

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Слюсарский Константин Витальевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ**

**01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных со-
стояний вещества**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Коротких А.Г.

Томск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА.....	15
1.1. Методы исследования окисления и зажигания твердого топлива	16
1.1.1. Термический анализ	17
1.1.2. Методы конвективного нагрева	21
1.1.3. Методы кондуктивного нагрева.....	25
1.1.4. Методы лучистого нагрева.....	25
1.1.5. Опытно-промышленные установки	29
1.2. Математические модели зажигания энергетического твердого топлива	30
1.2.1. Простые модели	31
1.2.2. Сложные модели	32
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ	35
2.1 Характеристики исследуемых образцов твердых топлив	35
2.1.1. Химический и технический состав	35
2.1.2. Дисперсные характеристики	37
2.1.3. Морфологические свойства	41
2.2. Термический анализ.....	47
2.2.1. Методика приготовления образцов твердого топлива	48
2.2.2. Установка термического анализа и масс-спектрологии	48
2.2.3. Методика определения основных параметров окисления	50
2.3. Лазерное зажигание	54
2.3.1. Методика приготовления образцов твердого топлива	54
2.3.2. Экспериментальный стенд на основе CO ₂ -лазера	54
2.3.3. Методика определения параметров зажигания	56
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ	59

3.1. Термический анализ образцов твердого топлива.....	59
3.1.1. <i>Данные анализа в воздухе</i>	59
3.1.2 <i>Данные анализа в аргоне.....</i>	65
3.1.3 <i>Характерные температуры процесса окисления.....</i>	71
3.2 Лазерное зажигание образцов твердого топлива	77
3.2.1. <i>Время задержки зажигания.....</i>	77
3.2.2. <i>Характерные температуры и стадии зажигания.....</i>	80
ГЛАВА 4. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ	98
4.1 Расчет кинетических параметров окисления	98
4.1.1. <i>Влияние дисперсного состава твердого топлива на кинетическую функцию</i>	98
4.1.2. <i>Методики определения кинетических параметров окисления</i>	102
4.1.3. <i>Зависимость кинетических параметров процесса окисления от скорости нагрева</i>	105
4.1.4. <i>Зависимость кинетических параметров окисления от степени конверсии.....</i>	109
4.2. Расчет кинетических параметров зажигания твердых топлив	115
4.2.1. <i>Методика определения кинетических параметров зажигания твердых топлив</i>	115
4.2.2. <i>Результаты расчета энергии активации и теплового эффекта реакции</i>	116
4.2.3. <i>Математическая модель зажигания твердого топлива при лучистом нагреве</i>	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
Список литературы.....	127
Приложение 1. Раскадровка процесса зажигания образцов твердого топлива	
Приложение 2. Значения кинетических параметров процессов окисления твердого топлива в зависимости от скорости нагрева	

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- CPD – модель перколяции при девоптилизации;
- DAEM – модель распределенной энергии активации;
- FG-DVC – модель деполимеризации, испарения и структурирования функциональных групп;
- БЭТ – метод определения удельной поверхности Брунауэра, Эмметона и Теллера;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ДТА – дифференциальный термический анализ;
- ДТГ – дифференциальная термогравиметрия;
- ЛНР – логарифмически нормальное распределение;
- нио – начало интенсивного окисления;
- оо – окончание окисления;
- ОГР – обобщенное гамма-распределение;
- ТГ – термогравиметрический;
- ТТВ – теория теплового взрыва;
- ТЭС – тепловая электрическая станция;
- ЭТТ – энергетическое твердое топливо;
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
- α – степень конверсии;
- α_c – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м² К);
- β – скорость нагрева, °С/мин;
- Γ – гамма-функция;
- λ – теплоемкость, Вт/(м К);
- σ_p – среднеквадратичное отклонение, мкм²;
- ρ – плотность, кг/м³;
- a – константа аппроксимации функций распределения частиц по размерам;
- A – предэкспонент, 1/с;
- b – константа аппроксимации функций распределения частиц по размерам;
- B – безразмерный комплекс;

c – изобарная теплоемкость, Дж/(кг К);

d – диаметр частиц топлива;

E – энергия активации, Дж/моль;

f – кинетическая функция;

$g(\alpha)$ – интегральный вид кинетической функции;

m – масса образца, масс. %;

M – аппроксимационная константа кинетической функции;

N – аппроксимационная константа кинетической функции;

P – аппроксимационная константа кинетической функции;

q – мощность теплового потока излучения, Вт/см²;

Q – тепловой эффект реакции, Дж/кг;

r – координата по радиусу образца, м;

R – константа Больцмана, Дж/(моль К);

S – площадь поверхности частиц твердого топлива, м²;

T – температура, К;

t – время, с;

t_{ign} – время задержки зажигания твердого топлива, с;

V – объем частиц твердого топлива, м³;

w – скорость убыли массы, масс.%/мин;

$y = \frac{E}{RT}$ – безразмерный комплекс;

z – координата по высоте образца, м.

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые топлива (нефть, природный газ и уголь) используются для производства более 85 % энергии в мире [1]. При этом именно энергетика является одной из основных причин антропогенного изменения климата. Поэтому вопросы улучшения экологических параметров энергетических установок в настоящее время являются одними из наиболее актуальных в научной литературе [2].

Уголь заслуженно считается самым грязным видом топлива среди ископаемых. При сжигании угля образуется на ~70 % больше диоксида углерода (в пересчете на т у.т.) [3], чем при сжигании природного газа, и на ~30 % больше, чем при сжигании нефти. Выбросы оксидов азота и серы от предприятий энергетики, использующих угольное топливо, в разы выше, чем от аналогичных тепловых станций, использующих природный газ, а необходимость хранения и утилизации шлака, занимающего миллионы гектар земли, является особенностью твердого топлива, не присущей газу и нефти. Однако большая доля угля в мировом топливно-энергетическом балансе – более четверти производимой энергии – не позволяет полностью исключить данное топливо из потребления. По некоторым прогнозам, уголь будет обеспечивать значительную часть энергопотребления как минимум до 2050 года. Это обуславливает значительный интерес к технологиям повышения экологичности и экономичности использования энергетического твердого топлива (ЭТТ – топлива, используемого в энергетике).

В настоящее время, предложено множество различных решений, от газификации и кислородного сжигания ЭТТ до оптимизации эксплуатационных параметров при помощи высокоточного моделирования процессов горения. Эффективное применение практически всех предлагаемых технологий предполагает использование кинетических параметров процессов окисления и горения твердого топлива. Дополнительным стимулом является широкое внедрение возобновляемых источников энергии, имеющих нулевые эксплуатационные затраты, что приводит к вытеснению тепловых электростанций в полупиковый режим работы.

Данный факт объясняет повышенный интерес к определению кинетических параметров процесса окисления различных образцов твердого топлива в научной

литературе в последнее время [4-10]. Процесс горения ЭТТ включает в себя до 80 гетерогенных и газофазных реакций [11]. Значительная сложность моделирования подобных систем, а также высокая волатильность свойств твердого топлива (в зависимости от марки, месторождения, партии и т.п.) привела к активному применению формальных кинетических параметров, представляющих собой усредненные характеристики описываемых процессов [12-14]. Простота применения данных характеристик определила их широкое распространение для проведения практических расчетов. Главным недостатком данных методов можно считать неприменимость формальных кинетических параметров в условиях, значительно отличающихся от условий проведения эксперимента [15, 16]. Между тем, наиболее распространенный метод определения кинетических параметров – термогравиметрический анализ – протекает в условиях, существенно отличающихся от условий реальной эксплуатации как по скорости нагрева, так и по способу подвода тепла. И, если применимость подобных данных для описания полноты сгорания топлива доказана [17], то использование полученных данных для расчета процессов зажигания в реальных условиях требует большого числа измерений для идентификации кинетических параметров каждой стадии (20 стадий и более [17]), при этом наличие нескольких конкурирующих реакций не всегда позволяет определить параметры для всех протекающих процессов и приводит к усложнению расчетной схемы. При этом использование некорректных данных может привести к значительному отклонению расчетных значений, определенных при использовании различных методов – вплоть до 7 раз [18]. Дополнительным недостатком методов конвективного нагрева является тот факт, что существенная часть теплоты в топочном пространстве передается за счет излучения (до 95 %) [19], которое приносит свои особенности в процессы нагрева и зажигания.

Параметры зажигания и горения твердого топлива используются для определения основных характеристик энергетических установок, таких как необходимая температура дутьевого воздуха [20], геометрические параметры горелочных устройств [20-22] и т.п., а также для разработки принципиально новых устройств [23, 24]. Данные характеристики и закономерности зажигания позволяют опреде-

лить критические тепловые потоки и границы устойчивости горения исследуемых твердых топлив.

Исследование процесса зажигания твердого топлива с применением экспериментальных установок лучистого нагрева позволит преодолеть указанные ранее ограничения за счет достижения высоких скоростей нагрева (до 10^4 °C/с), близких к реальным условиям сжигания топлива в паровых котлах и относительной простоты регулирования скорости нагрева без ограничений по максимальной достигаемой температуре, а также доступности средств регистрации параметров процессов зажигания. Высокая стоимость подобного оборудования, а также снижение интереса к твердому топливу в целом обуславливает малое количество подобных исследований в литературе. Наиболее широкое применение подобные экспериментальные установки получили в исследовании процессов инициирования взрывчатых веществ и смесевых твердых топлив.

Цель работы: определение основных характеристик окисления и установление закономерностей зажигания твердых топлив Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений в условиях различных скоростей нагрева.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определить механизмы зажигания и горения твердых топлив, методики расчета констант формальной кинетики на основе обзора научной литературы.
2. Определить дисперсные, морфологические, химические и технические характеристики исследуемых образцов твердого топлива.
3. Провести термический анализ исследуемых образцов твердых топлив с использованием совмещенного ТГ-ДТА анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter в условиях конвективного нагрева в диапазоне скоростей нагрева 5–30 °C/мин.
4. Разработать экспериментальный стенд, методику проведения исследования процесса зажигания исследуемых твердых топлив в условиях лучистого нагрева.

5. Изучить механизмы окисления и зажигания исследуемых твердых топлив с выявлением характерных стадий и закономерностей процессов.
6. Определить константы формальной кинетики процессов окисления и зажигания исследуемых твердых топлив в условиях конвективного и лучистого нагрева.

Научная новизна работы. Разработана методика определения параметров зажигания твердого топлива с использованием установки лучистого нагрева, высокоскоростной тепловизионной камеры и видеосъемки. Впервые предложена методика оценки влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на кинетическую функцию в условиях конвективного нагрева. Определены характеристики и рассчитаны константы формальной кинетики окисления и зажигания образцов твердых топлив Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений при различных скоростях нагрева. Выявлены закономерности изменения энергии активации процессов окисления твердого топлива при изменении скорости нагрева образцов. Сформулирована математическая модель зажигания образца твердого топлива при нагреве лучистым потоком, учитывающая полученные экспериментальные данные.

Практическая значимость. Результаты исследования процессов окисления и зажигания образцов твердых топлив в широком диапазоне скоростей нагрева, в т.ч. характерных быстропротекающим процессам горения топлива в энергетическом оборудовании, а также рассчитанные значения констант формальной кинетики могут быть использованы при разработке нового и модернизированного энергетического оборудования, решении математических задач при моделировании процессов зажигания и горения твердых топлив. Установленные зависимости времени задержки зажигания от плотности теплового потока и характерные температуры начала и интенсивного окисления позволят определить критические условия зажигания и границы устойчивости горения исследуемых твердых топлив, что дает возможность развития направления лазерного розжига углей и поддержания устойчивого горения в энергетических установках, а также создании условий пожаро-, взрывобезопасности при добыче топлива в угольных шахтах.

Использование рассчитанных констант формальной кинетики позволит существенно упростить схему определения основных параметров зажигания в ходе проектных работ и моделирования без значительного снижения точности. Выявленные зависимости значений кинетических параметров, полученные в результате термического анализа и лазерного нагрева, могут быть использованы для уточнения имеющихся значений кинетических констант и повышения точности расчетов.

Основные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:

1. Экспериментальная методика исследования процесса зажигания образцов твердого топлива при лучистом нагреве.
2. Оригинальная методика учета влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на вид кинетической функции сжимающегося ядра в процессе окисления при конвективном нагреве. Установлено, что модифицированная модель приводит к увеличению значения коэффициента детерминации по сравнению с оригинальной моделью сжимающегося ядра.
3. Закономерности зажигания исследуемых образцов твердых топлив в широком диапазоне скоростей нагрева. Показано, что с увеличением скорости нагрева образцов твердого топлива вклад гетерогенных реакций окисления углерода в кинетику процесса зажигания увеличивается. Повышение скорости нагрева от 0,1 до $\sim 10^4$ °C/с приводит к нелинейному увеличению характерных температур зажигания угольного топлива (в 2–3 раза), а также к уменьшению значений энергии активации.
4. Расчетные значения энергии активации при конвективном и лучистом нагреве исследуемых образцов твердых топлив, которые имеют удовлетворительную сходимость при использовании метода Коатс-Рэдферна и кинетической модели сжимающегося ядра при скорости нагрева 30 °C/мин. Впервые установлено, что значения энергии активации при высокой скорости нагрева соответствуют значениям энергии активации, полученным при использовании моделей распределенной активации в диапазоне степеней

конверсии 0,2–0,5 для метода Фридмана и 0,5–0,8 для метода Киссинджер-Акахира-Санроуза.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных результатов подтверждается удовлетворительной повторяемостью экспериментальных данных при проведении параллельных опытов и подтверждается оценками систематических и случайных погрешностей результатов измерения использованием общепринятых классических методов математической обработки результатов эксперимента, а также использованием высокоточного аналитического оборудования и обработанных на практике методик. Полученные данные термического анализа согласуются с полученными в аналогичных условиях результатами, представленными в научных публикациях.

Личный вклад автора состоит в постановке целей и задач диссертационной работы, разработке плана проведения экспериментального исследования, проведении опытов и расчетов в совместной работе с научным руководителем, разработке методик математической обработки результатов эксперимента, формулировке защищаемых положений и выводов.

Апробация работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях:

1. III Международный молодежный форум «Интеллектуальные энергосистемы», г. Томск, НИ ТПУ, 28 сентября - 2 октября 2015 г.
2. IX Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения», г.Новосибирск, ИТ СО РАН, 16-18 ноября 2015 г.
3. Международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования», г. Томск, НИ ТПУ, 19-21 апреля 2016 г.
4. 11th International Forum on Strategic Technology 2016 (IFOST 2016), г.Новосибирск, 1-3 июня 2016 г.

5. XV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), г.Санкт-Петербург, СПбПУ Петра Великого, 16 – 23 сентября 2016 г.
6. IV Международный молодежный форум «Интеллектуальные энергосистемы», г.Томск, НИ ТПУ, 10-14 октября 2016 г.
7. VII Всероссийская научная конференция с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий», г.Томск, НИ ТПУ, 26-28 октября 2016 г.
8. Международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования», г.Томск, НИ ТПУ, 26-28 апреля 2017 г.
9. Всероссийская конференция «XXXIII Сибирский теплофизический семинар», г.Новосибирск, ИТ СО РАН, 6-8 июня 2017 г.
- 10.9 Международный семинар по структуре пламени, г. Новосибирск, ИХКиГ СО РАН, 10-14 июля, 2017 г.
- 11.Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики», г. Москва, МЭИ, 9-11 октября 2017 г.

Публикации. Основные положения, результаты и выводы диссертационного исследования опубликованы в 17 печатных работах, в том числе 5 – в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук: «Химическая физика», «Химическая физика и мезоскопия», «Известия высших учебных заведений. Физика», «Russian Journal of Physical Chemistry B» и «Fuel» и 12 статей опубликованы в периодических изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science (MATEC Web of Conferences, Journal of Physics: Conference Series, AIP Conference Proceedings, Journal of Physics: Conference Series).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 13 таблиц. Библиография включает 159 наименований.

Краткое содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражена практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

Первая глава представляет собой литературный обзор с классификацией существующих методов экспериментального исследования характеристик зажигания угля по способу подвода тепла. Представлено описание каждого метода, условия проведения исследования и определяемые характеристики, а также достоинства и недостатки каждого из приведенных методов. Приведены основные способы описания кинетики процессов зажигания и конверсии угля. Обоснована целесообразность применения установок зажигания твердых топлив с применением лучистого потока непрерывного действия.

Во второй главе приведены химические, дисперсные и морфологические свойства исследуемых твердых топлив, описаны условия проведения экспериментального исследования, методики определения параметров окисления и зажигания твердого топлива с применением термического анализа и установки лучистого нагрева. Представлено описание методик определения характерных температур и времен зажигания топлив.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования процессов окисления и зажигания образцов твердого топлива. Описан механизм и выделены характерные стадии процесса зажигания образцов исследуемых твердых топлив при конвективном и лучистом нагревах, а также определены температурные и временные диапазоны указанных стадий. Установлены закономерности изменения основных параметров при увеличении скорости нагрева топлив. Описаны взаимосвязи между характерными температурами процессов окисления и зажигания при конвективном и лучистом нагревах.

В четвертой главе представлено описание методов расчета кинетических параметров процесса окисления образцов, методика учета влияния дисперсного состава твердого топлива, а также описание методов определения параметров формальной кинетики при лазерном зажигании образца угольного топлива. Опи-

саны закономерности изменения параметров формальной кинетики процесса окисления топлив в зависимости от скорости нагрева и степени конверсии, а также их связь с параметрами формальной кинетики процесса зажигания топлива при лучистом нагреве. Сформулирована математическая модель зажигания твердого топлива при нагреве лучистым потоком тепла и проведено уточнение значений кинетических параметров, учитывающая полученные экспериментальные данные и адекватно описывающая реальные процессы.

В заключении подведены основные итоги диссертационного исследования, а также сформулированы соответствующие выводы.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Потребление энергии в мире растет с каждым годом: например, согласно данным Бритиш Петролеум [1], за последние 10 лет потребление электроэнергии увеличилось на 29,7 % с 19131,7 до 24816,4 ТВт·ч и продолжает расти на 2,5-3,0 % в год, а потребление первичной энергии (в т.ч. на нужды транспорта, промышленности и т.д.) выросло на 17,8 % с 11266,7 до 13276,3 млн.т нефтяного эквивалента (увеличение составляет на 1,8 % в год). Несмотря на активное внедрение возобновляемых источников энергии, более 80 % электроэнергии в мире вырабатывается тепловыми электростанциями [1]. Согласно существующему прогнозу [2], тенденция потребления энергии сохранится как минимум до 2035 года.

Доля угольного топлива в мировом энергетическом балансе составляет порядка 24 % [1] или 3732 млн.т. нефтяного эквивалента. За последние десять лет потребление данного вида топлива стабильно увеличивалось и только в последние 3 года начало незначительно снижаться [1]. Порядка 70 % добываемого угля сжигается в паровых котельных установках тепловых электрических станций [25]. При этом предприятия угольной энергетики являются основными источниками выбросов парниковых газов в атмосферу, согласно методике [3], при сжигании 1 т.у.т угля образуется на 70 % больше диоксида углерода, чем при сжигании 1 т.у.т природного газа. Также угольная энергетика является одним из основных источников оксидов азота и серы, а также мелкодисперсных твердых частиц [26].

В России потребление угля в энергетике стабильно увеличивается с 1999 года и в 2015 году составило 92,3 т у.т [25]. На тепловых электростанциях вырабатывается 18,5 % электроэнергии за счет сжигания угольного топлива, при этом они ответственны за 24 % выбросов диоксида углерода в России [27]. В энергетической стратегии России до 2035 года предполагается сохранение доли угольной энергетики в стране (в консервативном сценарии) или даже ее увеличение за счет создания электроугольных комплексов для экспорта электроэнергии в страны Азиатско-Тихоокеанского региона (в оптимистичном сценарии) [2]. Поэтому во-

просы повышения эффективности и экологической безопасности предприятий угольной энергетики представляют существенный практический интерес.

В настоящее время, существует несколько направлений повышения эффективности и экологичности использования твердого топлива в энергетике: от использования принципиально новых технологий (таких как газификация [28] и очистка дымовых газов с помощью мембран [29]) до оптимизации эксплуатационных параметров существующего энергетического оборудования за счет варьирования параметров горения и полноты сгорания топлива [30]. Наиболее перспективными направлениями являются технологии, предполагающие минимальное изменение конструкции и схемы станции, т.к. новые станции на твердом топливе в мире практически не строятся и внедрение значительных изменений на этапе эксплуатации слишком затратно. Оптимизация эксплуатационных параметров оборудования является одним из наиболее очевидных путей усовершенствования производственного процесса, т.к. не предполагает существенных затрат и изменения оборудования. Особенно актуальным этот вопрос становится при реконструкции ТЭС с переводом на непроектное топливо [31]. Таким образом актуальным направлением исследований является определение характеристик процессов зажигания и устойчивого горения используемых твердых топлив, ввиду меняющихся условий их применения, связанные как с использованием их в новых технологических процессах (например, производстве водорода или жидких топлив), так и с изменением режима эксплуатации (например, переход угольных тепловых электростанций с базового на полупиковый режим [32]), либо внедрением новых устройств в топках паровых котлов, позволяющих регулировать тепловую мощность [33-35] и осуществить пуск-останов [20, 22] энергетических установок.

1.1. Методы исследования окисления и зажигания твердого топлива

Проблемам зажигания твердых топлив посвящено множество научных статей. Представлены данные экспериментальных исследований с использованием установок различного вида, которые можно разделить на 3 группы: совмещенные

ТГ-ДСК термоанализаторы [4-7], установки лучистого [8-10] и конвективного [36, 37] нагрева.

1.1.1. Термический анализ

Наибольшее распространение получили работы на основе данных термогравиметрии и дериватографии. Это связано и с достаточно высокой точностью проводимых измерений, и с возможностью использовать стандартное лабораторное оборудование. Как следствие, в научных публикациях представлено множество методов для определения основных характеристик процесса окисления: температур начала интенсивного окисления [38, 39], реакционной способности [40], времени задержки окисления [41]. Наибольшее распространение получили работы, в которых определяются температура начала интенсивного окисления и реакционная способность образцов твердых топлив.

В работах [4, 42-45] представлены данные ТГ и ДТА при исследовании параметров окисления угольного топлива и его коксового остатка в воздушной среде с помощью термогравиметрического анализатора. Как правило, скорость нагрева печи в данных измерениях находится в диапазоне 5-15 °С/мин, что является наиболее распространенным параметром термоанализатора. Основным определяемым параметром является температура начала интенсивного окисления (в ряде работ, данная температура обозначается как «температура зажигания»), которая может иметь значение в диапазоне 300-350 °С – для необработанных углей, 400-500 °С – для коксовых остатков.

Для определения температуры начала интенсивного окисления используется несколько подходов, оказывающих влияние на получаемые результаты. Первый (и самый распространенный) подход показан на рис.1.1. Данный подход основан на аппроксимации максимальной скорости реакции в диапазоне от начальной до конечной массы образца топлива для определения теоретических температур начала (зажигания – точка С на рис.1.1) и окончания (выгорания – точка D на рис.1) процесса окисления. Температура начала интенсивного окисления определяется как температура в точке пересечения касательных к линии ТГ в точках, со-

ответствующих максимальной скорости убыли массы (точка В), определяемой по максимуму линии ДТГ (точка А), и началу измерений (точка С) [46].

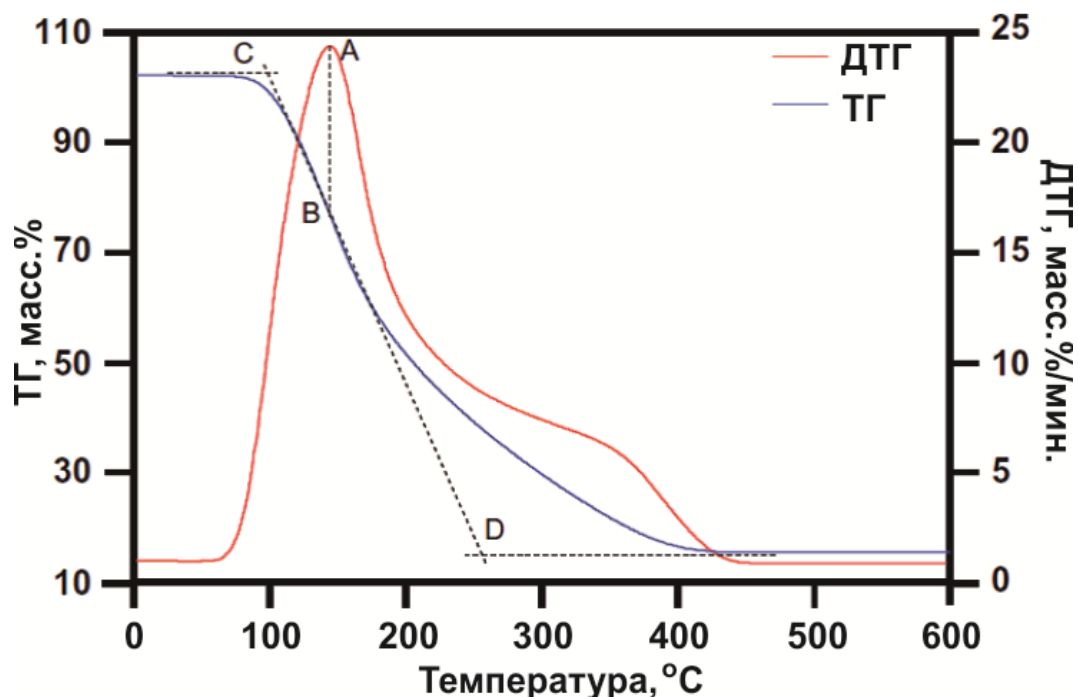


Рисунок 1.1. Типичная диаграмма линий ТГ и ДТГ для определения температуры начала интенсивного окисления твердого топлива (метод пересечения касательных линий)

Вторым подходом к определению температуры начала интенсивного окисления является метод, основанный на сравнении ТГ-кривых пиролиза и окисления одного и того же топлива [6, 47]. В таком случае, температурой начала интенсивного окисления считается температура, при которой отличие между этими кривыми достигнет определенной величины, т.е. когда разница между относительными массами образцов при фиксированной температуре для двух опытов составит более 1%.

Существует ряд других методик, основанных на относительной скорости изменения температуры образца [43] или достижении определенной скорости убыли массы [7], однако они не имеют под собой существенных теоретических основ и используются относительно редко.

Статьи, в которых используются фундаментальные критерии зажигания [48, 49] (преимущественно, основанные на тепловой теории горения и взрыва, сформулированной Н.С. Семеновым [50] и модифицированной Д.А. Франком-

Каменецим [51]) рассматривают температуру зажигания твердого топлива как некую условную величину, зависящую от кинетических характеристик химических реакций и условий теплообмена с окружающей средой. В теории теплового взрыва (ТТВ) [50, 52] температурой зажигания твердого топлива считается минимальная температура, при достижении которой тепловой поток тепловыделения за счет химической реакции превысит мощность теплопотерь в окружающую среду и приводящая к самоускоряющейся химической реакции. На практике, из-за выгорания топлива скорость реакции и температура будут постепенно снижаться, поэтому в таких случаях дополнительно ставят условие достижения степени конверсии топлива 95% к моменту установления теплового равновесия [50]. В работах [48, 49] основное внимание уделяется определению констант химических реакций, преимущественно, энергии активации и предэкспонента. Это подводит нас ко второму классу работ – посвященных определению констант формальной кинетики с использованием данных ТГ-анализа.

Работы, посвященные определению констант формальной кинетики процессов конверсии угля с применением ТГ-анализа, также достаточно широко распространены [53-57]. Подобные работы основаны на интерпретации уравнения Аррениуса (см. уравнение 1.1) и предположении о том, что скорость уменьшения массы твердого топлива зависит только от температуры и степени конверсии (см. уравнение 1.2) [58]. Целью данных работ является нахождение параметров E и A , называемых энергией активации и предэкспонентой соответственно, а также кинетической функции $f(\alpha)$. Вместе, эти три величины называют кинетическим триплетом [59].

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (1.1)$$

где R – константа Больцмана, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К.

Скорость изменения массы твердого топлива может быть записана следующим уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T), \quad (1.2)$$

где α – степень конверсии (выражает полноту протекания реакции); t – время, с;
 $f(\alpha)$ – функция, определяющая зависимость скорости конверсии от ее полноты.
 Наиболее распространенные формы $f(\alpha)$, используемые для расчета, приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Существующие формы кинетических функций $f(\alpha)$ [59]

Название модели	Уравнение	
	Исходное выражение	Интегральная форма
На основе степенной зависимости	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
	$2/3 \cdot \alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Модель одномерной диффузии	$1/2 \cdot \alpha^{-1}$	α^2
Модель Мампела	$1 - \alpha$	$\ln(1 - \alpha)$
Модель Аврами-Ерофеева	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Модель трехмерной диффузии	$\frac{3/2 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}}{[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Модель ограниченной сферы	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Модель ограниченного цилиндра	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Модель двумерной диффузии	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$

В зависимости от характера получаемых при ДТА-анализа ТГ-кривых, используется несколько методов определения данных характеристик. В случае одного ярко выраженного пика правильной формы считают, что имеет место одна «эффективная» или «кажущаяся» химическая реакция [53]. Для определения кинетических параметров применяются аппроксимационные методы (например, метод наименьших квадратов [54]) совместно с прямыми (такими, как метод Аррениуса [53]) или косвенными (такими, как метод Коатс-Редферна [53]), при этом определяемые кинетические параметры, в таком случае, также называют «эффек-

тивными» или «кажущимися». К достоинствам подобных методов можно отнести относительную простоту реализации и возможность определения влияния функции $f(\alpha)$ на результат, однако точность подобных расчетов достаточно ограничена. В случае наличия одного или нескольких пиков неправильной формы применяют модели распределенной энергии активации (DAEM – distributed activation energy model [55]) или сложной реакции [56]. Модель DAEM предполагает, что изменение скорости реакции в процессе конверсии происходит вследствие изменения кинетических параметров процесса, т.е. каждому значению степени конверсии соответствует свое значение энергии активации и предэкспонента [58]. Отметим, что в данной модели кинетические константы определяются без необходимости выбора функции $f(\alpha)$ [59]. Наиболее распространенными уравнениями, используемыми в DAEM являются уравнения Фридмана [57-59] и Флин-Волл-Озавы [58, 59].

Общим и основным недостатком всех описанных выше методов определения кинетических параметров является наличие существенных упрощений, используемых при определении параметров процесса конверсии, и особенности самого процесса ТГ анализа, существенно отличающегося от условий реальной эксплуатации энергетических установок как по скорости нагрева, так и по характеру процесса (способу подвода тепла, составу окислительной среды и т.п.)

1.1.2. Методы конвективного нагрева

Вторым распространенным методом исследования процессов зажигания и горения твердых топлив является метод с применением высокотемпературных опытных установок конвективного нагрева. Данные установки являются нестандартными и изготавливаются индивидуально, поэтому в литературе представлено множество различных вариантов их исполнения [60-63], однако принцип работы у них одинаковый. В высокотемпературный поток инертной или окислительной среды вводится одна или несколько частиц топлива. Наибольшее распространение получили печи с опускным движением топлива (drop-tube furnaces [60, 64]), схематичный вид которых представлен на рис. 1.2.

Наблюдение за частицами твердого топлива ведется через смотровое окно с использованием тепловизионного оборудования [62, 65, 66], либо с помощью видеосъемки [60, 61]. В редких случаях, при исследовании крупных частиц твердого топлива [67], дополнительно ведется фиксация температуры внутри частицы с помощью термопары. Для определения температуры зажигания частиц твердого топлива в различных работах использовались различные критерии. Наиболее часто применяемым, в силу его простоты, является критерий появления видимого пламени. Несмотря на отсутствие теоретической подоплеки, данный метод нашел широкое применение на практике [60, 67] ввиду его универсальности: в различных работах его использовали как совместно с пирометрическими измерениями [66], так и с использованием видеосъемки [60, 67].

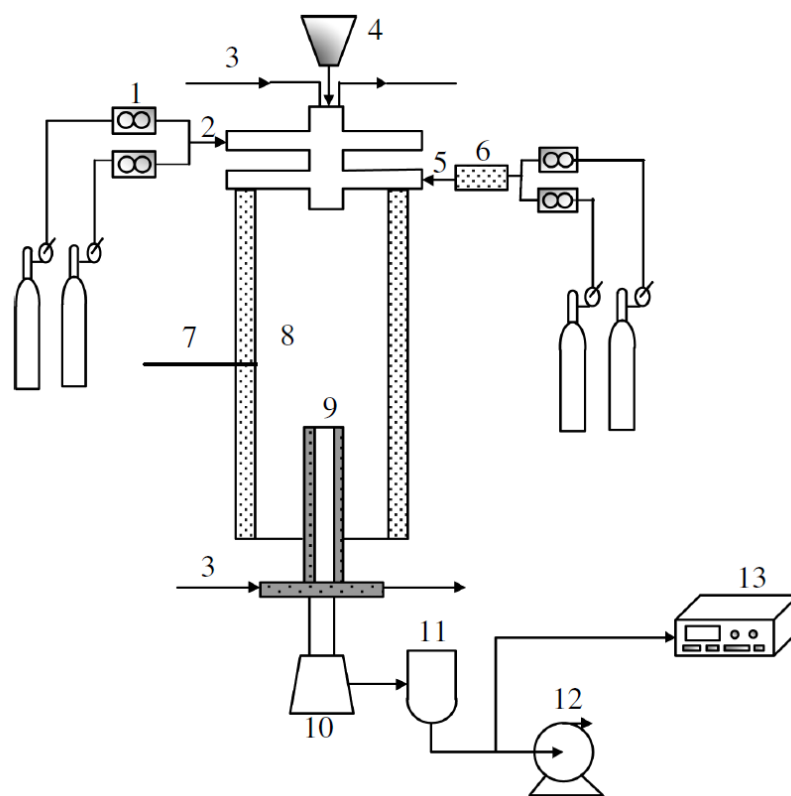


Рисунок 1.2. Схема типичной экспериментальной установки с использованием реактора с опускным движением частиц твердого топлива [64]: 1 – регулятор расхода газа; 2 – вход газа; 3 – система охлаждения; 4 – подача топлива; 5 – подача вторичного газа; 6 – нагревательный элемент; 7 – термопара и смотровое окно; 8 –

реакционная область; 9 – охлаждаемая трубка; 10 – циклон; 11 – фильтр; 12 – насос; 13 – анализатор

Другим известным эмпирическим методом, сформулированным авторами Юан, Ли и др. [64, 65] с использованием печи с опускным движением топлива и плоской горелки, является фиксация времени достижения интенсивности излучения частицей топлива заданной величины. Авторами предлагается в качестве критерия зажигания использовать интенсивность излучения, соответствующую 10 % от его максимальной интенсивности, наблюдаемой во время эксперимента (см. рис. 1.3). По достижению заданной интенсивности излучения фиксировалось время задержки зажигания и температура зажигания твердого топлива. При этом авторами отмечается, что основные временные закономерности для исследуемых образцов сохраняются и при изменении интенсивности излучения до 50 % от максимального значения (рис.3). Однако данный метод также не получил полноценного теоретического обоснования, несмотря на сходство с постулатами ТТВ, что выражается в изменении характера температурной кривой в точке, соответствующей зажиганию (наиболее ярко это проиллюстрировано кривой 1200 К рис.1.3).

