

Таким образом, глубокая переработка низкосортных топлив при температурах до 450⁰С возможна, если организовать термокаталитическую конверсию низкосортных топлив в составе шихты перегретым паром (паротепловая конверсия).

Литература:

1. Смольянинов С.И., Маслов С.Г. Термобрикетиrowание торфа. – Томск: Изд. ТГУ, 1975.
2. Теплотехнические и химико-технологические свойства углей Таловского месторождения Томской области и возможные пути их использования./ А.С. Заворин, С.К. Карякин, С.Г. Маслов и др. // Энергосбережение и энергетическая безопасность регионов России: Всероссийское совещание. – Томск: Изд. Томского ЦНТИ, 2000.
3. Каталитические теплофикационные установки/ А.Д. Симонов, Н.А. Языков, П.И. Ведякин и др. // Теплоэнергетика, 1999, №4.
4. Щипко М.Л. Термокаталитические процессы в переработке твердого органического сырья: Автореф. дис. доктора техн. наук. – Красноярск, 1997.
5. Заворин А.С., Макеев А.А., Казаков А.В. Исследование процессов конверсии местных топлив // Сб. науч.-техн. семинара «Энергетика: экология, надежность, безопасность». – Томск: Изд. ТПУ, 2000.
6. Казаков А.В., Никифоров Г.М. Переработка и использование низкосортных топлив в низкотемпературных каталитических процессах // Современная техника и технологии: Сборник научных трудов. – Томск: Изд. ТПУ, 2001.
7. Купрюнин А.А. Разработка технологических основ использования природного цеолита для денитрации дымовых газов котельных установок: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Томск: ТПУ, 1998.

УДК 662.62:66-936.3

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ГОМОГЕННЫХ ТОПЛИВ

Н.С. Третьяков

Томский политехнический университет, Томск

E-mail: bor@ped.tpu.ru

Представлена методика качественного анализа конденсированных продуктов сгорания систем, содержащих минеральные добавки, на дифрактометре ДРОН-2.

Весовое процентное содержание минеральных добавок в исходной смеси может быть менее 0,5 %, что за пределами чувствительности рентгеновских аппаратов. Однако, после сжигания образцов и соответствующей обработки шлаков (удаление смолообразных веществ, измельчение, промывка, использование магнитной, флотационной и других видов сепарации порошка) концентрация добавок повышается до величины, достаточной для рентгенофазового анализа.

Принцип работы дифрактометров основан на том, что отражение рентгеновских лучей от семейства параллельных кристаллических плоскостей будет происходить только

при определенном значении угла падения θ , связанного с длиной волны падающего излучения λ и межплоскостным расстоянием d законом Брэгга:

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

Диафрагмированный пучок лежит в плоскости, содержащей падающий пучок и нормаль к отражающей поверхности. Угол между направлениями падающего и отраженного пучков равняется 2θ . Запись дифракционной картины осуществляется на диаграммную ленту самописца.

Для установки ДРОН-2 предусмотрена возможность введения данных непосредственно в ЭВМ для последующей обработки и расшифровки. Пределы измерения углов дифракции от -90° до $+164^\circ$ с точностью $\pm 0,005^\circ$. Суммарная ошибка измерения интенсивности за 10 часов работы – не более 0,5 %.

Если анализируется неизвестное вещество, то анализ состоит из следующих этапов:

-определяют структуру материала по расположению и интенсивности линий на рентгенограмме;

-идентифицируют линии;

-определяют период решетки материала;

-по имеющимся таблицам находят вещество, период которого соответствует экспериментальному значению;

-проверяют полученные результаты с помощью спектрального или химического анализа.

В тех случаях, когда можно предполагать, какие вещества присутствуют в исследуемом образце, проводят сравнение экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий с эталонными рентгенограммами.

Анализ ошибок показывает, что за дифракционные максимумы можно с достаточной точностью принимать пики с величиной в три раза превышающей величины средних отклонений для фона. Вероятность таких отклонений за счет статистического разброса не превышает 1/300.

