

УДК: 662.73, 662.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫГОРАНИЯ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ТГА

А.Ф. Рыжков, Г.И. Худякова, Н.А. Абаймов, П.В. Осипов

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
ул. С. Ковалевской 5, Екатеринбург, Россия
Email: uge87@mail.ru

Аннотация

В работе описаны диффузионные ограничения при конверсии угольного кокса антрацита в воздушной среде методом ТГА. Проведен анализ моделей конверсии угольного кокса в изотермических условиях, рассчитаны кинетические константы процесса конверсии.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, твердое топливо, скорость конверсия, диффузия, окислитель

Введение

Спектр задач применения термогравиметрического анализа (ТГА) в лабораторных исследованиях достаточно широкий, одним из направлений являются вопросы выгорания твердого топлива. Метод ТГА позволяет проводить конверсию твердого топлива, например, угля при обдуве исследуемого образца газовой смесью различного состава и поддержании температурных условий. Фиксируется скорость убыли массы навески по времени, состав продуктов реакции на выходе, эти данные позволяют установить температурные диапазоны различных стадий конверсии, а также определить эффективные значения кинетических констант процесса конверсии при дальнейшей математической обработке экспериментальных данных. Это дает возможность получить исходные данные для построения моделей конверсии при разработке нового топливоиспользующего оборудования.

В работе приведены результаты экспериментальных исследований конверсии коксового остатка частиц антрацита методом ТГА. Использовался лабораторный комплекс NETZSCH STA 449F3 со стандартным ТГ-ДСК держателем.

Обсуждение результатов и выводы

Изучение кинетики конверсии кокс зольного остатка угля проводилось многими авторами, поскольку кокс угля – это основа топлива. Коксовый остаток антрацита (зольность $A^d = 13\%$, выход летучих $V^d = 5\%$,

влажность $W^a = 3\%$) подготавливался непосредственно в печи прибора, в инертной среде осуществлялся разогрев навески до $900\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержка в течении 20 минут, в результате этого выделялись влага и летучие вещества, после чего в инертной среде печь охлаждалась до нужной температуры. Полученный коксовый остаток подвергался обдуву воздухом, при поддержании постоянной температуры в печи $400\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Рассмотрим на примере конверсии кокса антрацита в потоке окислителя с объемной концентрацией кислорода 21%. Схема рабочего участка печи с тиглем, в который помещена навеска топлива, представлена на рис. 1. Печь включает обогреваемый канал диаметром 27 мм, в осевой части которого на приборном столе расположен тигель, диаметром 6 мм с навеской угольного вещества и пустой тигель для контроля температуры.

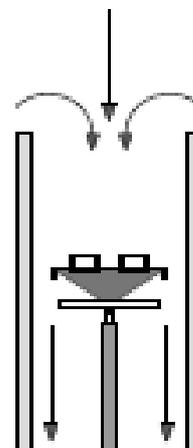


Рис. 1. Схема рабочего участка печи.

Из них в процессе теплообмена участвует лишь навеска в тигле, поэтому в рассматриваемой схеме оставим этот тигель. В рабочем диапазоне расходов $Q_v = 33-183$ мл/мин при н.у., режимный критерий обтекания тигля с навеской составляет 0,15-2,63. Это означает, что в критериальной зависимости массообменного критерия Нуссельта от Рейнольдса типа $Nu_m = Nu_0 + a Re^n$, тогда вторым слагаемым можно пренебрегать и рассматривать медленно движущуюся газовую среду в задаче массообмена как неподвижную $Nu_m = Nu_0$. Таким образом, кислород к реагирующей поверхности навески подводится путем диффузии из всего потока как в неподвижной среде.

При набегании воздушного потока на тигель с навеской топлива, минимальный расход устремляющегося к навеске топлива воздуха, может быть вычислен пропорционально квадрату отношения внутреннего диаметра тигля к диаметру печи. Определим количество молей кислорода в потоке, для получения предельных оценок будем считать, что реакция идет по уравнению: $C + O_2 \rightarrow CO_2$. В этом случае количество молей углерода, вступающего в реакцию равно количеству молей подводимого кислорода. При расходе воздуха 133 мл/мин получим $7,7 \cdot 10^{-7}$ моль/с. Минимальная скорость убыли массы углерода, который может вступить в реакцию составит $9,27 \cdot 10^{-3}$ мг/с.