Отдельным классом работ являются работы с крупными частицами топлива [68-70]. В них исследовались крупные частицы твердого топлива или угольные суспензии размером более 5 мм, что позволило дополнительно фиксировать температуру внутри частиц. Критерием зажигания считалось превышение температуры частицы над температурой окружающей среды. Данный подход близок к ТТВ, хотя и не полностью соответствует ей [70]. Одной из проблем такого подхода является наличие термического сопротивления теплопроводности частицы между её поверхностью и центром, что приводит к существенной инертности системы с низким коэффициентом теплопроводности. Большая инерционность данной системы проявляется при газофазном механизме зажигания при наличии процесса испарения влаги с поверхности частиц.

Недостаточная проработанность механизмов определения параметров зажигания частиц угольного топлива в высокотемпературных конвективных реакторах привела к их широкому использованию только для верификации данных, полу-

ченных с применением другого аналитического оборудования: совмещенного ТГ-ДСК анализатора, дериватографа и т.п.

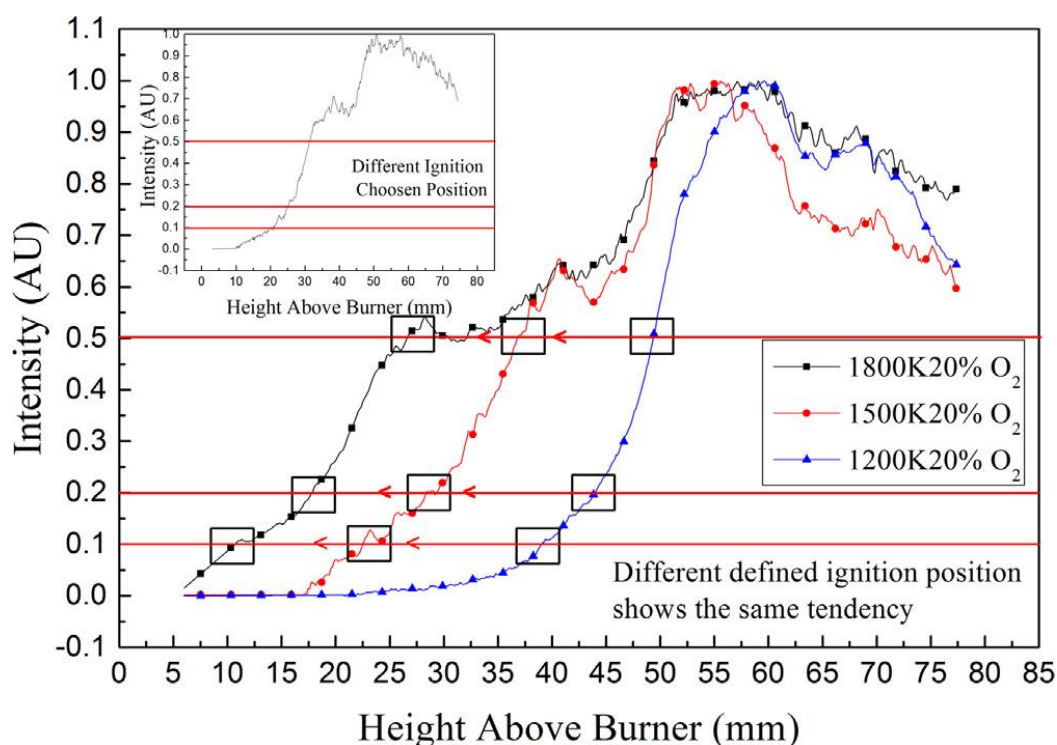


Рисунок 1.3. Типичная диаграмма изменения интенсивности излучения при зажигании и горении угольных частиц в плоской горелке [65]

Неоспоримым достоинством подобных установок считаются высокие температуры окислительной среды и скорости нагрева исследуемого образца топлива, достигающие значений 10^5 °C/c [65], что соответствует значениям температуры и скорости нагрева твердых топлив в реальных энергетических установках [7]. Однако высокие температуры в реакционной зоне и малый размер исследуемых частиц значительно усложняет определение параметров процессов зажигания и горения твердого топлива и снижает точность измерений. В результате, большинство работ, проведенных с применением установок данного типа, не универсальны и носят декларативный характер, т.е. не содержат глубокого анализа полученных данных. Это обуславливает большое количество подобных работ в литературе – любое отклонение параметров проведения эксперимента от требуемых приводит к необходимости проведения новых измерений. Кроме того, характер нагрева и горения топлива в данных установках отличается от действующих котлоагрегатов [71, 72], в которых в топочной камере значительная часть теплового

потока подводится к топливу в виде лучистой энергии, в то время как в экспериментальных установках нагрев является конвективным.

1.1.3. Методы кондуктивного нагрева

Отдельно стоит выделить методы кондуктивного нагрева, т.к. они получили достаточно ограниченное распространение для определения минимальной температуры самовозгорания (печь с плоским нагревателем – рис.1.4а) [73, 74], характеристик процесса пиролиза в различных окислительных средах (реактор с проволоочной сеткой – рис.1.4б) [75, 76] и т.п. Однако создаваемые в них условия столь сильно отличаются от условий реальной эксплуатации энергетического оборудования как по температуре, способу подвода тепла, так и по скорости нагрева, что не представляют существенного интереса при определении основных параметров зажигания твердых топлив в энергетических установках. Основной причиной такого несоответствия является несколько отличная область применения данных работ. В основном, это пожарная безопасность.

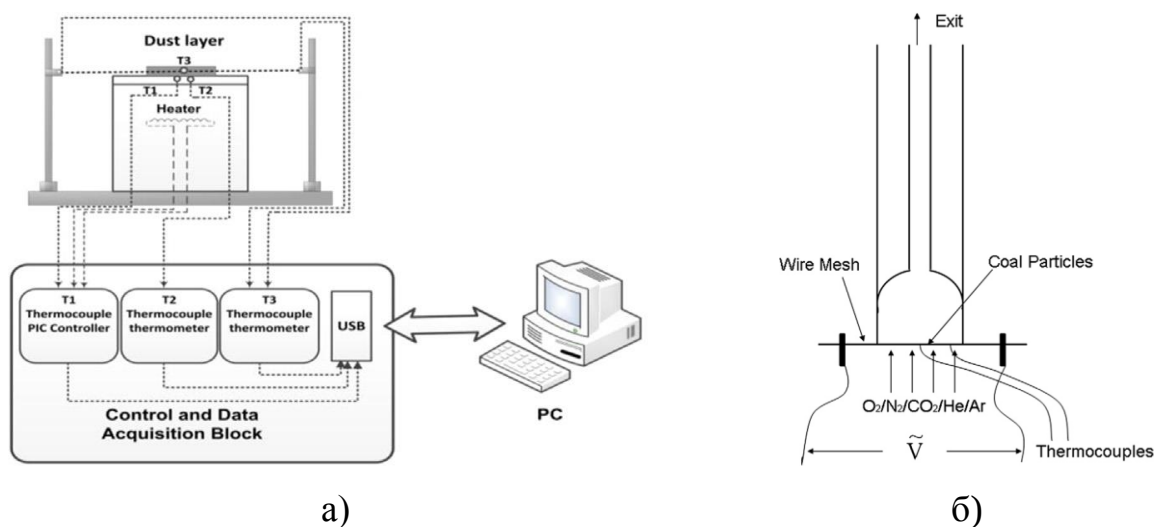


Рисунок 1.4. – Схема установок на основе печи с плоским нагревателем (а) и проволоочной сеткой (б)

1.1.4. Методы лучистого нагрева

Наибольший интерес представляют методы на основе лучистого нагрева твердого топлива [33-35, 77-86], которые близки к условиям сжигания в топках паровых котлов. В большинстве случаев, в качестве источника излучения в них используется импульсный лазер [33-35, 77-79] (наиболее часто – на основе

алюмо-иттриевого граната, легированного ионами неодима), что не соответствует реальным условиям топочной камеры, в которой излучение носит непрерывный характер. Кроме того, существуют экспериментальные установки на основе CO_2 -лазера непрерывного действия [80-86]. Один из вариантов исполнения подобной установки приведен на рис. 1.5. Скорость нагрева образца топлива в подобной установке достигает 10^7 °C/с [33]. Поскольку образец там нагревается только с одной стороны, а область высоких температур достаточно локальна, это позволяет проводить дополнительные измерения с высокой точностью: в работах [82, 84, 85] это пирометрия, в работах [77, 79] – измерение интенсивности свечения, в работе [83] – масс-спектропия.

Основными исследуемыми параметрами зажигания твердого топлива в установках данного типа являются характерные температуры зажигания [33, 82], времена задержки зажигания [78, 84] и пороговые значения плотности потока излучения [34, 35, 79, 85], а также состав газообразных продуктов сгорания [80, 81, 83]. В качестве критерия зажигания использовался или момент появления видимого пламени, или момент появления свечения на поверхности топлива.

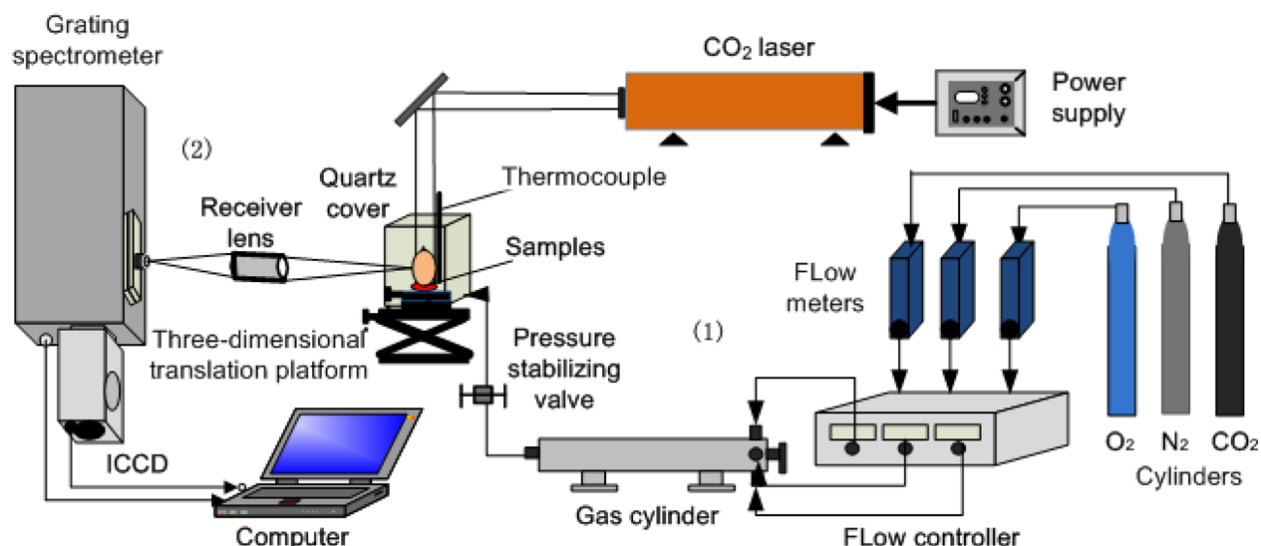


Рисунок 1.5. Схема экспериментальной установки на основе CO_2 -лазера для определения основных параметров зажигания топлив [83]

В работах [34] были выявлены три основных механизма зажигания угольной частицы под действием потока лазерного излучения, которые были подробно описаны в работе [87] (рис. 1.6).

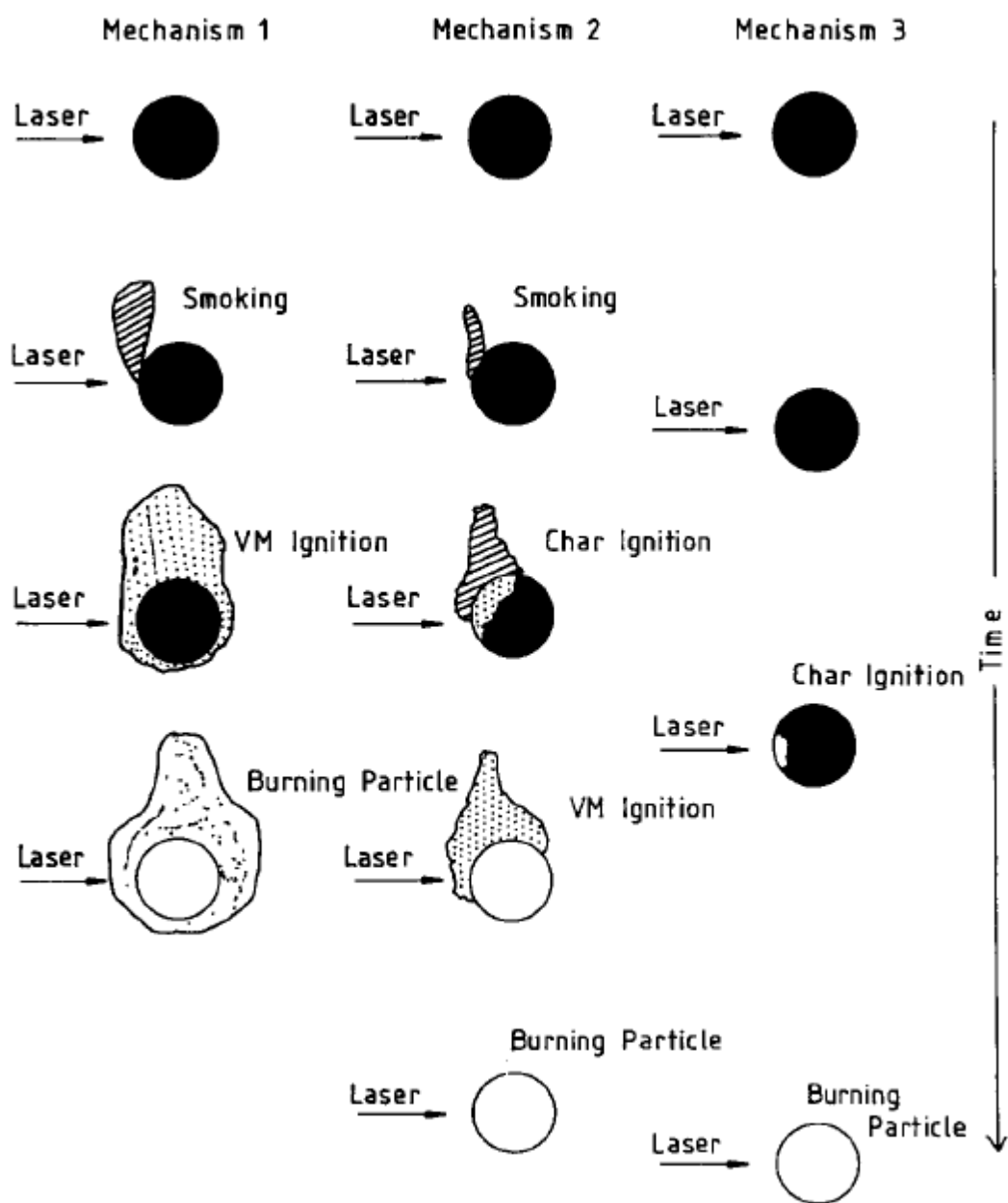


Рисунок 1.6. Механизмы зажигания угольной частицы под действием лазерного излучения [34]

Они близки к классическим механизмам горения твердого топлива [88]. Механизм 1 описывает процесс гомогенного горения, в то время как механизм 3 близок к гетерогенному режиму горения. Механизм 2 представляет собой переходную стадию между первым и вторым механизмом, однако отличается от него по-

ложением максимума температур, вызванного наличием источника лучистого теплового потока. Наблюдается процесс зажигания частицы коксового остатка в ходе гетерогенных химических реакций на поверхности частицы и последующего зажигания выделившихся в ходе пиролиза газообразных продуктов, которые не успевают диффундировать на достаточно большое расстояние. Это свидетельствует о том, что воспламенение газообразных продуктов в таком режиме не является достоверным критерием зажигания топлива. В таком случае, целесообразно установить определенное значение интенсивности излучения как летучих веществ, так и веществ в твердой фазе, которое можно использовать в качестве критерия зажигания.

Отметим, что механизм 1 характерен для высокореакционных твердых топлив с высоким содержанием легколетучих веществ и низкой степенью метаморфизма [34], в то время как механизм 3 – для низкореакционных топлив. В то же время, увеличение интенсивности излучения и, как следствие, скорости нагрева частицы угля, приводит к изменению механизма горения топлива в сторону механизма 3.

Еще одним из достоинств установок лазерного зажигания является высокая точность определения температурных зависимостей на поверхности образца топлива [82- 85] от времени. Это позволяет проводить верификацию сформулированных математических моделей [82, 84] и использовать постулаты ТТВ для оценки параметров зажигания образцов [85]. Также следует отметить высокую универсальность получаемых результатов, т.к. интенсивность подвода тепла легко измеряется и может изменяться в достаточно широком диапазоне.

К недостаткам установок подобного типа относят высокую стоимость вследствие необходимости применения средств высокоскоростной фиксации параметров процесса и себестоимости лазерного оборудования. Это является одной из основных причин, по которой количество работ по изучению процессов зажигания и горения твердого топлива – продукта с низкой себестоимостью – с помощью подобных приборов крайне ограничено и, преимущественно, относятся к периоду 1990-2000. Широкое применение данные установки получили в области исследо-

вания зажигания высокоэнергетических композитных топлив, состоящих из твердого окислителя и полимерного каучука [89, 90]. В результате, именно в отношении таких материалов сформирована основная теоретическая база [91], позволяющая определить характеристики зажигания и константы формальной кинетики. Несмотря на возрождающийся интерес к данному методу исследования в последнее время [52, 77, 79, 83], теоретическая база для объяснения протекающих процессов зажигания твердого топлива достаточно ограничена, т.е. очевидна необходимость формирования теоретических основ процессов зажигания и горения угольного топлива при лучистом подводе тепла с высокой скоростью нагрева.

1.1.5. Опытно-промышленные установки

К последнему типу оборудования по исследованию процессов зажигания и горения твердых топлив относятся масштабные промышленные [17, 92] или опытно-промышленные [93, 94] аппараты. В работах такого типа используются реальные или приближенные к реальным энергетические установки (рис. 1.7) [95].

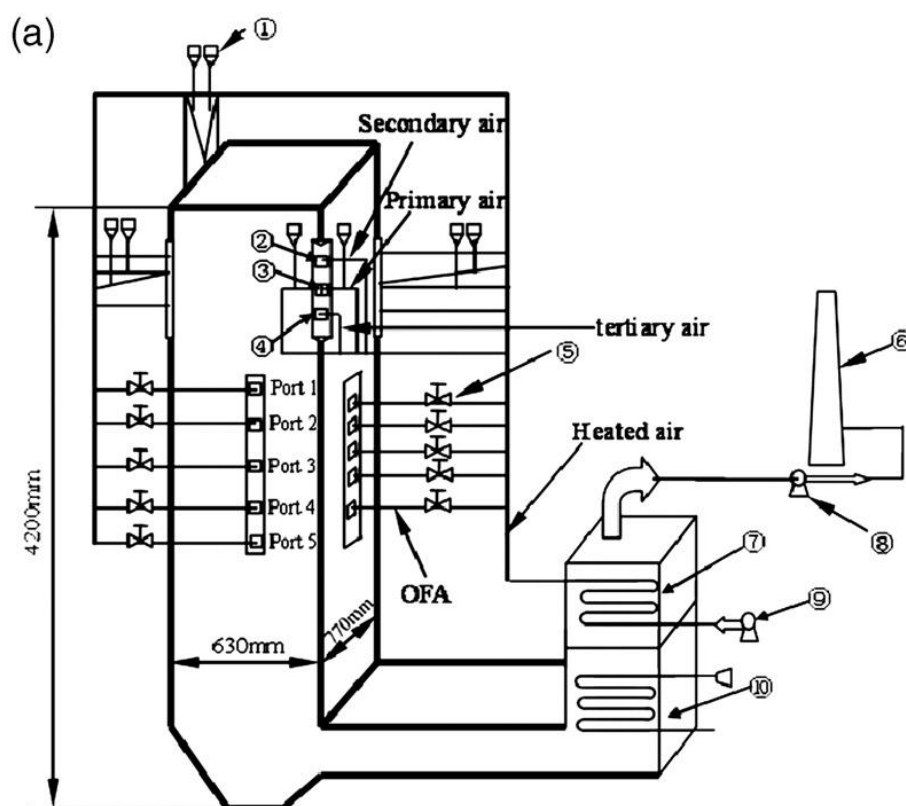


Рисунок 1.7. Схема опытно-промышленной установки тепловой мощностью 1 МВт [95]

Данные исследования позволяют полностью воссоздать условия зажигания твердых топлив, имеющих место в реальных энергетических установках [17, 92, 95, 96], что обеспечивает максимальную достоверность полученных результатов. Однако отметим, что данные установки достаточно редко применяют для верификации математических моделей различных видов [97-99], что связано со сложностью контроля основных параметров. Наиболее широко для данных целей используют установки конвективного нагрева топлива [11, 100].

Характеристиками, наиболее часто исследуемыми в установках подобного типа, являются основные параметры, определяющие экономичность и экологичность сжигания топлива, такие как полнота сгорания [98, 101, 102], концентрация загрязняющих веществ в дымовых газах, в основном, оксидов азота и углерода [96, 102, 103], а также мелкодисперсных частиц [104, 105] и т.д. Для улучшения указанных характеристик применяют различные методики, такие как низкотемпературное факельное сжигание [106], ступенчатое сжигание [98, 103], использование рециркуляции дымовых газов [102]. Практически во всех указанных выше работах [101-106], дополнительно к приведенным технологиям, проводилась оптимизация аэродинамических характеристик потока как с использованием экспериментальных методов [93, 103], так и с применением математического моделирования [93, 97, 99]. При этом существенной проблемой являлось получение точных данных о характеристиках процессов зажигания и горения топлива ввиду высоких температур и сложности реализации подобных измерений. Поэтому, несмотря на значительное количество статей, исследование кинетических характеристик и параметров процессов зажигания твердых топлив с применением опытно-промышленного оборудования проводится крайне редко и со значительными допущениями.

1.2. Математические модели зажигания твердого топлива

Процесс зажигания и горения твердого топлива разделяют на несколько стадий: прогрев, испарение влаги, выход, зажигание и горение летучих компонентов, а также горение коксового остатка [107-111]. При этом последние две стадии

протекают одновременно и оказывают наибольшее влияние на характеристики работы энергетического оборудования.

Для моделирования кинетики процессов конверсии топлива при зажигании (преимущественно, для определения параметров процессов возгонки летучих компонент и горения коксового остатка) использовались либо простые модели [93, 112-115], либо комплексные модели на основе данных о молекулярной структуре углеродной матрицы (рис. 1.8) [97, 99], таких как Chemical Percolation Devolatilization [116-118] (CPD), Flashchain or Functional Group Group-Depolymerization, Vaporization, Cross-Linking (FG-DVC) [117-119].

1.2.1. Простые модели

Наиболее распространенными моделями химических реакций, используемыми для моделирования процессов тепломассопереноса и/или гидродинамики при зажигании и горении твердых топлив, являются модели следующих видов:

- Модель одной эффективной реакции (см. уравнение 1.1) [113];
- Модель двух конкурирующих реакций (см. уравнение 1.3) [114]:

$$k(T) = C(t) \cdot \left(A_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \right), \quad (1.3)$$

где $C(t)$ – содержание углерода в топливе в текущий момент времени; индексы 1 и 2 относятся к 1 и 2 реакциям соответственно;

- Модель распределенной энергии активации (уравнение 1.4) [115]:

$$k(T) = A(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E(\alpha)}{RT}\right), \quad (1.4)$$

где $A(\alpha)$ и $E(\alpha)$ – предэкспонент и энергия активации, которые являются функциями степени конверсии твердого топлива.

Наибольшее распространение получили модели одной эффективной реакции ввиду простоты и малых затрат вычислительной мощности [12, 112, 113]. Другие модели, такие как модель двух параллельных реакций (уравнение 1.3) [11, 114, 120] или модель распределенной энергии активации (уравнение 1.4) [115, 121], менее распространены, т.к. различия между результатами, получаемыми с

их применением и с применением одностадийной модели, несущественны [11], в то время как затраты вычислительной мощности увеличиваются многократно.

Главным недостатком приведенных выше моделей заключается в том, что они имеют удовлетворительную точность в диапазоне значений эксплуатационных параметров, в котором они были получены. Поскольку основными источниками данных для приведенных моделей являются результаты термического анализа, применимость которых весьма ограничена для реальных условий эксплуатации оборудования.

1.2.2.Сложные модели

К сложным моделям относят:

- Модель CPD [122];
- Модель FLASHCHAIN [123];
- Модель FG-DVC [118].

Все указанные модели используют представление об углеродной структуре топлива в виде двухмерной (FG-DVC) или трехмерной (CPD) решетки Бете или последовательной цепочки углеродной матрицы (FLASHCHAIN). При этом исходные данные, необходимые для использования более точных комплексных моделей (результаты ^{13}C ЯМР-спектроскопии – спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13), достаточно сложно получить ввиду высокой стоимости данного оборудования и расходных материалов для анализа. Поскольку уголь является природным ископаемым топливом с высокой волатильностью параметров, даже в пределах одной марки, проведение данного анализа считается нецелесообразным. Поэтому для получения исходных данных, в подавляющем большинстве работ [18, 93, 99, 117], используются полиномальные аппроксимационные зависимости [101] на основе сопоставления результатов ^{13}C -ЯМР анализа [124] с результатами технического и элементного анализов американских углей [125]. Между тем, полученные зависимости, как отмечается авторами [125], достаточно искусственны, что выражается в достаточно высокой погрешности определяемых величин ($R^2=0,62..0,99$), а также в большом количестве точек, исключаемых из анализа. При этом в данном анализе использовалось малое количе-

ство марок углей с низким содержанием летучих веществ (образцов с содержанием летучих менее 30 масс. % – 5 из 30 рассмотренных [125]), что является нехарактерным для многих энергетических углей Кузнецкого бассейна и ряда месторождений Канско-Ачинского бассейнов [126]. Ряд работ был посвящен определению характерных параметров структуры углей с применением других аналитических методов, например, инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье [127] или рентгеноструктурного анализа [128], однако все они привели к достаточно ограниченным успехам и не позволили выявить универсальные зависимости между структурными параметрами углеродной матрицы и результатами анализа. Поэтому большинство работ, в котором используется моделирование процессов зажигания и горения, верифицируются с применением экспериментальных данных.

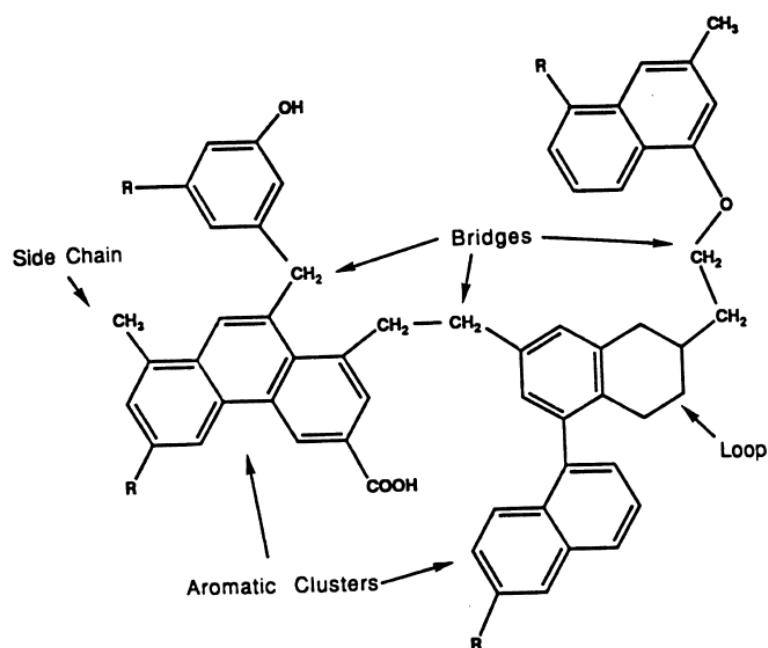


Рисунок 1.8. Упрощенное изображение структуры угля, используемое в расчетах с применением модели CPD [122]

Между тем, различия между простыми и сложными моделями, применительно к расчетам параметров зажигания твердого топлива, достаточно существенны: так, времена задержки зажигания угля в воздухе, рассчитанные с применением одноступенчатой модели, откалиброванной в температурном диапазоне 600-

800 °C, и модели CPD, отличались в 1,5 раза при температуре 1000 °C и в 7 раз при температуре 1400 °C [18].

Выводы по первой главе:

1. Проведен обзор и анализ основных экспериментальных методов исследования процессов окисления и зажигания угольного топлива, а также характерные условия проведения исследований. Установлено, что скорости нагрева образцов топлив топлив, имеющие место в реальном энергетическом оборудовании (10^4 - 10^6 °C/с), достигаются при использовании установок конвективного и лазерного нагрева топлива.

2. Описаны основные методики определения характерных параметров процессов окисления и зажигания угольного топлива. Установлено, что эксперименты по лазерному нагреву угольного топлива с тепловизионной регистрацией температуры поверхности образца являются одним из наиболее точных способов определения времен задержки зажигания, температур и констант формальной кинетики процесса зажигания твердого топлива с высокой скоростью нагрева.

3. Представлены механизмы процессов окисления, зажигания и горения угольного топлива при различных условиях нагрева образцов, а также влияние условий измерения на значения определяемых параметров окисления.

4. Установлено, что увеличение скорости нагрева топлива приводит к изменению механизма зажигания топлива, увеличению характерных температур зажигания и изменению эффективных значений констант формальной кинетики. Установлено, что достоверное описание кинетики процесса зажигания при высокоскоростном нагреве возможно с использованием экспериментальных данных, полученных в аналогичных условиях, или с применением данных спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах изотопа углерода-13. Методик, позволяющих определить основные параметры зажигания и значения кинетических констант при высокоскоростном нагреве ЭТТ, в литературе не представлено.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

2.1 Характеристики исследуемых образцов твердых топлив

В качестве объектов исследования использовались образцы угольного топлива с различным содержанием углерода трех различных марок, типичных для Сибири: антрацит шахты Капитальная-2, тощий уголь шахты Алардинская и бурый уголь марки 2Б Бородинского месторождения, характеризующиеся низким содержанием летучих компонент в пределах своей марки.

2.1.1. Химический и технический состав

Результаты технического и элементного анализа исходных образцов твердого топлива представлены в таблице 2.1. Технический анализ образцов проводился в соответствии с методиками, описанными в ГОСТ 11022-95, ГОСТ 27314-91 (ISO 589-81), ГОСТ 6382-2001 [129-131]. Влажность, зольность, содержание летучих в образцах твердого топлива приведены в пересчете на рабочую массу. Содержание фиксированного углерода в образцах топлива определялось как разница между суммарным содержанием перечисленных выше характеристик и 100 %. Элементный состав топлива определялся с помощью анализатора Euro EA 3000 согласно ИСО 17246:2010, который представлен в пересчете на сухую беззольную массу.

Таблица 2.1. Состав исследуемых образцов твердых топлив

	Антрацит	Каменный уголь	Бурый уголь
Влажность, масс. %	<1	3	7
Зольность, масс. %	10	21	16
Содержание летучих, масс. %	<1	20	32
Содержание углерода, масс. %	90	66	45
Элементный состав образцов топлива, масс. %			
H	2	4	4
C	95	68	50
N	<1	3	2
O	<1	4	28

Полученные характеристики топлив являются достаточно характерными для исследуемых образцов твердого топлива в пределах своей марки.

Удельная и насыпная плотности порошков твердого топлива определялись согласно методикам, приведенным в ГОСТ 2160-2015 [132] и ГОСТ 32558-2013 [133], соответственно. Результаты измерения плотностей исследуемых образцов твердого топлива приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Удельная и насыпная плотности, удельная площадь поверхности и суммарного объема пор порошков исследуемых твердых топлив

Образец топлива	Удельная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г
Антрацит	1753±56	339±2	1,17	0,026
Каменный уголь	1927±15	340±6	6,6	0,090
Бурый уголь	1425±10	347±13	2,3	0,010

Отметим, что насыпная плотность всех образцов практически одинакова, что, возможно, объясняется схожестью гранулометрического состава. Удельная плотность образцов твердого топлива отличается более значительно, что обуславливается значительными отличиями химического состава образцов топлив: высокое содержание минеральной части в каменном угле обуславливает его высокую плотность, в то время как для бурого угля с наибольшим содержанием легколетучих компонент плотность минимальна.

Определение удельной поверхности образцов и пористости реализовано с применением метода БЭТ [134] на автоматизированной сорбционной установке 3Flex производства Micromeritics (США). Используется объемный вариант сорбционного метода. Удельная поверхность рассчитывается по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Наибольшая величина площади удельной поверхности частиц получена для образца каменного угля, наименьшая – для образца антрацита. Полученные данные достаточно хорошо согласуются с выводами, сделанными в результате дальнейшего анализа микрофотографий образцов.