При подготовке пробы для анализа собранные твердые продукты сгорания предварительно высушивают до постоянного веса при температуре $(90-100)^\circ\text{C}$ и усредняют путем просеивания через сито с размером ячеек до 40 мкм. Затем навеску твердых продуктов сгорания в количестве $(5 \pm 0,002)$ г заливают $(100-150)$ мл органического растворителя и, при постоянном перемешивании на электромагнитной мешалке, растворяют в течение $(1-1,5)$ часов, остаток отфильтровывают и заливают новой порцией растворителя. Отмывание продолжается до получения чистого, неокрашенного в желтый цвет растворителя. Оставшийся твердый остаток отфильтровывают и сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре $(70-80)^\circ\text{C}$. Разница в весе остатка до отмывания и после, указывает на содержание смолообразных веществ в продуктах сгорания, т.е.

$$\%_{\text{смола}} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} 100\%,$$

где, P_1 , и P_2 - вес исходных конденсированных продуктов сгорания и продуктов сгорания после отмывания их в органическом растворителе соответственно.

Затем высушенный твердый остаток заливают $(100-150)$ мл дистиллированной воды, промывают до нейтральной реакции на ионы хлора, фильтруют и сушат до постоянного

веса при температуре (90-100) °С. Разница в весе остатка до отмывания и после, указывает на содержание водорастворимых соединений, т.е.

$$\%_{\text{водораст.}} = \frac{P_2 - P_3}{P_1} 100\%,$$

где, P_3 – вес продуктов сгорания после отмывания водой.

При подготовке дифрактометра выбираются излучение и селективный фильтр для поглощения K_{β} . Выбор определяется в основном краем полосы поглощения основного вещества в исследуемом продукте. Обычно, в качестве фильтра может быть использован элемент с порядковым номером на единицу меньше порядкового номера анода рентгеновской трубки.

Приготовленное исследуемое вещество помещалось в круглую кювету таким образом, чтобы поверхность образца была плоской, ровной и совпадала с верхним краем кюветы. При подготовке образца нельзя запрессовывать вещество, так как в этом случае может уплотниться текстура, снижающая чувствительность дифрактометра. Ручной прогонкой образца по углам и регулировкой усиления, выясняется диапазон углов, на которых появляются пики, и устанавливается их амплитуда на диаграммной ленте. После этого проводится дифракционная съемка образца с регистрацией импульсов по прямопоказывающему прибору и автоматической записью кривой изменения интенсивности в зависимости от угла отражения.

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний d и относительным интенсивностям I соответствующих линий на рентгенограмме, связанных с углом отражения законом Брегга-Вульфа. С этой целью для пиков кривой определяются углы отражения θ по меткам, наносимым в процессе съемки на диаграммную ленту отметчиком углов через $\theta=1^\circ$ или $2\theta=1^\circ$, и по таблицам Гиллера производится пересчет их к межплоскостным расстояниям. Оценивается интенсивность линий. Интегральная интенсивность линии пропорциональна ее площади, а ширина линий до $\theta=30^\circ$ - 35° остается практически постоянной, поэтому интегральная интенсивность будет пропорциональна максимальной интенсивности. При качественном фазовом анализе для определения максимальной интенсивности достаточно измерить высоту линий над фоном.

Если съемка проводится без фильтра и на рентгенограмме присутствуют не только α -, но и β - линии, то при расчете последние надо обнаружить и исключить. Для этого значения $\sin \theta$ яркой линии умножают на отношение $\lambda_{\beta} / \lambda_{\alpha}$ и по найденному значению $\sin \theta_{\beta}$ находят угол θ_{β} .

При идентификации вещества с предполагаемым составом полученные рентгенографические данные сопоставляются с аналогичными данными, приведенными в справочниках, например, картотека ASTM /X-ray diffraction date cards, ASTM /.

Если производится идентификация вещества при неизвестном химическом составе, используют свойства «ключа» картотеки ASTM. Вещества в «ключе» картотеки ASTM группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния (например, вещество с характерным $d=3,03\text{Å}$ помещается в группу от $3,04\text{Å}$). Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение необходимо для предварительного отбора вещества. По ключу проводится предварительный отбор, позволяющий выделить группу в

5-10 веществ. Далее выясняются полные данные для выделенных веществ по соответствующим им отдельным карточкам, номера которых наряду с названием и формулой вещества приводятся в «ключе».

