

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Кривова К.Д., Худякова Г.И.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

В работе приведены результаты экспериментальных исследований конверсии коксового остатка волчанского бурого угля методом изотермического и неизомермического ТГА исследования. Подготовка образцов коксового остатка из исходного угля в инертной атмосфере и последующее сжигание в воздушной среде проводились по заданной температурной программе. Эксперименты включали изотермические измерения при температурах 350–900 °С, так и динамические измерения со скоростью нагрева – 7,5 К/мин, которые проводились в диапазоне температур 300–900 °С. В каждом измерении проведена оценка скорости выгорания, степени конверсии образца по мере выгорания. Выделены характерные режимы реагирования коксового остатка мелкодисперсных частиц угля: кинетический при температуре 350–500 °С, внешенедиффузионный 600–900 °С, для которых определены кинетические параметры.

Ключевые слова: термохимическая конверсия, термогравиметрический анализ, бурый уголь, коксо-зольный остаток, кинетический режим горения.

*The experimental studies results of conversion Volchansk brown coal coke by isothermal and dynamic TGA investigations are described. Preparation of coke sample from raw coal in an inert atmosphere and following air combustion are conducted by a predetermined temperature program. Isothermal measuring at temperatures 350–900 °C, and dynamic measurements with a heating rate – 7,5 K/min in the range of temperatures 300–900 °C are carried out. In each dimension as burnout the rate of burnout, the sample conversion degree are evaluated. Characteristic conversion regimes of fine-dispersed coal particles coke are parceled out: kinetic regime at temperature 350–500 °C, transition regime at temperatures 600–900 °C. The kinetic parameters for characteristic modes are determined.*

*Keywords: thermochemical conversion, thermogravimetric analysis, brown coal, carbon residue, kinetic combustion.*

Ряд проблем в металлургии связан с используемым металлургическим коксом, среди них дефицит коксующихся углей, их недостаточное качество и высокая стоимость процесса коксования. Одно из перспективных решений – частичная замена коксов на угольное топливо. В целях экономии кокса у основного его потребителя – доменного производства – во всем мире используется вдувание пылеугольной смеси, которая может заменить до 30 % кокса [1]. Преимущества замены кокса с экономической точки зрения не должны приводить к снижению технологических показателей процесса получения металла.

Оценка возможности замены кокса на уголь должна быть основана на достоверных данных о процессах конверсии твердого топлива. Одним из способов изучения процесса конверсии является метод термогравиметрического анализа (ТГА), применяемый для угольных гетерогенных систем.

Экспериментальное получение кинетических характеристик, отражающее процессы тепломассообмена и химических превращений при конверсии органических топлив является важной инженерной задачей. Полученные результаты широко используются в исследованиях по численному моделированию котлов, газификаторов и печей.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований конверсии коксового остатка частиц волчанского бурого угля (ВБУ) методом ТГА. Данный метод позволяет регистрировать изменение массы навески твердого топлива, например, угля, подвергающейся нагреву в печи при заданной скорости разогрева. Получаемая в эксперименте кривая изменения массы образца в зависимости от времени дает возможность установить температурные диапазоны различных стадий (сушка, выход летучих, выгорание коксового остатка), скорость реагирования твердого топлива в процессе конверсии, а также рассчитать эффективные значения кинетических параметров путем соответствующей математической обработки.

Основными элементами термогравиметрического анализатора являются печь нагрева и блок весов. Температура разогрева печи программируется в диапазоне от 25 до 1250 °С. К образцу угля подводится смесь газов, которая позволяет исследовать процесс конверсии в различных режимах конверсии – пиролиз, сжигание, газификация. Вертикальная конструкция печи гарантирует надежную работу весов благодаря защитному и продувочному газу, который проходит через весы и вытесняет продукты реакции (рис. 1). Все эксперименты проводились на приборе NETZSCH STA 449F3 со стандартным ТГ-ДСК держателем.

Термогравиметрический анализ широко распространен для решения различных научных задач, при этом основная трудность у исследователей возникает при подборе температурной программы эксперимента и выбора моделей конверсии. Современный подход к ТГА измерениям устанавливает недостаточность единичного измерения и требует использование многовариантных температурных программ для получения надежных кинетических данных. На стадии обработки экспериментальных данных важным момен-

том является выбор модели конверсии, которая зависит от свойств исходного топлива и газа-реагента. В конечном итоге именно от этих факторов будет зависеть, насколько качественные данные на следующем этапе послужат основой при моделировании процессов в энергетических установках.

