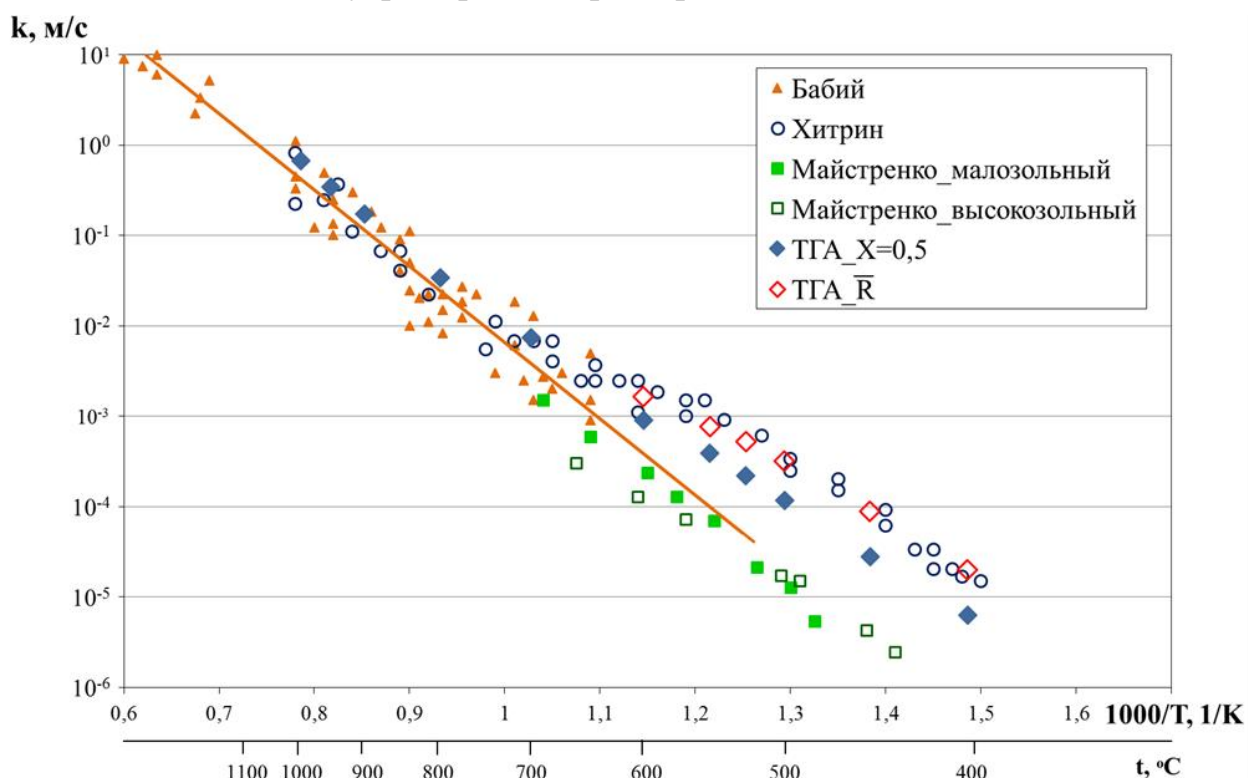


Рисунок 16 – Сравнение кинетики конверсии кокса антрацита на разных установках

Произведено сравнение сводных данных по кинетике конверсии коксов бурых углей методом ТГА и результатов, полученных на иных установках:

- кокс ирша-бородинского бурого угля ($d_{\text{ч}} = 0,16$ мм $A = 8$ %), на дериватографе по данным Бойко Е.А. и Шишмарева П.В.;
- кокс александрийского бурого угля ($d_{\text{ч}} = 1,2-1,6$ мм, $A = 9,4$ %) на установке РСК – кипящего слоя по данным Майстренко А.Ю.;
- кокс березовского бурого угля ($d_{\text{ч}} = 0,01$ мм, $A = 10$ %) в поточной установке по данным Бабия В.И.