Для уточнения состава вещества рассматриваются различные комбинации наиболее интенсивных линий с другими, так как следует иметь в виду, что часть ярких линий на рентгенограмме образца может относиться к одной фазе, а часть к другой. При сравнении интенсивностей дифракционных максимумов исследуемой и эталонной рентгенограмм следует учитывать, что абсолютные величины соотношения интенсивностей и характер пиков могут существенно изменяться в зависимости от состава порошка, размеров частиц, условий съемки и т.д. Например, при совпадении линий двух фаз их интенсивности будут суммироваться и полученное значение интенсивности фактически ничему не будет соответствовать. При небольшом содержании той или иной фазы ее слабые линии вообще могут отсутствовать на рентгенограмме.

Однако, хотя совокупность ряда неблагоприятных факторов может вызвать изменения в соотношения интенсивностей линий, в общем случае, как правило, соотношения интенсивностей определяемой фазы на рентгенограмме исследуемого образца и на эталонной рентгенограмме должны соответствовать друг другу.

Идентификация фаз считается надежной, если на рентгенограмме исследуемого образца наблюдаются, по крайней мере, 3-5 наиболее интенсивных линий данного соединения.

Если производится *идентификация вещества при систематическом исследовании образцов, содержащих небольшой набор известных компонентов*, то предварительно снимаются рентгенограммы возможных компонентов. Затем проводится съемка испытуемого образца на том же излучении. Далее проводится фазовый анализ путем сопоставления непосредственно углов θ различных фаз или рентгенограмм смеси с рентгенограммами возможных ее компонентов. При необходимости, подтверждаются результаты промером рентгенограммы образца.

По вышеизложенной методике был проведен рентгенофазовый анализ продуктов сгорания полимерного, гомогенного продукта. Примерный компонентный состав его был известен, в частности, в качестве технологических микродобавок образец мог содержать мел и окись кобальта.

Условия съемки образца на дифрактометре были следующие:

- Трубка рентгеновская 1.2БСВ22-Со ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}^0$), с параллельным пучком фильтрованного (Fe - фильтр) монохроматического излучения, анодное напряжение $U_a - 28 \text{ Кв}$, анодный ток $I_a - 30 \text{ ма.}$;
- Скорость вращения образца – 4 град/мин;
- Скорость протяжки диаграммной ленты – 1800 об/час;
- Предел измерения – 1 мин/с $\times 100$, постоянная времени - 5 с, измерение - I_1 , окно – 20, порог – 5, усиление – 128, щели 2:1; 1:2; 0,1; 3.

Пронумеровав линии на рентгенограмме по порядку возрастания углов 2θ , определили углы θ и по таблицам Гиллера соответствующие d/n . Рентгенограмма в пределах измеряемых углов от $2\theta = 34^0$ до $2\theta = 125^0$ содержит 16 линий с интенсивностью выше уровня фона как минимум в 2,5–3 раза. Линия под номером 5 является K_β -линией 7-й самой интенсивной линии на рентгенограмме. Это легко проверить по уравнению:

$$\sin \theta_\beta = \sin \theta_\alpha \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha}.$$

Выбирается самая интенсивная линия № 7 ($\theta = 26,00^\circ$, $d/n = 2,04$) и другие сильные линии, например №№ 1, 2, 3, 9, 10, 13, 15. Так как идентифицируемые компоненты состава предположительно известны, то пользуясь картотекой ASTM выбираются вещества с d/n близкими к 2,04; 3,014; 2,75; 2,38 и т.д. по всем наиболее интенсивным линиям. Сопоставляя расчетные значения d/n с табличными (эталонными) и сравнивая величины интенсивностей соответствующих линий, проверяются предполагаемые фазы. К числу фаз с вышеуказанными d/n относятся CaO, CaCO₃, β -Co (предполагаемые компоненты).

