

УДК 662.6/.9

**КИНЕТИКА ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ НАГРЕВЕ**© 2021 г. Е. А. Бойко¹, *, А. В. Страшников¹, **¹ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

*e-mail: EBoiko@sfu-kras.ru

**e-mail: savtr@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 03.08.2021 г.

Принята к публикации 11.08.2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований процесса термохимического превращения твердого органического топлива при его термической обработке и сжигании в лабораторных условиях с сопоставлением полученных данных по определению видимых констант скоростей горения угля. Экспериментальные исследования проведены на экспериментальной установке с вертикальной реакционной камерой при высокоскоростном нагреве (10^4 – 10^6 град./с), соответствующему условиям реальных теплотехнологических процессов и устройств. Установка обеспечивает термообработку пылеугольных частиц в различных газовых средах в диапазоне от 200 до 1500°С при времени пребывания в реакционном пространстве от 0.5 до 4.5 с. Полученные экспериментальные данные в виде зависимостей $\lg k = f(1/T)$ используются для оценки кинетических характеристик различных стадий термохимического превращения топлива (сушки, термической деструкции и горения нелетучего остатка). Установлено, что при соблюдении определенных условий можно рекомендовать комплексный метод термического анализа твердого органического топлива в неизотермических условиях при низких скоростях нагрева ($\beta = 5$ –20 град./мин) для объективной и адекватной оценки реакционной способности энергетических углей.

Ключевые слова: кинетика, термохимические превращения, твердое органическое топливо, высокоскоростной нагрев, лабораторный эксперимент

DOI: 10.31857/S000233102104004X

ВВЕДЕНИЕ

Согласно «Энергетической стратегии России на период до 2035 года», утвержденной распоряжением Правительства РФ № 1523-р от 09.06.2020 г., твердое органическое топливо рассматривается в качестве основного сырьевого источника для производства энергии на длительную перспективу. Совершенствованию технологии производства и потребления энергии, вырабатываемой на твердом органическом топливе, уделяется значительное внимание в энергетической, углехимической, металлургической и других отраслях промышленности [1]. Создание новых и повышение эффективности существующих технологических приемов термохимической обработки, сжигания и газификации твердых горючих ископаемых основано на всесторонней оценке их состава и свойств. Технологии производств, так или иначе связанных с использованием процессов испарения влаги, термического разложения и взаимодействия топлива с окислителем, предусматривают, в качестве неперемного условия, оценку его реакционной способности [2]. При этом необходимо учитывать специфику

ческие, для каждой марки угля, сложные кинетические механизмы большого класса недостаточно исследованных явлений термохимического превращения органической и минеральной части пылевидного твердого топлива. Значительный разброс и неполнота экспериментальных значений кинетических параметров, определяющих реакционную способность, а также отсутствие обобщающих методических работ по определению этих параметров применительно к основным этапам термохимического превращения твердого органического топлива в условиях реальных теплотехнологических процессов и установок, предопределили основные положения исследований в рамках самостоятельного научного направления “Реакционная способность углей” [3].

Достаточно эффективным средством исследования механизма и кинетики процессов термохимического превращения твердого органического топлива является использование методов комплексного термического анализа и математического моделирования [4]. Перечисленные методы нашли широкое применение в практике научных исследований, однако, сложность исследуемых процессов требует их дальнейшего совершенствования. Следует отметить, что имеет место необъективность при оценке и интерпретации получаемых результатов, а иногда и явно ошибочные гипотезы. Феноменологическое описание нуждается в дополнительной информации, главным образом структурного характера, что особенно важно при исследовании динамики процессов.

Разработка комплексного метода оценки реакционной способности энергетических углей, математических моделей и методик расчета степени термохимического превращения твердого органического топлива и обоснование на их основе технических и технологических решений по повышению эффективности энергетического использования углей имеет существенное значение для ускорения научно-технического прогресса в топливно-энергетическом комплексе страны и являются важными народно-хозяйственными задачами [5].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

В этой связи значительный практический интерес представляет сопоставление результатов, полученных при низких скоростях нагрева ($\beta = 5\text{--}20$ град./мин), присущих условиям комплексного термического анализа с экспериментом по термохимическому превращению твердого топлива при высокоскоростном нагреве ($\beta = 10^4\text{--}10^6$ град./с). Если полагать, что кинетические параметры индивидуальных реакций, составляющих процесс горения угля, не изменяются в широком диапазоне скоростей нагрева, то увеличение скорости нагрева топлива должно привести лишь к смещению максимума скорости реакции в область более высоких температур в соответствии с уравнением неизотермической кинетики [6]:

$$\frac{k_0}{\beta} = \frac{E}{RT_{\max}^2} \exp\left(\frac{E}{RT_{\max}}\right). \quad (1)$$

Пересчет значений T_{\max} термического анализа реакций с кинетическими параметрами, приведенными в работе [2] на высокоскоростной нагрев, соответствующий условиям реальных топливоиспользующих процессов и установок ($\beta = 10^4\text{--}10^6$ град./с) по уравнению (1), показал, что в этом случае величины T_{\max} возрастут до значений, приведенных в табл. 1 и 2. В табл. 1 и 2 приведены также значение полуширины дифференциальной кривой скорости реакции и длительность выделения газообразных компонентов, рассчитанных по методике [6] при высокоскоростном нагреве. Полученные результаты подтверждают существенную зависимость характера исследуемых кинетических процессов от скорости изменения температуры газовой среды. Как видно из табл. 1 и 2 увеличение скорости нагрева парогазовой среды приводит к значительному сокращению длительности протекания индивидуальных стадий по

Таблица 1. Расчетные значения индивидуальных реакций газовой выделении при термическом разложении канско-ачинских углей со скоростью нагрева (10^4 – 10^6) град./с

Газовая компонента	Марка угля	№ стадии	Температура максимума реакции, T_{\max} , °С	Полуширина дифференциальной кривой, ΔT , °С	Длительность выделения, τ , с
H_2	Бородинский	1	1205–1680	321–535	0.0642–0.001
		2	1530–1950	255–530	0.05–0.00170
		3	1150–1490	220–455	0.044–0.0009
	Березовский	1	1040–1400	240–625	0.047–0.0012
		2	910–1100	120–165	0.024–0.0030
	Назаровский	1	1320–1720	255–590	0.051–0.0011
		2	755–1290	140–325	0.027–0.0007
		3	915–1345	120–205	0.023–0.0004
	CO	Бородинский	1	1225–2200	260–640
2			1425–1730	190–255	0.038–0.0050
3			960–1395	285–875	0.057–0.0017
4			960–1600	430–845	0.086–0.0038
Березовский		1	945–1760	210–560	0.041–0.0012
		2	895–1085	120–165	0.024–0.0032
		3	1090–1590	310–935	0.062–0.0018
		4	610–1595	230–780	0.046–0.0015
Назаровский		1	860–1620	195–515	0.039–0.0010
		2	1105–1490	205–450	0.041–0.0009
		3	1010–1565	340–860	0.068–0.0023
CO_2	Бородинский	1	850–1495	165–360	0.033–0.0007
		2	380–630	65–135	0.013–0.0003
	Березовский	1	700–1350	165–410	0.033–0.0008
	Назаровский	1	1110–1415	265–440	0.053–0.0008
		2	890–1120	145–205	0.029–0.0004
CH_4	Бородинский	1	795–1175	260–860	0.051–0.0017
		2	920–1315	255–715	0.050–0.0014
	Березовский	1	860–1430	150–320	0.030–0.00063
		2	625–1030	110–225	0.021–0.00050
	Назаровский	1	1180–1665	140–230	0.027–0.00050
		2	840–1675	210–585	0.042–0.00110
Смола	Бородинский	1	650–1150	130–295	0.026–0.00060
		1	905–1845	225–590	0.045–0.00110
	Назаровский	1	415–690	70–150	0.014–0.00030

мере повышения скорости нагрева, что как следствие приводит к их смещению относительно друг друга.

Результаты расчетной оценки T_{\max} послужили основанием для выбора конечной температуры нагрева ($T_k = 900^\circ\text{C}$) в эксперименте с высокоскоростным нагревом. При этом строго должно обеспечиваться условие $T_k \leq T_{\max}$ [7].

Таблица 2. Расчетные значения индивидуальных реакций газовой выделения при термическом разложении кузнецких углей со скоростью нагрева (10^4-10^6) град./с

Газовая компонента	Марка угля	№ стадии	Температура максимума реакции, T_{max} , °C	Полуширина дифференциальной кривой, ΔT , °C	Длительность выделения, τ , с	
H_2	Кузнецкий Г	1	1215–1800	160–300	0.032–0.00060	
		2	970–1450	135–250	0.026–0.00050	
		3	820–1230	115–210	0.023–0.00040	
	Кузнецкий СС	1	820–1180	100–180	0.020–0.00035	
		2	675–985	85–155	0.016–0.00030	
	Кузнецкий Т	1	1275–1820	170–315	0.034–0.00060	
		2	855–1250	110–200	0.021–0.00040	
		3	630–925	80–145	0.016–0.00030	
	СО	Кузнецкий Г	1	915–1150	65–95	0.013–0.00020
2			840–1420	155–335	0.035–0.00070	
3			595–915	90–165	0.018–0.00030	
Кузнецкий СС		1	960–1175	65–90	0.013–0.00020	
		2	890–1325	120–225	0.023–0.00040	
		3	1070–1540	125–205	0.025–0.00040	
		4	1250–1610	255–595	0.050–0.00120	
Кузнецкий Т		1	890–1100	60–90	0.012–0.00020	
		2	890–1440	145–310	0.029–0.00060	
		3	590–945	95–190	0.019–0.00040	
CH_4		Кузнецкий Г	1	810–910	25–35	0.005–0.00010
			2	760–860	25–35	0.005–0.00010
	3		720–835	30–40	0.006–0.00010	
	4		690–835	40–55	0.008–0.00010	
	5		660–885	60–100	0.012–0.00020	
	6		590–780	55–85	0.011–0.00020	
	Кузнецкий СС	1	775–880	25–35	0.005–0.00010	
		2	750–895	40–55	0.007–0.00010	
		3	665–870	55–90	0.011–0.00020	
		4	755–1045	80–140	0.016–0.00030	
	Кузнецкий Т	1	760–860	25–35	0.005–0.00010	
		2	690–830	35–50	0.007–0.00010	
		3	550–685	30–50	0.006–0.00010	
		4	595–775	50–80	0.010–0.00015	
		5	590–770	50–80	0.010–0.00016	
Смола	Кузнецкий Г	1	590–865	75–135	0.015–0.00030	
	Кузнецкий СС	1	680–910	70–105	0.013–0.00020	
	Кузнецкий Т	1	885–1470	150–310	0.030–0.00060	