Температурная программа эксперимента состояла из подготовительных сегментов, на которых подавался инертный газ,

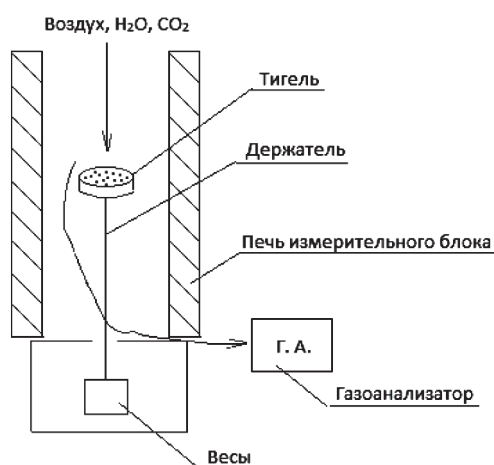


Рис. 1. Схема нагревательного и измерительного блока установки ТГА

для получения коксового остатка из исходного угля; последующий этап – сжигание коксового остатка в воздушной среде. При подобной температурной программе промежуточный этап и сам опыт проходит без пауз и без контакта образца с окружающей средой, что должно способствовать повышению точности. Серия экспериментов включала динамические измерения со скоростью нагрева 7,5 К/мин, которые проводились в диапазоне температур 300–900 °С и изотермические в диапазоне 350–900 °С.

Для исследования были отобраны образцы тонкодисперсной пыли исходного волчанского бурого угля с содержанием влаги –  $W^a = 8,7\%$ , выходом летучих  $V^d = 32\%$ , зольностью  $A^d = 35\%$ .

На рис. 2 приведены кривые убыли массы коксового остатка в воздушной среде при разных температурных программах. Масса приведена в относительных единицах на начальную массу кокса топлива, который вступает в реакцию после сушки и выхода летучих.

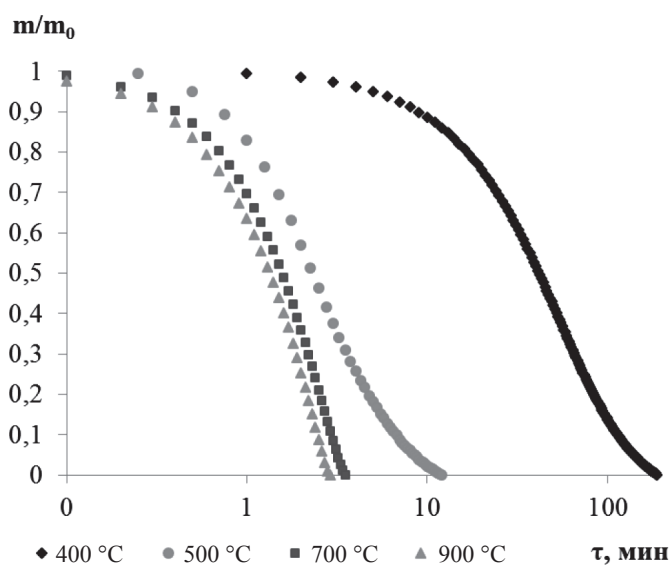


Рис. 2. Зависимость убыли массы от времени

Реакционная способность органической массы угля определяется как отношение убыли массы ( $dm$ ) за время ( $d\tau$ ) к текущей органической массе образца ( $m_{\text{ТЕК}}$ ):

$$R_{\text{ТЕК}} = \frac{dm}{d\tau} \cdot \frac{1}{m_{\text{ТЕК}}} \quad (1)$$

Степень конверсии органической массы коксового остатка рассчитывается по формуле:

$$1 - X = \frac{m_{\text{ТЕК}}}{m_0} \quad (2)$$

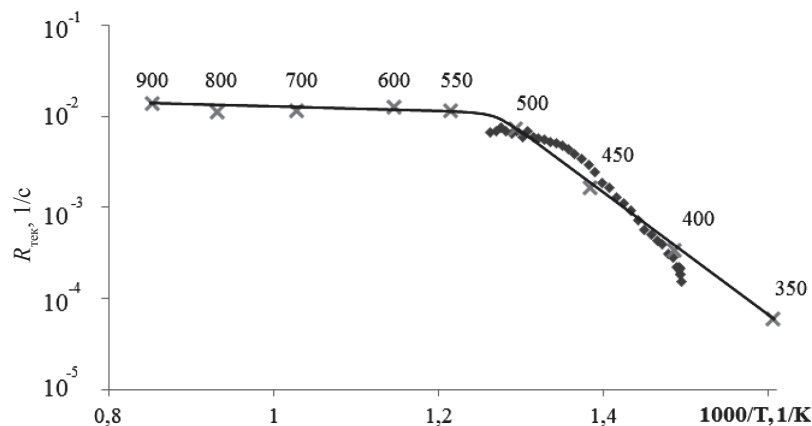


Рис. 3. Зависимость скорости выгорания  $R$  от обратной температуры при  $X = 0,5$ . Цифрами на рисунке указаны температуры при изотермическом эксперименте

При выгорании в изотермическом режиме скорость выгорания горючей части коксозольного остатка угля растет с температурой, данная кривая приведена на рис. 3. Точки – изотермические эксперименты, сплошная линия – динамический нагрев со скоростью 7,5 К/мин. Можно выделить несколько режимов выгорания: кинетический при температуре 350–500 °С, внешне-диффузионный при 600–900 °С, и переходный режим между ними.