По закону диффузии при небольших скоростях течения газового агента может потребоваться больше воздуха, чем приходится пропорционально площади сечения тигля. При условии использования полного количества кислорода в подаваемом воздухе максимальная скорость убыли массы углерода зависит от общего расхода воздуха по всему сечению печи.

На рисунке 2а приведено сравнение диффузионных ограничений скорости убыли массы, определяемое особенностями прибора и экспериментальных данных, приведены минимальные и максимальные ограничения по расчетной убыли массы для различных расходов воздуха. Кроме того, представлены рассчитанные в CFD-пакете Ansys CFX поля массовой концентрации кислорода воздуха в районе тигля (рис. 2б, в).

Следует отметить, что экспериментальные данные лежат в области минимальных ограничений, при том для температур до 700 °C

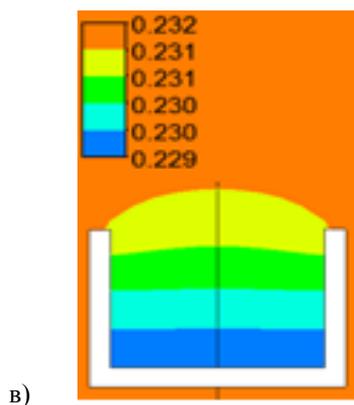
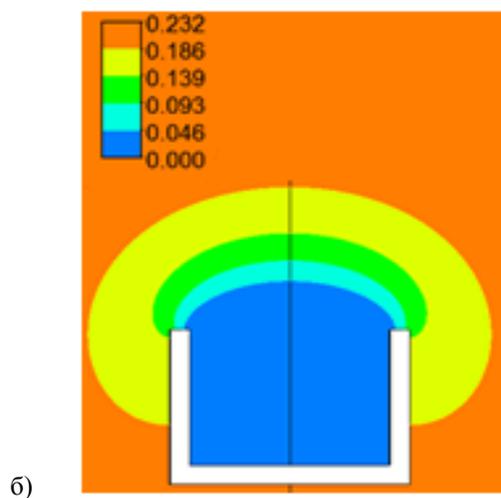
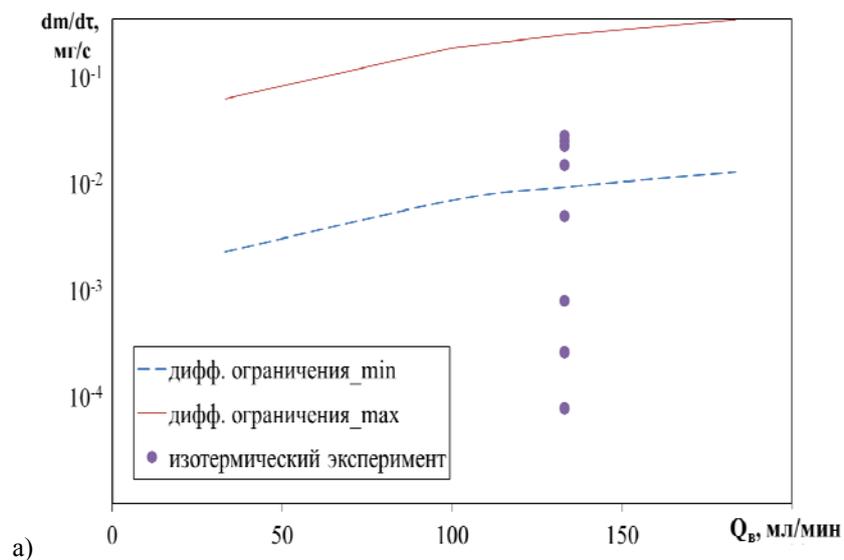
ниже этой линии, а при более высоких температурах незначительно выше. Масса навески исходного топлива составляла 10 мг, средний диаметр частиц 130 мкм. Скорость убыли массы коксового остатка по времени для различных уровней температур при расходе воздуха 133 мл/мин приведена на рисунке 3. Все кривые имеют характерный начальный участок, на котором скорость убыли массы возрастает. Далее участок относительно слабо меняющейся скорости, который сменяется участком падающей скорости при степени конверсии $X > 0,85$.