Экспериментальные работы выполнялись на бурых канско-ачинских и каменных кузнецких углях. Быстротекущий процесс газовой выделения расчленялся во времени (отбор газов осуществлялся в газовые пипетки, предварительно вакуумированные и заполняющиеся газообразными продуктами поочередно) и хроматографически оцени-

валось содержание в суммарном газе отдельных газовых компонентов – CO, CO₂, H₂ и CH₄. Скорость нагрева угольной пыли ($\delta < 100$ мкм) в реакционной камере обеспечивалась порядка 10^4 – 10^6 град./с.

Оценка скорости нагрева (град./с) пылеугольных частиц в реакционном пространстве выполнялась по уравнению [8]

$$\beta = \frac{\alpha_T \lambda_T \Delta T_{T-ч}}{\lambda_T 20r^2}, \quad (2)$$

где $\Delta T_{T-ч} = T_T - T_{ч}^{cp}$ – разность температур между температурой газов и средней температуры пылеугольной частицы; α_T , λ_T – коэффициенты температуропроводности и теплопроводности топлива, определяемые по температуре частицы $T_{ч}^{cp}$; λ_T – теплопроводность газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальная установка для исследования процессов термохимического превращения пылевидного твердого топлива в условиях высокоскоростного нагрева с вертикальной реакционной камерой представлена на рис. 1. Несмотря на значительное многообразие существующих лабораторных установок и методических подходов по исследованию процесса горения угля [9, 10] отсутствуют экспериментальные установки, обеспечивающие весь комплекс условий и режимных факторов термохимической обработки топлива, присущих реальным топливоиспользующим и теплотехнологическим устройствам (со скоростью нагрева более 10^3 град./с). Также особенностью разработанной экспериментальной установки является то, что она позволяет в рамках единого методического подхода выполнять отдельные исследования как процессов термического разложения, так и горения пылеугольных частиц в широком диапазоне изменения температур от 20 до 1500°C, коэффициентов избытка воздуха от 0.2 до 2.0 концентрации пылегазовоздушной смеси от 0.3 до 0.6 кг/кг и времени пребывания пылеугольных частиц в реакционной зоне от 0.5 до 5 с.

Основной частью экспериментальной установки является вертикальная цилиндрическая реакционная камера (10) длиной 2100 мм и диаметром 50 мм с электрическим компенсационным обогревом, что позволяет проводить исследования в стационарном режиме.

Угольная пыль поступает в реакционное пространство через тангенциальную горелку (9) из аэромеханического питателя пыли (8). Транспорт пыли к горелке осуществляется в зависимости от целей эксперимента либо инертным газом (аргон), либо воздухом предварительно нагретыми в теплообменнике (6). Расход газа определяется по ротаметру (5) марки РМ 0.04Ж.

Инертный газ для исследования процесса термической деструкции пылевидного топлива подается из газового баллона (1) через регулятор расхода (2) и реактор для удаления кислорода (3) из линии подачи инертного газа. Для исследования процессов горения угля в качестве первичного и вторичного воздуха используются воздух, нагнетаемый вентилятором (4). Расход воздуха и соответственно коэффициент избытка воздуха (α) в реакционной камере регулируются изменением положения шиберов, расположенного на всасе вентилятора.

Температурный режим работы реакционной камеры определяется величиной подаваемого напряжения, регулирование значения которого осуществляется РНО (19). Уголь, прошедший термическую обработку, поступает в хвостовую часть (11) реакционной камеры, охлаждается и накапливается в приемном бункере (12) инерционного

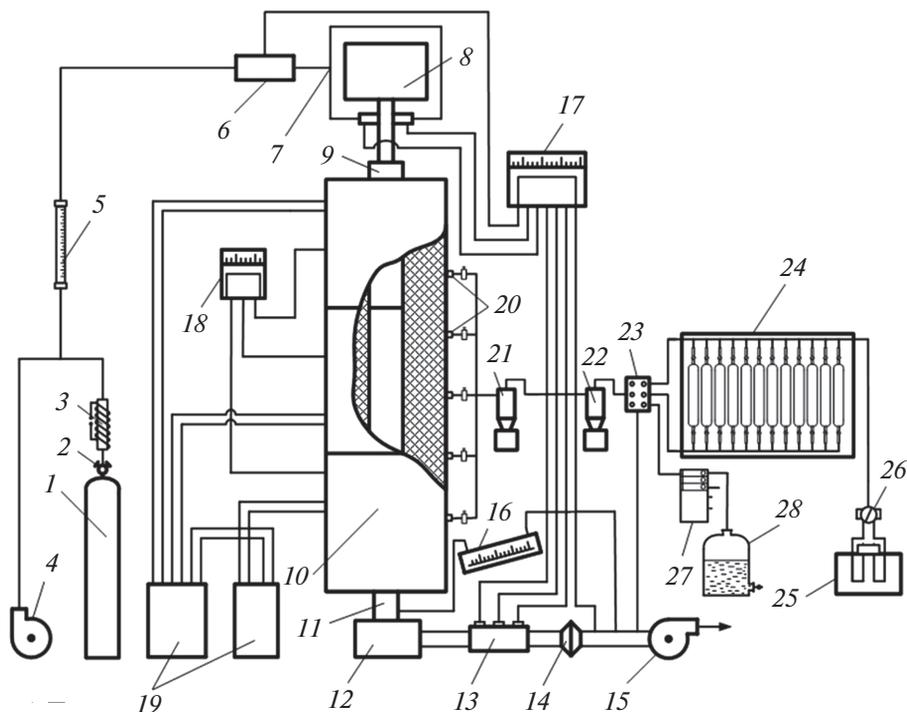


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для высокотемпературной обработки твердого пылевидного топлива: 1 – баллон с инертным газом; 2 – регулятор расхода инертного газа; 3 – реактор для удаления кислорода на линии подачи инертного газа; 4 – вентилятор для подачи воздуха; 5 – ротаметр; 6 – теплообменник; 7 – распределительный тройник; 8 – аэромеханический пылепитатель; 9 – пылеугольная горелка; 10 – реакционная камера; 11 – хвостовая часть; 12 – приемный бункер; 13 – газоход; 14 – золоуловитель; 15 – дымосос; 16 – тягонапоромер; 17 – самописец (КСП-4); 18 – самописец (КСП-3); 19 – регулятор напряжения (РНО); 20 – устройство для отбора газообразных продуктов; 21 – обогреваемый пылеулавливающий циклон; 22 – водоохлаждаемый циклон для конденсации жидких продуктов деструкции; 23 – многоходовой кран; 24 – штатив газовых пипеток; 25 – газоанализатор; 26 – кран дозатор; 27 – перистальтический насос; 28 – газометр.

типа, из которого при необходимости осуществляется отбор нелетучих остатков и золых частиц на анализ.

Газообразные продукты далее поступают в газоход (13), в котором остаточная дисперсная фаза улавливается в золоуловителе (14) с тканевым фильтром, после чего удаляются в атмосферу дымососом (15). Разрежение, создаваемое дымососом, измеряется тягонапоромером марки ТНЖ-Н (16) с классом точности 1.5 и поддерживается порядком 0.1–0.2 мм рт. ст.

Для исследования процессов термического разложения топлива по длине реакционной камеры на равном расстоянии (через 350 мм) организовано пять газозаборных точек (20). Выделяющие из угля парогазовые продукты обеспыливаются в обогреваемом фильтре-циклоне (21) и поступают на водоохлаждаемый циклон (22), в котором происходит конденсация жидких продуктов (смола) и быстрое охлаждение газа-пиролиза. Для отвода и сброса в атмосферу газообразных продуктов из реакционного пространства и организации рециркуляции солевого раствора из газометра (28) предусмотрен многоходовой кран (23).

С целью количественной оценки газообразных продуктов реакции многоходовой кран может быть переведен в позицию, при которой происходит переключение линии отвода газа от перистальтического насоса (27) на линию подачи газа на штатив газовых пипеток (24), заполненных солевым раствором. При этом рециркуляция солевого раствора переводится на отсос раствора из газовых пипеток. Газ из циклона (22) за счет разрежения создаваемого дымососом и уменьшения уровня солевого раствора в газовых пипетках заполняет освободившееся пространство. Выбор пипетки для заполнения газом осуществляется открытием кранов пипетки. Далее газ из газовых пипеток с помощью крана дозатора подается на хроматографический газоанализатор (26) марки 3700 (ЛХМ-80).

Регистрация температурного режима работы реакционной камеры осуществляется с помощью платино-платиновых термопар (ПП₆₈), соединенных с регистрирующим прибором КСП-4 (18). Слежение за температурой вторичного воздуха и температурой газов в газоходе выполняется с помощью хромель-алюмелевых термопар (ХА) соединенных с регистрирующим прибором КСП-3 (17).