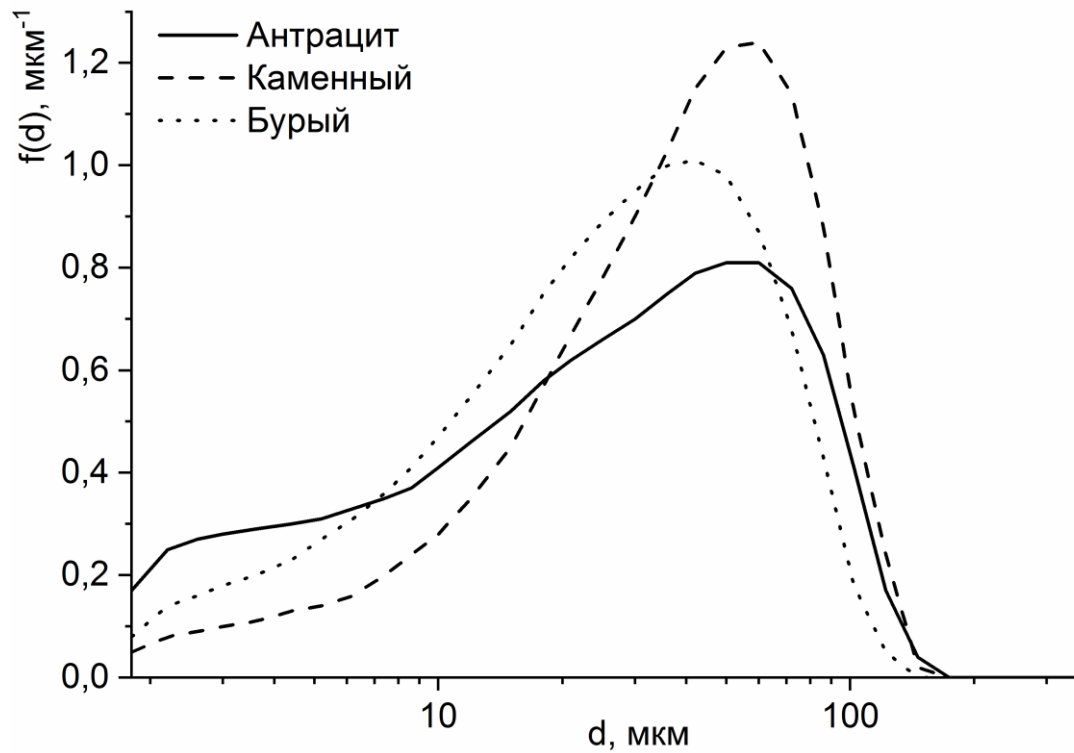
2.1.2. Дисперсные характеристики

Наиболее важной характеристикой порошков твердых топлив является дисперсность. Для определения влияния распределения частиц по размерам в исследуемых образцах измерялся гранулометрический состав с использованием лазерного дифракционного анализатора HELOS (Sympatec, Германия) с приставкой RODOS для сухого диспергирования сжатым воздухом согласно методике, представленной в ИСО 13320 [135] при следующих параметрах:

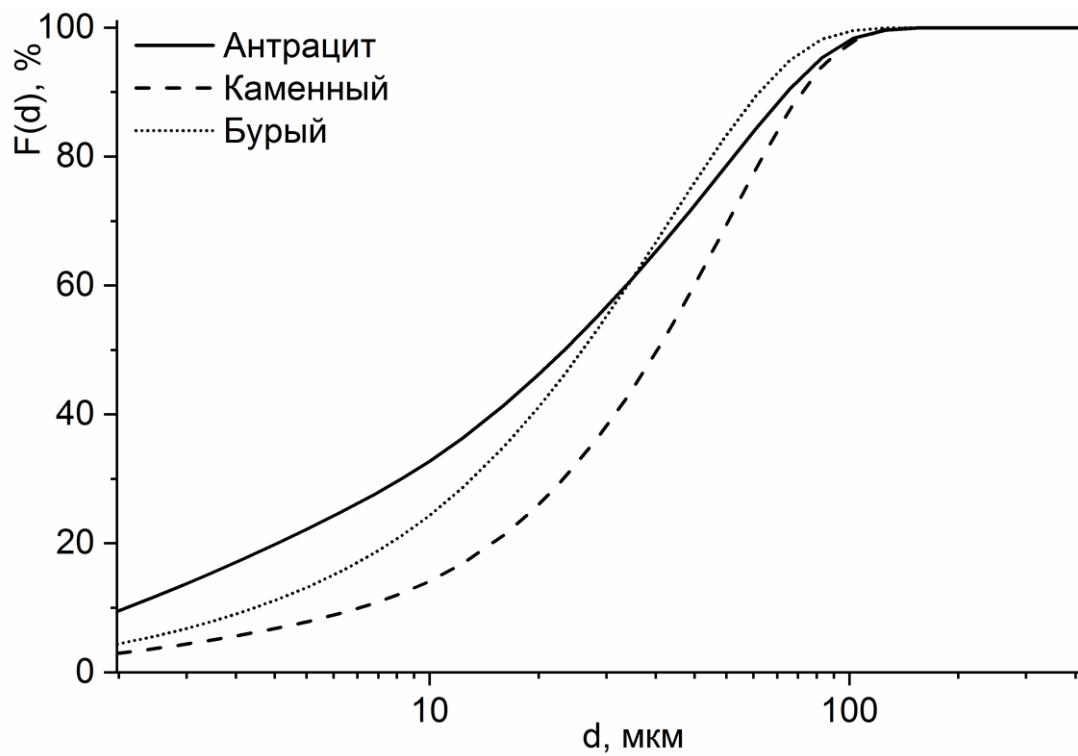
- Диапазон измерения – 0..350 мкм;
- Временная выдержка – 10 мс;
- Время измерения – 1,95 с;
- Давление воздуха в линии диспергирования – 2,52 бар.

Для каждого образца проводилось три параллельных измерения. Необходимость использования сухого диспергирования обосновывалась возможностью агломерации частиц топлива при использовании влажного диспергирования (дистиллированная вода), что негативно сказывается на точности получаемых результатов. Полученные интегральные кривые и кривые плотности распределения частиц по размерам для исследуемых образцов твердых топлив представлены на рис. 2.1.

Кривые плотности распределения по размерам частиц для всех образцов имеют мономодальный характер с одним ярко выраженным пиком в диапазоне размеров 70-80 мкм. Отметим, что результаты анализа свидетельствуют о наличии в порошке частиц размером более 80 мкм (менее 5 % от общего количества частиц для всех образцов). Наиболее вероятно, что такой эффект был получен за счет наличия в порошке топлива частиц вытянутой формы (прямоугольной или цилиндрической).



а)



б)

Рисунок 2.1. Экспериментальные кривые счетного распределения порошков исследуемых топлив: а – кривая плотности распределения частиц, б – интегральная кривая

Для описания гранулометрического состава порошков топлива были определены основные характерные средние размеры порошков твердых топлив [136] с использованием следующего выражения:

$$d_{mn} = \left[\frac{\int_0^{\infty} d^m \cdot f(d) \cdot dx}{\int_0^{\infty} d^n \cdot f(d) \cdot dx} \right]^{\frac{1}{m-n}};$$

где d – размер частицы, мкм; $f(x)$ – функция счетного распределения частиц, идентичная функции плотности распределения по размерам частиц, определяемая экспериментально; m, n – целые числа, обозначающие порядок момента функции распределения.

Указанные выше интегралы для каждого образца топлива решались численным методом – методом трапеций. Полученные в результате характерные средние размеры порошков исследуемых топлив, а также характерные размеры x_{10} , x_{50} , x_{90} , соответствующие достижению значений интегральной кривой 10, 50 и 90 %, приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Характерные размеры и средние диаметры частиц порошков твердого топлива

Образец топлива	Средний размер, мкм					Характерный размер, мкм		
	d_{10}	d_{20}	d_{30}	d_{32}	d_{43}	x_{10}	x_{50}	x_{90}
Антрацит	34.8 ±0.1	45.9 ±0.2	52.5 ±0.2	77.4 ±0.3	89.3 ±0.4	1.89 ±0.1	20.9 ±0.1	71.1 ±0.2
Каменный уголь	36.9 ±0.2	45.4 ±0.2	52.1 ±0.2	69.2 ±0.1	79.2 ±0.1	6.45 ±0.1	31.6 ±0.1	75.3 ±0.2
Бурый уголь	38.9 ±0.1	47.3 ±0.1	53.6 ±0.1	69.7 ±0.1	79.1 ±0.2	6.80 ±0.2	34.9 ±0.2	77.5 ±0.1

Здесь d_{10} – среднесчетный размер частиц, d_{20} – среднеповерхностный размер, d_{30} – среднеобъемный размер, d_{32} – средний объемно-поверхностный размер, d_{43} – среднемассовый размер.

Все порошки топлива имеют схожий гранулометрический состав. При этом среднесчетный, среднеповерхностный и среднеобъемный размеры всех порошков близки друг к другу, а средний объемно-поверхностный и средне-массовый размеры порошка антрацита заметно ($\sim$ на 10%) выше, чем для других образцов топлива.

Для использования результатов гранулометрического анализа в расчетах, функции плотности распределения были аппроксимированы с применением наиболее часто используемых для этого функций: обобщенного гамма-распределения (ОГР) и логарифмически нормального распределения (ЛНР). Выражения для указанных функций приведены ниже:

- ОГР:

$$f(x) = a_1 \cdot x^{a_2} \cdot \exp(-b_1 \cdot x^{b_2}),$$

где a_1, a_2, b_1, b_2 – параметры распределения; $a_1 = \frac{b_2 \cdot b^{(a_1+1)/b_2}}{\Gamma(a_2 + 1/b_2)}$ – нормирующий множитель (Γ – гамма-функция);

- ЛНР:

$$f(x) = \frac{a_1}{x} \exp[-b_1 \cdot \ln(b_2 \cdot x)]$$

где $a_1 = 1/(\sqrt{2\pi} \cdot \ln(\sigma_p))$, $b_1 = 1/(2 \cdot (\ln(\sigma_p))^2)$, $b_2 = 1/x_p$, x_p – среднее геометрическое размеров, мкм; σ_p – среднеквадратичное отклонение, мкм².

Полученные значения аппроксимационных констант для каждой функции, а также значения коэффициента детерминации, приведены в таблице 2.4.

Использование функции ОГР позволило получить более высокие значения коэффициента детерминации в сравнении с ЛНР, что может обуславливаться использованием большего числа констант аппроксимации в ОГР.

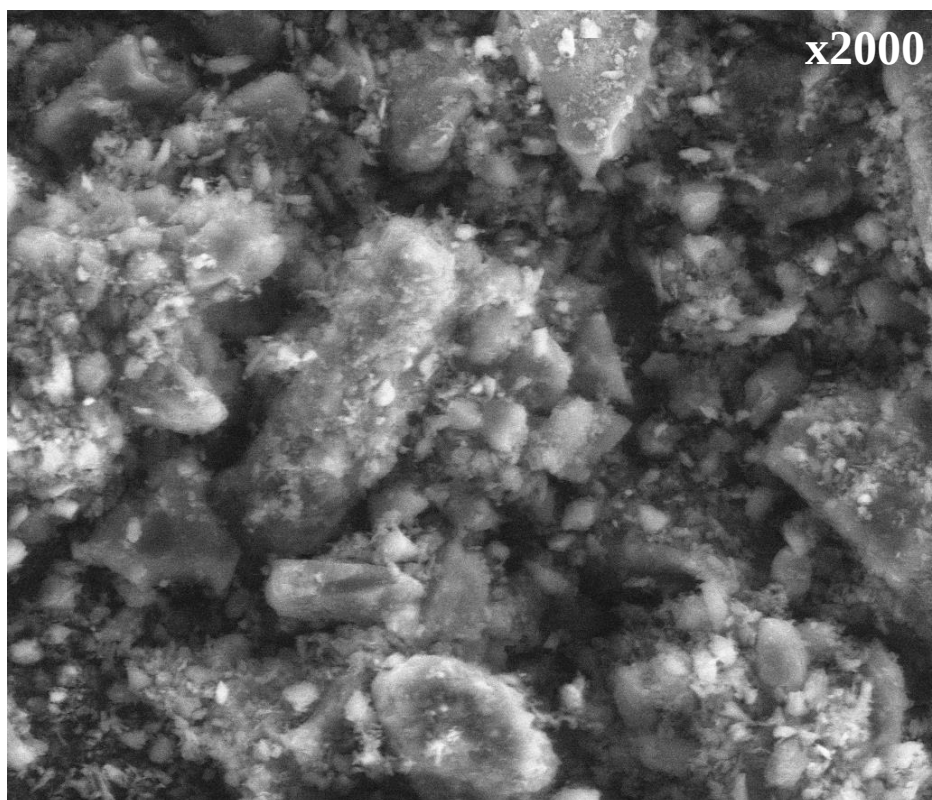
Таблица 2.4. Значения констант аппроксимации и коэффициента R^2

Образец топлива	Функция	Константы аппроксимации				R^2
		a_1	b_1	a_2	b_2	
Антрацит	ОГР	0,1525	$1,26 \cdot 10^{-7}$	0,4525	3,454	0,9962
	ЛНР	40,41	0,3845		0,00957	0,748
Каменный	ОГР	0,0249	$1,89 \cdot 10^{-5}$	1,082	2,494	0,9989
	ЛНР	66,47	1,029		0,01417	0,915
Бурый	ОГР	0,0704	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,8308	2,116	0,9982
	ЛНР	41,65	0,6496		0,01608	0,899

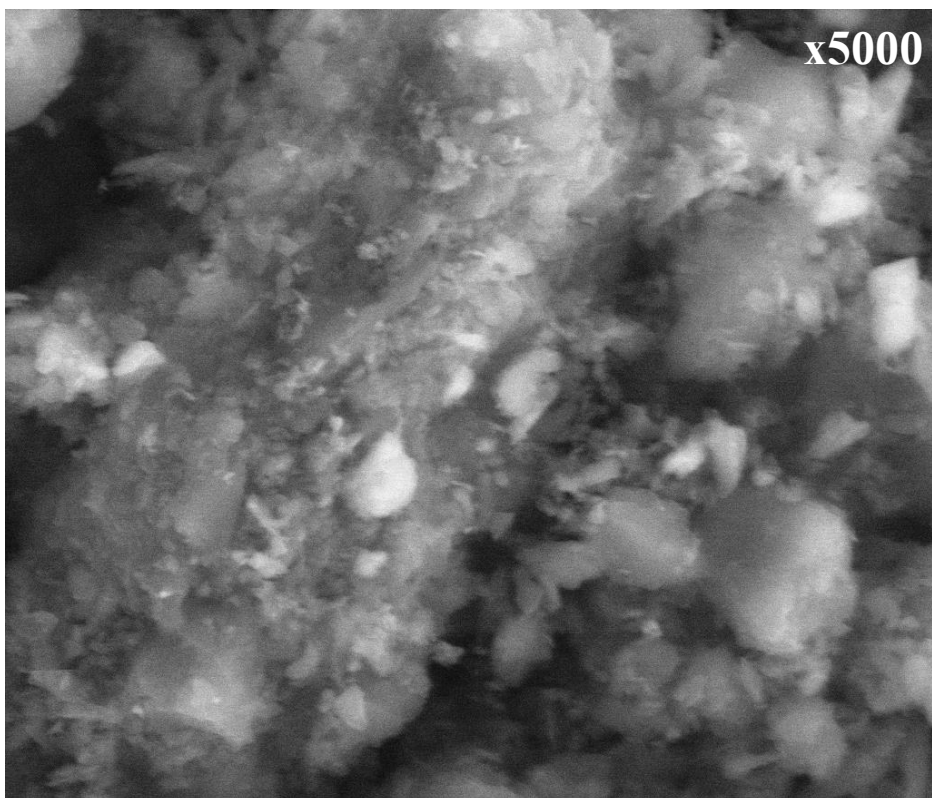
2.1.3. Морфологические свойства

Структура частиц полученного порошка топлива исследовалась с помощью системы с электронными и сфокусированными пучками Quanta 200 3D (FEI Company, США). Данная система позволяет разрешать структуру поверхности частиц топлива всех наиболее распространенных в полученном порошке фракции с достаточно высокими разрешением и приближением. Микрофотографии исследуемых твердых топлив с различной степенью увеличения приведены на рис.2.4, 2.5 и 2.6 для порошков антрацита, каменного и бурого углей, соответственно.

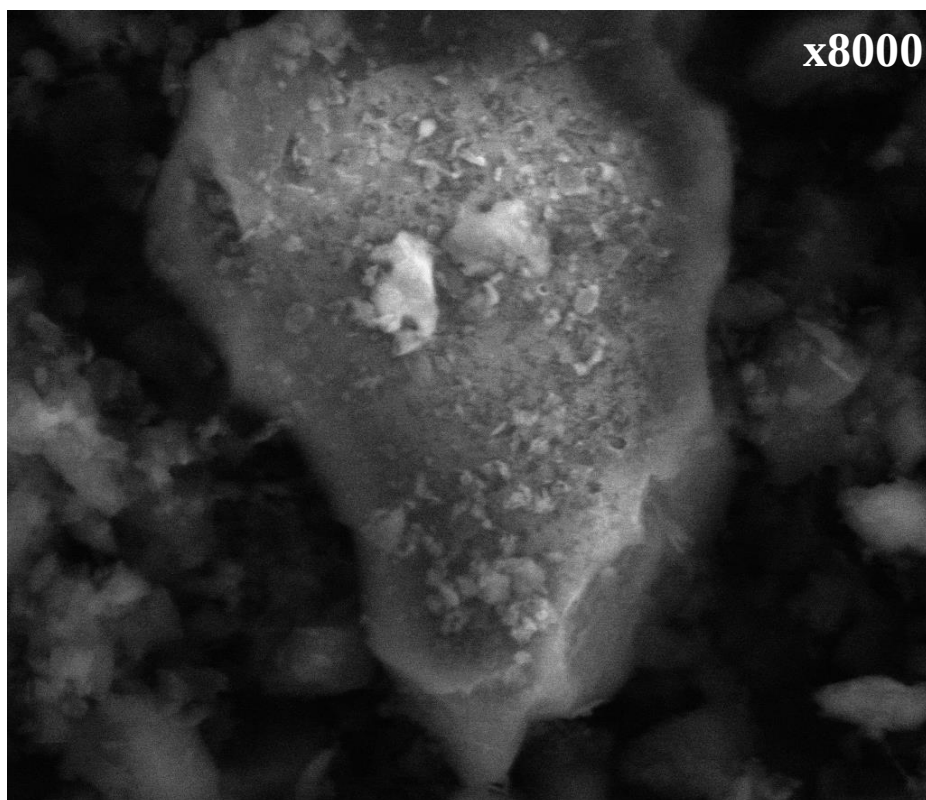
На изображении общего вида можно отметить, что крупные частицы (размером 50 мкм и более) образца антрацита имеют вытянутую форму, причем размеры некоторых из них превышают размер ячейки, что подтверждает предположение о причинах регистрации наличия частиц размером более 80 мкм в результатах гранулометрии. Частицы средних и малых размеров имеют форму, близкую к сферической. Крупные частицы (рис. 2.4б) имеют неправильную форму поверхности с большим числом микрометровых включений сферической и чешуйчатой формы, а также налипшими мелкими частицами. Менее крупные частицы (рис. 2.4в) имеют более правильную форму с достаточно гладкой поверхностью с незначительными неровностями и вкраплениями нанометровых размеров. Отметим, что пористость крупных частиц существенно выше, чем у мелких частиц.



a)

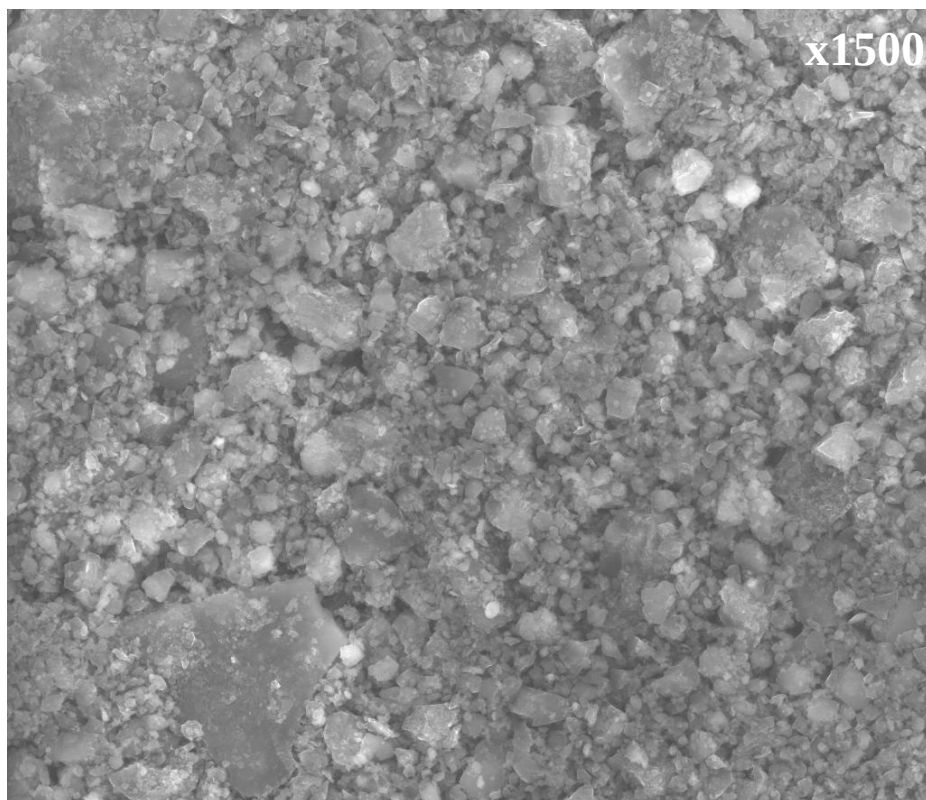


b)

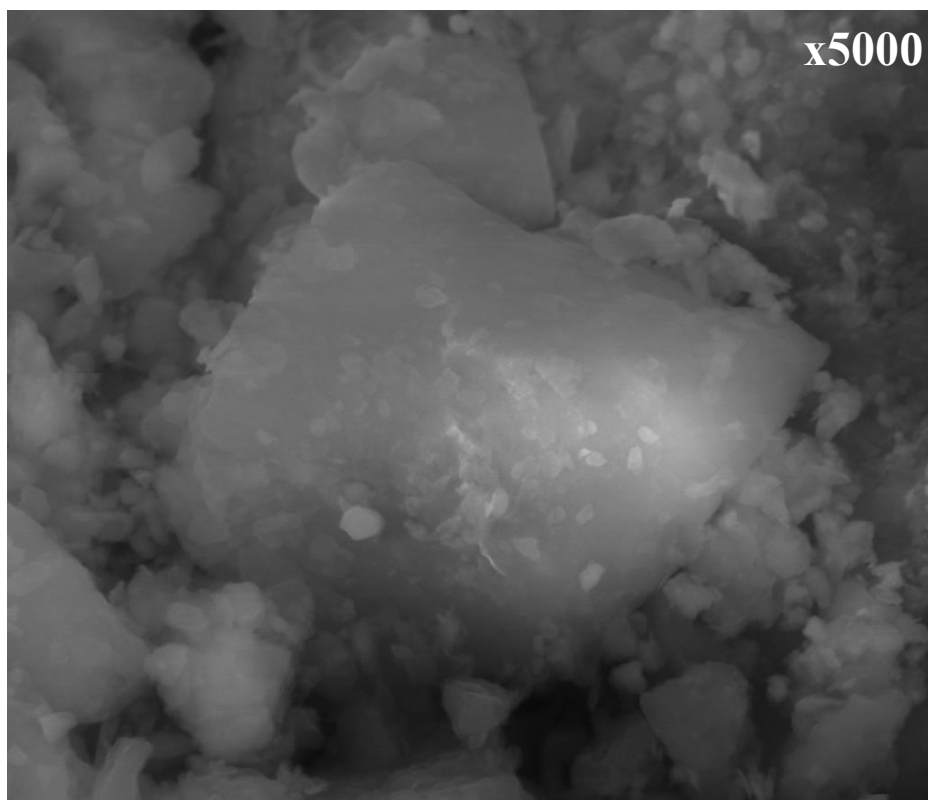


в)

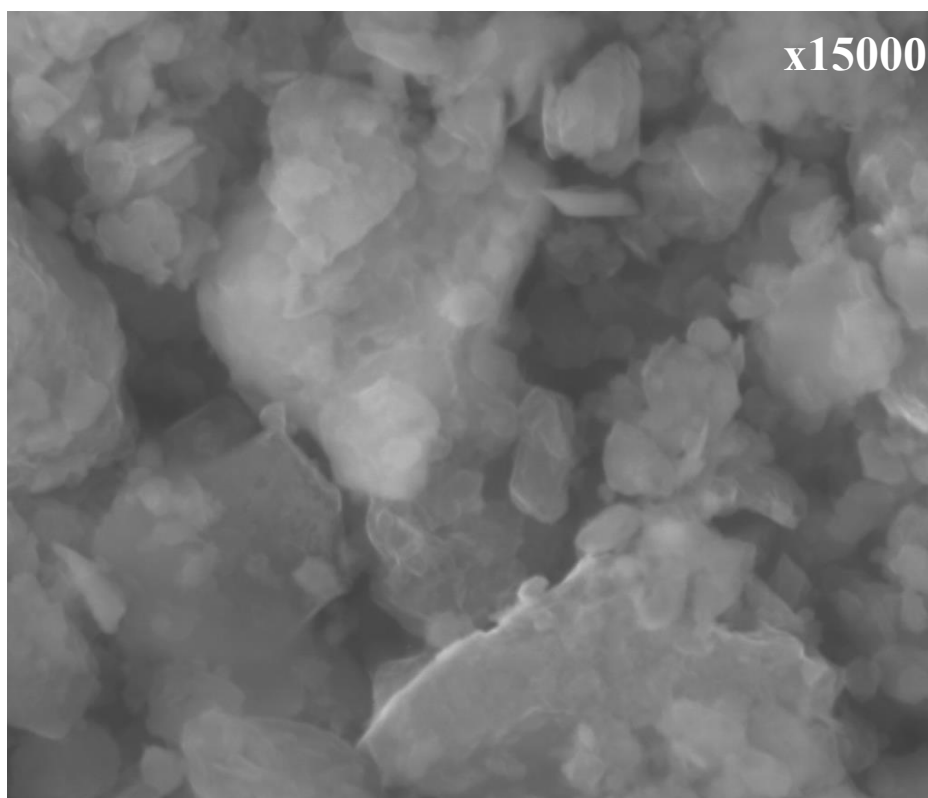
Рисунок 2.4. Микрофотографии частиц антрацита: а – общий вид; б – отдельно взятая крупная частица; в – отдельно взятая мелкая частица



а)



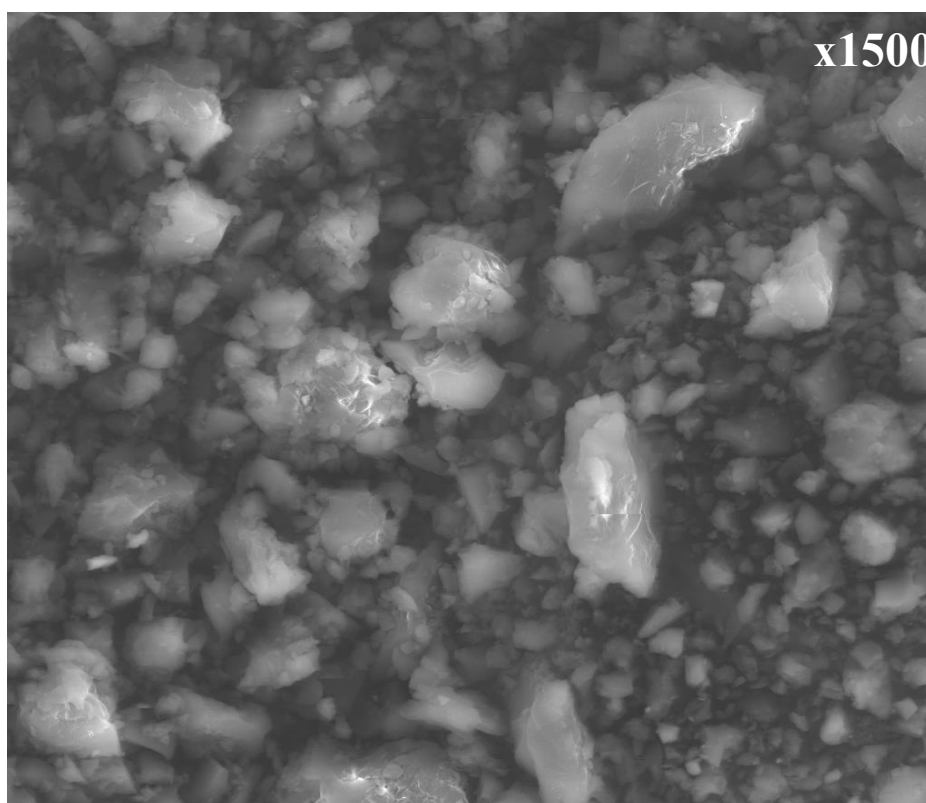
б)



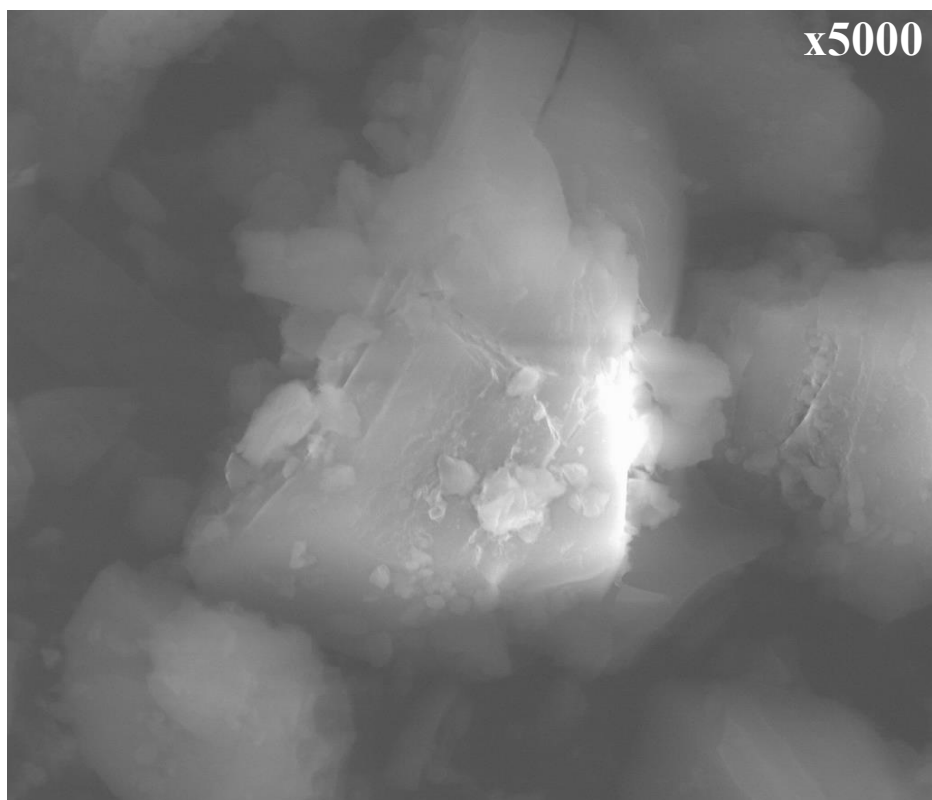
в)

Рисунок 2.5. Микрофотографии частиц каменного угля: а – общий вид; б – отдельно взятая крупная частица; в – отдельно взятая мелкая частица

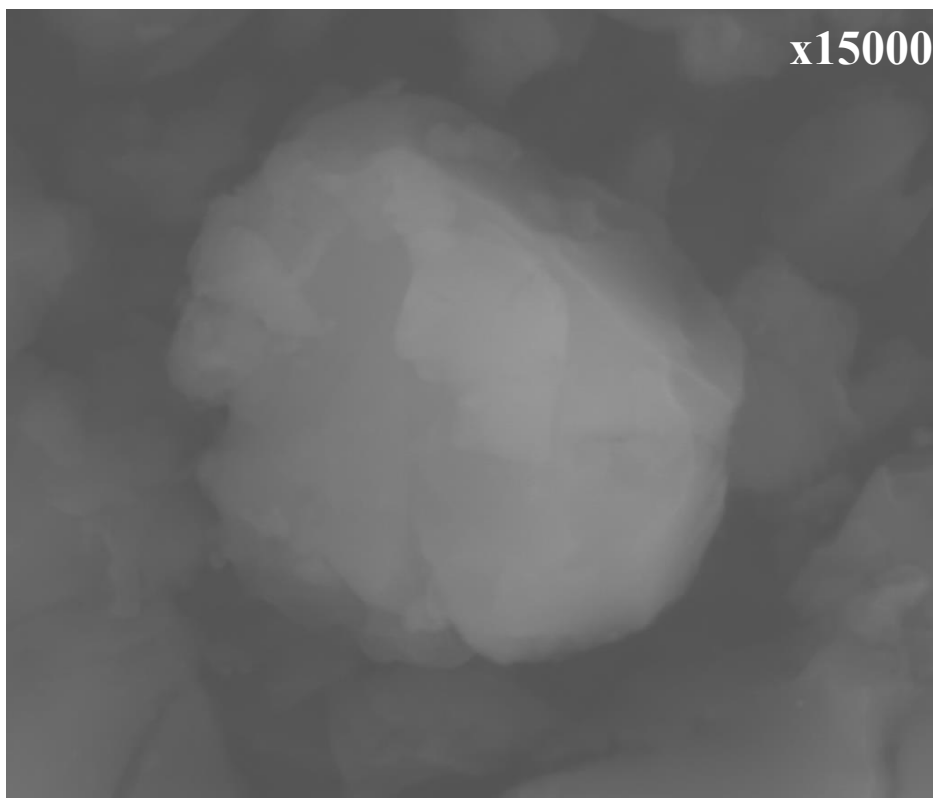
На изображении общего вида (рис.2.5а) можно отметить, что частицы порошка каменного угля имеют неправильную форму с большим числом углов и граней, что справедливо для частиц всех размеров. Многие частицы имеют достаточно маленькую толщину, т.е. форму, приближенную к пластинчатой. Крупные частицы (рис. 2.5б) имеют неправильную форму с ровной поверхностью с незначительными включениями, преимущественно, чешуйчатой формы. Мелкие частицы (рис. 2.5в), по сравнению с крупными, имеют более правильную форму, низкую толщину и гладкую поверхность с вкраплениями чешуйчатой формы. Пористость крупных и мелких частиц примерно одинакова и представлена, преимущественно, зазорами между поверхностью частицы и чешуйчатыми включениями. Плоская форма частиц позволяет предположить, что площадь поверхности частиц будет выше, чем для образцов антрацита.