Таблица 1

Результаты обработки рентгенограммы

Номера линий	Угол, θ	d/n , A°	d/n (табл.) A°	Идентифицируемая фаза
1	17,25	3,0163	3,02	CaCO ₃ кальцит (100)
2	18,95	2,754	2,778	CaO (34)
3	22,05	2,383	2,39	CaCO ₃ аргонит(100), CaO(100)
4	23,15	2,275	2,273	CaCO ₃ , аргонит (52)
5	23,80	2,2165	-	K_β
6	25,30	2,09	2,08	CaCO ₃ , кальцит (6)
7	26,00	2,04	2,046	β -Co (100)
8	26,60	1,997	1,977	CaCO ₃ , аргонит (65)
9	30,30	1,772	1,77	β -Co (40)
10	32,00	1,698	1,701	CaO (45)
11	38,35	1,446	1,451	CaO (10)
12	40,45	1,379	1,390	CaO (5)
13	45,5	1,254	1,253	β -Co (25)
14	48,5	1,195	1,203	CaO (4)
15	56,75	1,069	1,68	β -Co (30), CaO (9)
16	60,85	1,024	1,024	β -Co (12)

В скобках правой колонки отмечены интенсивности на эталонных рентгенограммах.

На приведенном рисунке (рис.1) изображена копия обработанной рентгенограммы, на которой четко просматриваются пики, соответствующие идентифицированным элементам. Достоверность результатов проведенного рентгенофазового анализа была подтверждена химическим анализом, а выделенные из продуктов сгорания фракции металлического кобальта исследовались на электронном микроскопе (рис.2).

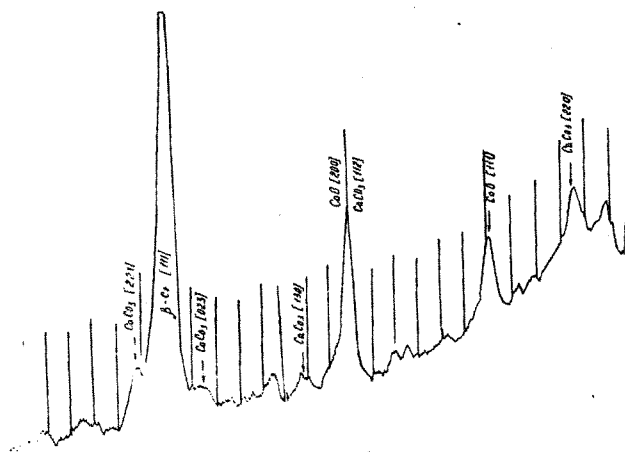


Рисунок 1

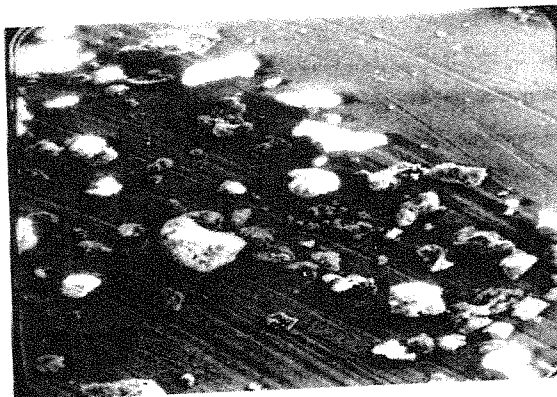


Рисунок 2

Таким образом, анализ продуктов сгорания рентгенофазовым методом позволяет с высокой точностью проводить идентификацию продуктов сгорания твердых топлив, даже если количество минеральных добавок в топливе менее 1%.

Метод позволил показать, что при горении твердых топлив сложного состава с минеральными добавками окислы металлов могут восстанавливаться до чистого состояния. Этот результат представляет интерес как с точки зрения кинетики горения, так и в практическом приложении использования топлив в технических устройствах, связанных с горением и газовой динамикой высокотемпературных газов.

УДК 662.87.001.57

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ В ТОПКАХ

Н.В. Иванова, А.В. Старченко

Томский политехнический университет, г. Томск,

E-mail: aleks@ped.tpu.ru

Введение

Разработка новых перспективных методов снижения образования оксидов азота в топочных процессах и апробация уже известных невозможна без привлечения детальной информации о химических превращениях в камерах сгорания, сжигающих пылевидное топливо. Такую информацию могут предоставить активно разрабатываемые в последнее время методы математического моделирования.

К настоящему времени предложено несколько достаточно подробных кинетических моделей для расчета генерации оксидов азота при сжигании органических топлив. Однако вследствие большой размерности и ярко выраженной жесткости получаемой системы уравнений такие модели реализуются, как правило, только в рамках одномерной схемы расчета. Подробные кинетические модели в рамках двумерной или