Пылеугольная горелка установлена в верхней части реакционной камеры (5) экспериментальной установки. Корпус горелки (3) изготовлен из нержавеющей стали. Нижняя часть корпуса выполнена в виде расширяющегося конуса, что обеспечивает равномерное распределение пылегазовоздушной смеси по сечению реакционной камеры. Угольная пыль в смеси с первичным транспортирующим газообразным агентом из аэромеханического питателя поступает в горелку по пылепроводу (1). Подогретый инертный газ (для организации процесса термического разложения) или вторичный воздух (для организации процесса термоокислительной деструкции (горения)) подводится тангенциально, что обеспечивает хорошее перемешивание топлива с газом и, как следствие, приводит к увеличению времени пребывания пылегазовоздушной смеси в зоне горелки. В конусной части горелки вращательное движение пылеугольного потока интенсивно изменяется на прямолинейное, что существенно упрощает расчет времени пребывания угольной частицы в реакционной зоне установки. Расход топлива через горелку определялся с помощью предварительной тарировки пылепитателя и контролировался объемно-весовым методом [9]. Расчетное значение расхода топлива составляло в среднем 0.2–0.3 г/с.

При оценке времени пребывания угольных частиц в камере термообработки при заданной температуре и плотности среды учитывалась скорость витания частиц, которая определялась по формуле

$$w_B = \frac{d^2 \rho_T g}{18\mu}, \quad (3)$$

где d – размер пылеугольных частиц, м; ρ_T – действительная плотность топлива, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; μ – динамическая вязкость среды, кг/(м · с).

Общая скорость частицы определялась как сумма скорости витания w_B и скорости потока w_Π

$$w = w_B + w_\Pi. \quad (4)$$

Расчет скорости потока производился при подаче газов в камеру термообработки в количестве 1×10^{-4} м³/с.

Расчетные значения скорости витания и времени пребывания пылеугольных частиц в камере термообработки приведены в табл. 3.

Исследования проводились на полифракции и на монофракциях узких диапазонов размера частиц $d = 0$ –63 мкм; $d = 63$ –100 мкм; $d = 100$ –160 мкм угля.

Таблица 3. Расчетные значения скорости витания и времени пребывания частиц угля

Размер частиц, мкм	Температура обработки, °С	Скорость витания, м/с	Общая скорость, м/с	Время пребывания, с
63	100	0.102	0.171	12.28
	140	0.093	0.170	12.35
	170	0.086	0.169	12.43
	200	0.081	0.171	12.28
	300	0.067	0.177	11.86
	400	0.057	0.187	11.23
	500	0.050	0.210	10.40
	600	0.044	0.235	9.45
	700	0.038	0.266	8.34
	800	0.034	0.304	7.07
100	900	0.031	0.346	5.64
	100	0.256	0.325	6.46
	140	0.231	0.308	6.82
	170	0.216	0.299	7.02
	200	0.202	0.292	7.19
	300	0.167	0.277	7.58
	400	0.140	0.270	7.78
	500	0.123	0.258	8.04
	600	0.108	0.250	8.21
	700	0.095	0.244	8.36
160	800	0.083	0.239	8.49
	900	0.073	0.234	8.61
	100	0.641	0.710	2.96
	140	0.579	0.656	3.20
	170	0.540	0.623	3.37
	200	0.506	0.596	3.52
	300	0.417	0.527	3.98
	400	0.355	0.485	4.33
	500	0.312	0.446	4.49
	600	0.273	0.416	4.68
700	0.241	0.391	4.83	
800	0.213	0.369	4.96	
900	0.189	0.350	5.08	

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ВЫСОКОСКОРОСТНОГО НАГРЕВА ПЫЛЕВИДНОГО ТОПЛИВА

Для обоснования методики определения кинетических параметров различных процессов термохимической обработки по результатам комплексного термического анализа твердого органического топлива, изложенной в работе [2], были выполнены исследования процессов сушки, термического разложения и горения нелетучего коксового остатка пылевидного угля в условиях высокоскоростного нагрева (10^4 – 10^6 град./с). Решение данной задачи позволит обосновать применимость комплексного термического анализа для получения данных о реакционной способности различных стадий термохимического превращения угля в пылевидном состоянии, а также скорректировать и оптимизировать условия его проведения при низких скоростях нагрева (5–20 град./мин) и температур (до 1500°С).

Исследование процесса испарения влаги осуществлялось при следующих условиях: варьировались размер пылеугольных частиц: 0–63 мкм, 63–160 мкм и полифракция, а также температура термообработки: 200, 250, 300 и 400 °С и время пребывания в реакционном пространстве экспериментальной установки от 1 до 4.5 с. Так как на настоящий момент отсутствует стандартная методика определения химически связанной влаги в топливе, то при высокоскоростном нагреве у нелетучих продуктов термообработки производили оценку содержания только гигроскопической влаги. Остаточная влажность пылеугольных частиц определялась в сушильном шкафу по ГОСТ 8719-90.

Полученные экспериментальные данные по изменению содержания влаги в топливе при постоянных температурах и различном времени пребывания угольных частиц в камере термообработки позволяют выполнить количественную оценку кинетических характеристик процесса испарения влаги из топлива.

С этой целью результаты обработки экспериментальных данных представлялись в форме следующей зависимости: $\ln\left(\frac{W}{W - \Delta W}\right) = k\tau$ или $W_i = W \exp(-k\tau)$, где W – начальная влажность исходного топлива, %; ΔW – изменение влажности при термообработке, %; W_i – текущее значение влажности угля, %; k – константа скорости процесса сушки топлива, 1/с; τ – время термической обработки, с.

Из данной зависимости видно, что в координатах $\ln\left(\frac{W}{W - \Delta W}\right) = f(\tau)$ экспериментальные точки должны подчиняться линейному закону. На рис. 2 на примере термообработки полифракции бородинского угля приведены зависимости $\ln\left(\frac{W}{W - \Delta W}\right)$ от времени пребывания в камере термообработки при различных значениях температуры. Как видно из рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно описываются прямыми линиями в рассматриваемых координатах.

Для определения энергии связи (E) влаги с топливом и предэкспоненциального множителя (k_0) по опытным данным выполнялось построение графических зависимостей $\ln k$ от обратной абсолютной температуры процесса термообработки ($1/T$), при различных фиксированных значениях времени пребывания частиц в камере термообработки τ .

На рис. 3 приведена зависимость $\ln k = f(1/T)$ для полифракции бородинского угля со средним размером частиц $d = 100$ мкм. Из рисунка видно, что для рассматриваемых моментов времени τ экспериментальные точки удовлетворительно описываются уравнением прямой линии, а энергия связи процесса испарения влаги может быть найдена как тангенс угла наклона этой линии к оси абсцисс, $E = \text{tg } \alpha$.

Определяемая по рис. 3 энергия связи имеет значение $E = 18.083$ кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель k_0 измеряется в единицах обратного времени 1/с и находится из закона Аррениуса. Применительно к данным рис. 3 значение k_0 составляет 22.5 1/с.

Для детального анализа протекания процесса испарения влаги из пылеугольных частиц в условиях высокоскоростного нагрева были проведены исследования монофракций на примере бородинского угля. Конечной целью данного исследования являлось определение кинетических параметров процесса испарения влаги из пылеугольных частиц разного размера.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости в координатах $\ln\left(\frac{W}{W - \Delta W}\right) = f(\tau)$ для фракций с размером частиц $d = 0–63$ мкм и $d = 63–160$ мкм. Данные зависимости используются для оценки кинетических характеристик процесса испарения влаги. Анализ полученных зависимостей (см. рис. 4 и 5) показывает, что значения энергии связи влаги с топливом (E) фактически не зависят от размера пылеугольных частиц, так как

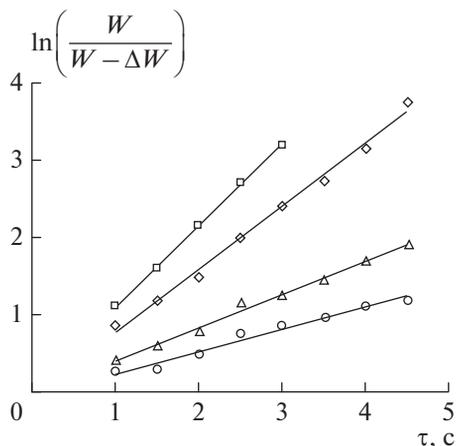


Рис. 2. Зависимость изменения $\ln\left(\frac{W}{W-\Delta W}\right)$ от времени термообработки для полифракции бординского угля; температура обработки, °C: ○ – 200; Δ – 250; ◇ – 300; □ – 400.

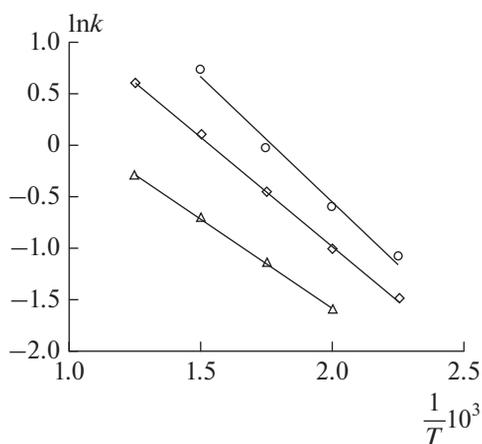


Рис. 3. Зависимость изменения $\ln k$ процесса испарения влаги бординского угля от обратной температуры процесса; размер пылеугольных частиц, мкм: Δ – 63–160; ◇ – полифракция; ○ – 0–63.

графики, построенные в координатах $\ln k = f(1/T)$ для различных фракций, проходят параллельно друг другу, т.е. с одинаковыми углами наклона ($\operatorname{tg} \alpha = \text{const}$).