а)



б)



в)

Рисунок 2.6. Микрофотографии частиц бурого угля: а – общий вид; б – отдельно взятая крупная частица; в – отдельно взятая мелкая частица

На микрофотографии общего вида (рис.2.6а) можно отметить, что крупные частицы порошка бурого угля имеют продолговатую форму, в то время как частицы среднего и малого размера имеют форму, близкую к сферической.

Поверхность крупных частиц (рис.2.6б) покрыта продольными трещинами и мелкими налипшими частицами. При этом поверхность частиц достаточно ровная, поры на поверхности частиц не обнаружены. Поверхность мелких частиц относительно ровная с вкраплениями чешуйчатой формы.

По результатам анализа микрофотографий образцов твердого топлива можно сделать вывод о том, что форма частиц исследуемого топлива значительно отличается от сферической, что значительно усложняет использование результатов гранулометрического анализа для определения основных параметров (так, например, величина удельной площади поверхности частиц, рассчитанная исходя из предположения о сферической форме частиц, отличается от измеренной методом БЭТ почти на порядок). Тем не менее, внешний вид частиц топлива позволяет сделать обоснованные предположения о механизме процессов зажигания и горения топлив, а также закономерностях изменения площади реакционной поверхности по мере выгорания топлива.

2.2. Термический анализ

Использование термического анализа является одним из наиболее распространенных способов исследования процессов окисления твердых топлив ввиду достаточно широкой распространенности подобных установок и методов интерпретации экспериментальных данных. Для определения влияния скорости нагрева и конверсии угольного топлива на характерные температуры и кинетические параметры процесса окисления, исследуемые образцы были изучены посредством термического анализа.

2.2.1. Методика приготовления образцов твердого топлива

Исходное крупнокусковое топливо дробилось с помощью щековой дробилки до фракции 5-50 мм. Далее образцы топлив измельчались с помощью шаровой барабанной мельницы с керамическими мелющими телами до мелкодисперсного состояния в течение 4 часов. Полученный порошок последовательно рассеивался через сита с размерами ячеек 315, 150 и 80 мкм согласно ГОСТ Р 51568-99 [137] для получения фракции менее 80 мкм. Это делалось для минимизации диффузионного сопротивления слоя топлива на поверхности частицы и температурных градиентов внутри частиц исследуемого топлива.

2.2.2. Установка термического анализа и масс-спектропии

Термический анализ образцов твердого топлива проводился с применением установки синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter [138], позволяющий исследовать образцы в диапазоне температур - 150..2500 °С. Особенностью работы анализатора является необходимость постоянной продувки блока электронных весов инертным газом для предотвращения возможной конденсации продуктов реакции. Поэтому при задании состава дутья для поддержания окислительной атмосферы обязательно включается данный расход инертного газа (в данном случае – аргона) в количестве 10 мл/мин. Далее, при описании параметров проведения измерений с применением указанного термического анализатора данный расход будет приниматься по умолчанию. Образец порошка твердого топлива распределялся тонким слоем по дну тигля для снижения диффузионного сопротивления химической реакции.

Состав выделяемых при нагреве образцов топлива газов определялся с помощью совмещенного с термическим анализатором высокоточного квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (внешний вид установки приведен на рис. 2.7). Отметим, что данная система (в т.ч. и газовая линия) работает при температурах до 300 °С, поэтому при повышении температуры газовой среды выше указанной температуры поток газов дополнительно

охлаждался. Удаленность блока термовесов от спектрометра определяет возможность взаимодействия продуктов термического окисления топлива с газовой средой в печи анализатора.



Рисунок 2.7. Внешний вид синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter, совмещенный с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos

Измерения проводились при различных скоростях нагрева в печи для оценки влияния скорости нагрева на параметры процесса окисления твердого топлива, а также кинетические параметры данных процессов. Для сопоставления параметров процессов окисления и пиролиза проводились измерения в инертной среде при одинаковых условиях.

Измерение параметров окисления проводилось в характерных для горения условиях: в среде воздуха при давлении, близком к атмосферному. Исследования проводились при постоянной скорости нагрева, т.к. для образцов со значительным содержанием легколетучих компонент в топливе (в данном случае, к ним можно отнести каменный и бурый угли) измерения в изотермическом режиме практически невозможны ввиду значительной потери массы на стадии нагрева [59, 139].

Основные диапазоны параметров, использованных при ТГ измерении, представлены ниже:

- Температурный диапазон: 50..1300 °С.
- Скорость нагрева: 5, 10, 20, 30 °С/мин.
- Расход дутьевого воздуха: 150 мл/мин.
- Масса навески: 20-25 мг.

Для выявления вклада и влияния пиролиза на процесс окисления образцов твердого топлива, исследования процесса конверсии при нагреве в инертной среде аргона были проведены при тех же скоростях нагрева, что и для окисления, при следующих условиях:

- Температурный диапазон: 50..1000 °С.
- Скорость нагрева: 5, 10, 20, 30 °С/мин.
- Расход дутьевого аргона: 50 мл/мин.
- Масса навески: 20-25 мг.

Для удаления остаточного атмосферного воздуха из печи термического анализатора, после загрузки образца топлива, она продувалась аргоном в течение 1 часа с расходом 50 мл/мин. Время продувки определялось эмпирически с помощью показателей масс-спектрометра.

2.2.3. Методика определения основных параметров окисления

Для описания процессов окисления твердого топлива определялись следующие характерные температуры данных процессов:

- а) Температура начала интенсивного окисления (необходимо отметить, в ряде работ данная температура называется температурой зажигания [4, 42-47]);
- б) Температура интенсивного окисления;
- с) Температура окончания окисления.

а) Температура начала интенсивного окисления

Температура начала интенсивного окисления является одной из наиболее важных характеристик, которая предопределяет множество аспектов

процесса конверсии твердых топлив. Поэтому существует несколько подходов к определению данной температуры. Три способа определения температуры начала интенсивного окисления, описанные в п. 1.1.1, были использованы в данной работе:

- Способ 1 – температура, определяемая по достижению скорости реакции 1 масс.%/мин.

В данном способе, за температуру начала интенсивного окисления принимается температура, при которой скорость убыли массы достигает 1 масс. %/мин. При этом, для образцов с высокой влажностью из рассматриваемого температурного диапазона исключается начальный участок, соответствующий процессу сушки. Данный диапазон определяется так же, как и в предыдущем способе: от начальной температуры до температуры, соответствующей первому отрицательному экстремуму кривой скорости убыли массы.

- Способ 2 – температура, определяемая по точке пересечения касательных к ТГ-кривой в точках, соответствующих началу реакции и максимальной интенсивности реакции, соответственно (рис. 1.1).

Для ее определения температуры начала интенсивного окисления с применением данной модели по результатам неизотермического эксперимента со скоростью нагрева β , необходимо определить температуру T_{max} (°C), соответствующую максимальной скорости реакции, и значения данной скорости реакции w_{max} (масс.%/мин) и относительной массы образца m_{max} (масс.%). В качестве точки, соответствующей началу процесса, для образцов с низкой влажностью, принимается точка начала эксперимента с массой образца m_0 100 масс. %. Однако для образцов со значительным содержанием влаги (каменный уголь, бурый уголь) такой подход не применим. Для исключения влияния процесса сушки на параметры процесса окисления, начальная точка принимается по первому отрицательному пику кривой скорости убыли массы, соответствующая переходу от сушки к окислению. В данной точке также определяется масса образца m_0 (масс. %). После определения указанных ве-

личин, температура начала интенсивного окисления определяется по формуле:

$$T_{нио} = T_{\max} - \beta \cdot \frac{m_0 - m_{\max}}{w_{\max}} \quad (2.1)$$

- Способ 3 – температура, определяемая по расхождению термогравиметрических кривых пиролиза и окисления.

За температуру начала интенсивного окисления принимается температура, при которой отлчия между ТГ-кривыми в инертной и окислительной среде достигнут определенного значения. В данной работе, за эту величину принималось значение 1 масс. %. При этом, поскольку параметры процесса сушки в инертной и окислительной средах отличаются несущественно, при использовании данного способа нет необходимости выделять характерный окислению температурный диапазон.

б) Температура интенсивного окисления

Данная температура характеризует максимальную интенсивность тепловыделения и соответствует температуре $T_{\max}$, при которой скорость реакции максимальна (пик на кривой скорости убыли массы). При этом из рассмотрения исключается начальный участок, характерный для процесса сушки топлива. Порядок определения температурного диапазона, характерного для сушки топлива, определяется по первому минимуму кривой скорости убыли массы (более подробно эта процедура описана в 1й способе определения температуры начала интенсивного окисления).

Одним из полезных свойств данного параметра является тот факт, что использование параметров точки, соответствующей максимальной скорости реакции, позволяет получить хорошее значение кинетических параметров для однастадийных моделей, которое может быть использовано в качестве начального приближения в итерационных методах. Порядок получения данных значений приведен далее.

Уравнение скорости конверсии имеет следующий вид [59]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha). \quad (2.2)$$

Поскольку скорость реакции в данной точке максимальна, то для нее справедливо следующее выражение:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0. \quad (2.3)$$

Учитывая, что конверсия также является функцией по времени $\alpha = f(t)$, то аналитический вид уравнения 2.3 примет вид:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = A \cdot \frac{-E}{R} \cdot \left(\frac{-1}{T^2}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot f(\alpha(t)) \frac{dT}{dt} + A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt}. \quad (2.4)$$

Зная массу образца при максимальной скорости реакции m_{max} , определяем степень конверсии в момент достижения максимальной скорости реакции по формуле:

$$\alpha_{max} = \frac{m_0 - m_{max}}{m_0 - m_k}, \quad (2.5)$$

где m_0 , m_k – массы образцов в начальный и конечный моменты времени, соответственно, масс. %.

Зная максимальное значение скорости реакции w_{max} можно определить скорость конверсии в данный момент по следующей формуле:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{max} = \frac{w_{max}}{m_0 - m_k}. \quad (2.6)$$

Поскольку все эксперименты проводились при постоянных скоростях нагрева β (°C/мин), можно перейти от производных по времени к производным по температуре:

$$T = T_0 + \frac{\beta}{60} \cdot (t - t_0) \quad \text{или} \quad dT = \frac{\beta}{60} \cdot dt. \quad (2.7)$$

В таком случае, подставляя уравнения 2.2 для точки с максимальной скоростью реакции в уравнение 2.4, принимая во внимание уравнения 2.5-2.7, получим следующее выражение для расчета энергии активации и предэкспонента с использованием кинетической модели Мампела:

$$E = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\max} \frac{R \cdot T_{\max}^2 \cdot 60}{(1 - \alpha_{\max}) \cdot \beta}, \quad (2.8)$$

$$A = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{\max} \cdot \left(\exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \cdot (1 - \alpha_{\max}) \right)^{-1}. \quad (2.9)$$

с) Температура окончания окисления.

Температура окончания окисления T_{oo} определяется аналогично температуре начала интенсивного окисления по формуле 2.1 путем замены начальной массы образца m_0 на конечную массу образца m_k . За конечную массу образца принимают значение массы на момент окончания эксперимента.

2.3. Лазерное зажигание

2.3.1. Методика приготовления образцов твердого топлива

Для исследования использовались образцы порошков трех описанных в п. 2.1 видов твердых топлив навесками массой 0,5 г.

Для проведения опытов исходные образцы порошков твердого топлива прессовались в таблетки диаметром 10 мм и высотой ~5мм с помощью пресс-формы и гидравлического пресса марки АЕ&Т Т61204М с нагрузкой 1,5 т. Торцевая поверхность полученного образца визуально контролировалась на отсутствие трещин и полостей.

2.3.2. Экспериментальный стенд на основе CO₂-лазера

Нагрев образца производился CO₂-лазером непрерывного действия с длиной волны излучения 10,6 мкм и максимальной мощностью 200 Вт. Внешний вид и схема экспериментального стенда приведены на рис. 2.8 и 2.9, соответственно. Диаметр лазерного луча на выходе из полупрозрачного зеркала CO₂-лазера был примерно равен диаметру образца.

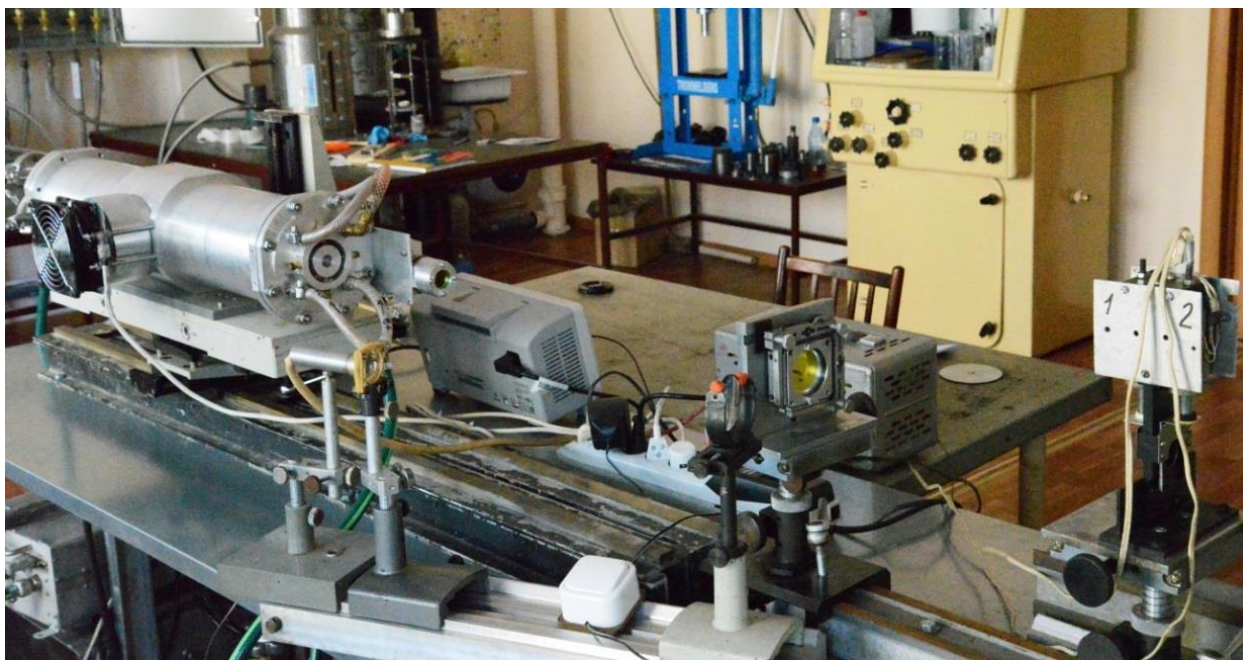


Рисунок 2.8. Внешний вид экспериментальной установки на основе CO₂-лазера

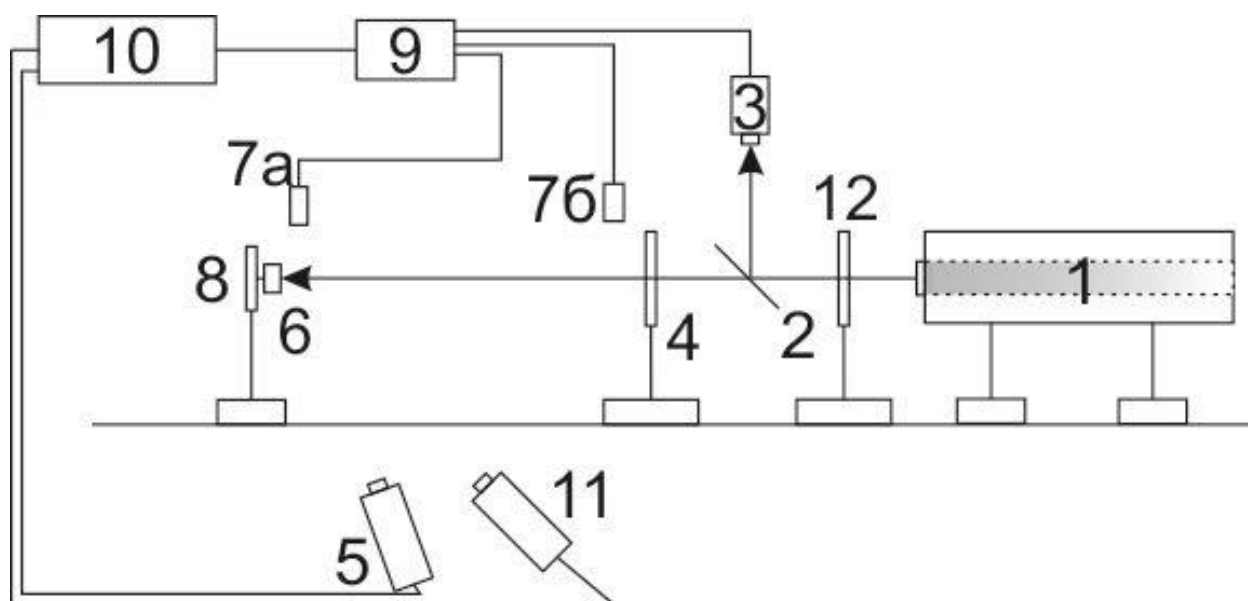


Рисунок 2.9. Схема экспериментальной установки на основе CO₂-лазера: 1 – CO₂-лазер; 2 – полупрозрачное зеркало; 3 – измеритель мощности излучения; 4 – электромагнитный затвор; 5 – видеокамера; 6 – образец угля; 7 – фотодиоды; 8 – держатель образца; 9 – аналогово-цифровой преобразователь; 10 – ПК; 11 – телевизионная камера; 12 – линза из хлорида натрия для фокусировки излучения.

Определение зависимости параметров зажигания угольного топлива от плотности потока излучения проводились в следующей последовательности:

1. Путем изменения частоты и длительности импульсов тока задавалась мощность излучения, соответствующая выбранному режиму измерений. Осуществлялся пуск CO₂-лазера.
2. Предварительно определялась мощность лазерного излучения, падающего на образец угля, уточнялась с использованием термоэлектрического датчика Ophir FL400A (3).
3. Исследуемый образец (6) твердого топлива крепился к держателю (8). Положение образца устанавливалось таким образом, чтобы лазерный луч направлялся в центр образца (8) перпендикулярно к его поверхности.
4. Открывался электромагнитный затвор и включался цифровой осциллограф.
5. Начиналась видеофиксация и тепловизионная съемка.
6. Закрывался электромагнитный затвор.
7. Выключалась лазерная установка.

2.3.3. Методика определения параметров зажигания

Определение времени задержки зажигания производилось следующим образом. Исследуемый образец твердого топлива (6) крепился к держателю (8). При открытии электромагнитного затвора (4) (время экспозиции ~5 мс) излучение направлялось на торцевую поверхность образца. Сигналы светодиодов (7) передавались через аналогово-цифровой преобразователь сигналов L-card E-14-440 (9) и записывались в персональный компьютер (10), а затем обрабатывались с помощью программного приложения LGraph2. Время задержки зажигания образцов определяли по разности моментов времени изменения сигналов от фотодиодов, один из которых регистрировал момент появления свечения на торцевой поверхности образца топлива, второй – открытие электромагнитного затвора. Относительная погрешность разброса

данных по времени задержки зажигания составляла 5-12 % при доверительной вероятности 0,95.

Температура поверхности реакционного слоя твердого топлива в период прогрева и зажигания образца регистрировались тепловизионной камерой Jade J530 SB с частотой 50 Гц в измеряемом диапазоне 370-1800 °С. Данные тепловизионной съемки и фотодиодов синхронизировались по сигналу при открытии затвора и по соответствующему началу прогрева образца твердого топлива. Для идентификации режима зажигания, производилась видеофиксация с помощью видеокамеры с частотой 50 Гц.

Данные тепловизионной съемки и показателей фотодиода синхронизировались по характерному щелчку, издаваемому при открытии затвора и соответствующему началу нагрева образца угля. За температуру зажигания топлива принималась температура поверхности образца в момент времени, соответствующий времени задержки зажигания. Дополнительно производилась видеофиксация экспериментальной процедуры видеокамерой с частотой 50 Гц. Синхронизация производилась аналогично. Идентификация фаз в процессе зажигания твердого топлива определялась по времени задержки зажигания: время между щелчком открытия затвора и моментом зажигания – время индукции, время после зажигания до конца измерений – горение образца.

Среднее и максимальное значения мощности лазерного излучения, падающего на исследуемый образец твердого топлива, измерялись термоэлектрическим датчиком Ophir FL400A. Максимальное значение мощности излучения, которое являлось действующим значением при изменении времени задержки зажигания твердого топлива, определялось через диафрагму диаметром 2 мм.

Выводы по второй главе:

1. Определены химический и дисперсный составы, а также структура поверхности и удельная площадь поверхности частиц используемых порошков твердых топлив. Установлено, что образец антрацита имеет высокое со-

держание углерода (90 масс.%) при практически полном отсутствии летучих веществ, в то время как содержание углерода/летучих веществ для образцов каменного и бурого углей составляют 66/20 и 45/32 масс.%, соответственно. Средний размер частиц исследуемых образцов твердых топлив d_{10} находится в диапазоне 34,7-39,0 мкм. Образец каменного угля имеет наибольшее значение площади удельной поверхности ($6,6 \text{ м}^2/\text{г}$) за счет развитой пористости частиц. Образец бурого угля имеет развитую площадь поверхности частиц ($2,3 \text{ м}^2/\text{г}$), но меньшую пористость.

2. Представлено описание экспериментальной методики исследования процессов окисления и пиролиза с применением термического анализатора. Приведено описание используемых способов для определения характерных температур. Показаны их достоинства и недостатки.

3. Представлена экспериментальная методика исследования процесса зажигания образцов твердого топлива при нагреве постоянным лучистым потоком. Использование предложенной методики позволяет регистрировать времена задержки зажигания твердого топлива и температуры поверхности образца в условиях различных плотностей потока излучения. Представлена методика определения характерных температур зажигания образцов твердого топлива, позволяющая определить основные стадии процессов нагрева, зажигания и горения образцов.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

3.1. Термический анализ образцов твердого топлива

Термический анализ является одним из наиболее распространенных способов для исследования характеристик окисления твердых топлив. Для определения основных параметров окисления твердых топлив проведен термический анализ образцов исходного топлива по методике, описанной в разделе 2.2.

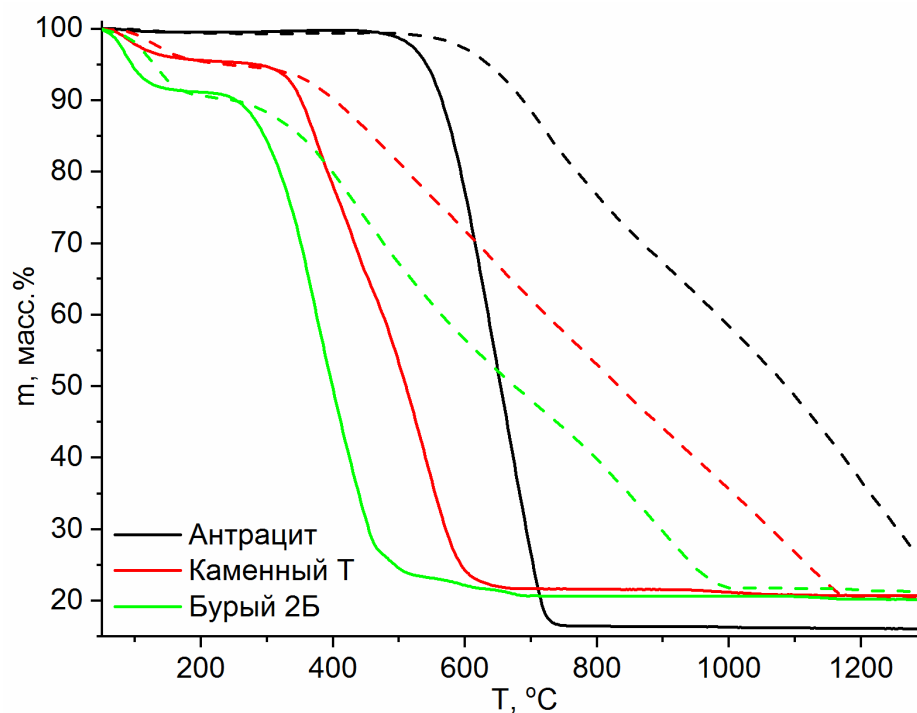
3.1.1. Данные анализа в воздухе

Определение характерных параметров процесса окисления исследуемых образцов в среде воздуха было проведено согласно методике, приведенной в разделе 2.2.3. Характерные кривые изменения массы и скорости реакции для образцов антрацита, каменного угля марки Т и бурого угля марки 2Б представлены на рис. 3.1.

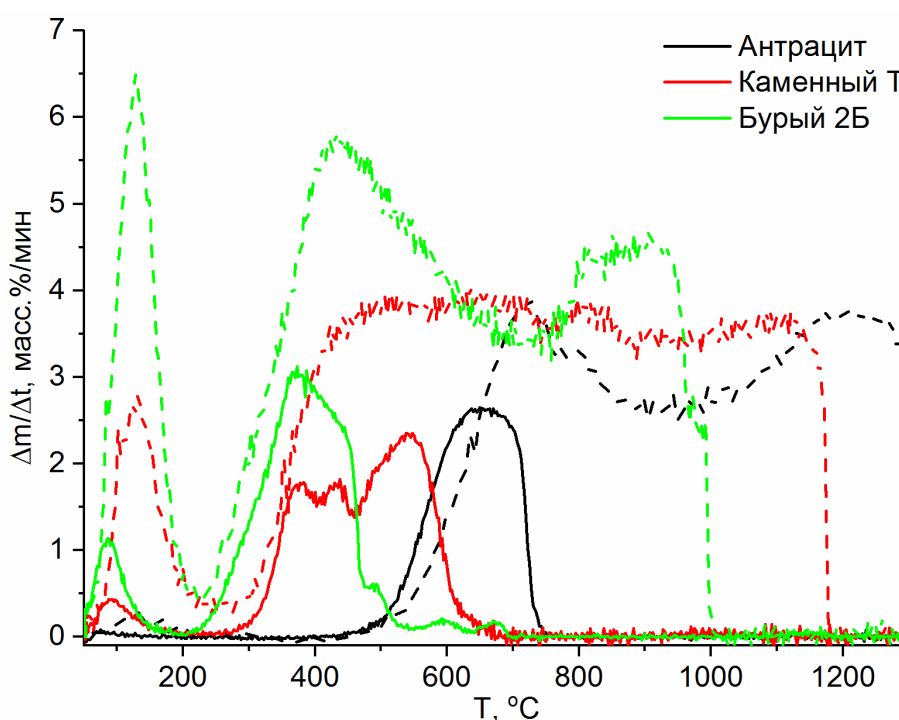
Процесс окисления антрацита при низкой скорости нагрева – $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ – представлен одним ярко выраженным пиком в температурном диапазоне $600\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует протеканию одиночной химической реакции. С повышением скорости нагрева форма пика меняется на более размытую (при $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), а далее принимает сложную бимодальную форму с двумя пиками: один в области низких температур – около $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, второй – при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Окисление образцов каменного и бурого углей протекает в несколько стадий. Первой стадией убыли массы для данных образцов при всех скоростях нагрева является стадия сушки, протекающая в температурном диапазоне $30\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Увеличение скорости нагрева в печи приводит к увеличению скорости убыли массы и соответствующему смещению положения пика в область более высоких температур. Второй стадией является процесс одновременно протекающих реакций пиролиза и окисления углеродсодержащего топлива, начинающийся при температурах около $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для каменного угля окисление на этой стадии

протекает при близкой к постоянной скорости убыли массы в температурном диапазоне 220–1180 °С.



а)



б)

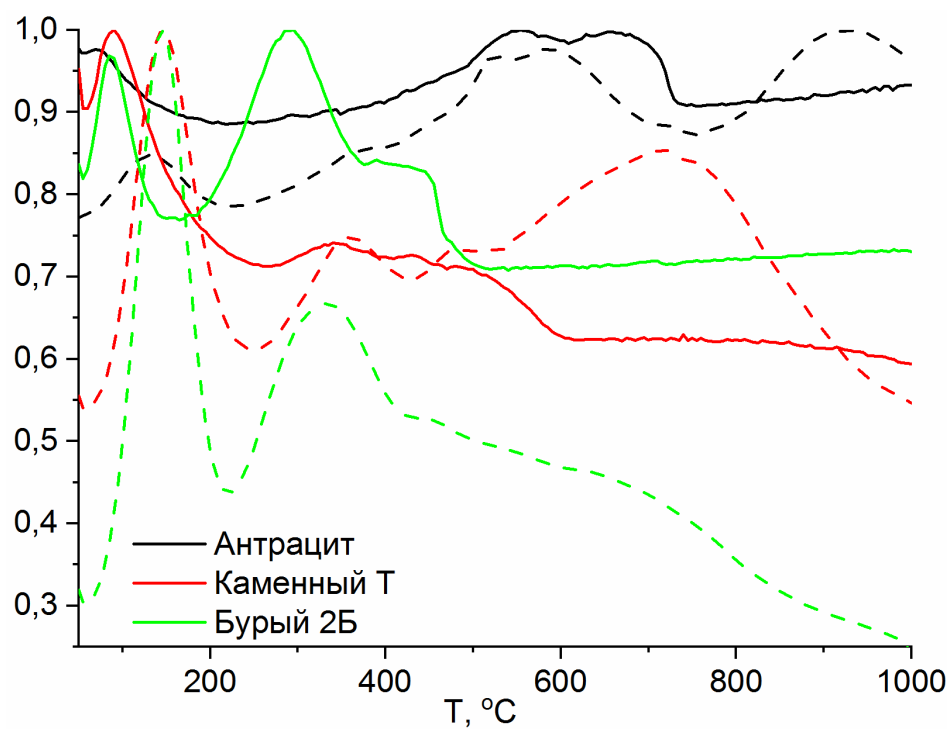
Рисунок 3.1. Экспериментальные кривые зависимости массы (а) и скорости реакции (б) исследуемых образцов топлива при нагреве в среде воздуха со скоростью нагрева 5 °С/мин (сплошная линия) и 30 °С/мин (штриховая линия)

При этом с увеличением скорости нагрева образца каменного угля температура окончания процесса окисления меняется от 630 °С при 5 °С/мин до 1180 °С при 30 °С/мин [140]. Аналогичная зависимость наблюдается и для скорости убыли массы образцов: чем выше скорость нагрева, тем выше скорость убыли массы.

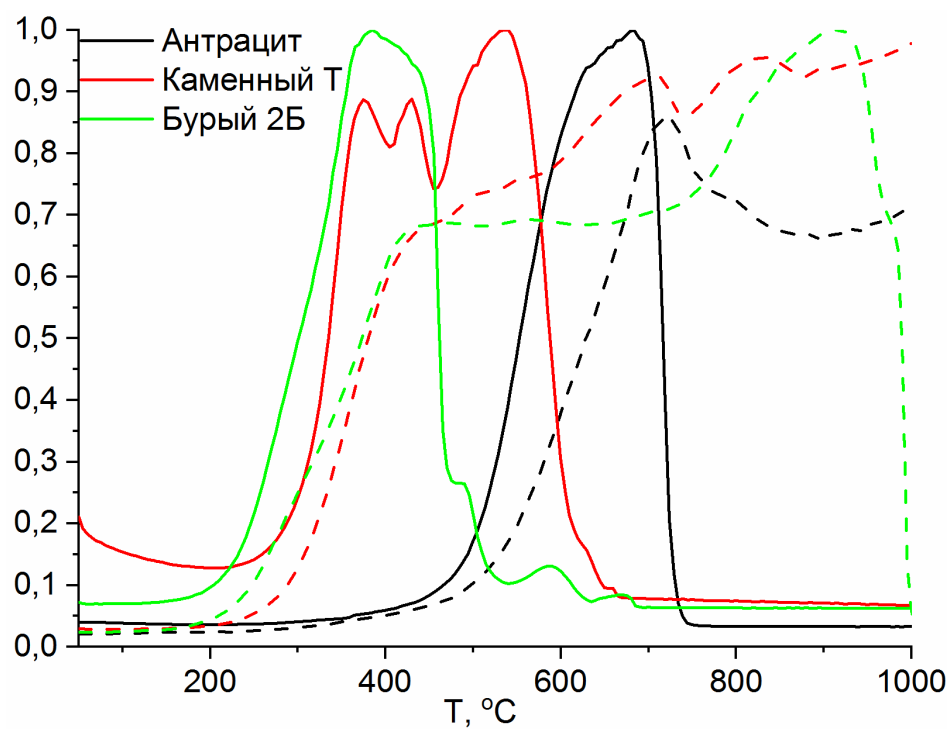
Для образцов бурого угля наблюдаются схожие зависимости, при этом температуры окончания процессов убыли массы, в сравнении с образцами каменного угля, ниже и находятся в диапазоне 460-1000 °С (скорости убыли массы, соответственно, выше). При этом, если при низких скоростях нагрева (5 и 10 °С/мин) кривая скорости убыли массы имеет мономодальный вид, то при более высоких скоростях (30 °С/мин) форма меняется на бимодальную.

Наличие двух пиков может быть связано с последовательным образованием и окислением фракций углерода с различной степенью метаморфизма. Рост скорости нагрева образцов топлива приводит к их смещению в область более высоких температур и пропорциональному росту максимальной скорости реакции. Анализ данных масс-спектрометрического анализа (рис. 3.1.2б) по массозарядным числам 12 и 44 (соответствующих CO_2), а также по числу 28 (соответствующему СО) позволяет сделать вывод о том, что в продуктах окисления преобладает диоксид углерода, изменение концентрации которого практически полностью повторяет форму ДТГ-кривой, в то время как содержание монооксида углерода не превышает величины погрешности измерений. Также можно отметить незначительные концентрационные пики для массозарядных чисел 17 и 18, соответствующих водяному пару. Их положение идентично пикам диоксида углерода для всех скоростей, а причиной их появления может быть выделение химически связанной воды и окисление водород-содержащих компонент топлива.

Аналогичные зависимости наблюдаются и для каменного угля – профиль ДТГ-кривой практически полностью повторяет профиль масс-спектрометрической кривой для массозарядных чисел 12 и 44 (при полном отсутствии монооксидов углерода в продуктах реакции – рис. 3.2б), соответствующих реакции полного окисления углерода.