Данные по кинетике конверсии коксового остатка антрацита и бурого угля, полученных методом ТГА и другими методами приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Кинетические характеристики конверсии кокса угля

№	автор	метод	топливо	t, °С	E_a , кДж/моль	k_0 , м/с
1	Худякова Г.И., Рыжков А.Ф.	ТГА, $R(x)$ Изотерм.	Кокс антрацита при $X=0,5$	550-1000	152,6	$6 \cdot 10^6$
2	Худякова Г.И., Рыжков А.Ф.	ТГА, $R(x)$ Неизотерм.	Кокс антрацита при $X=0,1$	460-580	155,0	$6,3 \cdot 10^6$
3	Бабий В.И.	ПС, \bar{R} Изотерм.	Кокс антрацита	600-1400	146-168	$1,2 \cdot 10^6$
4	Худякова Г.И., Рыжков А.Ф.	ТГА, $R(x)$ Изотерм.	Кокс ВБУ при $X=0,5$	350-550	158,0	$3,5 \cdot 10^6$
5	Майстренко А.Ю.	РСК, $R(x)$ Неизотерм.	Кокс АБУ	350-460	153,6	-
6	Бабий В.И.	ПС, \bar{R} Изотерм.	Кокс ББУ	750-1000	159,0	$1 \cdot 10^6$
7	Бойко Е.А., Шишмарев П.В.	ТГА, $R(x)$ Изотерм.	Кокс ИББУ	300-450	144,9	$2,7 \cdot 10^6$

Зафиксировано хорошее совпадение кинетических характеристик, полученных методом ТГА, с данными других авторов при конверсии коксовых остатков высокорекреационного и низкорекреационного углей, полученных в установках, использующих поточные и слоевые (кипящий и плотный слой) технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы механизмы конверсии коксовых остатков различной степени метаморфизма и выделены диапазоны реагирования, в которых процесс подчиняется простейшим физико-химическим моделям конверсии.

Проведен анализ литературных источников и полученных экспериментальных данных, на основании которого можно считать разработанную методику перспективной для получения кинетических характеристик коксов углей и смесей.

Получены следующие основные результаты:

1. Апробирована методика проведения процесса конверсии коксового остатка угля методом ТГА в неизотермическом и изотермическом режиме в воздушной среде, разработаны методические рекомендации по проведению процесса. Расходы воздуха не менее 100 мл/мин, оптимальные скорости нагрева порядка 10 К/мин, высота навески мелкодисперсного угольного топлива – 4-10 h/d при диаметре частиц 90-200 мкм.

2. Проведена оценка режимов конверсии коксового остатка угля, выделены участки на кривых конверсии, соответствующие известным моделям конверсии: низкорреакционное топливо (антрацит) в области низких температур T^I (450 °С) начинает конверсию по модели объемного реагирования, в интервале $X = 0,6-0,9$ распадается на отдельные реакционные огарки, выгорающие по модели стягивающегося ядра, завершается процесс конверсии по модели объемного реагирования. В среднетемпературной области T^{II} (600 °С) основная фаза конверсии кокса антрацита протекает с изменением размера реагирующего ядра, окруженного газопроницаемой зольной оболочкой, завершается процесс так же, как и при T^I . ВБУ, благодаря высокой реакционности, реагирует при 450 °С по модели стягивающегося ядра до $X = 0,9$. В области высоких температур влияние диффузии на ход процесса конверсии для высокорреакционного топлива наступает значительно раньше (600 °С), чем низкорреакционного (900 °С). Реализована автоматическая обработка исходных данных (программа для ЭВМ) с получением характерных зависимостей процесса и кинетических параметров.

3. Проведен подбор зависимостей Nu_d для выделения кинетической составляющей в зависимости от структуры топлива и стадии конверсии по слоевой модели с учетом выгорания частиц и разрежения слоя по ходу процесса $Nu_d = 0,106 \cdot Re_{cl}$ до $X = 0,5$. К концу выгорания (при $X > 0,95$), когда происходит заметная фрагментация слоя, диффузионный процесс описывается выражением $Nu_d = 2$, что характерно для индивидуальной частицы.