Несовпадение экспериментальных данных и их параллельное расположение указывает на различные значения предэкспоненциального множителя k_0 . Более низкое значение k_0 характерно для крупных частиц и объясняется наличием у угольных частиц этих фракций капиллярного испарения, которое протекает с более медленными скоростями, чем поверхностное испарение [10]. Наличие капиллярного испарения в мелких фракциях $d < 100$ мкм имеет незначительное влияние на общую картину процесса испарения влаги и поэтому k_0 для этих частиц принимает максимальное значение.

Сопоставление констант скоростей процесса испарения влаги из канско-ачинских углей в условиях комплексного термического анализа [2] и высокоскоростного нагрева представлено в табл. 4. Анализ полученных данных по исследованию кинетики

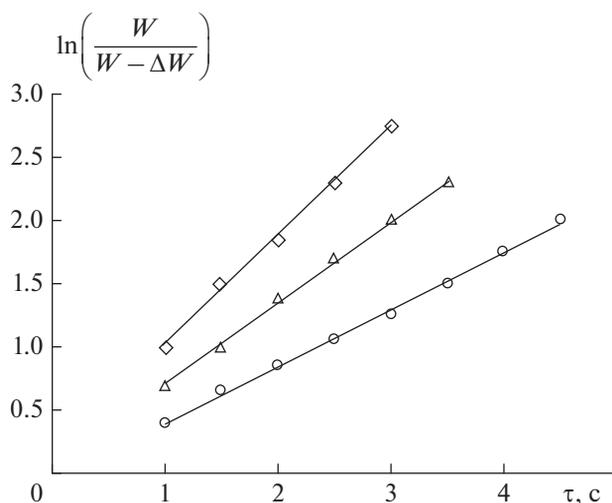


Рис. 4. Изменение $\ln\left(\frac{W}{W - \Delta W}\right)$ от времени термообработки для монофракций ирша-бородинского угля с размером частиц от 0 до 63 мкм: температура обработки, °С: ○ – 200; Δ – 250; ◇ – 300.

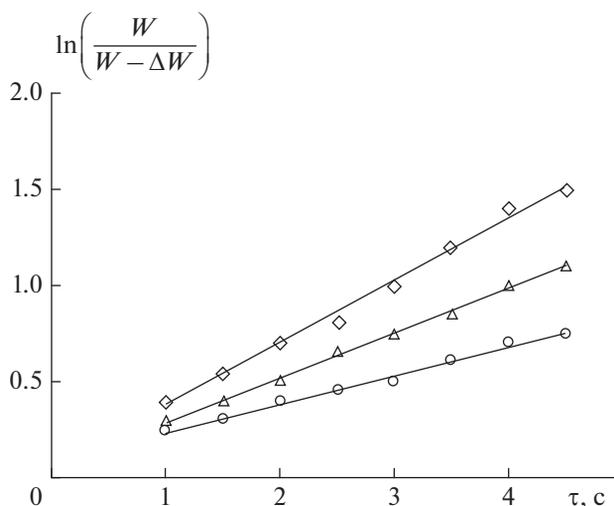


Рис. 5. Изменение $\ln\left(\frac{W}{W - \Delta W}\right)$ от времени термообработки для монофракций ирша-бородинского угля с размером частиц от 63 до 160 мкм: температура обработки, °С: ○ – 200; Δ – 250; ◇ – 300.

сушки в различных условиях термообработки топлива позволяет констатировать, что реакционный механизм и профиль кривых процесса сушки пылевидного топлива остаются неизменными при варьировании соответственно скорости нагрева.

Для проверки адекватности принятой в работе кинетической модели исследуемого процесса испарения влаги проведено статистическое сопоставление результатов ком-

Таблица 4. Константы скоростей процесса испарения влаги при термической обработке полифракции канско-ачинских углей ($t_k = 900^\circ\text{C}$)

Марка топлива	Константа скорости сушки, K_{900} , 1/мин	
	5 град./мин [2]	10^4 – 10^6 град./с
Березовский сажистый	0.39	0.51
Березовский окисленный	0.31	0.60
Березовский рядовой	0.92	1.10
Бородинский	0.79	0.92
Назаровский	0.88	1.04

плексного термического анализа и высокоскоростного нагрева топлива. Установлено, что их относительная погрешность при 95%-ном доверительном интервале (по Стьюденту) составляет не более 2–3%.

При высокоскоростном нагреве пылеугольной частицы скорость выхода, W , отдельных газовых компонентов для произвольного порядка реакции, n , определяется выражением [2]:

$$W = \frac{dC}{d\tau} = k \left[\frac{C_0^{n-1}}{1 + (n-1)C_0^{n-1}k\tau} \right]^{\frac{n}{n-1}}, \quad (5)$$

или в более удобном для графической обработки виде:

$$\frac{1}{W^{\frac{n}{n-1}}} = (n-1)k^n\tau + \frac{1}{C_0^{n-1}k^n}. \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6): C_0 – суммарное количество выделяющегося при T_k рассчитываемого газового компонента за весь период изотермической выдержки; C – текущая концентрация газового компонента к расчетному моменту времени τ ; k – константа скорости процесса, 1/мин. В общем случае, зависимость $\frac{1}{W^{\frac{n}{n-1}}} = f(\tau)$ – прямая линия, тангенс угла наклона которой определяется величиной k .

Применимость выражений (5) и (6) для оценки скорости реакций газовой выделению обеспечена достижением условий проведения эксперимента в строго кинетической области при отсутствии диффузионных осложнений, когда количества прореагировавшего вещества на единице поверхности в единицу времени (“поток реакции”) существенно превышает диффузионный поток через слой продукта [6].

Кривые динамики выделения индивидуальных компонентов суммарного газа при термическом разложении бородинского угля приведены на рис. 6 и 7. Здесь и во всех последующих графиках представлены экспериментальные зависимости, полученные при температуре процесса от 500 до 1000°C с интервалом через 100°C.

Полученные экспериментальные данные по динамике термического разложения бородинского угля в условиях высокоскоростного нагрева отражают сложный характер зависимостей выхода индивидуальных компонентов суммарного газа как от времени, так и от температуры протекания процесса. При этом характер соответствующих закономерностей различен для каждого из компонентов. Например, в первые 1.5–2 с массовый выход CO_2 (рис. 6а) снижается с повышением температуры, а у CO , CH_4 и H_2 (рис. 6б, 6в и рис. 7а) возрастает.

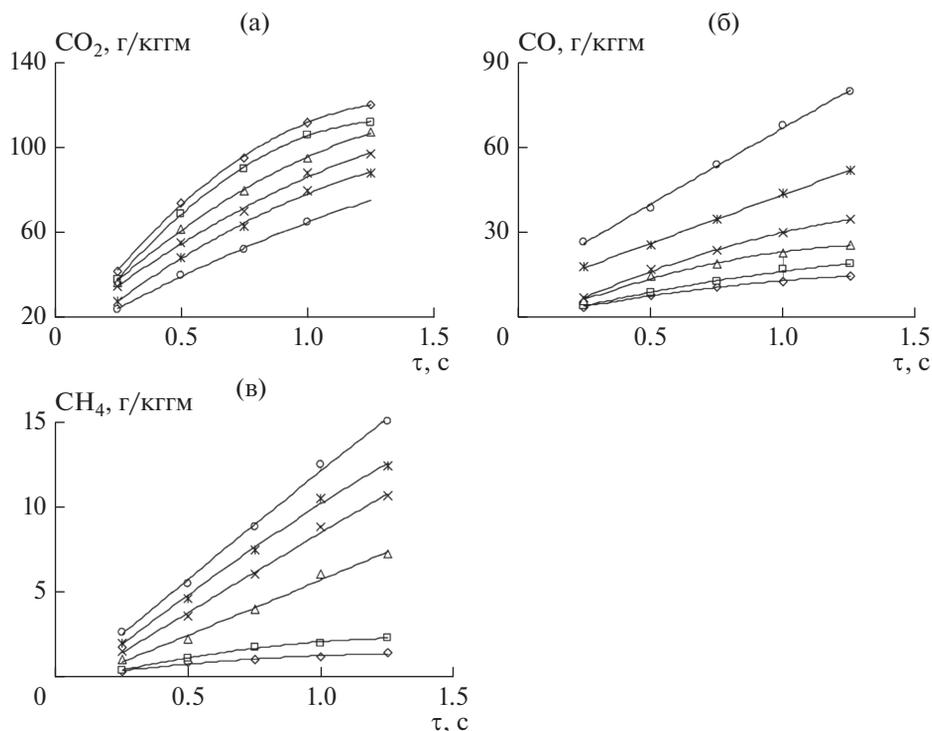


Рис. 6. Динамика выделения индивидуальных газовых компонентов при термическом разложении бородинского угля в условиях высокоскоростного нагрева: (а) CO₂; (б) CO; (в) CH₄; температура обработки: \diamond – 500°C; \square – 600°C; Δ – 700°C; \times – 800°C; * – 900°C; \circ – 1000°C.

Конечные выходы CO, CO₂, CH₄ и H₂, как иллюстрируют рис. 8 и 9 возрастают с повышением температуры процесса термообработки.

На рисунках 10 и 11 представлена расчетная динамика (по уравнению 5) суммарного выхода индивидуальных газообразных компонентов (CO, H₂ и CH₄) на примере термического разложения бородинского и кузнецкого Г угля в эксперименте с высокоскоростным нагревом ($t_k = 900^\circ\text{C}$). Здесь же приведены результаты выделения из суммарных кривых индивидуальных реакций 1-го порядка. В табл. 5 представлено сопоставление кинетических констант, определенных в условиях комплексного термического анализа ($\beta = 5$ град./мин) и в опытах с высокоскоростным нагревом ($\beta = 10^4\text{--}10^6$ град./с).