а)



б)

Рисунок 3.2. Зависимость интенсивности масс-спектральных линий для H_2O (а) и CO_2 (б) исследуемых топлив при следующих скоростях нагрева: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ – сплошная линия; $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ – штриховая линия

При низких скоростях нагрева наблюдаются пики массозарядных чисел, соответствующих водяному пару (рис. 3.2а), в области низких температур (50-

200 °С) и температур начала окисления топлива (250-600 °С). Первый пик характеризует процесс сушки топлива, в то время как второй пик характерен для выделения и окисления продуктов пиролиза. С ростом скорости нагрева положение пиков смещается в область более высоких температур, а их ширина возрастает. При этом состав продуктов окисления смещается в сторону газов с меньшей молекулярной массой, преимущественно, углеводородов и монооксида углерода. С ростом температуры окислительной среды при всех скоростях нагрева, концентрация водяного пара и монооксида углерода в продуктах реакции снижается, а диоксида углерода – увеличивается. Это свидетельствует о выходе водородсодержащих веществ (химически связанной воды и углеводородов) в более низком диапазоне температур, которые в камере термического анализатора окисляются с образованием воды и монооксида и диоксида углерода. При более высоких температурах наблюдается преимущественное выделение продуктов полного горения углерода.

Схожие зависимости могут быть выявлены и для образцов бурого угля. При этом при всех скоростях нагрева в продуктах реакции наблюдаются существенные концентрации монооксида углерода. Максимальная интенсивность выделения монооксида углерода наблюдается при температурах, соответствующих началу процесса пиролиза – 200-230 °С. Далее, с увеличением температуры окислительной среды, аналогично процессам окисления каменного угля, увеличивается концентрация диоксида углерода и снижается концентрация монооксида углерода и водяного пара. Отметим значительные различия между кривой ДТГ и кривыми для массозарядных чисел 12 и 44, соответствующих диоксиду углерода. Основные различия наблюдаются в диапазоне температур 250-700 °С, что свидетельствует о значительном вкладе пиролиза в процесс окисления твердого топлива. При этом начальный этап перехода к интенсивному окислению в значительной степени контролируется именно этим процессом.

Конструктивная удаленность масс-спектрометра от камеры термического анализатора допускает доокисление продуктов неполного горения (углеводоро-

дов, монооксида углерода и т.п.) в газовой фазе, что не позволяет судить о характере гетерогенной реакции – это может быть как полное, так и неполное окисление углерода. Для этого был выполнен расчет отношения удельных тепловых эффектов на 1 г прореагировавшего топлива (таблица 3.1). Для повышения точности расчетов, рассматривались только диапазоны интенсивного изменения массы образца. Анализ данных таблицы 3.1 позволяет сделать вывод о том, что характер тепловыделения для образца антрацита при изменении скорости нагрева меняется незначительно – максимальное отклонение от среднего значения составляет 9 %. Это свидетельствует о том, что при всех скоростях нагрева основная химическая реакция оставалась неизменной. Для образцов каменного и бурого углей наблюдается снижение теплового эффекта в пересчете на 1 мг образца, что свидетельствует об изменении механизма, что соответствует комплексным моделям окисления и пиролиза угольного топлива.

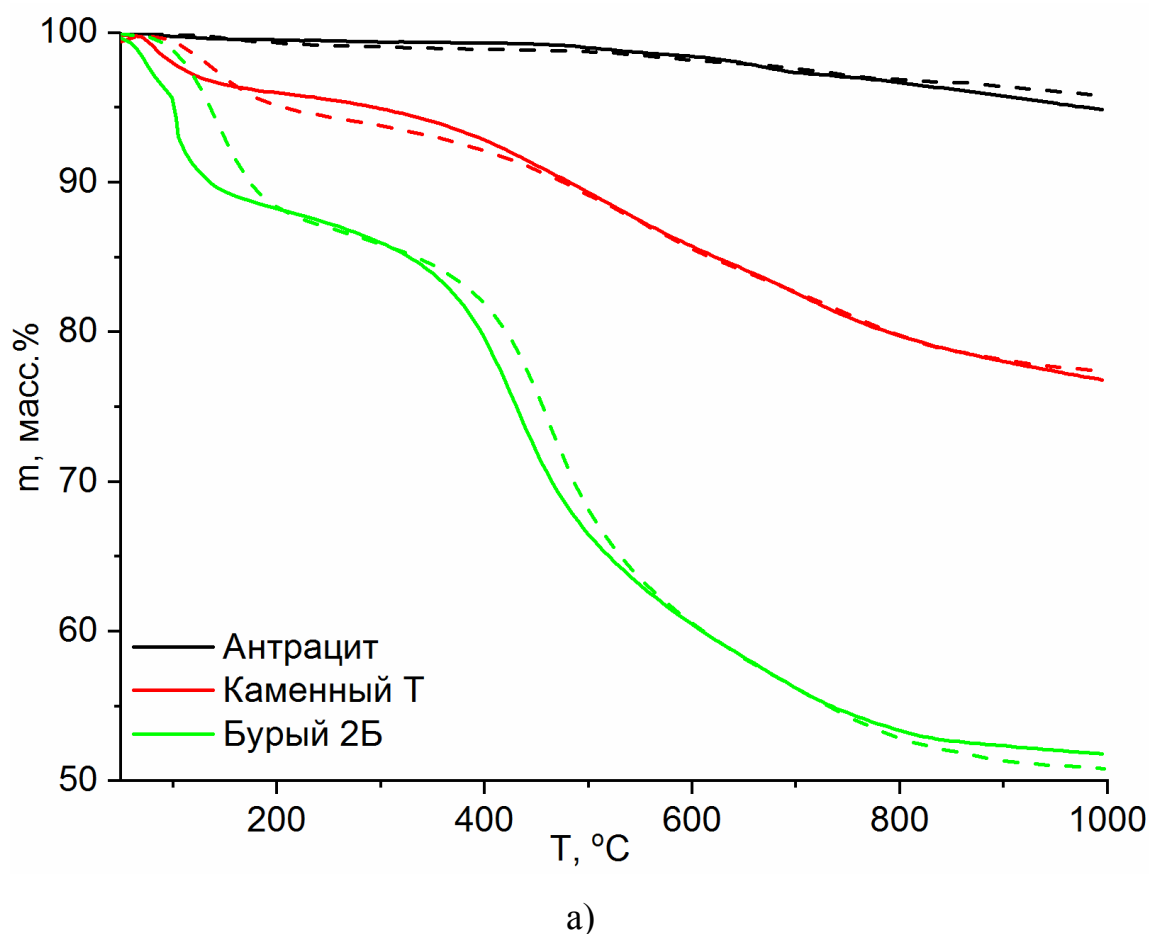
Таблица 3.1. Отношение площади под кривой ДСК к массе прореагировавшего топлива для образцов твердого топлива

№	Скорость нагрева, °С/мин	5	10	20	30
Образец антрацита					
1	Площадь под кривой ДСК	232	268	234	265
2	Прореагировавшая масса образца, мг	20,4	22,8	20,5	20,4
3	Отношение п.1 к п.2	11,373	11,754	11,415	12,990
Образец каменного угля марки Т					
1	Площадь под кривой ДСК	324	289	224	207
2	Прореагировавшая масса образца, мг	25,8	26,4	24,8	23,6
3	Отношение п.1 к п.2	12,570	10,927	9,047	8,771
Образец бурого угля марки 2Б					
1	Площадь под кривой ДСК	352	263	234	195
2	Прореагировавшая масса образца, мг	24	27,36	25,4	25,4
3	Отношение п.1 к п.2	14,661	9,621	9,207	7,678

3.1.2 Данные анализа в аргоне

Для определения влияния пиролиза и выхода летучих на процесс окисления угольного топлива, проведено исследование характеристик процесса пиролиза с применением средств термического анализа согласно методике, приведенной в п. 2.2.2. ТГ и ДТГ-кривые процесса пиролиза в среде аргона в температурном диапазоне 50-1000 °С при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 30 °С/мин приведены на рис. 3.3.

Процесс пиролиза антрацита характеризуется крайне низкими скоростями реакции и величинами убыли массы (менее 6 масс.% при достижении температуры 1000 °С для всех скоростей нагрева). Можно отметить два температурных диапазона относительно интенсивного протекания реакций: 50-200 °С, характеризующийся выделением влаги из образца и снижением массы на ~1 масс.%, и 400-900 °С, характеризующийся выделением из образца продуктов пиролиза широкого спектра и значительной убылью массы – 3-5 масс.%. На кривых ДТГ имеется множество случайных флуктуаций, объясняемых малой величиной скорости убыли массы и более существенным влиянием случайных погрешностей измерений.



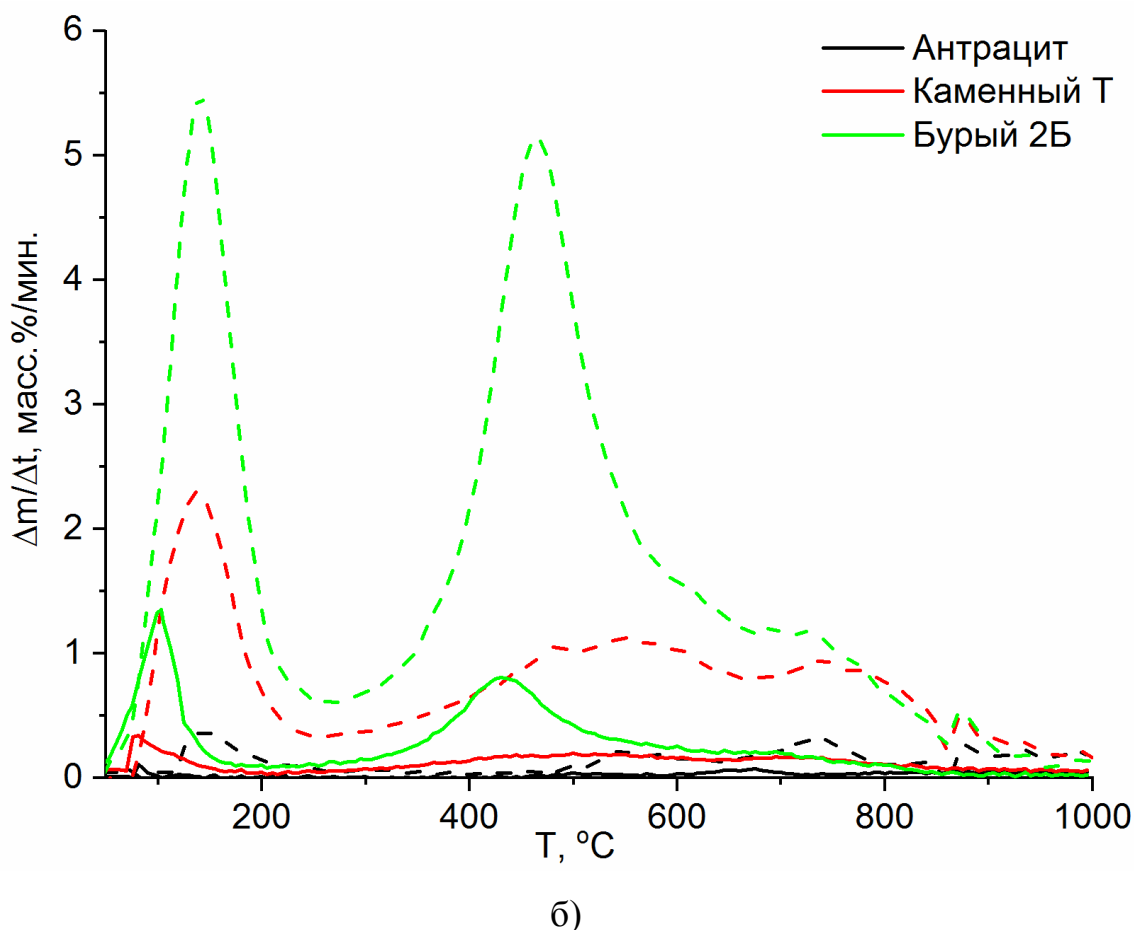
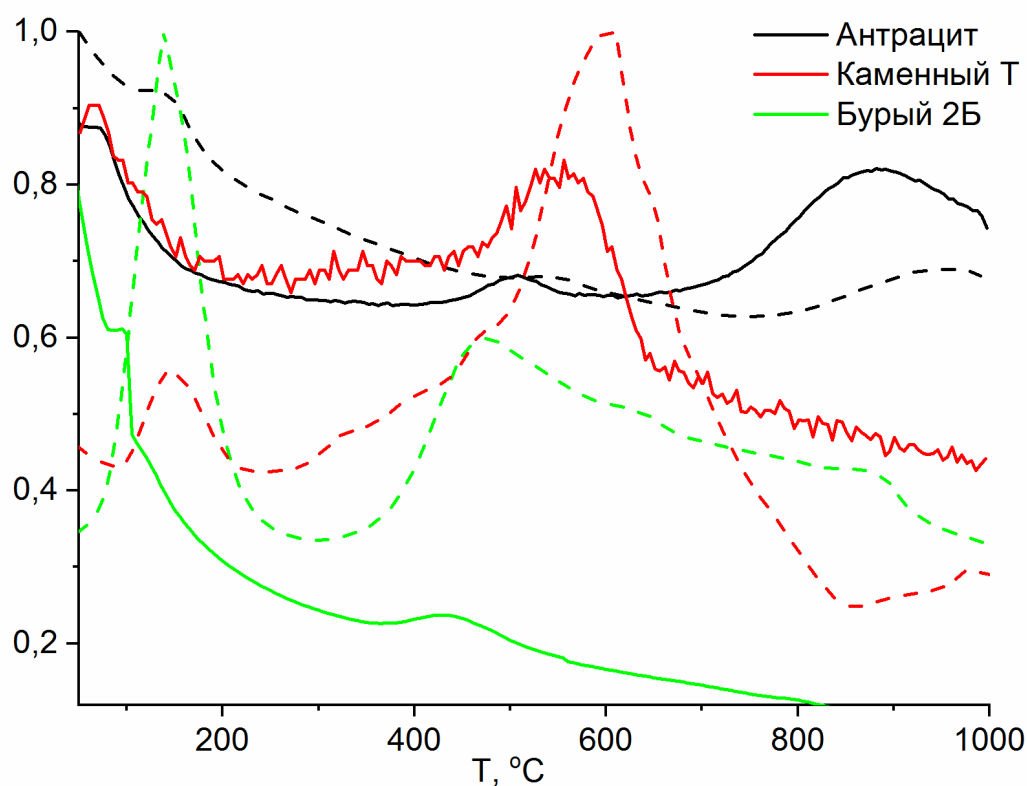


Рисунок 3.3. Экспериментальные кривые зависимости массы (а) и скорости реакции (б) исследуемых образцов топлива при нагреве в среде аргона со скоростью нагрева 5 °C/мин (сплошная линия) и 30 °C/мин (штриховая линия)

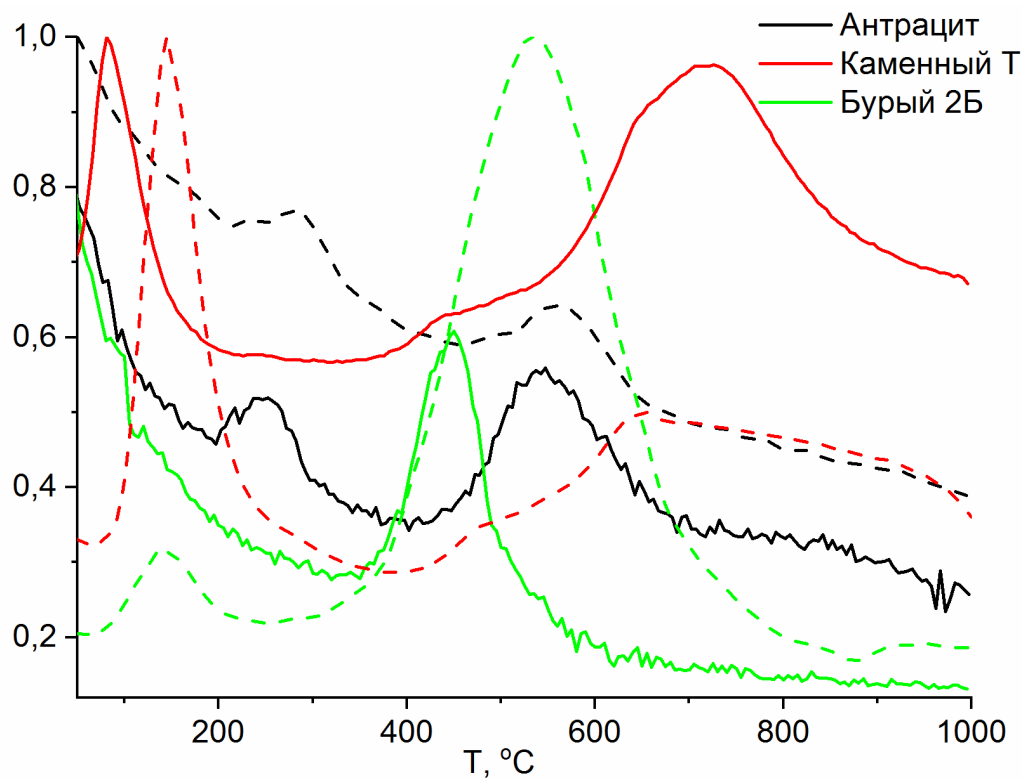
Пиролиз каменного угля характеризуется значительно более высокими скоростями убыли массы образцов. Убыль массы протекает в 2 стадии: сушки и непосредственно пиролиза, причем максимальная скорость убыли массы на 1^й стадии превышает соответствующую скорость для второй стадии. Параметры процесса сушки в воздухе и в аргоне схожи: они протекают в одном температурном диапазоне (50-220 °C), с близкими значениями убыли массы (порядка 5 масс.%) и с близкими скоростями убыли массы. Вторая стадия отличается более существенно: убыль массы значительно ниже – порядка 20 масс.%, что соответствует содержанию летучих согласно результатам технического анализа. Скорость изменения массы также значительно ниже – порядка 0,3 масс.%/мин. при скорости нагрева 5 °C/мин. и 1 масс.%/мин. при скорости нагрева 30 °C/мин. Между тем, температурный диапазон данного процесса стал шире – от 250 до

900 °С. С увеличением скорости нагрева образца каменного угля температурный диапазон и убыль массы на второй стадии процесса не меняется, в то время как максимальная скорость изменения массы увеличивается в 3,5 раза (от 0,3 до 1,0 масс.%/мин). Положение пиков скорости изменения массы также остается неизменным – главный пик при температурах порядка 570-580 °С и дополнительный пик при 770-780 °С.

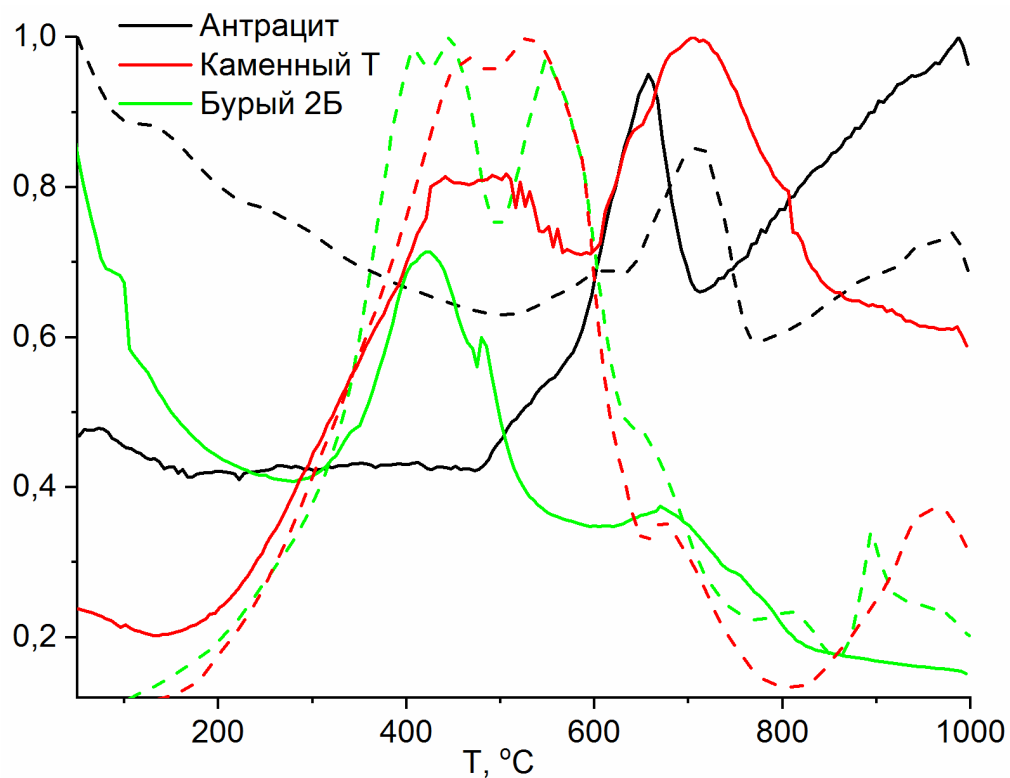
Процесс пиролиза образца бурого угля имеет схожие зависимости с процессом пиролиза каменного угля: стадия сушки практически идентична стадии сушки в воздухе, убыль массы и скорость изменения массы ниже в сравнении с соответствующими температурами при окислении в воздухе, температурный диапазон значительно расширен. При этом отличия между процессами пиролиза и окисления для образца бурого угля не столь существенны, как, например, для образца каменного угля, что указывает на более значительный вклад процессов пиролиза в процесс окисления бурого угля.



а)



б)



в)

Рисунок 3.4. Зависимость интенсивности масс-спектральных линий для H_2O (а), C_xH_y (б) и CO_2 (в) для процесса пиролиза исследуемых образцов при следующих скоростях нагрева: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ – сплошная линия; $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ – штриховая линия

Увеличение скорости нагрева, аналогично процессу пиролиза каменного угля, приводит к схожим результатам: увеличивается максимальная скорость изменения массы (от 0,6 масс.%/мин. при 5 °С/мин. до 5 масс.%/мин. при 30 °С/мин.) при сохранении температурного диапазона, положения пиков и значений суммарной убыли массы.

Для описания закономерностей выделения газообразных продуктов пиролиза был проведен анализ результатов масс-спектро스코пии, представленный на рис.3.4. Анализ результатов масс-спектроскопии по концентрации водяного пара при пиролизе антрацита (рис. 3.4а) позволяет подтвердить предположение о выходе адсорбированной влаги из образца при нагреве (незначительный 1 пик на ДТГ-кривой). Дальнейший анализ позволяет сделать вывод о том, что высокотемпературный пик имеет комплексную природу: в диапазоне температур 400-600 °С наблюдается активное выделение продуктов окисления серы, а также большого числа углеводородов с различной атомной массой (пики наблюдаются для большого числа массозарядных чисел – 15, 16, 22, 26, 30, 45, 46 – наиболее характерная картина приведена для числа 16 на рис. 3.4 б). Каждый пик выделения углеводородов сопровождается характерным пиком выделения продуктов их сгорания, которые могут выделяться в результате их окисления кислородом, попавшим в анализатор через неплотности в системе. В то же время, в диапазоне температур 600-1000 °С наблюдается рост концентрации продуктов полного окисления углерода и водорода (диоксида углерода и водяного пара – рис.3.4 а и в). При этом концентрация монооксида углерода – продукта неполного окисления углерода – в газообразных продуктах пиролиза незначительна. Это может объясняться более активным взаимодействием кислорода воздуха, попавшего через неплотности в газовый тракт между ТГ-анализатором и масс-спектрометром, с продуктами пиролиза антрацита.

Состав выделяемых при пиролизе образцов каменного угля газов схож с таковым для антрацита – первый пик представлен парами воды, а второй – смесью углеводородов, водорода и монооксида углерода, а также продуктами их окисле-

ния – водяным паром и диоксидом углерода (рис.3.4 а и в). Первый пик приходится на температурную область 50-220 °С, а второй – на 250-900 °С. При этом температурные диапазоны выделения каждого элемента существенно отличаются друг от друга: пик выделения углеводородов приходится на 600 °С, диоксида углерода – на 550 °С, монооксида углерода – на 800 °С. Для водорода, водяного пара и диоксида серы нельзя выявить единственный очевидный пик. Температурный диапазон выделения данных элементов находится в области 400-800 °С для серы и 600-800 °С для водорода и водяного пара. Отметим, что при низких скоростях нагрева в продуктах пиролиза отсутствуют водород и монооксид углерода. Это может объясняться тем, что образовавшиеся в результате пиролиза водород и монооксид углерода окисляются до диоксида углерода и воды, соответственно. Отметим, что наличие водорода в газообразных продуктах пиролиза также может объясняться крекингом выделившихся углеводородов.

Зависимости процесса пиролиза образцов бурого угля имеют характер, схожий с пиролизом каменного угля. Температурный диапазон первого пика, соответствующий сушке образцов, идентичен таковому для образца каменного угля. Второй комплексный пик кривой скорости изменения массы образца обусловлен водяным паром, водородом, углеводородами, диоксидами серы и углерода, а также монооксидом углерода. Пики и максимальная интенсивность выделения указанных веществ находятся в температурном диапазоне 350-650 °С. При этом для водорода и углеводородов диапазон интенсивного выделения несколько шире и оканчивается при температурах 900-950 °С.

Отметим, что увеличение скорости нагрева образцов антрацита несущественно сказывается на составе выделяемых газов. Увеличение интенсивности характерных пиков масс-спектроскопических кривых при увеличении скорости нагрева пропорционально соответствующему увеличению высоты пиков кривых скорости изменения массы. Смещение положения пиков, соответствующих выделению диоксидов углерода и серы, также практически идентично таковому для кривых скорости убыли массы. Увеличение скорости нагрева при пиролизе об-

разцов каменного и бурого углей также приводит к незначительному смещению положения пиков в область более высоких температур, а также значительному увеличению интенсивности выделения газообразных продуктов пиролиза. Также следует отметить, что рост скорости нагрева образцов приводит к увеличению концентрации горючих газов (водорода, углеводородов и монооксида углерода) в выделяемых газах.

В результате сравнительного анализа процессов пиролиза и окисления антрацита, можно сделать вывод о незначительном вкладе первого в кинетику процессов окисления данного топлива. Доминирующим процессом можно, с высокой долей вероятности, считать реакции взаимодействия твердофазного углерода топлива с кислородом воздуха. Для каменного угля влияние пиролиза более существенно, в то время как для бурого угля можно считать, что именно процесс пиролиза определяет характеристики окисления.

3.1.3 Характерные температуры процесса окисления

На основании данных термического анализа, были определены характерные температуры начала интенсивного окисления образцов угольного топлива (в ряде работ [50, 51, 53], данные температуры называют температурами зажигания) способами, описанными в разделе 2.2.3.

Значения характерных температур окисления для всех исследуемых образцов твердого топлива, приведены в таблице 3.2.

Для образцов антрацита, расчет с использованием первого способа приводит к более высоким температурам по сравнению со 2 и 3 способом – на 50-80 °С. Это связано с достаточно высокой температурой и резким началом процесса окисления, выражающимся в резком увеличении скорости реакции. Высокое содержание углерода в топливе приводит к высоким относительным скоростям убыли массы, что приводит к тому, что определенные по второму способу температуры начала интенсивного окисления для топлив с низким содержанием минеральной части будут занижены по сравнению с другими способами. Аналогичные выводы можно сделать и по поводу 3 способа: низкое содержание летучих ве-

ществ, выделяющихся в ходе пиролиза образцов антрацита, приводит к низким скоростям убыли массы и быстрому нарастанию отклонения ТГ-кривой пиролиза от ТГ-кривой окисления. Это лишний раз подтверждает малый вклад реакций выделения летучих в процесс окисления антрацита. В то же время, это позволяет сделать вывод о том, что определенная по данному способу температура окисления для топлив с высоким содержанием летучих веществ окажется завышенной по сравнению с первыми двумя способами.

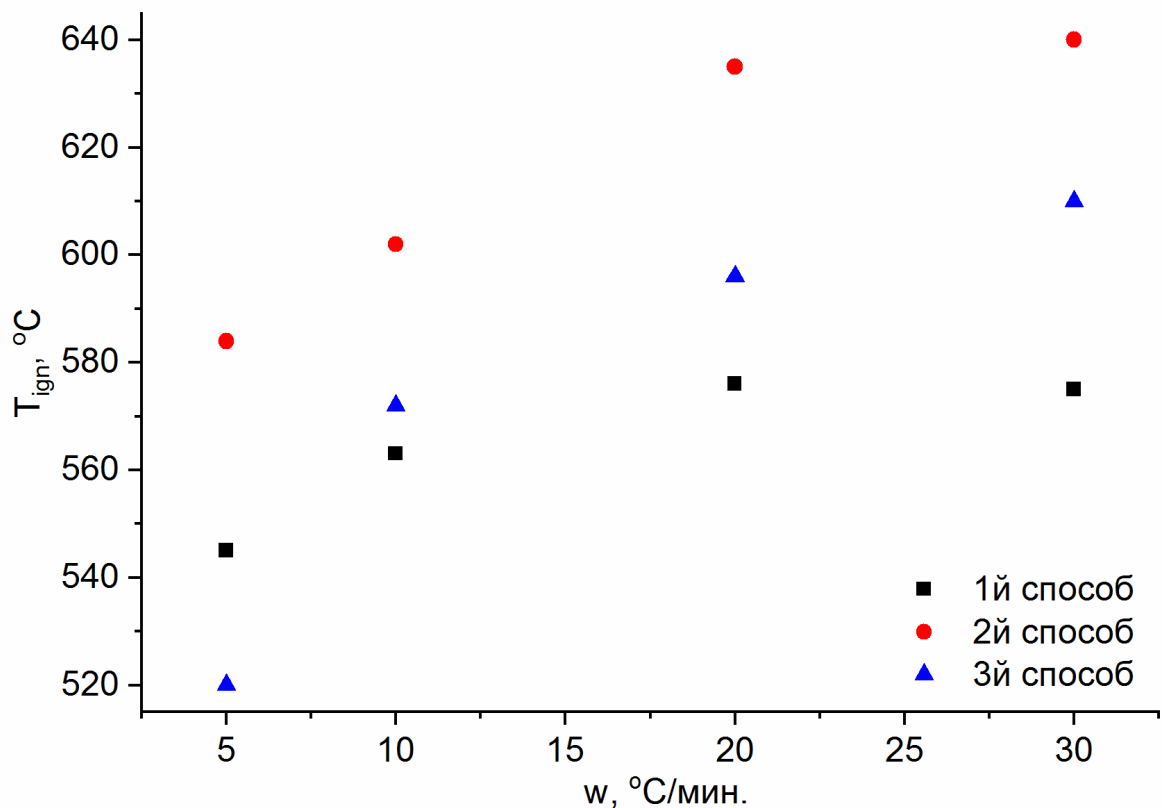
Таблица 3.2. Значения характерных температур начала интенсивного окисления исследуемых твердых топлива, °С

Способ определения	Скорость нагрева, °С/мин			
	5	10	20	30
Антрацит				
1 способ	545	563	576	575
2 способ	584	602	651	654
3 способ	520	572	596	610
Каменный уголь				
1 способ	345	345	340	330
2 способ	349	372	399	412
3 способ	330	355	375	385
Бурый уголь				
1 способ	285	277	265	258
2 способ	330	337	345	360
3 способ	299	332	365	388

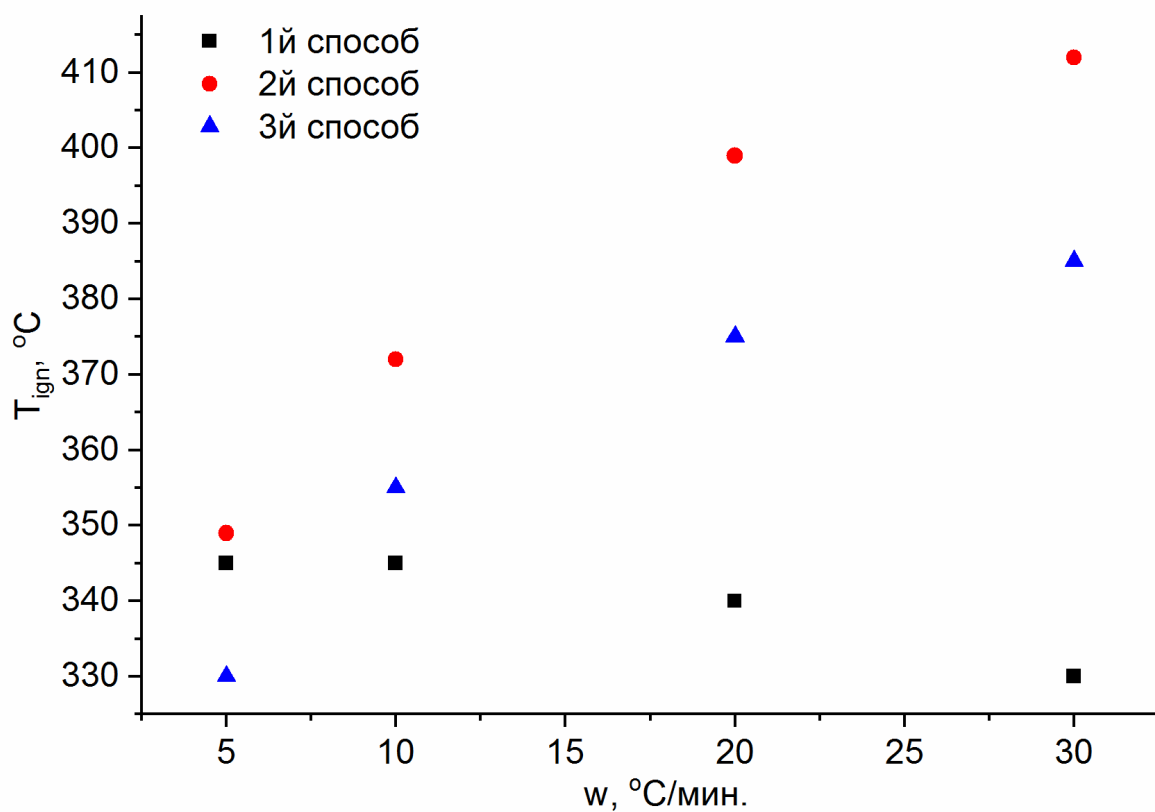
Для образцов каменного угля значения температур начала интенсивного окисления находятся в диапазоне 330-412 °С. Наибольшие значения температур начала интенсивного окисления были получены при использовании 2 способа, наименьшие – при использовании 1 способа. При скорости нагрева 5 °С/мин различия между значениями температур начала интенсивного окисления, определенными различными способами, незначительны и находятся в диапазоне 330-350 °С.