Следует отметить, что в области температур 800-1000 °C кривые конверсии близки между собой, а участок максимальной скорости убыли массы вырождается в участок постоянной скорости, независящий от количества оставшегося в коксе углерода и протекающий под контролем диффузионных ограничений. Выделено три характерных фазы: *A* – фаза начала процесса, *B* – фаза основного выгорания, *C* – фаза догорания, в которой наблюдается рост скорости конверсии особенно в области максимальных температур.

Результаты обобщения деления во всем исследованном диапазоне для скорости конверсии на текущую массу образца R_t приведены на рисунке 4. Показано значение среднеинтегральной (\bar{R}) скорости выгорания во всем процессе для разных температур. Видно, что значение \bar{R} близко к значению скорости конверсии R_t при $X = 0,8$.

Незначительная часть кокса реагирует в фазе *A*, где происходит подготовка коксовых частиц к дальнейшему выгоранию. В узкой полосе скоростей конверсии *B* происходит выгорание основной массы коксового остатка (от $X = 0,1-0,2$ до $X = 0,8-0,9$). Догорание оставшейся части кокса от $X = 0,8-0,9$ до $X \rightarrow 1$ происходит в широкой области *C* со значительным изменением скорости (примерно на порядок).

После выделения диффузионной составляющей из суммарной скорости процесса конверсии определим кинетические константы процесса при $X = 0,5$. Выделяется два прямолинейных участка для коксового остатка антрацита в области температур 400-550 °C, где кинетические константы имеют значения $E_a = 132,7$ кДж/моль и $k_0 = 3 \cdot 10^5$ м/с, в диапазоне температур 550-1000 °C $E_a = 152,6$ кДж/моль и $k_0 = 6 \cdot 10^6$ м/с.



а) зависимость скорости от расхода воздуха;
 б) расчетная массовая доля кислорода у тигля при $dm/dt = 2,8 \cdot 10^{-2}$ мг/с (1000 °С, диффузионный режим);
 в) $dm/dt = 7,9 \cdot 10^{-5}$ мг/с (400 °С, кинетический режим)

Рис. 2. Диффузионные ограничения скорости конверсии.

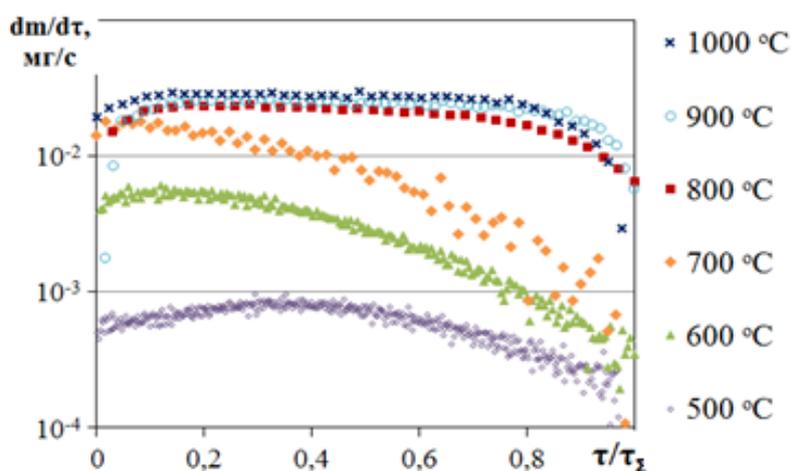


Рис. 3. Скорость убыли массы в зависимости от относительного времени при разных температурах процесса.