Так, при высокоскоростном нагреве в большинстве случаев отмечены две индивидуальные реакции, ответственные за выделение CH₄, да и то с несовпадающими с медленным нагревом численными значениями их констант скоростей.

Выделение H₂ и CO характеризуется, в отличие от CH₄, практически постоянным реакционным механизмом при изменении скорости нагрева на 5–6 порядков. Основной причиной аномалии по CH₄ с большой долей вероятности следует считать вторичные процессы, сопутствующие смоловыделению, с которым связан выход углеводородных газов и CH₄ в первую очередь [11].

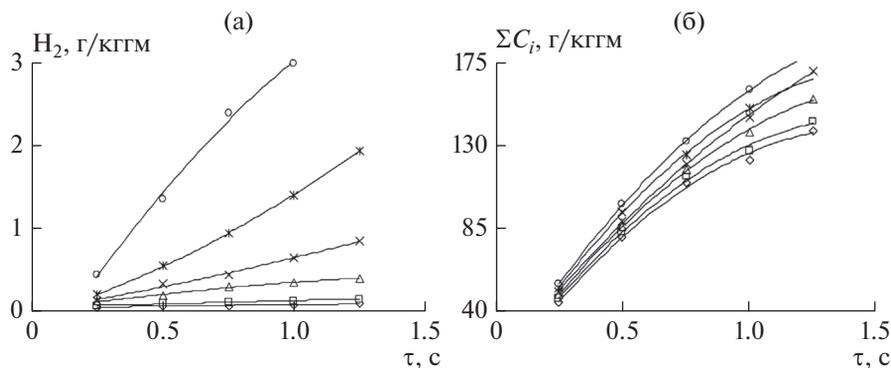


Рис. 7. Динамика выделения индивидуальных газовых компонентов при термическом разложении бординского угля в условиях высокоскоростного нагрева: (а) H_2 ; (б) суммарный выход газовых компонентов ($\sum C_i$); температура обработки: \diamond – 500°C; \square – 600°C; Δ – 700°C; \times – 800°C; * – 900°C; \circ – 1000°C.

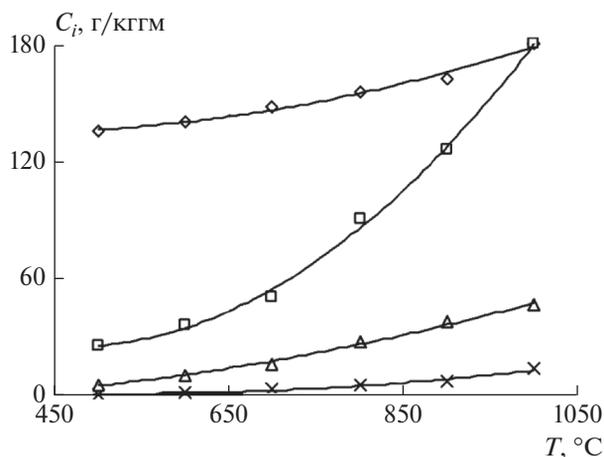


Рис. 8. Конечный выход индивидуальных газовых компонентов при термическом разложении бординского угля в условиях высокоскоростного нагрева: \diamond – CO_2 ; \square – CO ; Δ – CH_4 ; \times – H_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из приведенного выше сопоставления результатов комплексного термического анализа при медленном нагреве (~ 5 град./мин) [2] с экспериментальными данными высокоскоростного ($\sim 10^4$ – 10^6 град./с) нагрева, следует важный вывод неизменности механизма термической деструкции угольного вещества при экстремальных значениях скоростей нагрева. Обнаруженное в эксперименте отклонение по значению констант скорости выделения метана (CH_4), на наш взгляд, не может являться основанием для пересмотра этой концепции при термическом разложении органической массы угля.

Для определения кинетических констант процесса выгорания нелетучих остатков термического разложения канско-ачинских и кузнецких углей пробы коксовых частиц различного фракционного состава: полифракция; 63–100 мкм; 100–1000 мкм; 1000–3000 мкм сжигались при четырех значениях температуры: 1040, 1180, 1315 и

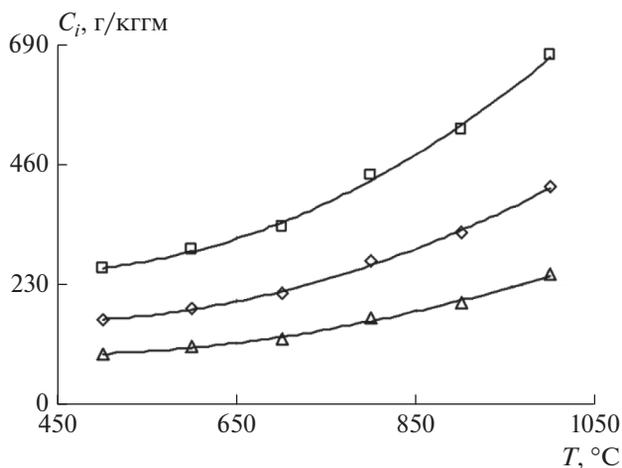


Рис. 9. Конечный выход летучих веществ при термическом разложении бородинского угля в условиях высокоскоростного нагрева: □ – выход летучих веществ; ◇ – сумма индивидуальных газообразных компонентов; △ – смоловыделение.

1455°C. Время пребывания коксовых частиц в реакционном пространстве экспериментальной установки составляло 0.85 с. Температурно-временной режим обработки коксовых частиц, а также коэффициент избытка воздуха в реакционном пространстве выбирались исходя из условий проведения экспериментальных исследований максимально близких к условиям реальных топливоиспользующих устройств, в частности топочных камер современных котельных агрегатов.

Типичные результаты интенсивности выгорания коксовых частиц на примере бородинского и кузнецкого газового угля представлены на рис. 12.

Результаты обработки экспериментального материала по интенсивности выгорания коксовых частиц различного фракционного состава представлены в координатах $\lg k = f\left(\frac{1}{T}10^3\right)$, которые затем использовались для нахождения видимых кинетических констант. Данные зависимости на примере выгорания коксовых остатков бородинского угля и кузнецкого газового угля представлены на рис. 13.

Сопоставление констант скоростей процесса выгорания коксовой основы из канско-ачинских и кузнецких углей в условиях комплексного термического анализа и высокоскоростного нагрева представлено на рис. 14 и 15, в табл. 6.

Анализ полученных данных по исследованию кинетики выгорания нелетучих остатков в различных условиях термообработки топлива позволяет констатировать, что реакционный механизм и профиль кривых процесса выгорания коксового остатка пылевидного топлива остаются неизменными при варьировании соответственно скорости нагрева в широком диапазоне.

Относительная погрешность при 95%-ном доверительном интервале (по Стьюденту) составляет не более 5–7%, что свидетельствует об адекватности принятой в работе кинетической модели исследуемого процесса выгорания нелетучих (коксовых) остатков в условиях комплексного термического анализа и высокоскоростного нагрева топлива.

К совокупности качественных и количественных характеристик продуктов термообработки можно отнести теплотехнические и реакционные характеристики полукокса, физико-химические свойства его минеральной части, состав газообразных продуктов термического разложения [14].