С ростом скорости нагрева от 5 до 30 °С/мин соответствующие температуры, определенные первым способом, уменьшаются от 345 до 330 °С, для второго и третьего способов – увеличиваются от 349 до 412 °С и от 330 до 385 °С, соответственно. Полученные вторым способом температуры зажигания каменного угля выше, чем соответствующие температуры для 1 и 3 способов. Это свидетельствует о возросшем влиянии процесса пиролиза на параметры процесса зажигания угольного топлива, в сравнении с образцами антрацита

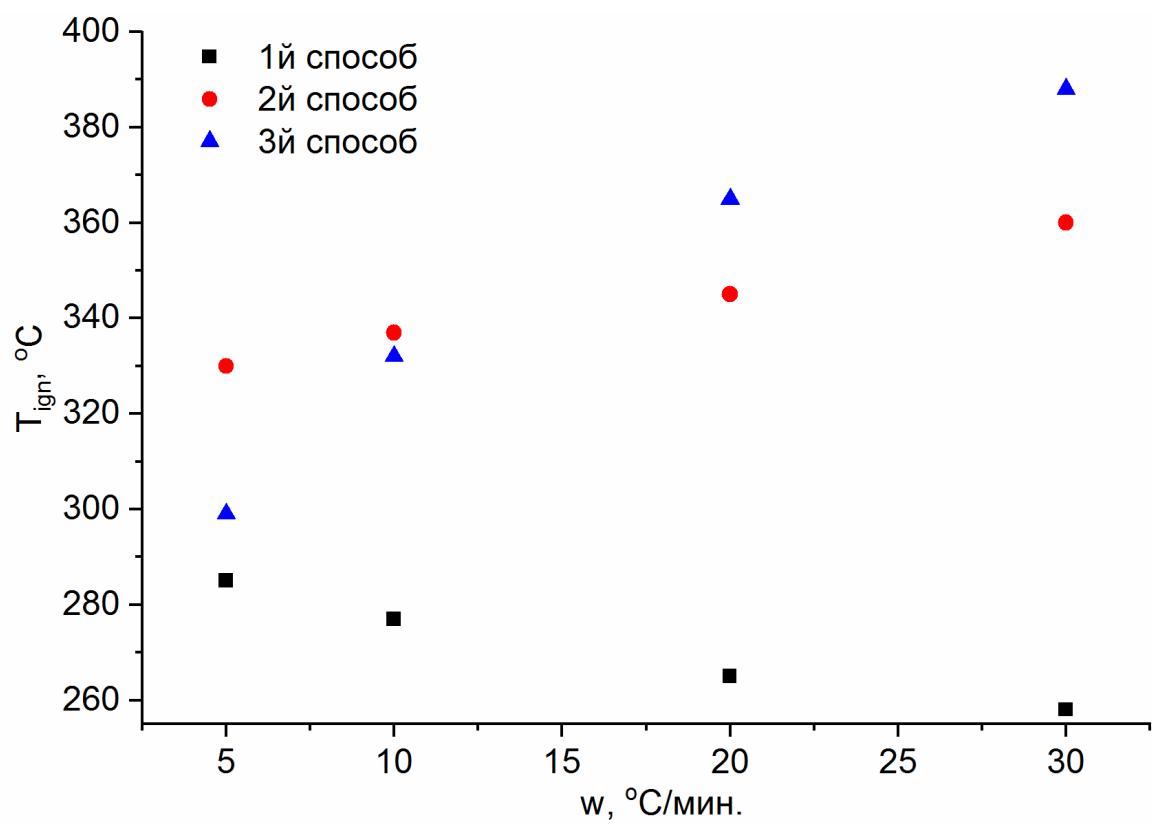
Для образцов бурого угля наблюдаются схожие зависимости температур начала интенсивного окисления от скорости нагрева: для первого способа – снижение соответствующей температуры от 285 до 258 °С при увеличении скорости нагрева, для второго и третьего способов – увеличение от 330 до 360 °С и от 299 до 388 °С, соответственно. Наибольшие значения температур получены для 2 способа, наименьшие – для 1 способа (за исключением скорости нагрева 30 °С/мин – для нее наибольшие значения были получены при использовании 3 способа).



а)



б)



в)

Рисунок 3.5. Зависимость температур начала окисления образцов антрацита (а), каменного угля (б) и бурого угля (в) от скорости нагрева

Наибольшие температуры начала интенсивного окисления были получены для образцов антрацита, наименьшие – для образцов бурого угля [40]. Сравнение температур начала окисления, определенных вторым и третьим способами для антрацита, каменного и бурого (рис. 3.5) углей показывает, что с ростом скорости нагрева температуры окисления топлив возрастают. Температура начала интенсивного окисления, определенная первым способом, уменьшается с ростом скорости нагрева образцов каменного и бурого углей, а для антрацита – увеличиваются. При этом увеличение температуры начала интенсивного окисления носит нелинейный характер. Поскольку полученные зависимости имеют нелинейный характер, наибольшая точность аппроксимации полученных данных была достигнута с использованием степенной и логарифмической функций. Полученные значения констант аппроксимации и коэффициента детерминации для данных функций приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Значения констант аппроксимации и коэффициента детерминации

Способ	Степенная функция: $T_{нио} = A \cdot w^B$			Логарифмическая функция: $T_{нио} = A \cdot \ln(w) + B$		
	A	B	R ²	A	B	R ²
Антрацит						
1й способ	521	0,0313	0,918	17,6	520	0,920
2й способ	534	0,0547	0,974	33,5	529	0,973
3й способ	458	0,0870	0,950	49,1	447	0,959
Каменный уголь Т						
1й способ	361	-0,023	0,743	-7,74	360	0,746
2й способ	300	0,0939	0,999	35,7	291	0,999
3й способ	289	0,0860	0,991	30,7	282	0,994
Бурый уголь 2Б						
1й способ	313	-0,0560	0,989	-15,2	311	0,991
2й способ	305	0,0453	0,917	15,6	303	0,910
3й способ	237	0,144	0,999	49,2	219	0,999

Зависимости характерных температур интенсивного окисления и окончания окисления исследуемых твердых топлив от скорости нагрева приведены на рис. 3.6.

Значения характерных температур интенсивного окисления образцов исследуемых твердых топлив увеличиваются с увеличением скорости нагрева, рост носит линейный характер. Значения соответствующих характерных температур при равных скоростях нагрева максимальны для антрацита и минимальны для бурого угля, что соответствует содержанию углерода и степени метаморфизма исследуемых топлив. Данные температуры коррелируют с соответствующими значениями температур начала интенсивного окисления, определенными 2 способом, однако вид их зависимости от скорости нагрева отличаются. Это связано с опережающим ростом скорости убыли массы.

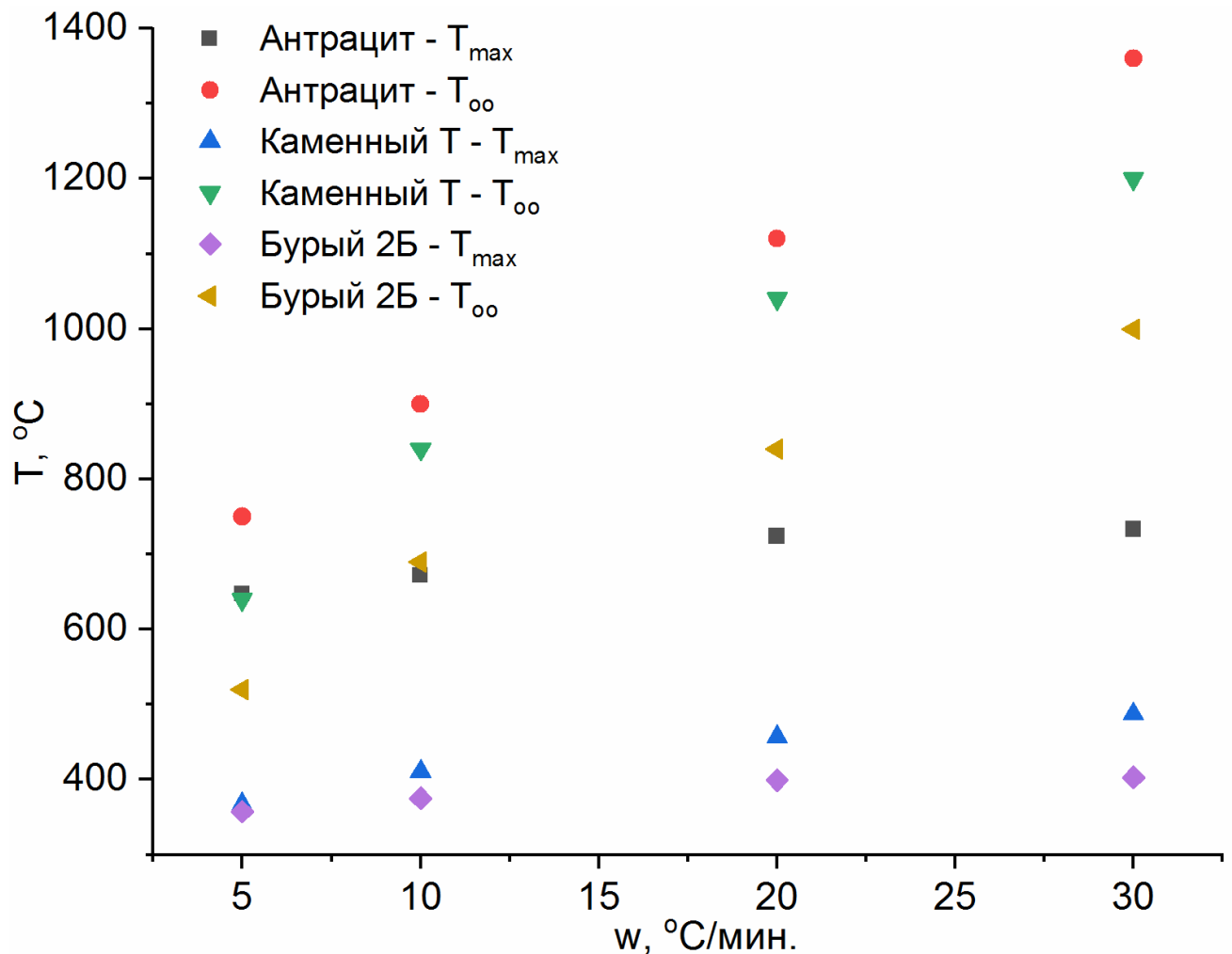


Рисунок 3.6. Зависимость характерных температур интенсивного окисления ($T_{\max}$) и окончания окисления ($T_{\text{оо}}$) от скорости нагрева

3.2 Лазерное зажигание образцов твердого топлива

Для определения основных параметров зажигания образцов твердых топлив при высокоскоростном нагреве были проведены измерения с использованием экспериментального стенда на основе CO₂-лазера непрерывного действия, позволяющего регистрировать температуру на поверхности образцов в невидимом диапазоне длин волн.

3.2.1. Время задержки зажигания

Времена задержки зажигания образцов твердых топлив в зависимости от плотности теплового потока излучения является одной из важных характеристик, которая представлена на рис. 3.7. Учитывая активационный характер процессов тепловыделения при нагреве топлива, полученные экспериментальные данные были аппроксимированы экспоненциальной и степенной функциями. Приборная погрешность определения мощности потока излучения составляла менее 3%, погрешность определения времени задержки зажигания – менее 0,5 мс. Случайная погрешность измерений не превышала 12 %. Значения аппроксимационных констант и коэффициента детерминации приведены в таблице 3.4.

С увеличением плотности потока излучения времена задержки зажигания топлива снижаются, при этом зависимость носит нелинейный характер. Для всех полученных аппроксимационных кривых были получены высокие значения коэффициентов корреляции R^2 (в диапазоне 0,8-0,95). При этом точность всех методов находится на одном уровне, что не позволяет однозначно выявить предпочтительную аппроксимационную функцию. Поскольку теоретические основы разработаны применительно к степенной функции, именно она использовалась в дальнейших расчетах.

Значения времени задержки зажигания антрацита в диапазоне значений плотностей потока излучения 90-150 Вт/см² больше, чем для других образцов твердых топлив, а для бурого угля – меньше, в сравнении с другими топливами. В области более высоких плотностей потока излучения времена задержки зажигания антрацита резко снижаются (по сравнению с остальными образцами твердых топлив) и становится сопоставимым с образцом бурого угля. Анализ кадров ви-

деосъемки и стадий зажигания топлива позволяет предположить, что при плотности потока излучения $\sim 150 \text{ Вт/см}^2$ импульсный характер процесса зажигания (с выделением частиц топлив с поверхности топлива, сопровождающийся снижением температуры поверхности) меняется на постоянный.

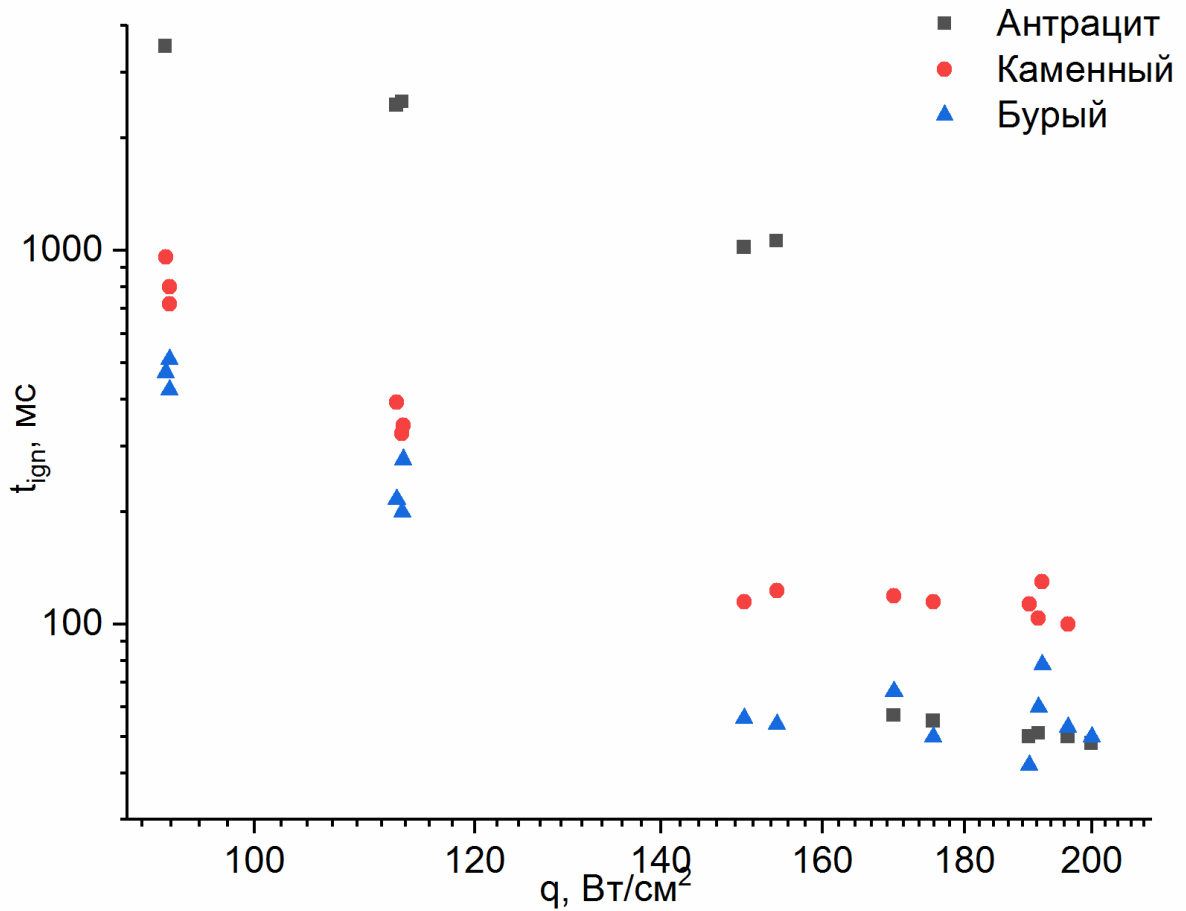


Рисунок 3.7. Экспериментальные точки зависимости времени задержки зажигания образцов твердого топлива от плотности потока излучения

Определенные значения констант аппроксимации степенной функции (в частности, значения показателя степени) свидетельствуют о сложном характере процесса зажигания образцов и кадры тепловизионной и видеосъемки свидетельствуют о гетерогенном характере процесса зажигания твердого топлива. Отметим отличающийся характер процессов зажигания при воздействии излучения различной мощности. Условно, можно выделить два диапазона плотностей излучения: $90\text{-}150 \text{ Вт/см}^2$ и $150\text{-}200 \text{ Вт/см}^2$, которые разделяются точкой излома функций при 150 Вт/см^2 . Константы аппроксимации с учетом разбивки по указанным диапазонам представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.4. Константы аппроксимации используемых функций $t_{ign}(q)$ и значения коэффициента детерминации

Образец топлива	Константы аппроксимации		R^2
	A	B	
Степенная функция: $t_{ign} = A \cdot q^B$			
Антрацит	3E+16	-6,75	0,84
Каменный уголь	6E+07	-2,66	0,92
Бурый уголь	2E+08	-3,06	0,91
Экспоненциальная функция: $t_{ign} = A \cdot \exp(B \cdot q)$			
Антрацит	546934	-0,062	0,87
Каменный уголь	3353	-0,024	0,88
Бурый уголь	2731	-0,027	0,87

Полученные константы для высоких плотностей потока излучения свидетельствуют о твердофазном механизме зажигания (показатель степени находится в интервале от 0 до -2). Отмечается значительный вклад химических реакций в процесс тепловыделения на данной стадии, особенно для образца каменного угля, что подтверждается высоким значением показателя степени. В диапазоне низких значений плотностей потока излучения твердофазный механизм наблюдается только для антрацита, в то время как для каменного и бурого углей процесс зажигания имеет более сложный характер. Близкие значения показателей степени для антрацита свидетельствуют о схожести протекающих химических реакций в данных режимах.

Отличающиеся значения предстепенного множителя могут быть интерпретированы интенсивным выделением частиц топлива с поверхности образца в момент выхода газообразных продуктов, что приводит к увеличению реакционной поверхности топлива, параметров теплообмена и т.п. Различие в механизме зажигания образцов каменного и бурого углей связано с диффузией и реагированием продуктов реакции – при быстром нагреве продукты пиролиза реагируют вблизи поверхности образца, что позволяет считать процесс зажигания твердофазным.

Снижение скорости нагрева образца приводит к уменьшению температуры поверхности образца, и продукты пиролиза реагируют с кислородом на большем удалении от образца твердого топлива. Механизм зажигания становится более сложным, включающим газофазный и твердофазный механизмы зажигания.

Таблица 3.5. Константы аппроксимации степенной функции экспериментальных данных с учетом разбивки по диапазонам плотности теплового потока

Образец топлива	Константы аппроксимации			
	90-150 Вт/см ²		150-200 Вт/см ²	
	A	B	A	B
Антрацит	2,7E+6	-0,98	7110	-0,94
Каменный уголь	2E+10	-3,81	1730	-0,53
Бурий уголь	1E+11	-4,24	520	-0,45

3.2.2. Характерные температуры и стадии зажигания

Максимальная температура на поверхности образца в момент появления свечения и времени задержки зажигания, принималась за температуру зажигания топлива. Зависимости максимальных и средних температур на поверхности образца топлива от времени воздействия теплового потока излучения различной мощности представлены на рис. 3.8, 3.9 и 3.10 для образцов антрацита, каменного угля и бурого угля, соответственно.

Средние и максимальные температуры поверхности образца антрацита при нагреве и зажигании меняются неравномерно, наблюдаются пики во временных отрезках 0,2-0,5 с и 1,0-1,7 с при значениях плотности лучистого потока 191 и 113 Вт/см², соответственно. Они, как будет показано далее, связаны с импульсным характером процесса оттока продуктов реакции от поверхности образца, что является результатом смешанного характера протекания процесса зажигания, в котором важную роль играют как газофазные, так и гетерогенные реакции. Изменение осредненных температур поверхности образца следует тем же тенденциям, что и изменение максимальной температуры.

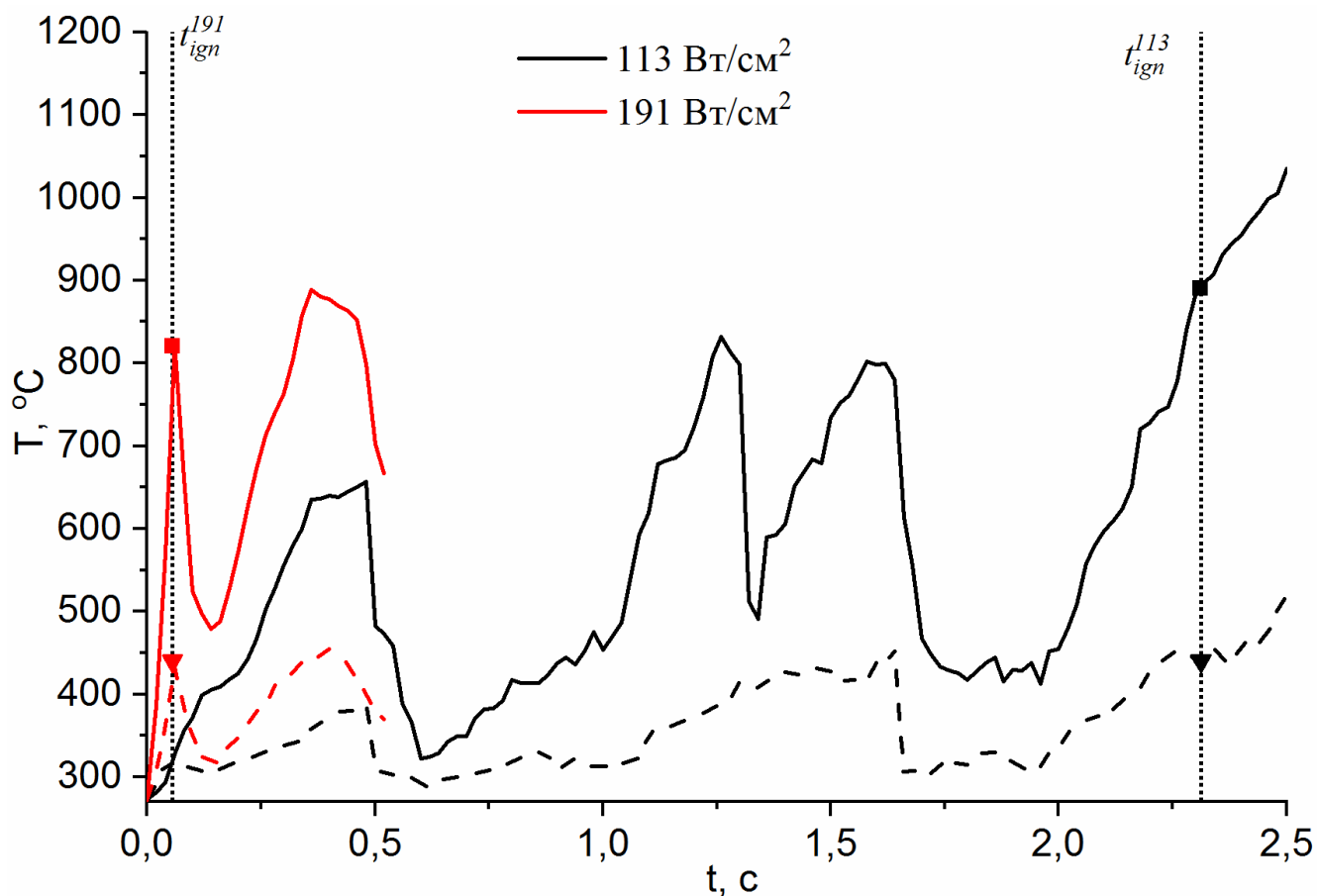


Рисунок 3.8. Температура поверхности образца антрацита при нагреве, зажигании и горении: сплошная линия – максимальная температура, штриховая линия – средняя температура

Значения средней и максимальной температур поверхности в момент зажигания образца находятся на одном уровне: 820 и 430 °С при плотности потока излучения 191 Вт/см² и 880 и 440 °С при плотности 113 Вт/см².

Скорость повышения максимальной и средней температуры поверхности образца антрацита при плотности потока излучения составляет 9200 °С/с и 3000 °С/с, а при плотности потока излучения 113 Вт/см² – 2000 °С/с и 600 °С/с, соответственно. Отметим, что отношения скоростей увеличения максимальной и средней температур находятся на одном уровне и составляют 4,6 и 5 при плотности потока излучения 191 и 113 Вт/см², соответственно.

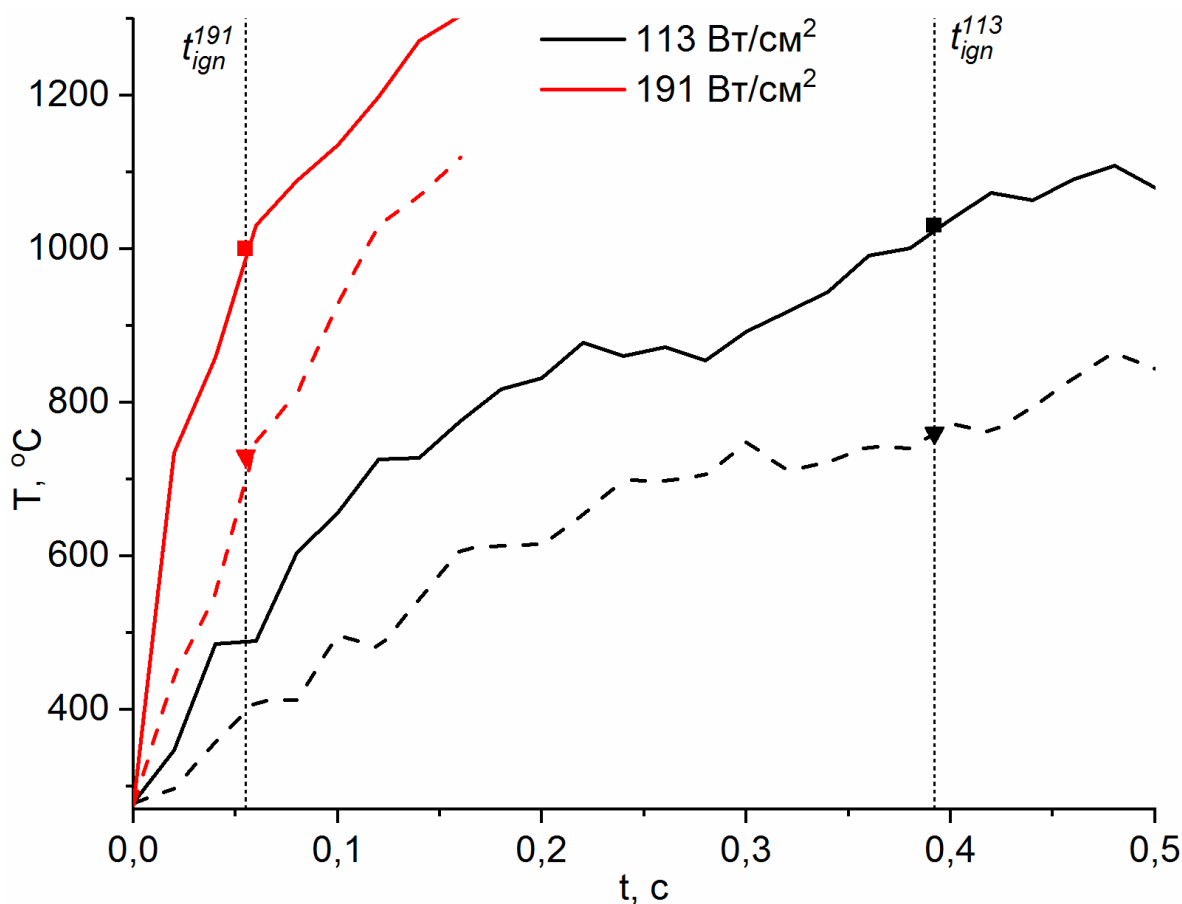


Рисунок 3.9. Температура поверхности образца каменного угля при нагреве, зажигании и горении: сплошная линия – максимальная температура, штриховая линия – средняя температура

Для каменного угля, зависимости средней и максимальной температур поверхности образцов от времени более равномерны по сравнению с антрацитом. Вначале наблюдается резкое увеличение максимальной и средней температур образца, за счет подвода лучистого теплового потока, затем рост температуры компенсируется тепловыми потерями, тем самым снижая угол наклона температурной кривой. Отметим, что значения средней и максимальной температуры, соответствующих времени зажигания образцов, полученные при различных плотностях потока излучения, близки друг к другу и составляют 750 и 1040 °С при плотности потока излучения 191 Вт/см² и 770 и 1040 °С при плотности потока излучения 113 Вт/см², соответственно.

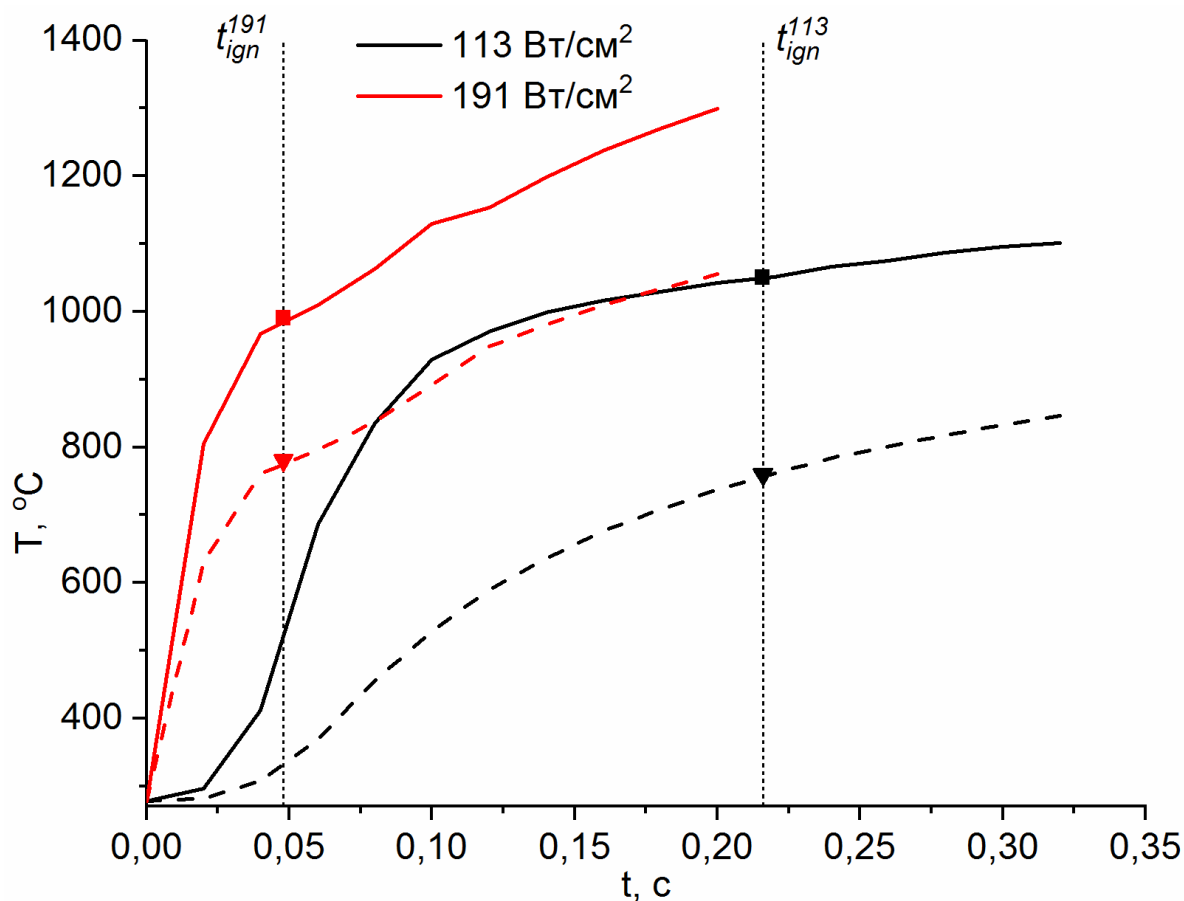


Рисунок 3.10. Температура поверхности образца бурого угля при нагреве, зажигании и горении: сплошная линия – максимальная температура, штриховая линия – средняя температура

Скорости нагрева топлива во временном диапазоне 0-0,1 с составляют 7500 и 3500 °C/с для максимальной температуры при плотностях потока излучения 191 и 113 Вт/см², соответственно. Скорость повышения средней температуры составляет порядка 3500 и 1500 °C/с. В сравнении с образцом антрацита, отличия между скоростями повышения средней и максимальной температур значительно меньше и составляют 2,14 и 2,33 для плотностей потока 191 и 113 Вт/см², соответственно. Между тем, значения данных отношений для опытов с различной интенсивностью излучения находятся на одном уровне.

Для зависимостей максимальных и средних температур поверхности образцов бурого угля наблюдаются те же тенденции, что и для образцов каменного угля. Значения средних и максимальных температур поверхности образца в момент зажигания, также, как и для прочих образцов, практически равны и составили

1050 и 760 °С при плотности потока излучения 113 Вт/см² и 1010 и 800 °С при 191 Вт/см², соответственно. Максимальная скорость повышения температуры образца бурого угля при плотности потока излучения 191 Вт/см² наблюдается во временном промежутке 0-0,04 с и составляет порядка 16000 и 11000 °С/с для максимальной и средней температур образца, соответственно. При плотности потока излучения 113 Вт/см² наибольшая скорость нагрева отмечена во временном диапазоне 0,04-0,08 с и составляет 7500 и 2500 °С/с. Для образцов бурого угля наблюдается наибольшая скорость повышения температуры (в сравнении с образцами антрацита и каменного угля), а отношение скорости увеличения максимальной температуры к скорости увеличения средней температуры наименьшее среди всех исследуемых топлив при плотности потока излучения 191 Вт/см² и составляет 1,45, что свидетельствует о достаточно равномерном прогреве образца бурого угля в данном режиме. Для режима с плотностью теплового потока 113 Вт/см² данное соотношение составляет 3,00, т.е. неравномерность более существенная.