В аррениусовых координатах также приведено выгорание в динамическом режиме, фактор роста температуры повышает скорость выгорания навески, а также более быстрый переход к диффузионному режиму реагирования относительно изотермических измерений.

Независимо от типа исследуемого топлива, параметров ТГА эксперимента общее расчетное уравнение включает степень конверсии ( $X$ ), учитывающий физико-химические свойства образца множитель и модель превращения частицы  $F(X)$ , константу скорости  $k(T)$ , парциальное давление газа-реагента  $P_r$ , порядок реакции  $n$ :

$$\frac{dX}{dt} = k(T) f(X) P_r^n. \quad (3)$$

Расчет кинетических параметров при обработке данных ТГА проводился по модели объемного реагирования (*volumetric model*), которая предполагает протекание реакции во всем объеме частицы при сохранении начального диаметра, в этом случае  $f(X) = 1 - X$ .

Учитывая, что концентрация газа-реагента оставалась постоянной и, принимая порядок реакции равным единице, кажущееся значение константы скорости химического реагирования можно выразить, используя известное уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (4)$$

где  $k_0$  и  $E$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации, соответственно.

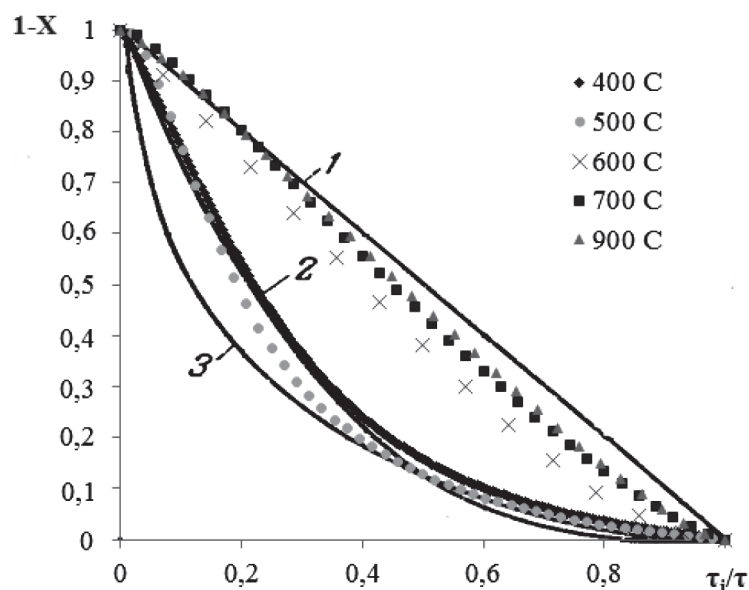


Рис. 4. Зависимость степени выгорания органической массы кокса от относительного времени процесса конверсии

Проведено сравнение результатов изотермических экспериментов с данными Левеншпиля [2]. На рис. 4 приведены кривые конверсии топлива при разных температурах. Время приведено в относительных единицах на общее время выгорания коксозольного остатка. В высокотемпературном диапазоне основным фактором, лимитирующим выгорание частиц, являлась диффузия окислителя через газовую пленку вокруг частицы (кривая 1). В области низких температур основным фактором является скорость химического взаимодействия окислительной среды с веществом частицы (кривая 2).

Кинетические параметры динамического эксперимента при выгорании высокореакционной части кокса ВБУ, происходящем в кинетическом режиме, составляют  $E = 146$  кДж/моль и  $k_0 = 5,7 \cdot 10^7$  1/с, с повышением температуры формируется режим с внутридиффузионными ограничениями, тогда  $E = 104$  кДж/моль,  $k_0 = 3,2 \cdot 10^5$  1/с. При изотермическом исследовании кинетический режим с  $E = 131$  кДж/моль и  $k_0 = 2,4 \cdot 10^6$  1/с, диффузионный с  $E = 77$  кДж/моль и  $k_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}$  1/с.

*Исследование выполнено в Уральском федеральном университете при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-00524).*

#### Список использованных источников

1. Амдур А.М., Загайнов С.А., Соколов В.П. Тощие угли в металлургии. [Электронный ресурс] URL: <http://www.urm.ru/ru/75-journal48-article256> (дата обращения 16.01.2015).
2. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering / [Hauptbd]. 3rd. ed. 1999, New York: Weinheim. XVI, p. 668.