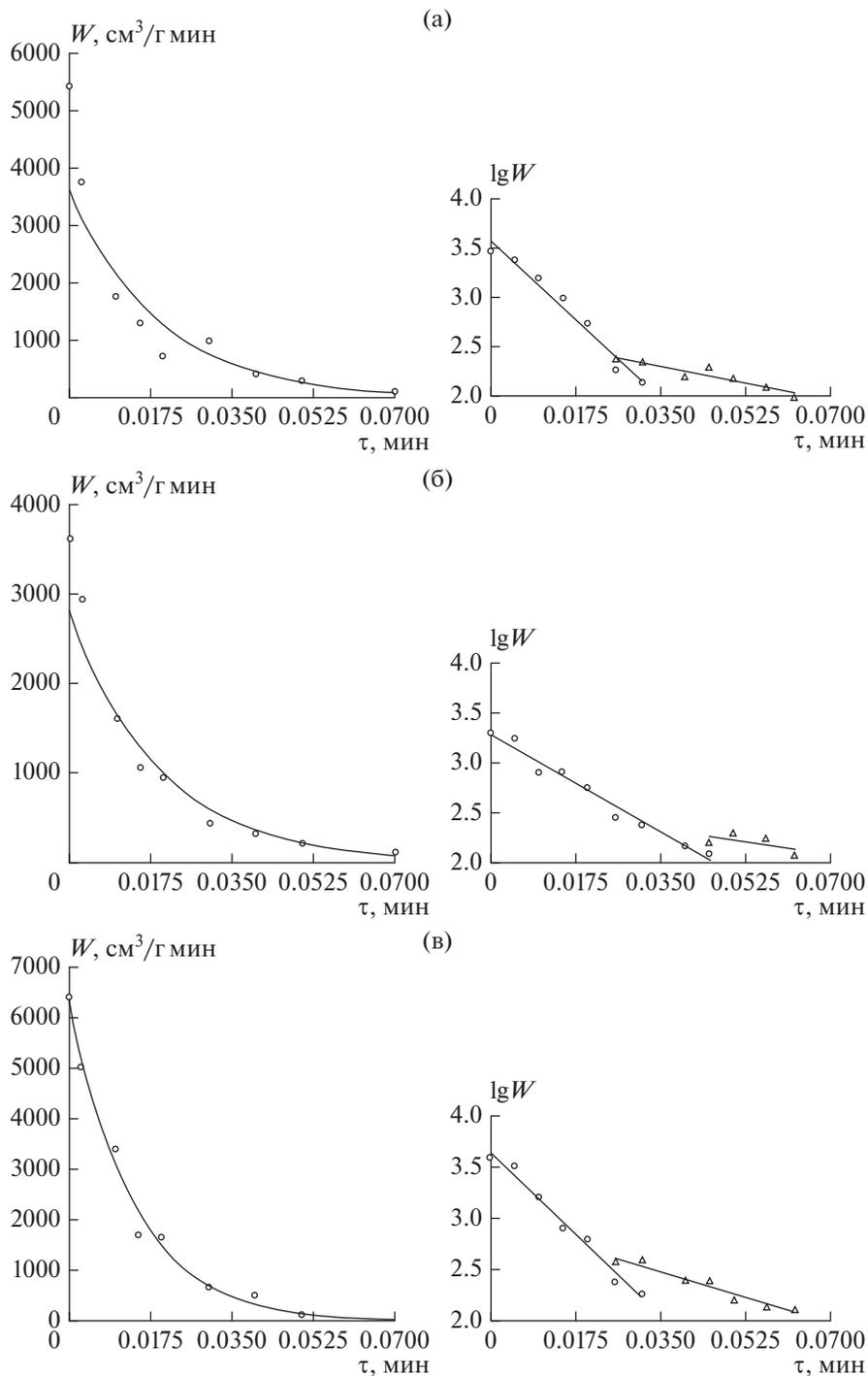


Рис. 10. Динамика газовыделения при термическом разложении бородинского угля в условиях высокоскоростного нагрева ($\beta = 10^4 - 10^5$ град./с) до $t_{\text{к}} = 900^\circ\text{C}$: (а) CO; (б) H₂; (в) CH₄.

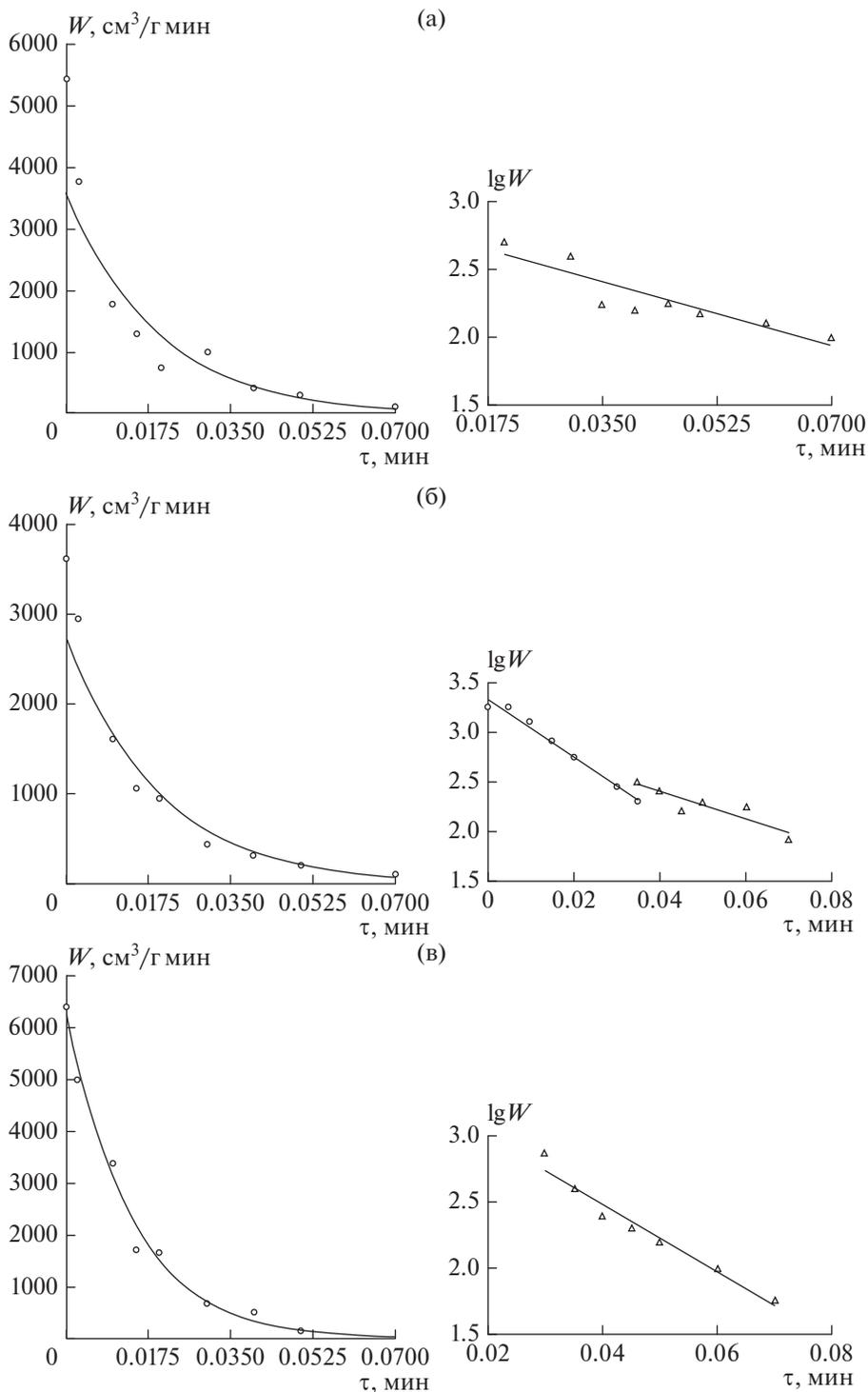


Рис. 11. Динамика газовой выделения при термическом разложении кузнецкого угля марки Г в условиях высокоскоростного нагрева ($\beta = 10^4 - 10^5$ град./с) до $t_k = 900^\circ\text{C}$: (а) CO; (б) H₂; (в) CH₄.

Таблица 5. Константы скоростей индивидуальных реакций, ответственных за выделение индивидуальных летучих компонентов при термическом разложении канско-ачинских углей и кузнецких углей ($t_k = 900^\circ\text{C}$)

Марка топлива	№ стадии	Константа скорости, K_{900} , 1/мин					
		CO		H ₂		CH ₄	
		5 град./мин	10 ⁴ –10 ⁶ град./с	5 град./мин	10 ⁴ –10 ⁶ град./с	5 град./мин	10 ⁴ –10 ⁶ град./с
Бородинский	1	3.63	4.55	1.49×10^{-1}	3.3×10^{-1}	8.8×10^{-1}	—
	2	—	—	—	—	1.87	2.12
	3	—	—	1.27×10^{-1}	2.7×10^{-1}	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
Березовский	1	4.18	3.97	2.28	2.81	4.06×10^1	5.3×10^1
	2	—	—	3.48×10^{-1}	—	2.45	2.15
	3	2.42	2.66	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
Назаровский	1	4.15×10^{-1}	4.01×10^{-1}	1.79	1.65	3.45×10^{-1}	5.07×10^{-1}
	2	1.72×10^{-1}	—	7.07	6.89	1.9	2.1
	3	1.78	2.44	—	—	—	—
	4	—	—	—	—	—	—
Кузнецкий Г	1	1.31×10^2	1.22×10^2	—	—	2.3×10^3	—
	2	—	—	5.89×10^1	7.15×10^1	0.3×10^3	0.5×10^2
	3	2.92	4.6	—	—	2.3×10^3	0.11×10^3
	4	—	—	8.47	8.00	5.0×10^3	—
	5	—	—	—	—	3.6×10^3	—
	6	—	—	—	—	4.7×10^2	—
Кузнецкий СС	1	—	—	—	—	1.6×10^3	8.9×10^2
	2	2.05×10^{-1}	1.61×10^{-1}	6.73×10^1	5.59×10^1	5.1×10^2	—
	3	2.42	2.38	—	—	4.9×10^2	5.0×10^2
	4	—	—	7.38	7.15	0.3×10^2	—
Кузнецкий Т	1	9.0×10^1	8.8×10^1	1.37×10^2	1.11×10^2	2.7×10^3	—
	2	1.91	—	4.21	3.99	2.9×10^3	9.5×10^2
	3	5.1	6.4	—	—	5.3×10^4	4.2×10^4
	4	—	—	—	—	2.8×10^3	—
	5	—	—	—	—	2.6×10^3	—

Обобщение полученных реакционных характеристик от содержания углерода на горючую массу C^{daf} представлено на рис. 16 и 17.

Обращает на себя внимание существенные изменения значений энергии активации (E) и вероятностного фактора (k_0) как основного периода выхода летучих веществ (периода смолы выделения), так и горения коксовых остатков от качества исходного угля, в частности, главным образом от содержания углерода в топливе C^{daf} .

Из приведенных на рис. 16 и 17 данных следует, что влияние степени метаморфизма на кинетические параметры в случае выхода летучих веществ и горения коксовых остатков канско-ачинских углей носит экстремальный характер с точкой экстремума $C^{daf} = 82\%$. Характер изменения реакционной способности (E и k_0) энергетических углей различной стадии метаморфизма подтверждает предположение о том, что реакционный механизм и профиль кинетических кривых остаются неизменными при экстремальных скоростях нагрева (в пределах 10^{-2} – 10^6 град./с).