Для всех исследуемых образцов твердого топлива средние температуры поверхности образцов в момент зажигания находятся в диапазоне 740-800 °С для каменного и бурого углей и в диапазоне 430-450 °С для антрацита. Максимальные температуры поверхности образцов находятся в диапазоне 1010-1050 °С для каменного и бурого углей и 820-840 °С для антрацита. Значительные отличия в температурах поверхности для образцов антрацита в сравнении с другими топливами можно объяснить существенно отличающимся механизмом зажигания, который будет рассмотрен далее.

Максимальная температура поверхности образца антрацита представляет собой ломаную линию с характерными пиками, что связано с периодическим образованием раскаленных угольных частиц и оттока продуктов газификации с поверхности образца. Зажигание образцов антрацита протекает в три стадии: нагрев, выделение газообразных продуктов реакции и зажигание. Фотографии образца в моменты времени, характерные для каждой стадии при плотностях потока излучения 191 и 113 Вт/см² (сделанные как с помощью тепловизионной камеры, так и

с помощью видеокамеры), приведены на рис. 3.11. Данные видео и тепловизионной съемки экспериментального исследования зажигания твердого топлива с синхронизированной покадровой разбивкой приведены в приложении 1.

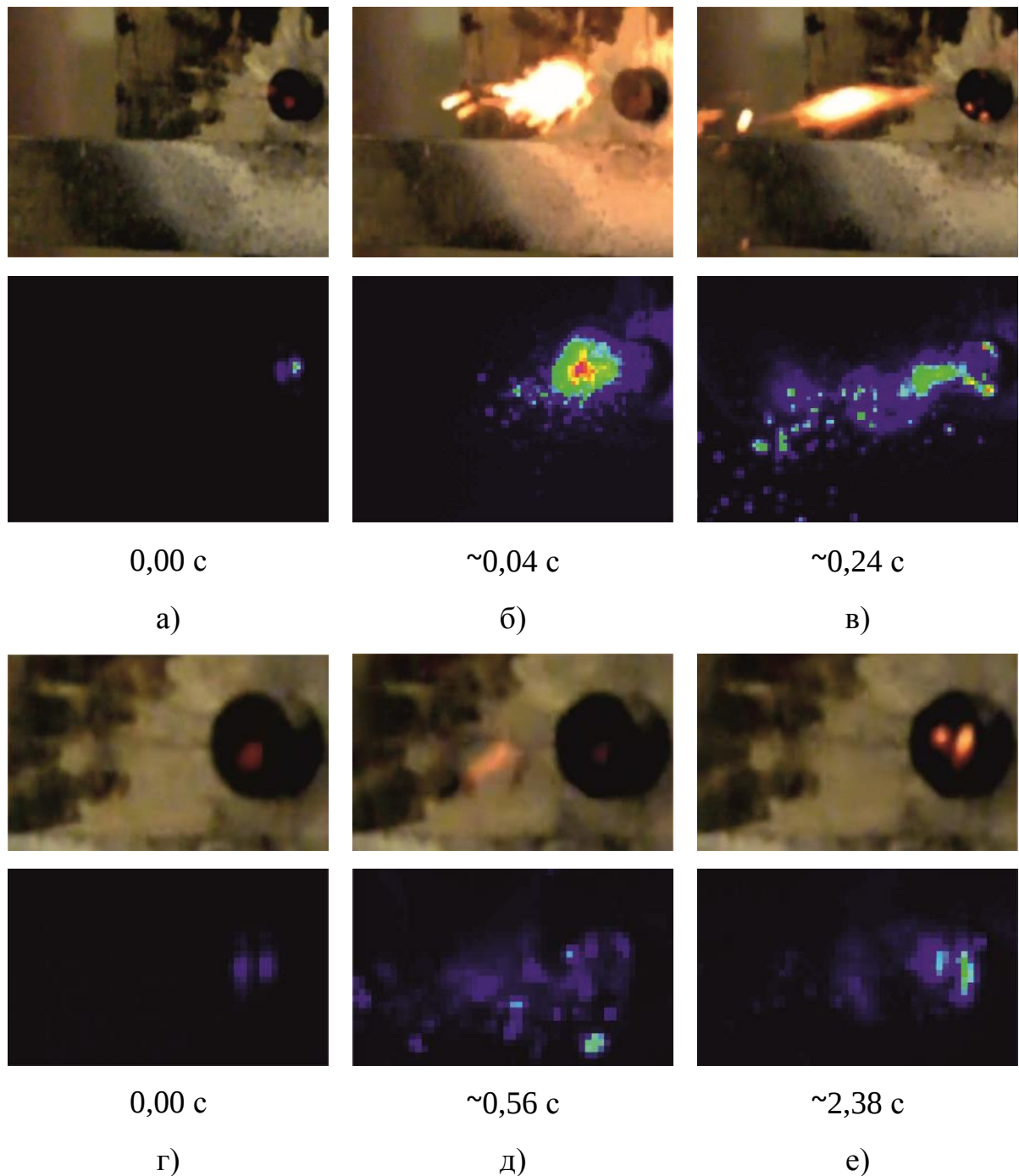


Рисунок 3.11. Синхронизированные кадры видео- и тепловизионной съемки характерных стадий нагрева и зажигания образца антрацита при значениях плотности излучения 191 (а, б, в) и 113 (г, д, е) Вт/см²

Максимальная скорость нагрева (принятая за скорость увеличения максимальной температуры) образцов топлива составляла от 10^3 °C/с до $2 \cdot 10^4$ °C/с для

значений интенсивностей излучения, равных 113 и 191 Вт/см² (далее, данные эксперименты будут упоминаться как режим 4 и режим 1), соответственно. Средняя/максимальная температуры поверхности образцов в момент зажигания составляли 360/570 и 370/580 °С для режимов 4 и 1, соответственно. Исходя из данного результата, а также данных для других режимов, можно сделать заключение, что температура зажигания слабо зависит от интенсивности излучения и коррелирует со значениями температур начала интенсивного окисления, определенных 2 способом.

Зажигание образца антрацита при плотности потока излучения 191 Вт/см² (рис.3.11б) происходит на некотором удалении от образца. В начальный момент времени (до 0,02 с) имеет место инертный (без химических реакций) нагрев поверхности образца топлива (рис.3.11а) без значительного выделения газообразных продуктов и твердых частиц. По окончании фазы инертного прогрева наблюдается интенсивное выделение частиц топлива (время 0,04 с рис.3.11).

Вероятной причиной активного выделения частиц топлива с поверхности образца является активное выделение газообразных продуктов горения в образце, а также термические напряжения при нагреве поверхности таблетки топлива. Траектория их движения направлена в сторону оттока продуктов газификации, а наибольшая интенсивность их выделения сконцентрирована в центре образца, что подтверждается формой выгорания поверхности таблетки топлива после опыта – рис. 3.12. Температура частиц в полете сначала увеличивается от 300 °С, а потом – после прохождения максимума температур ~700-800 °С – начинает снижаться. Это связано с активным разогревом частиц топлива за счет экзотермических химических реакций окисления, интенсивность которого снижается по мере выгорания топлива (т.к. начинает снижаться даже температура частиц, подверженных лучистому нагреву). Это являлось причиной формирования области высоких температур конической формы, в которой частицы топлива имеют максимальную температуру. В момент формирования данной области – до 0,06 с с начала нагрева – фотодиодом фиксировался момент начала интенсивного свечения, принимаемый за момент зажигания образца. Максимальная температура – порядка 800 °С –

наблюдается в центре данной области через 0,04-0,06 с после начала эксперимента. С течением времени, данная область становится более вытянутой и смещается в направлении удаления от поверхности образца. При этом наблюдаются значительные флуктуации интенсивности излучения и температуры в ядре высокотемпературной области от 600 до 800 °С – с ростом ширины области горения частиц топлива увеличивается и максимальная температура в центре, в то время как с увеличением её длины температура снижается. Резкое снижение температуры до 600 °С в газовой зоне химических реакций наблюдается в моменты времени 0,12, 0,22 и 0,34 с, которое сопровождается смещением её положения ближе к поверхности образца. Отметим, что температура поверхности образца остается неизменной (порядка 300-400 °С) до ~0,2 с. Начиная с ~0,22 с наблюдается рост температуры поверхности таблетки в области периферии. Это может объясняться меньшей концентрацией выделяющихся в данной части образца частиц топлива, что обуславливает меньшее количество поглощаемого излучения. Начиная с ~0,26 с температура наиболее нагретой части поверхности становится сопоставимой с температурой горения образца.



Рисунок 3.12. Внешний вид образца антрацита после зажигания и гашения

При меньшей интенсивности потока излучения – 113 Вт/см^2 – характер процесса зажигания значительно меняется. Нагрев происходит преимущественно через поверхность образца топлива. Отток продуктов газификации также присут-

ствуется, однако его интенсивность значительно ниже ввиду меньших температур и скоростей реакции. В начальный момент времени – до 0,46 с с момента начала нагрева – наблюдается медленное повышение температуры вблизи боковой поверхности образца до $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующий процессу инертного нагрева топлива с незначительным вкладом химических реакций. По мере повышения локальной температуры на поверхности можно наблюдать выделение частиц топлива с существенным снижением температуры поверхности на $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (данный процесс проиллюстрирован на рис. 3.11 во временном интервале от 0,5 до 0,6 с). Данный процесс повторяется порядка 5-6 раз в течение периода нагрева, что нашло отражение в колебаниях температуры поверхности на рис. 3.8. Далее, в ходе прогрева образца топлива и снижения интенсивности теплоотвода от поверхности образца топлива, температура возрастает. Через $\sim 2,4$ с, максимальная температура поверхности достигает значений, близких к $750\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$, и скорость тепловыделений начинает превышать теплопотери, что приводит к дальнейшему росту температуры поверхности. Выделение частиц топлива с поверхности происходит также в промежуток времени с 2,66 с до 2,72 с, что приводит к значительному снижению температуры ввиду снижения доли излучения, падающего на поверхность. Между тем, в отличие от стадии прогрева, тепловыделение компенсирует снижение интенсивности падающего лучистого потока и приводит к быстрому (за 0,02-0,04 с) восстановлению температуры до прежнего уровня (например, в промежуток времени с 2,7 с по 2,8 с).

Сравнение процессов нагрева и зажигания антрацита с различной интенсивностью потока излучения, помимо очевидных различий, таких как температура и скорость нагрева поверхности и меньшая интенсивность выделения частиц топлива с поверхности, позволяет выявить и более значительные отличия. Наибольшее из них заключается в положении максимума температур – при высокой интенсивности излучения он находится на некотором удалении от поверхности образца, в то время как для низкоскоростного нагрева он находится на поверхности образца. С этим связаны и отличия в характере распределения температур на поверхности топлива: при низкоскоростном нагреве наибольшие темпера-

туры наблюдаются в центре образца, в то время как при высокоскоростном нагреве – на периферии. Однако основные черты процесса зажигания схожи: в обоих случаях имеет место выделение частиц топлива с поверхности образца и сопровождается значительным снижением температуры, видимое пламя и выделение продуктов пиролиза не наблюдалось ни в одном случае. Несмотря на значительные отличия в характеристиках процесса зажигания образца антрацита от других образцов, все они соответствуют гетерогенному режиму зажигания: в первом случае – на поверхности выделяющихся частиц топлива, а во втором случае – на поверхности образца топлива. Отсутствие видимого пламени и максимумов температур в газовой фазе позволяет сделать вывод о том, что доминирующей реакцией является полное гетерогенное окисление углерода.

Зажигание образца каменного угля при плотности потока излучения 191 Вт/см^2 протекает в три стадии. Первая стадия инертного нагрева длится с начала эксперимента до $\sim 0,05 \text{ с}$. Характеризуется резким увеличением температуры поверхности образца до $\sim 500^\circ\text{C}$ и появлением свечения умеренной интенсивности на его поверхности. Термограммы позволяют сделать вывод о практически полном отсутствии газовой выделении на данной стадии. Начиная с $\sim 0,05 \text{ с}$ начинается выделение частиц топлива с дальнейшим интенсивным ростом температуры поверхности образца до $\sim 750^\circ\text{C}$. По окончании данной стадии наблюдается интенсивное свечение топлива, момент появления которого $0,1 \text{ с}$ фиксировался фотодиодом как момент зажигания топлива. В течение времени нагрева наблюдалось выделение твердых частиц топлива, однако интенсивность данного процесса значительно ниже таковой, наблюдаемой для антрацита. Дальнейший прогрев сопровождается увеличением температуры поверхности, а, начиная с $0,16 \text{ с}$, наблюдается выделение газообразных продуктов пиролиза с последующим горением. Цвет области газовой фазы реакций и наличие тепловыделения в газовой фазе на термограммах, свидетельствует о наличии продуктов неполного горения. С течением времени, количество газообразных продуктов реакции возрастает. В $0,28 \text{ с}$ наблюдается воспламенение выделявшихся газов с формированием видимого пламени на поверхности образца. Со временем, размер пламени уменьшается и

стабилизируется в течение, примерно, 0,1 с. Начиная с 0,38 с формируется стабильное газофазное пламя на поверхности образца, которое остается в данной форме до конца опыта.

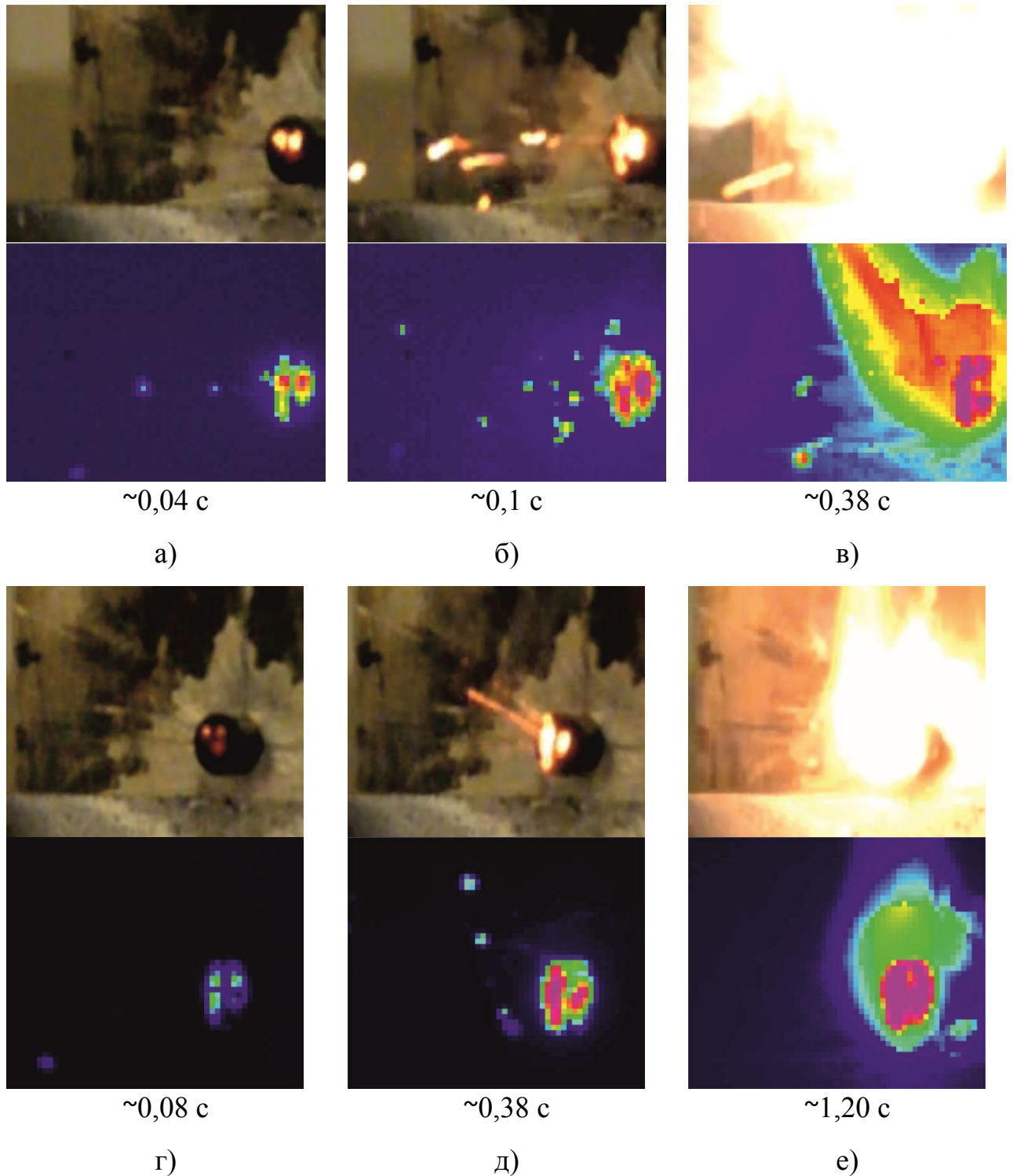


Рисунок 3.13. Синхронизованные кадры видео- и тепловизионной съемки характерных стадий нагрева и зажигания образца каменного угля при значениях плотности излучения 191 (а, б, в) и 113 (г, д, е) Вт/см²

Отметим, что максимальные температуры фиксируются на поверхности образца даже при наличии видимого пламени. Данная температура увеличивается на протяжении всего опыта, причем появление видимого пламени не меняет формы зависимости температуры от времени. Поэтому зажигание в данном режиме можно считать гетерогенным.

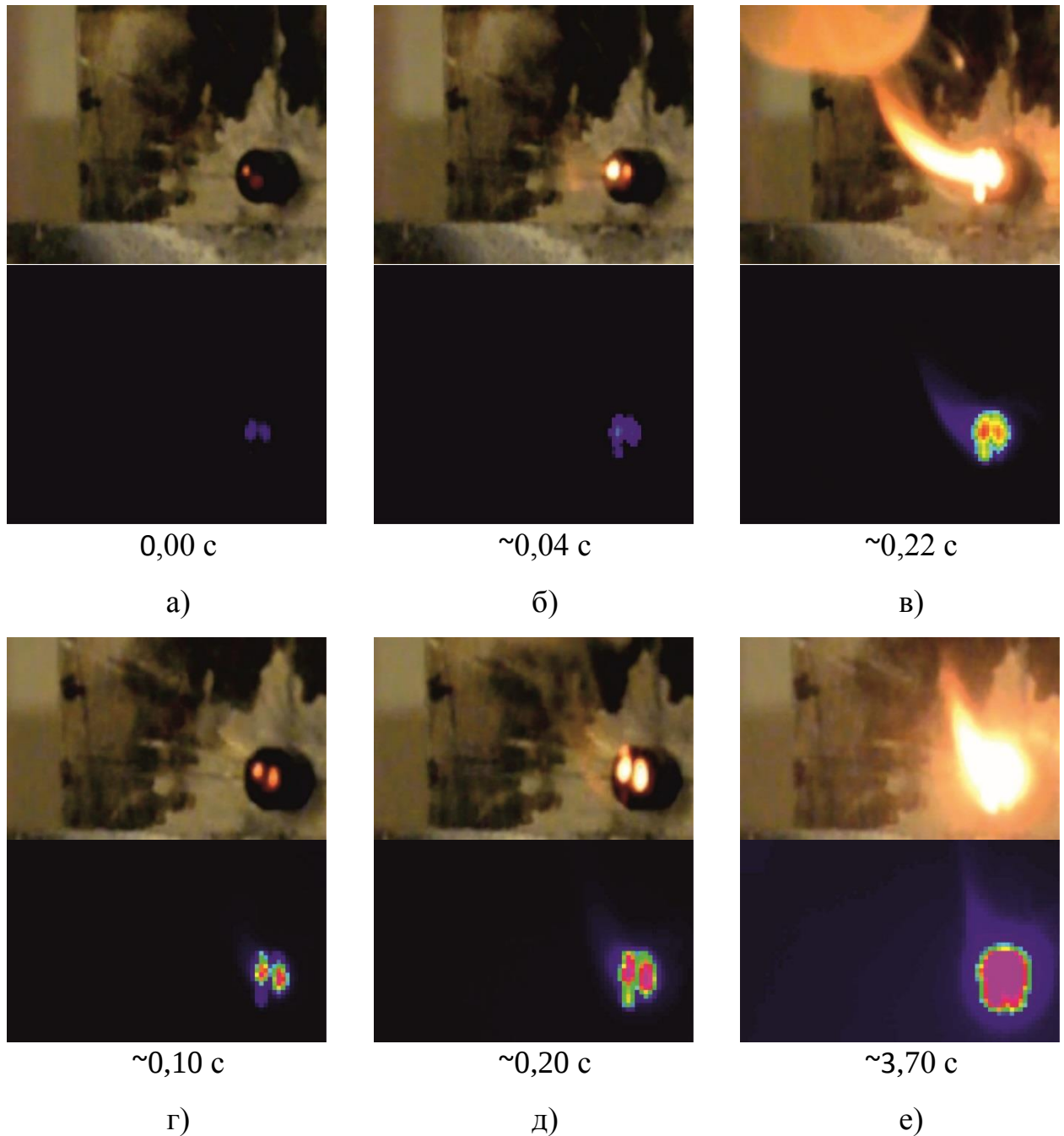


Рисунок 3.14. Синхронизированные кадры видео- и тепловизионной съемки характерных стадий нагрева и зажигания образца бурого угля при значениях плотности излучения 191 (а, б, в) и 113 (г, д, е) Вт/см²

При плотности потока излучения 113 Вт/см^2 основные стадии зажигания остаются прежними – инертный нагрев, гетерогенное горение на поверхности, сопровождающееся интенсивным свечением (рис.3.13д), выделение и воспламенение горючих продуктов пиролиза, а также стабильное горение в газовой фазе (рис.3.13е).

Ввиду меньшей скорости нагрева, продолжительность каждой стадии увеличивается: продолжительность инертного прогрева увеличилась до $\sim 0,16 \text{ с}$, прогрева с выделением частиц топлива – $0,24 \text{ с}$, зажигание и гетерогенное окисление – $0,8 \text{ с}$, воспламенение и горение – от $1,2 \text{ с}$ до конца эксперимента.

Несмотря на значительно отличающиеся временные рамки, характерные температуры каждой стадии находятся на одном уровне: так, средняя температура начала выделения частиц топлива с поверхности составляет порядка $500\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$, температура интенсивного свечения – $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$; температура воспламенения – $1150\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Отметим, что в данном режиме формирующиеся на стадии нагрева частицы топлива значительно снижают температуру поверхности образца, в то время как при плотности потока излучения 191 Вт/см^2 данные процессы значительно снижают температуру поверхности.

Зажигание бурого угля также протекает в две стадии: прогрев (рис.3.14а) и появление интенсивного свечения на поверхности образца (рис.3.14б), принятого за момент зажигания. Далее можно дополнительно выделить стадии формирования стабильного низкотемпературного факела горения ($\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ – рис.3.14в) и температура вспышки (равная $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$), при которой температура факела существенно возрастает. При этом, начиная с $0,06 \text{ с}$ прогрев сопровождается активным выделением продуктов пиролиза. Через $0,08 \text{ с}$ после начала прогрева выделяющиеся газы формируют явно выделяющийся светящийся факел, сопровождающийся ростом температуры до $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, которая далее увеличивается в течении $0,4 \text{ с}$. Через $0,48 \text{ с}$ с начала прогрева при температуре поверхности образца $\sim 1125 \text{ }^\circ\text{C}$ размер и температура факела резко возрастает на $150\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$, а форма меняется. Отметим, что температура поверхности меняется менее существенно, что свидетель-

ствует о том, что воспламенение происходит в газовой фазе. Если на начальной стадии факел формируется продуктами неполного горения, то после вспышки (через 0,48 с с момента начала опыта) данный факел формируется продуктами полного горения.

Зажигание бурого угля при плотности потока излучения 113 Вт/см^2 несколько отличается от режима при плотности потока излучения 191 Вт/см^2 . Так, первые 0,1 с можно считать стадией инертного нагрева (рис.3.14г), т.к. на данной стадии интенсивность выделения газообразных продуктов пиролиза незначительна. Далее, на кадрах тепловизионной съемки можно наблюдать заметное свечение в газовой фазе около поверхности образца, что свидетельствует о смешанном механизме зажигания топлива в данном режиме. При этом заметное свечение на поверхности появляется только через 0,08 с при достижении температуры поверхности $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. в конце первой стадии. Далее наблюдается дальнейшее повышение температуры поверхности образца вплоть до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, сопровождаемое незначительным выделением газообразных продуктов пиролиза. По мере нагрева, интенсивность оттока газов с поверхности образца возрастает и формируется стабильный низкотемпературный ($T = 300\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$) факел, идентичный третьей стадии 1 режима. Температура поверхности образца топлива и сформированного факела возрастает до $\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Через 3,8 с с момента начала нагрева температура и объем сформировавшего факела резко возрастает (происходит воспламенение), а его форма и положение относительно поверхности таблетки также меняется. Хотя форма факела на 3 стадии для режимов 191 и 113 Вт/см^2 значительно отличается (при меньшей плотности потока излучения он значительно меньше), на последней стадии они практически идентичны, в т. ч. и по температурному диапазону. Также можно отметить более равномерный прогрев поверхности образца топлива при меньшей интенсивности лучистого потока и увеличение зоны приповерхностного прогретого слоя воздуха. При этом температуры поверхности образца в момент регистрации зажигания фотодиодом для всех режимов примерно одинаковы для каждого вида топлива и для образца бурого угля

составляет порядка 740-800 °С [15]. Сравнение процессов лазерного зажигания образцов антрацита, каменного и бурого угля позволяет сделать вывод о том, что при высокоскоростном нагреве для всех образцов топлив можно выделить несколько стадий: прогрева, зажигания и воспламенения (только для образцов каменного и бурого углей). Для образцов антрацита и каменного угля после регистрации зажигания наблюдается интенсивное выделение частиц топлива. На начальной стадии, для всех образцов, наиболее интенсивное свечение и наибольшие температуры наблюдаются на поверхности образца, что свидетельствует о значительном влиянии гетерогенных реакций на начальной стадии процесса зажигания топлива при высоких скоростях нагрева. Фиксируемые с помощью светодиодов времена задержки зажигания относятся именно к данному процессу. Для образцов каменного и бурого углей, характеризующихся значительным содержанием летучих компонентов, при нагреве также отмечается выделение горючих продуктов пиролиза, а также их воспламенение, сопровождающееся значительным повышением температуры и размером факела в газовой фазе. Воспламенение каменного и бурого образцов происходит в одном температурном диапазоне при всех скоростях нагрева, однако наличие выделяющихся частиц топлива (рис.3.13д) и прогретого приповерхностного слоя (рис.3.14д) не позволяет считать процесс зажигания гетерогенным.

Для сравнения характерных температур процесса зажигания топлива, полученных в результате термического анализа и лазерного зажигания, диапазоны изменения данных температур приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Значения характерных температур для процессов окисления и зажигания твердых топлив при минимальной/максимальной скорости нагрева

Образец	Термический анализ			Лазерное зажигание	
	1й способ	2й способ	3й способ	средняя	макс.
Антрацит	580/650	550/580	520/610	430/440	880/820
Каменный уголь	350/330	350/410	330/390	750/770	1040/1040
Бурый уголь	290/260	330/360	300/390	760/800	1050/1010

Отметим, что определенные с помощью термического анализа температуры окисления не соответствуют температурам зажигания образцов твердого топлива при высокоскоростном нагреве. Значения средних и максимальных характерных температур зажигания для образцов каменного и бурого углей при лазерном зажигании выше, чем указанные температуры, определенные с помощью термического анализа: в $\sim 2,0-2,5$ раза для средней температуры и в $\sim 2,5-3,0$ раза для максимальной температуры поверхности. Исключение составила средняя температура поверхности образца антрацита, которая на 15-50% ниже температуры начала интенсивного окисления, что связано с положением максимума температур в газовой фазе на удалении от поверхности. Взятые для газовой области соответствующие средние и максимальные температуры находятся в схожих для каменного и бурого угля диапазонах.

Средняя температура поверхности образца в момент зажигания увеличивается с ростом плотности потока излучения, в то время как максимальная температура поверхности или уменьшается (для образцов антрацита и бурого угля), или остается неизменной (для каменного угля). Это объясняется более значительными колебаниями значений максимальной температуры образца при нагреве и зажигании. В результате анализа приведенных в таблице 3.6 диапазонов изменения температур окисления и зажигания можно сделать вывод о том, что наблюдаемая тенденция увеличения характерной температуры зажигания при увеличении скорости нагрева топлива, наблюдаемая для температур, полученных 2 и 3 способами на основе данных ТГ-анализа, наблюдается и при увеличении интенсивности потока излучения при лазерном зажигании для средних температур поверхности образца. Наблюдаемая для характерных температур зажигания, определенных 1 способом, тенденция к снижению данного значения не наблюдается при лазерном зажигании.

Выводы по третьей главе:

1. Определены характерные стадии процессов окисления и пиролиза образцов твердого топлива в камере термического анализатора при различных ско-

ростях нагрева 5-30 °С/мин. Определен состав выделяемых газов при нагреве в окислительной и инертной средах, а также его изменения при увеличении скорости нагрева. Выявлены характерные стадии окисления и пиролиза исследуемых твердых топлив, соответствующие им температурные диапазоны и выделяющиеся на каждой стадии газы, а также изменение данных параметров при увеличении скорости нагрева от 5 до 30 °С/мин. Установлено, что с увеличением скорости нагрева образцов топлива вклад процессов гетерогенного окисления в суммарную скорость убыли массы возрастает.

2. Определены характерные температуры начала интенсивного окисления, максимальной скорости убыли массы и окончания окисления в камере термического анализатора с применением трех способов для четырех значений скоростей нагрева. Для всех исследуемых образцов твердых топлив характерные температуры начала интенсивного окисления, определенные по пересечению касательных и по расхождению ТГ-кривых пиролиза и окисления, нелинейно увеличиваются с увеличением скорости нагрева. С ростом скорости нагрева, характерные температуры начала интенсивного окисления, определенные способом достижения заданного значения скорости убыли массы для каменного и бурого углей, снижались, в то время как для антрацита – увеличивались.

3. Определены зависимости времени задержки зажигания исследуемых образцов топлив от плотности потока излучения, а также зависимости максимальных и средних температур поверхности образца от времени. Выявлены характерные стадии и механизмы процесса нагрева и зажигания образцов твердого топлива лучистым потоком: инертный нагрев, выделение разогретых частиц топлива и газообразных продуктов реакции с поверхности образца, воспламенение газообразных продуктов реакции, – а также определены характерные температуры и временные интервалы каждой стадии.

4. Установлено, что с увеличением плотности потока излучения и скорости нагрева образцов твердых топлив времена t_{ign} изменяются в диапазоне 440-1050 °С и характерные температуры зажигания увеличиваются на 10-30 °С, что аналогич-

но температурам начала интенсивного окисления. Определено, что средние и максимальные температуры зажигания твердого топлива при лазерном нагреве в ~2--3 раза выше характерных температур начала интенсивного окисления, соответственно.

5. Для характерных температур окисления и зажигания выявлена следующая тенденция: в термическом анализе с ростом содержания углерода в составе твердого топлива значение температуры увеличивается, в то время как в опытах с лазерным зажиганием наблюдается обратная зависимость как для средних, так и для максимальных температур поверхности топлива.

ГЛАВА 4. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ЗАЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

4.1 Расчет кинетических параметров окисления

Наиболее теоретически обоснованные методы определения кинетических параметров окисления твердых топлив основаны на использовании уравнений химической кинетики (в частности, уравнения Аррениуса), для использования которого необходимы: энергия активации, предэкспонент и кинетическая функция. В данной работе, предложены методы определения кинетических параметров которые основаны на решении задач с использованием данных ТГ-анализа в условиях нагрева при одной или нескольких скоростях.

4.1.1. Влияние дисперсного состава твердого топлива на кинетическую функцию

Влияние дисперсного состава топлива на кинетические характеристики конверсии оценивалось путем сравнительного анализа изменения формы кинетической функции $f(\alpha)$, учитывающей физику процесса пиролиза и окисления углерода. Модель объемного реагирования (модель Мампела первого порядка, см. таблицу 1.1), предполагает, что реакция происходит равномерно во всем объеме твердого топлива, соответственно дисперсный состав топлива (при равных значениях площади реакции) влияния не оказывает. В то же время, для модели сжимающегося ядра (модель ограниченной сферы, см. таблицу 1.1), предполагает, что скорость реакции снижается пропорционально уменьшению реакционной поверхности частицы топлива, соответственно дисперсный состав топлива будет оказывать значительное влияние на функцию $f(\alpha)$. Оценка влияния дисперсного состава исследуемых порошков твердых топлив на изменение кинетической функции сжимающегося ядра в зависимости от степени конверсии приведена ниже [141-143].

Для оценки использовались следующие упрощения:

- Частицы твердого топлива считались идеально сферическими.
- Плотность частиц твердого топлива всех фракций была одинаковой.

Предположим, что степень конверсии порошка меняется на величину $d\alpha$. В таком случае, масса образца твердого топлива изменится на величину:

$$dm = d\alpha \cdot (m_0 - m_k) = d\alpha \cdot m_{0r}, \quad (4.1)$$

где m_0 , m_k – начальная (при степени конверсии $\alpha = 0$) и конечная (при степени конверсии $\alpha = 1$) масса твердого топлива, кг. Для удобства записи обозначим реакционную массу твердого топлива (величина, на которую изменяется масса образца при изменении степени конверсии от 0 до 1) как m_{0r} .

Поскольку скорость реакции в данной модели пропорциональна площади поверхности, величина изменения массы i -фракции образца с диаметром d_i составит:

$$dm_i = \frac{S_i}{S_\Sigma} dm = \frac{S_i}{S_\Sigma} d\alpha \cdot m_{0r}, \quad (4.2)$$

где $S_i = \pi d_i^2 \cdot f(d_i)$ – суммарная площадь частиц i -фракции порошка, м^2 ; $S_\Sigma = \int_0^\infty \pi d^2 \cdot f(d) \cdot dd$ – суммарная площадь поверхности частиц порошка топлива, м^2 .

Реакционная масса топлива i -фракции составляет (при условии, что плотность частиц всех фракций одинакова):

$$m_{0ri} = \frac{V_{0i}}{V_{0\Sigma}} m_{0r}, \quad (4.3)$$

где $V_{0i} = \frac{\pi d_{0i}^3}{6} f(d_{0i})$ – суммарный объем частиц топлива i фракции в начальный момент времени, м^3 ; $V_{0i} = \int_0^\infty \frac{\pi d_0^3}{6} f(d_0) dd$ – суммарный объем частиц топлива порошка в начальный момент времени, м^3 .