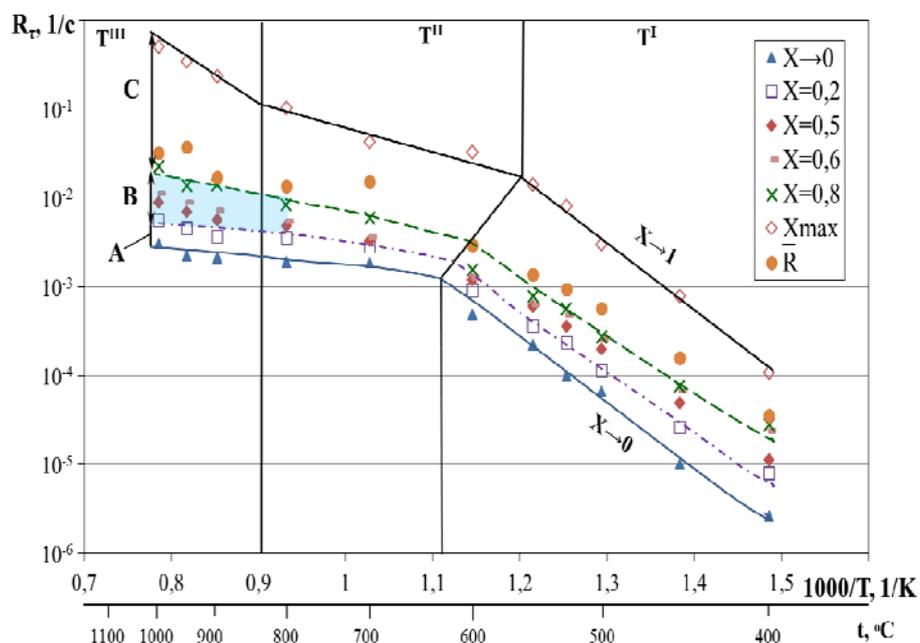


Рис. 4. Удельная скорость взаимодействия коксов с кислородом воздуха в зависимости от обратной температуры для разных степеней конверсии антрацита (закрашенная область – зона $dm/d\tau = idem$).

Согласно полученным результатам в низкотемпературной области преобладает кинетическая составляющая процесса конверсии, поэтому полученная экспериментально суммарная скорость – практически полностью совпадает с кинетической кривой. Это режим, обусловленный химическим взаимодействием углерода топлива и окислителя, благодаря хорошему доступу окислителя внутрь частицы реагирование происходит по всему объему.

С ростом температуры от 700 °C в суммарной скорости конверсии определяющее влияние имеет диффузия окислителя, экспе-

риментальная кривая близка к расчетной диффузионной. Наблюдаются диффузионные ограничения, ввиду роста скорости конверсии возникает недостаток окислителя, при этом взаимодействие окислителя с углеродом внутри частицы оказывает меньшее влияние на процесс. Различия в полученных данных может быть обусловлено осложнением кинетики внутрипористым реагированием в области низких температур.

Исследование выполнено в Уральском федеральном университете за счет гранта Рос-

сийского научного фонда (проект №14-19-00524).

INVESTIGATION OF BURNOUT COAL BY THERMOGRAVIMETRIC METHOD

A.F. Ryzhkov, G.I. Khudyakova, N.A. Abaimov, P.V. Osipov

Ural Federal University behalf of the first Russian President B. Yeltsin
5, str. S. Kovalevskaya, Ekaterinburg c., Russia

Abstract

The diffusion limitations of the anthracite coal air conversion by TGA are described. The coal char conversion models analysis with isothermal conditions and calculated conversion kinetic constants are presented.

Keywords: thermogravimetric analysis, solid fuel, conversion rate, diffusion, oxidizer

ТГА МЕН КӨМІР ЖАҒУ ЗЕРТТЕУЛЕР

А.Ф. Рыжков, Г.И. Худякова, Н.А. Абаймов, П.В. Осипов

Бірінші Ресей Президенті Борис Ельциннің атындағы Орал федералды университеті,
С. Ковалевская 5, Екатеринбург қ., Ресей

Аннотация

Жұмыста ТГА арқылы сипатталған диффузиялық шектеулер ауада көмір коксты антрацит конверсиялау кезінде. Изотермиялық жағдайында көмір кокс конверсия талдау модельдері өткізілген, конверсия процесінің кинетикалық тұрақтылар есептелген.

Түйінді сөздер: термогравиметрияқ талдау, қатты отын, конверсия, диффузия, оксидант