При определении кинетических параметров основного периода выделения летучих веществ и горения коксового остатка энергетических углей выявлена связь энергии

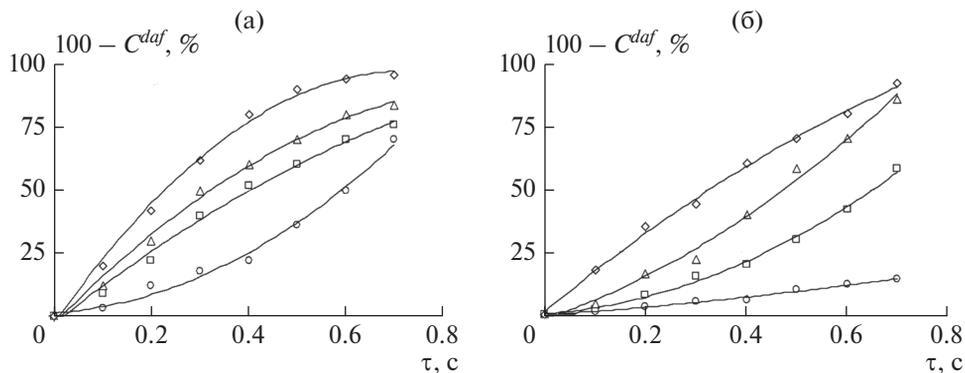


Рис. 12. Интенсивность выгорания коксовых частиц (размер 63–100 мкм) бординского (а) и кузнецкого Г (б) углей при различной температуре обработки, °С: ○ – 1040; □ – 1180; Δ – 1315; ◇ – 1455.

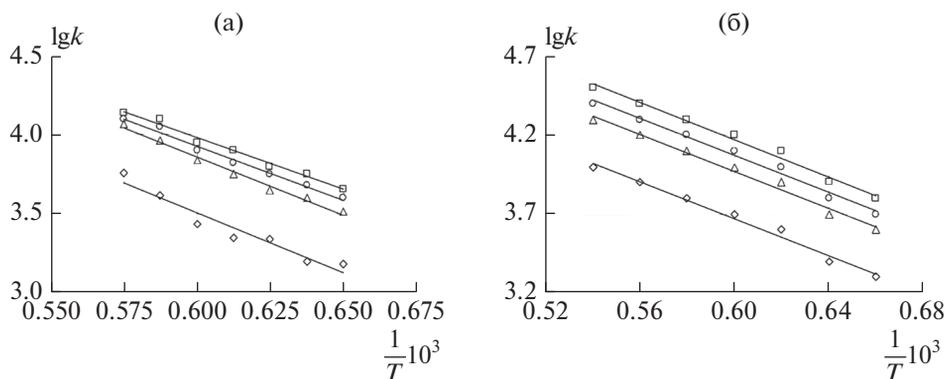


Рис. 13. Видимая константа скорости горения различных фракций коксовых частиц бординского (а) и кузнецкого Г (б) углей: ○ – полифракция; □ – 63–100 мкм; Δ – 100–1000 мкм; ◇ – 1000–3000 мкм.

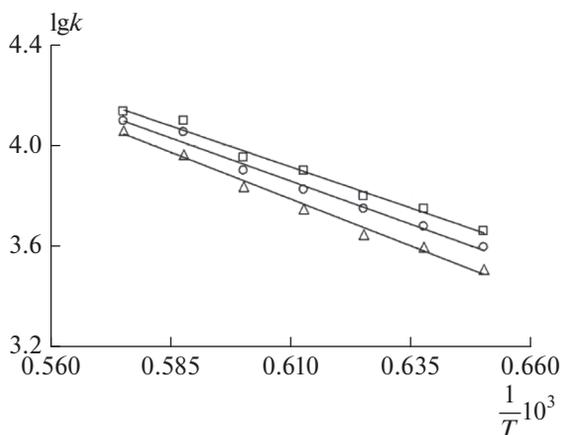


Рис. 14. Видимая константа скорости горения коксовых частиц (полифракция) канско-ачинских углей в условиях высокоскоростного нагрева: ○ – Бординский; □ – Березовский; Δ – Назаровский.

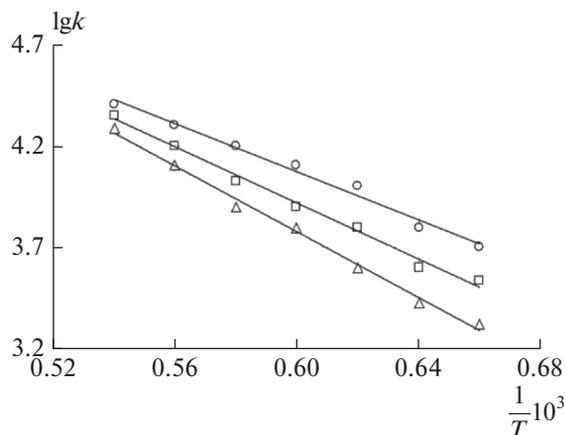


Рис. 15. Видимая константа скорости горения коксовых частиц (полифракция) кузнецких углей в условиях высокоскоростного нагрева: ○ – Кузнецкий Г; □ – Кузнецкий СС; Δ – Кузнецкий Т.

активации этих процессов с размерами элементарных структурных единиц ($R_{\text{лок}}, A^\circ$). Этой зависимостью подтверждается влияние молекулярного строения исходного угольного вещества на характер образования и выделения летучих веществ, а также горения коксовых остатков твердых органических топлив. Отмечается тенденция возрастания величины энергии активации (E) исследуемых процессов с увеличением размеров элементарных структурных единиц.

Несмотря на значительное многообразие вычислительных программ для обработки результатов термоаналитического эксперимента, каждая из них является носителем тех методических подходов, которые положены в основу расчетного алгоритма. При этом мощный математический аппарат таких вычислительных комплексов, их возможности ограничены необходимостью учета наличия специфических особенностей выполнения термоаналитического эксперимента в силу существенного различия технических, теплофизических и реакционных свойств испытуемого топлива. Данная связь находит свое отражение как в изменении измерительной схемы и конструкции экспериментальной установки, так и в методиках проведения анализа и обработки получаемых результатов. В связи с тем, что в реальном эксперименте всегда присутствует случайная составляющая погрешности измерения, целесообразно при проведении экспериментальных работ выполнить проверку устойчивости экспериментально-рас-

Таблица 6. Константы скоростей процесса выгорания коксовой (нелетучей) основы полифракции канско-ачинских и кузнецких углей ($t_k = 900^\circ\text{C}$)

Марка топлива	Константа скорости выгорания коксовой основы, K_{900} , м/мин	
	5 град./мин [2]	10^4 – 10^6 град./с
Березовский рядовой	2.44×10^2	2.74×10^2
Березовский окисленный	7.86×10^2	8.22×10^2
Березовский сажистый	3.74×10^2	3.51×10^2
Бородинский	9.95×10^1	1.92×10^2
Назаровский	3.68×10^2	4.03×10^2
Кузнецкий Г	2.42×10^2	2.32×10^2
Кузнецкий СС	5.36×10^2	5.84×10^2
Кузнецкий Т	5.97×10^2	6.45×10^2

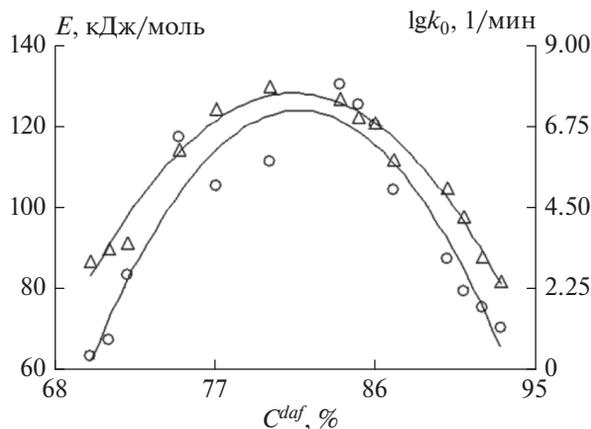


Рис. 16. Кинетические параметры основного периода выхода летучих веществ (смоловыделения) энергетических углей: \circ – энергия активации (E); Δ – вероятностный фактор (k_0).

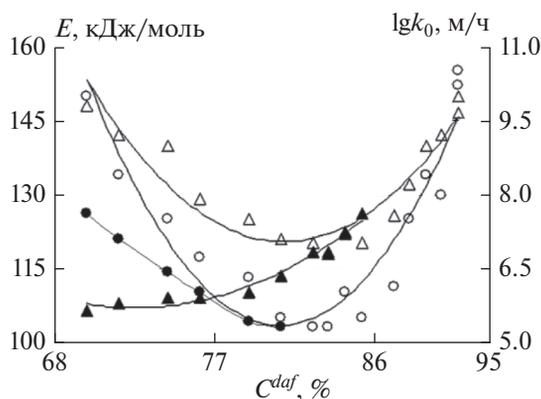


Рис. 17. Кинетические параметры горения коксового остатка энергетических углей: \circ – E ; Δ – k_0 канско-ачинских углей; \bullet и \blacktriangle – кузнецких углей.

четного алгоритма к воздействию случайного шума с целью получения предельных оценок погрешностей расчета кинетических параметров. Случайный шум моделировался программно с помощью генератора случайных чисел. Результаты обработки более чем 450 вычислений с различным уровнем шума приведены на рис. 18 и 19.

На рис. 18 показаны зависимости математического ожидания относительной погрешности определения энергии активации (δE) от математического ожидания уровня шума в процентах (m_x) к максимальной степени превращения. Параметром оценки кривых выступает коэффициент дискретности (k_d) численно равный отношению величины температурного интервала протекания процесса к периоду регистрации информации при проведении комплексного термического анализа (температура нагрева фиксированный – $\beta = 5$ град./мин).