4. По выделенной кинетической составляющей определены действительные кинетические характеристики при проведении процесса, выявлены особенности кинетики конверсии коксовых остатков высокорреакционного и низкорреакционного угля в изотермическом и неизотермическом режиме. Энергия активации кокса антрацита в изотермическом режиме составляет 152,6 кДж/моль и $k_0 = 6 \cdot 10^6$ м/с, в неизотермическом по трем скоростям нагрева – 155,0 кДж/моль и $k_0 = 6,3 \cdot 10^6$ м/с, ВБУ в изотермическом режиме 158 кДж/моль и $k_0 = 3,5 \cdot 10^6$ м/с.

5. В результате сопоставления кинетических характеристик, полученных методом ТГА, с данными других авторов установлено, что метод ТГА позволяет экспериментально определять исходные данные для математического моделирования процессов термического превращения топлива для поточных и слоевых (кипящий и плотный слой) технологий.

Дальнейшая разработка будет проводиться в направлении создания по результатам ТГА исследования модели конверсии частицы топлива при ее движении в резко неоднородном поле температур. Модель будет учитывать термохимические реакции внутри частицы, процессы внутреннего и внешнего теплообмена.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Худякова (Усова), Г.И. Ресурсосберегающие технологии использования промышленных древесных отходов / В.П. Ануфриев, В.Е. Силин, Г.И. Усова // Омский научный вестник. 2010. № 3 (93). С. 158–161 (0,48 п.л./0,16 п.л.).

2. Худякова (Усова), Г.И. Особенности выгорания низкосортных топлив / Г.И. Усова, П.В. Осипов, Т.Ф. Богатова, Н.В. Чернявский, В.Е. Силин, А.Ф. Рыжков Особенности выгорания низкосортных топлив // Электрические станции. 2012. № 10. С. 50–60 (1,2 п.л./0,3 п.л.).

3. Худякова, Г.И. Разработка низкотемпературных реакторов термохимической конверсии для угольной энергетики = Development of low-temperature thermochemical conversion reactors for coal power engineering / А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, Н.В. Вальцев, С.И. Гордеев, Г.И. Худякова, и др. // Теплоэнергетика. 2013. №12. С. 47–55; Thermal Engineering. 2013. Т. 60. № 12. pp. 895–903 (1,08 п.л./0,12 п.л.).

4. Худякова, Г.И. Конверсия кокса антрацита в воздушной среде при разных расходах окислителя / Г.И. Худякова, П.В. Осипов, А.Ф. Рыжков // Научное обозрение. 2014. № 8-1. С. 139–144 (0,72 п.л./0,3 п.л.).

5. Худякова, Г.И. Моделирование процессов тепло – массопереноса для разработки аппарата вихревой газификации твердых топлив малой производительности / И.А. Берг, С.И. Гордеев, А.Ю. Кисельников, Г.И. Худякова, П.Ю. Худяков // Современные проблемы науки и образования (электронный журнал). – 2014. – № 6; URL: www.science-education.ru/120-15350 (дата обращения: 31.05.2015) (1,44 п.л./0,36 п.л.).

Патенты и свидетельства о регистрации:

6. Свидетельство № 2015611878 Российская Федерация. Программа для расчета параметров термохимической конверсии твердых топлив - Solid Fuel Conversion (SFC): свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ / Г.И. Худякова, П.Ю. Худяков, П.В. Осипов, А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова; заявитель

и правообладатель ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» - № 2014662748; заявл. 10.12.2014; зарегистр. 09.02.2015. - 1 с.

Прочие публикации и работы:

7. Худякова (Усова), Г.И. Газогенераторные технологии в энергетике: монография / А.В. Зайцев, А.Ф. Рыжков, В.Е. Силин, Р.Ш. Загрутдинов и др. Екатеринбург: Сократ, 2010. 611 с. Гл. 4.2: Направления интенсификации термохимической конверсии. С. 90–100 (73 п.л./1,2 п.л.).

8. Khudyakova (Usova), G.I. Biofuel's Engineering Process Technology: монография / A.F. Ryzhkov, V.E. Silin, T.F. Bogatova, A.V. Popov, G.I. Usova. Croatia: InTech, 2011. 742 p. Ch. 1: The Effect of Thermal Pretreatment Process on Bio-Fuel Conversion (глава в монографии) pp. 7–26 (2,28 п.л./0,4 п.л.).

9. Худякова (Усова), Г.И. Анализ сжигания топливных гранул / Г.И. Усова, О.И. Рыжков, В.Е. Силин, Т.Ф. Богатова // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии: Сборник научных статей. Специальный выпуск по материалам 7-й науч. конф., 21-25 сентября, 2009 г., Алушта: НПВК «ТРИАКОН», 2009. № 1. С. 107–108 (0,24 п.л./0,08 п.л.).

10. Худякова (Усова), Г.И. Сравнение горения натуральных и высоковлажных композитных топлив / В.Е. Силин, Г.И. Усова, Т.Ф. Богатова, А.Ф. Рыжков // Инновационная энергетика 2010: материалы второй научно-практической конференции с международным участием. Новосибирск: НГТУ, 2010. С. 81–84 (0,48 п.л./0,12 п.л.).

11. Худякова (Усова), Г.И. Расчетно-экспериментальные исследования сжигания низкосортных топлив / Г.И. Усова, В.Е. Силин, А.Ф. Рыжков // Проблемы и совершенствование угольной энергетики сборник докладов V научно-практической конференции «Минеральная часть топлива, шлакование, очистка котлов, улавливание и использование золы». В 3 т. Челябинск: УралВТИ, 2011. Т. III. С. 167–173 (0,72 п.л./0,20 п.л.).

12. Худякова, Г.И. Экспериментальные исследования сжигания местных топлив / Г.И. Худякова, А.Ф. Рыжков, В.Е. Силин, П.В. Осипов // Сборник материалов VIII всероссийской конференции с международным участием «Горение твердого топлива». Новосибирск: ИТ СО РАН, 2012. С. 140 (0,12 п.л./0,03 п.л.).

13. Худякова, Г.И. ТГА анализ и кинетика низкотемпературной конверсии угля в воздушной атмосфере / Г.И. Худякова, П.В. Осипов, А.Ф. Рыжков // Сборник

материалов третьей конференции по фильтрационному горению, 18 - 21 июня 2013 г. Черноголовка, 2013. С. 108–111 (0,48 п.л./0,18 п.л.).

14. Худякова, Г.И. Определение кинетических параметров твердого топлива для энергетических установок методом СТА / Г.И. Худякова, П.В. Осипов, А.Ф. Рыжков // Новые технологии. Том 3. Материалы X Всероссийской конференции. М.: РАН, 2013. С. 38–46 (1,08 п.л./0,38 п.л.).

15. Худякова, Г.И. Результаты синхронного термического анализа конверсии углей в различных режимах / Г.И. Худякова, П.В. Осипов, А.Ф. Рыжков // Тезисы докладов: Теплофизика и энергетика: конференция с международным участием «VIII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике», Екатеринбург, 12–14 ноября 2013 г. Екатеринбург: УрФУ, 2013. С. 169 (0,12 п.л./0,04 п.л.).

16. Khudyakova G. Features of vortex multistage solid fuels gasification N. Valtsev, S. Gordeev, A. Kiselnikov, G. Khudyakova, P. Khudyakov // Conference Proceedings, 14th SGEM International GeoConference on Energy and Clean Technologies. ISBN: 978-619-7105-15-5. ISSN: 1314-2704. DOI:10.5593/SGEM2014/B41/S17.031, 2014. pp. 237–244 (0,96 п.л./0,16 п.л.).

17. Худякова, Г.И. Выбор модели конверсии при изотермическом и неизотермическом ТГА исследовании антрацита / Г.И. Худякова, П.В. Осипов, А.Ф. Рыжков // Тезисы Шестой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-6). 27-31 октября 2014 г., Москва. Т. 1. М.: Издательский дом МЭИ, 2014. С. 311–312 (0,24 п.л./0,09 п.л.).

Подписано в печать
01.10.2015

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

Офсетная печать

Тираж 110

Заказ №

Ризография НИЧ ФГАОУ ВПО «УрФУ имени
первого Президента России Б.Н.Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19