Из представленных результатов следует, что для выбранного темпа нагрева (исходя из принципа идентичности экспериментальным условиям проведения комплексного термического анализа) существует область коэффициентов дискретности, соответствующая устойчивому решению задачи с минимальными погрешностями расчета ки-

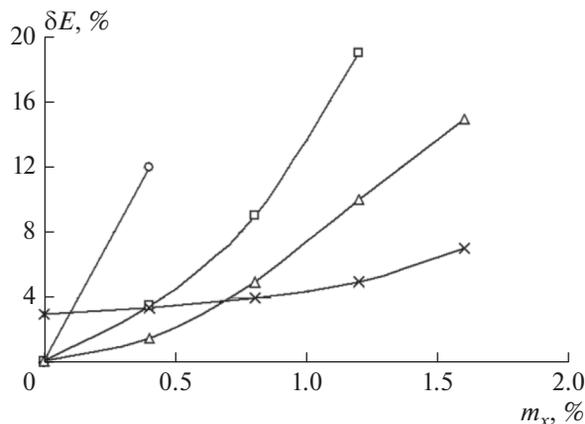


Рис. 18. Зависимость погрешности определения энергии активации от уровня случайного шума ($\beta = 5$ град./мин): $\circ - k_d = 13.2$ град./с; $\square - k_d = 9.8$ град./с; $\Delta - k_d = 3.2$ град./с; $\times - k_d = 6.5$ град./с.

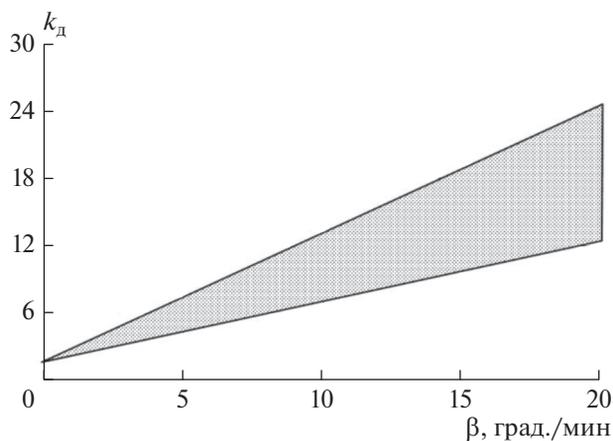


Рис. 19. К определению области устойчивого решения обратной кинетической задачи.

нетических параметров. Обобщение этих результатов на произвольные темпы нагрева показано на рис. 19, где заштрихованная область соответствует области устойчивого решения обратной кинетической задачи. Все приведенные результаты получены с использованием предварительного интерполяционного сглаживания исходных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сопоставлением значений видимых констант скорости термохимического превращения угля, полученных при низких скоростях нагрева ($\beta = 5-20$ град./мин), присущих условиям комплексного термического анализа, с экспериментом при высокоскоростном нагреве топлива ($\beta = 10^4-10^6$ град./с) в лабораторных условиях, присущих условиям реальных топливоиспользующих установок, показана неизменность механизмов отдельных стадий процесса горения угольного вещества (сушки, термической деструкции и горения нелетучего остатка) при экстремальных изменениях значений

скорости нагрева, что позволяет рекомендовать комплексный метод термического анализа твердого органического топлива в неизотермических условиях для объективной и адекватной оценки реакционной способности энергетических углей. Относительная погрешность реакционных характеристик, полученных методом комплексного термического анализа угля и на установках его высокоскоростного нагрева при 95%-ном доверительном интервале (по Стьюденту), составляет не более 5–7%.

2. Установлено, что основная масса летучих веществ канско-ачинских углей представлена смолами (соотношение “смола–газ” составляет 0.6–2.4). Значение кажущихся констант горения коксовой основы E и k_0 сопоставимы с таковыми для микрокомпонентов группы витринита каменных углей с содержанием углерода на горючую массу ~72% и составляют соответственно: $E_{\text{см}} = 50.3\text{--}83.8$ кДж/моль; $k_{0\text{ см}} = 4 \times 10^2\text{--}3 \times 10^5$ 1/мин и $E = 104.8\text{--}217.9$ кДж/моль; $k_0 = 3 \times 10^4\text{--}5 \times 10^{14}$ м/ч. Влияние размера угольных частиц на значения E и k_0 ощутимо сказывается при увеличении размера более 250–300 мкм (смоловыделение) и при размерах частиц более 2000 мкм (горение нелетучего остатка) и определяется диффузионным осложнением. Предельный размер буроугольных частиц, вокруг которых образуется фронт горючих летучих, составляет ~250 мкм. Длительность выделения летучих веществ сопоставима с временем пребывания газов в зоне активного горения топочных камер паровых котлов, что указывает на необходимость уточнения теплового расчета топочных камер при сжигании бурых углей с раздельной оценкой длительности выделения летучих веществ и горения коксового остатка.

3. Соответствие значений E и k_0 , полученных методом комплексного термического анализа результатам обработки испытаний лабораторной установки по высокоскоростному нагреву пылевидного топлива, позволяет использовать кинетические характеристики, отражающие реакционную способность твердого органического топлива в расчетах выгорания пылеугольного факела. При расчете длительности выделения и выгорания горючих компонентов летучих веществ (метана, оксида углерода), а также при определении длительности выгорания коксовой основы угля, данные лабораторных исследований по кинетике высокоскоростного нагрева совместно с кинетическими характеристиками (результаты комплексного термического анализа) могут быть использованы для объяснения и обоснования природы тепловых потерь с химическим и механическим недожогом.

4. Исследование кривых выгорания коксовых остатков показывает, что при скоростях нагрева менее 10^3 град./с выгорание кокса завершается в период прогресса частицы. При больших скоростях нагрева время выгорания коксовых частиц складывается из неизотермической и изотермической составляющих. Анализ экспериментальных данных по исследованию кинетики различных этапов термохимического превращения пылевидного топлива позволяет констатировать, что реакционный механизм и профиль кривых остаются неизменными при экстремальных скоростях нагрева (в пределах $10^{-2}\text{--}10^6$ град./с), что позволяет рекомендовать комплексный термический анализ для оценки реакционной способности энергетических углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинина О.И. Второй международный форум “Российская энергетическая неделя” // Уголь. 2019. № 2. С. 4–10.
2. Бойко Е.А. Реакционная способность энергетических углей // Красноярск: ИПЦ СФУ, 2011. С. 606.
3. Федорова Н.И., Хицова Л.М., Исмагилов З.Р. Термогравиметрическое исследование инертных фракций каменных углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 4. С. 421–429.

4. Моисеева К.М., Крайнов А.Ю. Моделирование распространения пламени аэровзвеси угольной пыли с учетом выхода летучих компонентов // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 4. С. 29–35.
5. Козлов А.Н., Свищев Д.А., Худякова Г.И., Рыжков А.Ф. Кинетический анализ термохимической конверсии твердых топлив (обзор) // Химия твердого топлива. 2017. № 4. С. 12–21.
6. Бойко Е.А., Страшников А.В. Теоретическое обобщение и развитие математического аппарата неизотермической кинетики // Известия РАН. Энергетика. 2021. № 2. С. 97–118.
7. Ponomareva A.A., Tsoi K.A., Mokrin S.N., Shtym K.A. A laboratory setup based on porous burner for coal particles combustion investigation // Journal of Physics: Conference Series. 5th International Workshop on Heat/Mass Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control, IWHT 2019. 2019. P. 12–41.
8. Liu Y., Qi H., Huo P., Li X. Numerical study of coal gasification dual-CFB plant based on the generalized drag model // Fuel Processing Technology. 2020. V. 203. P. 10–63.
9. Silva R.C., Krautz H.J. Experimental studies on heat transfer of oxy-coal combustion in a large-scale laboratory furnace // Applied Thermal Engineering. 2015. V. 82. P. 82–97.
10. Pang L., Shao Y., Zhong W., Liu H., Jiang P. Experimental Investigation of Oxy-coal Combustion in a 15 kWth Pressurized Fluidized Bed Combustor // Energy Fuels. 2018. V. 33. P. 1694–1703.
11. Кузнецов П.Н., Федорчук М.А., Тарасова Л.С., Колесникова С.М., Каменский Е.С. Реакционная способность бурых углей в условиях термоокислительной деструкции // Химия твердого топлива. 2012. № 1. С. 1–12.
12. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A., Syrodov S.V. A mathematical model for processes in coal water slurries containing petrochemicals under heating // Energy and Fuels. 2018. V. 32. № 8. P. 8789–8802.
13. Бойко Е.А., Пачковский С.В. Диффузионно-кинетическая модель горения и тепломассообмена пылеугольных частиц в газовом потоке // Химия твердого топлива. 2008. № 6. С. 3–13.
14. Михайлов А.С., Пиралишвили Ш.А., Степанов Е.Г., Спесивцева Н.С. Экспериментальное исследование теплофизических свойств торфяного топлива // Инженерно-физический журн. 2017. Т. 90. № 2. С. 521–527.

Kinetics of Thermochemical Transformation of Solid Organic Fuel under High-Speed Heating

E. A. Boiko^{a, *} and A. V. Strashnikov^{a, **}

^aSiberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

*e-mail: EBoiko@sfu-kras.ru

**e-mail: savtr@mail.ru

The results of experimental studies of the thermochemical transformation of solid organic fuel during its heat treatment and combustion under laboratory conditions are presented, with a comparison of the data obtained for determining the visible constants of the coal combustion rates. Experimental studies were carried out on an experimental installation with a vertical reaction chamber at high-speed heating (10^4 – 10^6 deg/s), corresponding to the conditions of real heat-technological processes and devices. The unit provides heat treatment of pulverized coal particles in various gas environments in the range from 200 to 1500°C with a residence time in the reaction space from 0.5 to 4.5 s. The experimental data obtained in the form of the $\lg k = f(1/T)$ dependences are used to estimate the kinetic characteristics of various stages of the thermochemical transformation of fuel (drying, heat destruction, and combustion of the non-volatile residue). It is established that, under certain conditions, it is possible to recommend a comprehensive method of thermal analysis of solid organic fuels under non-isothermal conditions at low heating rates ($\beta = 5$ – 20 deg/min) for an objective and adequate assessment of the reactivity of energy coals.

Keywords: kinetics, thermochemical transformations, solid organic fuel, high-speed heating, laboratory experiment