В таком случае, учитывая 4.1-4.3, степень конверсии i -фракции топлива может быть определена как:

$$d\alpha_i = \frac{dm_i}{m_{0ri}} = \frac{S_i}{S_\Sigma} dm = \frac{S_i}{S_\Sigma} \cdot \frac{V_{0\Sigma}}{V_{0i}} d\alpha. \quad (4.4)$$

Степень конверсии i -фракции при достижении суммарной степени конверсии твердого топлива α составит:

$$\alpha_i = \int_0^\alpha \frac{S_i}{S_\Sigma} \cdot \frac{V_{0\Sigma}}{V_{0i}} d\alpha = \frac{V_{0\Sigma}}{V_{0i}} \int_0^\alpha \frac{S_i}{S_\Sigma} d\alpha. \quad (4.5)$$

Зависимость площади поверхности фракций порошка твердого топлива от степени конверсии определяется из физического смысла кинетической функции для модели сжимающегося ядра:

$$\frac{S_i(\alpha_i)}{S_{0i}} = \frac{d_i^2}{d_{0i}^2} = (1 - \alpha_i)^{2/3}. \quad (4.6)$$

Данное выражение позволяет получить зависимость диаметра частиц i фракции от степени конверсии этой фракции:

$$d_i = d_{0i} (1 - \alpha_i)^{1/3}. \quad (4.7)$$

Итоговое выражение для зависимости $S(\alpha)/S_0 = f(\alpha)$ можно получить совместным решением уравнений 4.5-4.7. В работе решение уравнений осуществлялось методом конечных разностей.

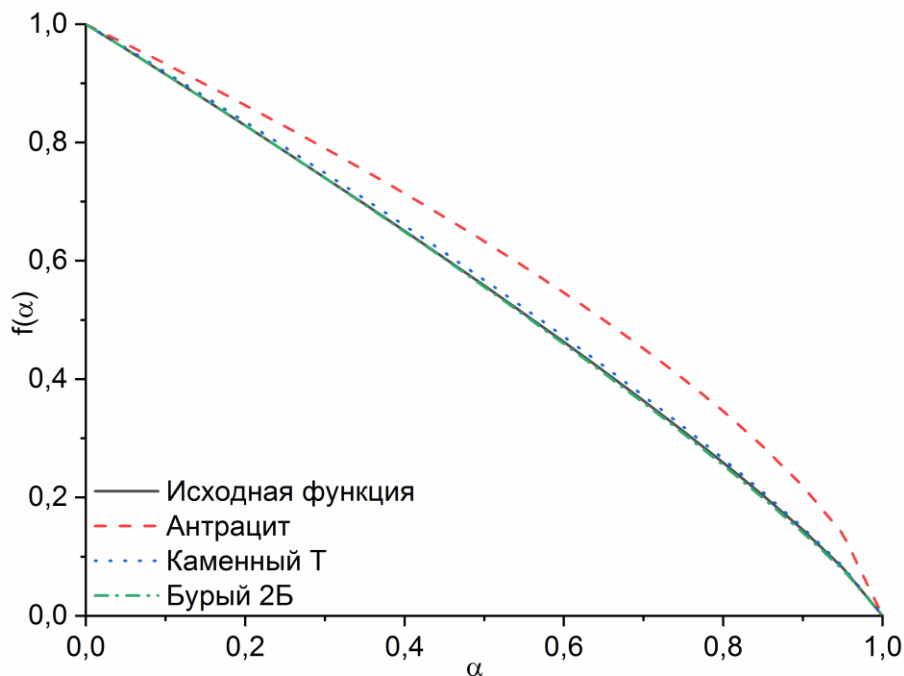


Рисунок 4.1. Зависимость значений кинетической функции от степени конверсии с учетом и без учета дисперсного состава образцов твердого топлива

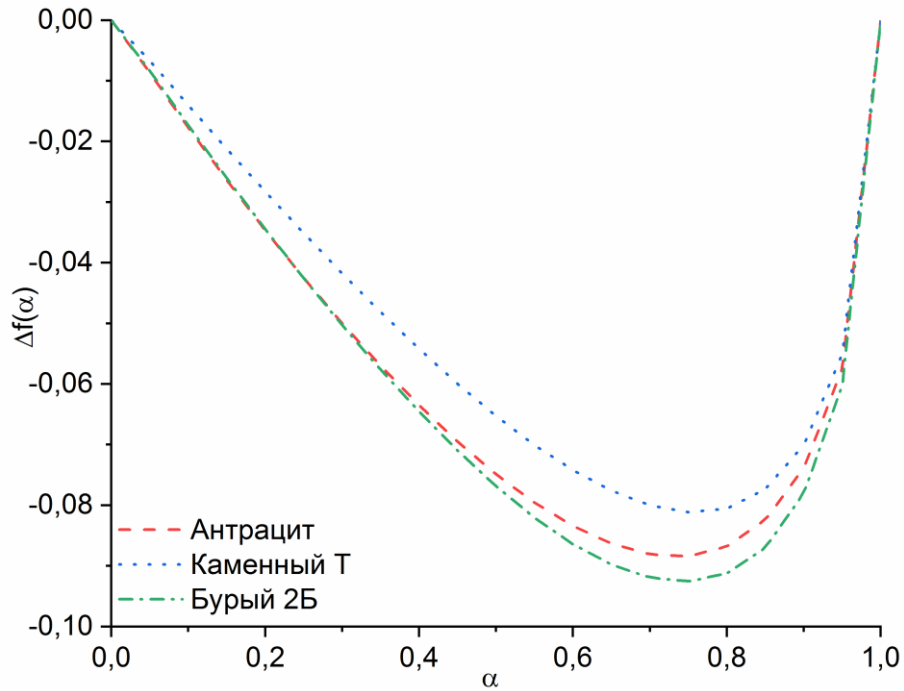


Рисунок 4.2. Зависимость отклонения значений кинетической функции от степени конверсии, учитывающая дисперсный состав твердого топлива

Значения кинетической функции $f(\alpha)$ в диапазоне значений степени конверсии твердого топлива приведены на рис. 4.1. На рис. 4.2 приведены отклонения расчетных значений кинетической функции без учета и с учетом дисперсного состава порошков твердого топлива.

Включение гранулометрического состава исследуемых порошков твердых топлив в расчет, кинетическая функция $f(\alpha)$ с увеличением степени конверсии убывает быстрее, чем в оригинальной модели сжимающегося ядра. Отклонения между значениями кинетической функции с учетом дисперсного состава твердого топлива достаточно существенны и составляют до 8-9 % в диапазоне степени конверсии от 0,6 до 0,8. При этом различия между кинетическими функциями для порошков твердых топлив незначительны (менее 1%), что связано с достаточно схожими дисперсными характеристиками данных образцов. Для простоты использования, полученные зависимости были аппроксимированы функцией вида:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n.$$

Изначально использовалась обобщенная функция вида [64]:

$$f(\alpha) = \alpha^M \cdot (1 - \alpha)^N [-\ln(1 - \alpha)]^P,$$

однако полученные значения аппроксимационных констант m и p были столь малы, что не влияли на конечный результат. Получены следующие значения коэффициентов n для топлив различных видов: для антрацита – 0,841, для каменного – 0,820, и бурого угля – 0,848. Коэффициент детерминации R^2 для всех приведенных выше аппроксимаций составляет 0,999.

4.1.2. Методики определения кинетических параметров окисления

Методы определения кинетических параметров, основанные на данных ТГ-анализаторов при одной скорости нагрева, являются менее точными по сравнению с методами, основанными на нескольких скоростях реакции. Однако их использование позволяет оценить зависимость кинетических параметров процесса окисления твердого топлива от скорости нагрева. Наиболее распространенными методами определения кинетических параметров с использованием измеренных данных ТГ-анализатора, являются методы Аррениуса и Коатс-Рэдферна. Дополнительно, для оценки применимости методов множественных реакций был использован метод прямой аппроксимации скорости нагрева одним и двумя уравнениями Аррениуса.

а. Метод Аррениуса.

Метод Аррениуса основан на логарифмировании уравнения Аррениуса (уравнение 2.1) с получением зависимости следующего вида:

$$\ln \left(\frac{(d\alpha / dt)_{\alpha_i}}{f(\alpha_i)} \right) = \ln A - \frac{E}{RT_{\alpha_i}}, \quad (4.8)$$

где $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha}$, T_{α} – скорость конверсии и температура в момент достижения степени конверсии α_i , 1/с и °

Для измерений с постоянной скоростью нагрева, используя уравнение 2.6, выражение 4.8 примет вид:

$$\ln \left(\frac{(d\alpha / dT)_{ai}}{w \cdot f(\alpha_i)} \right) = \ln A - \frac{E}{RT_{ai}} - 4,1, \quad (4.9)$$

где w – скорость нагрева, °C/мин; $4,1 = \ln 60$ – перевод скорости нагрева из °C/мин в °C/с.

Для получения значений предэкспонента и энергии активации строится зависимость $\ln \left(\frac{(d\alpha / dT)}{w \cdot f(\alpha)} \right)$ от $\frac{1}{T}$ при различных значениях степени конверсии и аппроксимируется линейной функцией. Кинетические параметры определяются с использованием полученных аппроксимационных констант.

б. Метод Коатс-Рэдферна.

Недостатком представленного выше метода является высокая зависимость точности получаемого результата от значения скорости конверсии в конкретный момент времени. Для устранения данного недостатка использовались модели с применением различных подходов к решению так называемого температурного интеграла 4.10 [144]:

$$\int_0^{T_f} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \cdot dT = \frac{E}{R} \int_{y_f}^{\infty} \frac{\exp(-y)}{y^2} \cdot dy \quad (4.10)$$

Метод Коатс-Рэдферна основан на асимптотическом приближении для решения температурного интеграла при интегрировании по частям с ограничением 1 членом данного ряда, т.е. при $n=1$ [145]:

$$\begin{aligned} \int \frac{\exp(-y)}{y^2} dy &= \frac{-\exp(-y)}{y^2} - \int \frac{2 \cdot \exp(-y)}{y^3} dy = \frac{-\exp(-y)}{y^2} + \frac{2 \cdot \exp(-y)}{y^3} - \\ &- \int \frac{2 \cdot 3 \cdot \exp(-y)}{y^4} dy = \dots = \frac{-\exp(-y)}{y^2} \left(\sum_0^{\infty} \frac{(n+1)!}{(-y)^n} \right) = \frac{\exp(-y)}{y^2} \left(1 + \frac{2}{-y} \right) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Подставляя выражение 4.11 в 4.10 с учетом 2.2, окончательный вид уравнения для метода Коатс-Рэдферна имеет вид [145]:

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T_{\alpha}^2} \right) = \ln \left[\left(\frac{AR}{wE} \right) \cdot \left(1 - 2 \frac{RT_{\alpha}}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT_{\alpha}} \quad (4.12)$$

где $g(\alpha)$ – интегральный вид кинетической функции ($g(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha)$) при фиксированном значении конверсии α .

Для определения кинетических констант, при выбранной кинетической функции, зависимость $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T_\alpha^2}\right)$ от $\frac{1}{T_\alpha}$ при различных значениях конверсии аппроксимируется линейной функцией вида $y = A \cdot x + B$. Непосредственно значения кинетических констант определялись с использованием значений констант аппроксимации A и B .

Односкоростные методы предполагают, что кинетические параметры процесса не зависят от степени конверсии и достаточно сильно подвержены влиянию приборных погрешностей. Для оценки зависимости кинетических параметров процесса окисления от степени конверсии использовалась модель распределенной энергии активации с несколькими методами определения значений кинетических параметров, т.н. изоконверсионные методы – методы, предполагающие, что кинетическая функция не меняется со скоростью нагрева. В результате получаются зависимости $E(\alpha)$ и $A(\alpha)$. К недостаткам метода распределенной скорости реакции, можно отнести предположение об одностадийном характере реакции и необходимость дополнительно определять вид кинетической функции. Данные методы, аналогично односкоростным методам, делятся на две подгруппы: дифференциальные и интегральные.

а. Дифференциальные методы

Дифференциальным методом, использованным в данной работе, был метод Фридмана, основанный на следующем уравнении [146, 147]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha) \cdot A(\alpha)] - \frac{E(\alpha)}{RT_{\alpha,i}}, \quad (4.13)$$

где $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i}$ – скорость конверсии топлива в момент достижения степени конверсии α при скорости нагрева i , 1/с; $T_{\alpha,i}$ – температура в момент достижения степени конверсии α при скорости нагрева i , К.

Для получения кинетических констант, при каждой степени конверсии зависимость $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i}$ от $\frac{1}{T_{\alpha,i}}$ аппроксимировалась линейной функцией (т.е. количество экспериментальных точек равняется числу измерений с различной скоростью нагрева). Непосредственно значения кинетических констант определялись с использованием констант аппроксимации аналогично одностадийным методам (п. 4.1.2).

б. Интегральные методы.

Интегральные методы основаны на различном подходе к решению температурного интеграла (уравнение 2.12). В данной работе были использованы следующие методы [148, 149]:

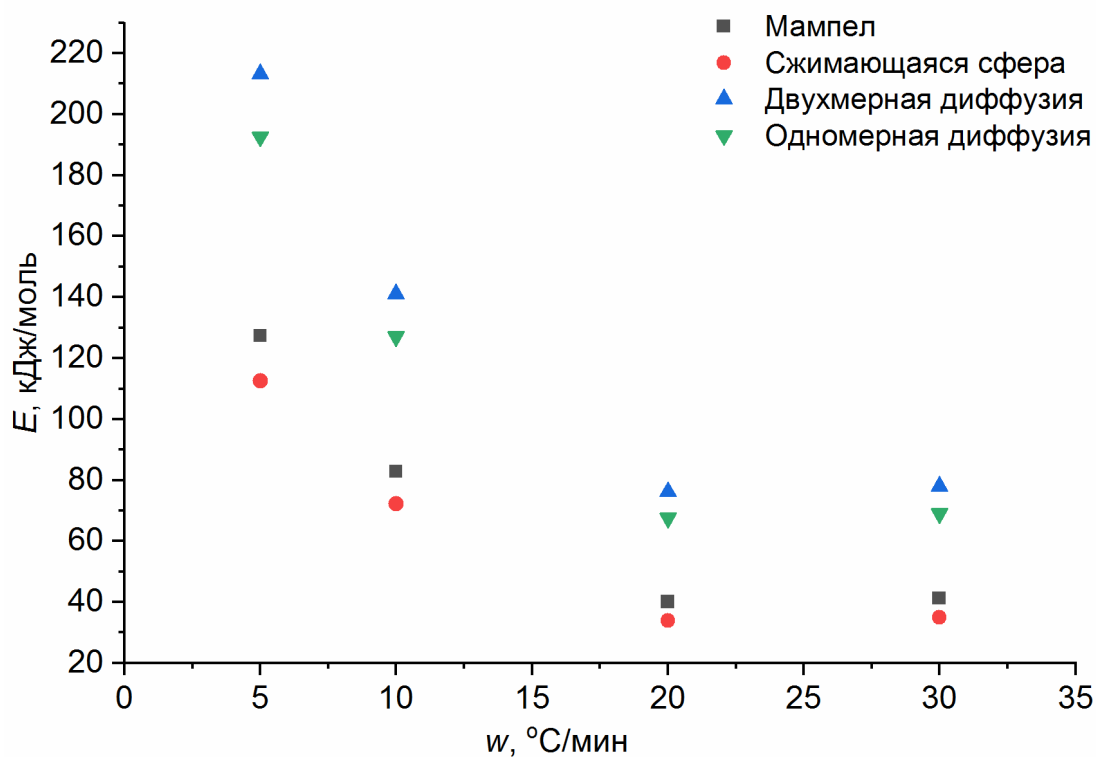
- Метод Freidman-Wall-Ozawa: $\ln(w) = \ln\left(\frac{A_0 \cdot E(\alpha)}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E(\alpha)}{RT}$;
- Метод Kisseger-Akahira-Sunose: $\ln\left(\frac{w}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E(\alpha) \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E(\alpha)}{RT}$.

4.1.3. Зависимость кинетических параметров процесса окисления от скорости нагрева

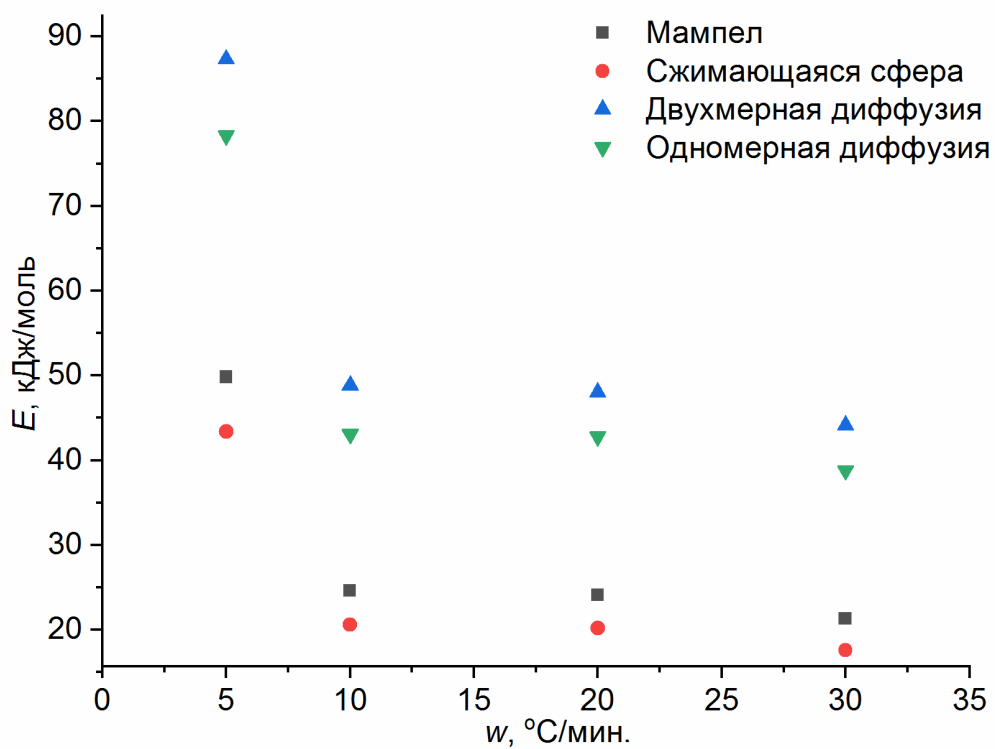
Зависимости значений энергии активации окисления от скорости нагрева для всех исследуемых образцов твердого топлива приведены на рис.4.3. Результаты расчетов значений параметров формальной кинетики с применением всех описанных выше методов приведены в приложении 2.

Вторым распространенным методом определения кинетических параметров являются аппроксимационные методы, которые позволяют избавиться от погрешности расчета для методов с численной аппроксимацией температурного интеграла.

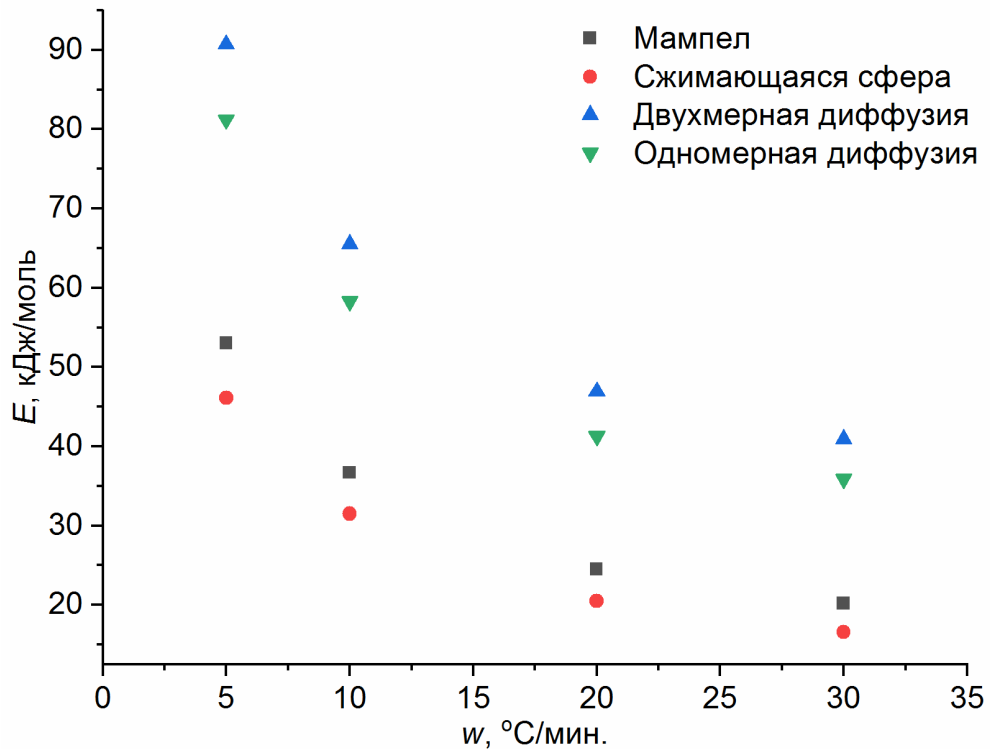
ла. Полученные с помощью данного метода аппроксимационные зависимости имеют неудовлетворительную точность (коэффициент $R^2 < 0,4$), что свидетельствует о нецелесообразности его применения в данном случае.



а)



б)



в)

Рисунок 4.3. Зависимость значений энергии активации окисления для образцов антрацита (а), каменного (б) и бурого (в) углей, определенных методом Коатс-Редферн с применением различных кинетических моделей

Последним используемым методом в расчете был прямой аппроксимационный метод, основанный на аппроксимации экспериментальной кривой изменения скорости массы одним или несколькими уравнениями Аррениуса. Полученные в результате расчетов значения энергии активации и предэкспонента идентичны таковым при использовании метода Коатс-Рэдферн с моделью Мампела.

Отметим, что для всех используемых кинетических моделей расчета наблюдается уменьшение значений энергии активации в 2,0-3,5 раза с увеличением скорости нагрева образцов твердых топлива (рис.4.3). Наибольшая точность аппроксимации наблюдается для модели Мампела, наименьшая – для метода аппроксимации одной реакцией, при этом коэффициент детерминации практически для всех моделей, используемых совместно с методом Коатс-Рэдферна, превышает значение 0,95, что не позволяет однозначно выявить предпочтительную кинетическую функцию. Однако вид используемой кинетической функции оказывает

существенное влияние на полученные значения кинетических констант (разница в значениях энергии активации для моделей сжимающейся сферы и двухмерной диффузии достигает 2,5 раз): наибольшие значения получены при использовании модели двухмерной диффузии, наименьшие – модели сжимающейся сферы. Согласно представленным на рис. 4.3 данным, с ростом скорости нагрева топлива значения энергии активации реакций окисления нелинейно снижаются.

Для образцов бурого угля также наблюдается уменьшение значений энергии активации в 2-3 раза с ростом скорости нагрева (таблице 4.3). Наибольшая точность аппроксимации, как и для окисления каменного угля, достигается при использовании модели Мампела ($R^2=988-0,967$), наименьшая – при аппроксимации одной реакцией ($R^2=0,969-0,716$). Для всех моделей метода Коатс-Рэдферна наблюдается достаточно высокая точность – $R^2>0,93$, что, тем не менее, несколько меньше, чем для образца каменного угля.

Наибольшие значения энергии активации, аналогично процессу окисления каменного угля, были получены при использовании модели двухмерной диффузии, наименьшие – для модели сжимающейся сферы. Зависимости значений энергии активации от скорости нагрева топлива, полученные при использовании различных кинетических моделей представлены на рис. 4.3. Отметим, что значения энергии активации нелинейно уменьшаются с ростом скорости нагрева.

Наибольшие значения энергии активации, рассчитанные с использованием одних и тех же моделей, были получены для образца антрацита, а наименьшие – для образца бурого угля. Отметим, что отличия для каменного и бурого углей при одинаковых скоростях нагрева незначительны (менее 10%). При этом, для всех образцов наблюдаются схожие тенденции – с увеличением скорости нагрева значения энергии активации и предэкспонент нелинейно снижаются, что может объясняться большим вкладом реакций с низкой энергией активации в кинетику процесса.

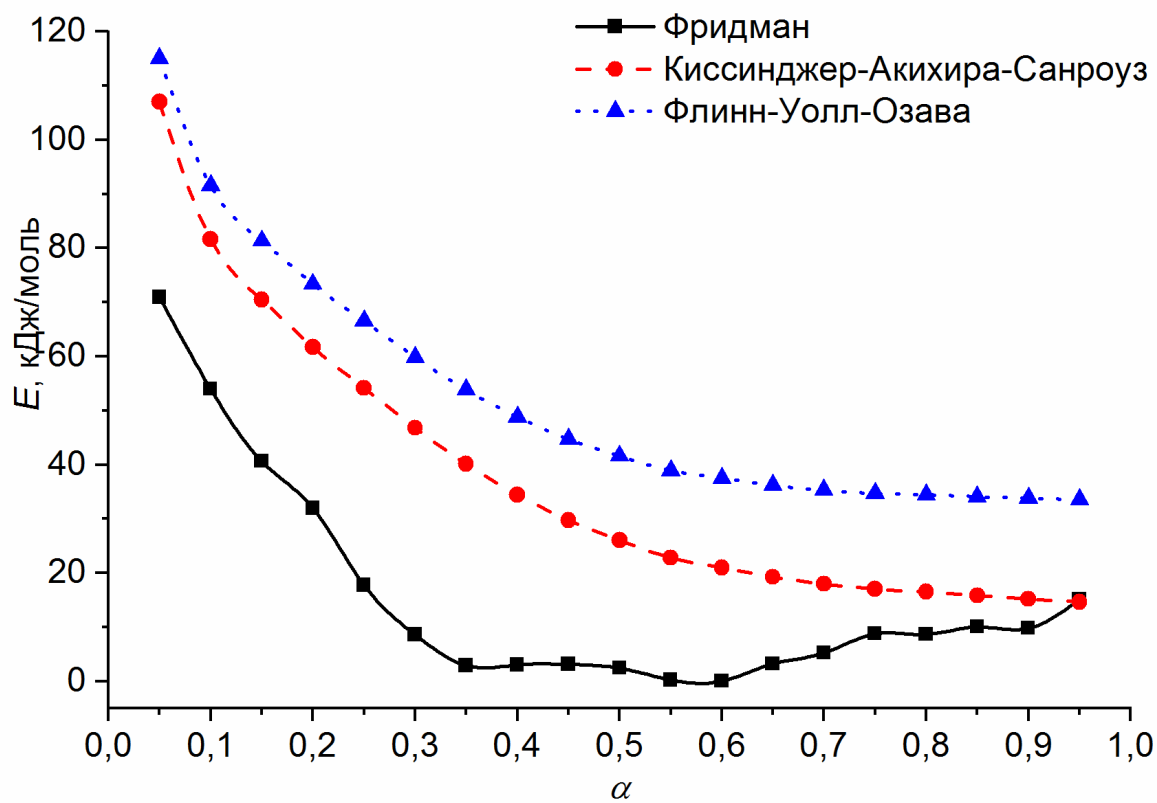
4.1.4. Зависимость кинетических параметров окисления от степени конверсии

Зависимости энергии активации и предэкспонента процессов окисления твердого топлива от степени конверсии для образцов антрацита, каменного и бурого углей представлены на рис. 4.4, 4.5 и 4.6, соответственно.

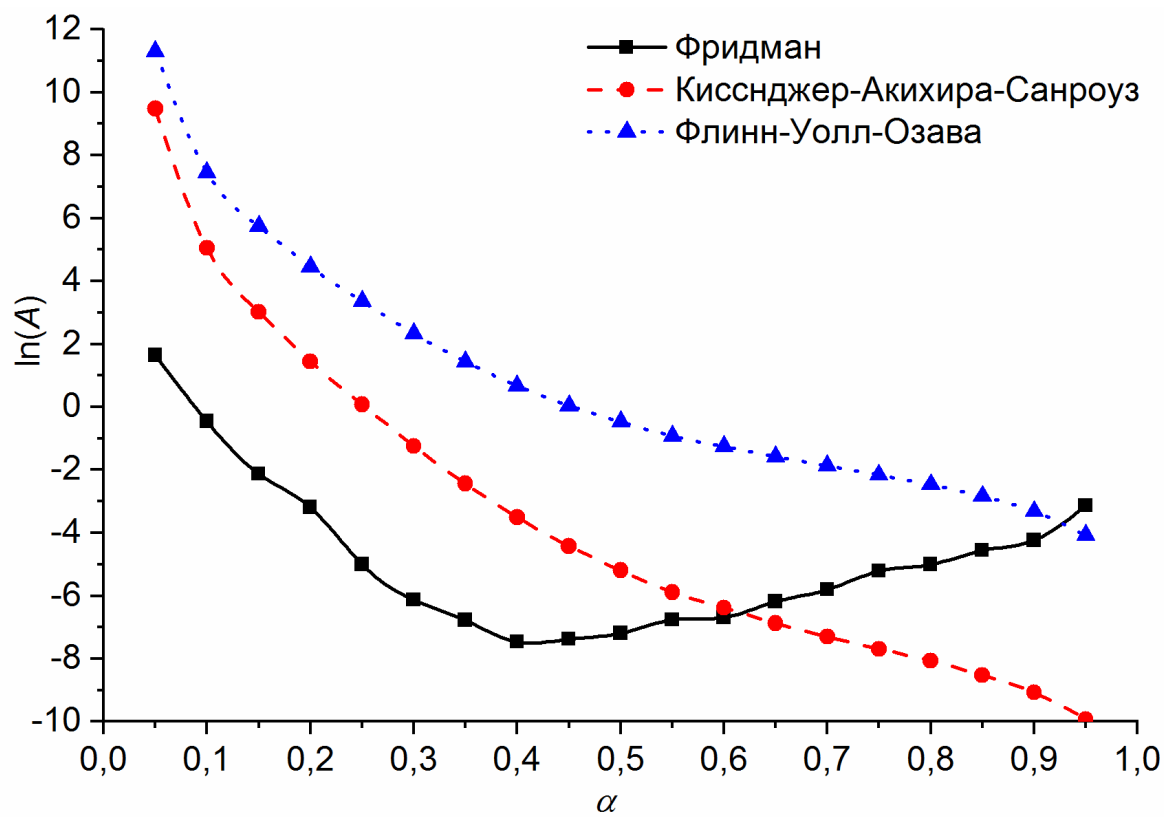
Полученные значения энергии активации для образца антрацита варьируются в диапазоне от 20 до 120 кДж/моль для интегральных методов и от 0 до 70 кДж/моль для дифференциального метода. Для образца каменного угля данные диапазоны составляют 2,5–75 кДж/моль и 10–125 кДж/моль, а для бурого – 10–85 кДж/моль и 15–100 кДж/моль при использовании дифференциальных и интегральных методов, соответственно [150].

Для всех образцов твердого топлива и методов наблюдаются схожие тенденции – с ростом степени конверсии топлив значение энергии активации снижается, что является характерным для подобных топлив [151–154], а при значениях степени конверсии 0,85–0,95 – увеличивается. Схожий характер имеют и зависимости логарифма предэкспонента от конверсии, форма которых практически полностью идентична форме кривых для энергии активации, определенных по соответствующему методу.

Зависимость энергии активации от степени конверсии, полученная с применением интегральных методов, имеет более упорядоченный вид, по сравнению с зависимостью, полученной с использованием дифференциального метода Фридмана, в которой колебания могут быть связаны с погрешностью определения мгновенной скорости конверсии. Это и является наиболее вероятной причиной снижения значений энергии активации, в диапазоне степеней конверсии 0,4–0,6 для образца антрацита.

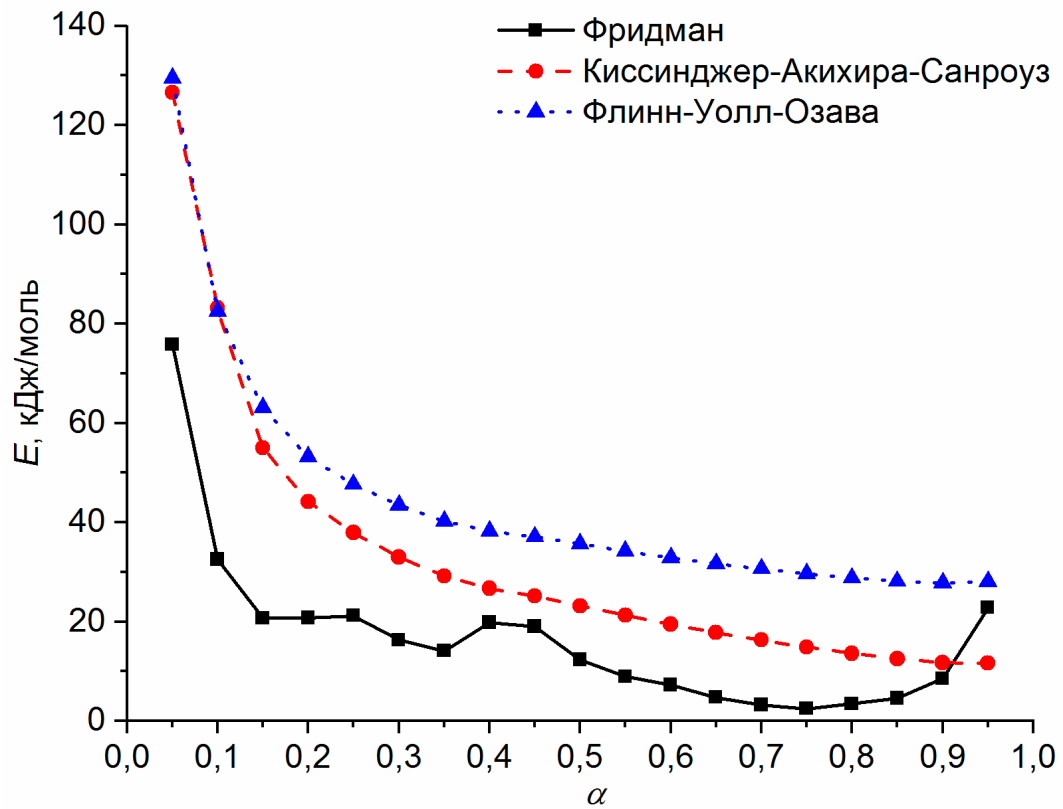


а)

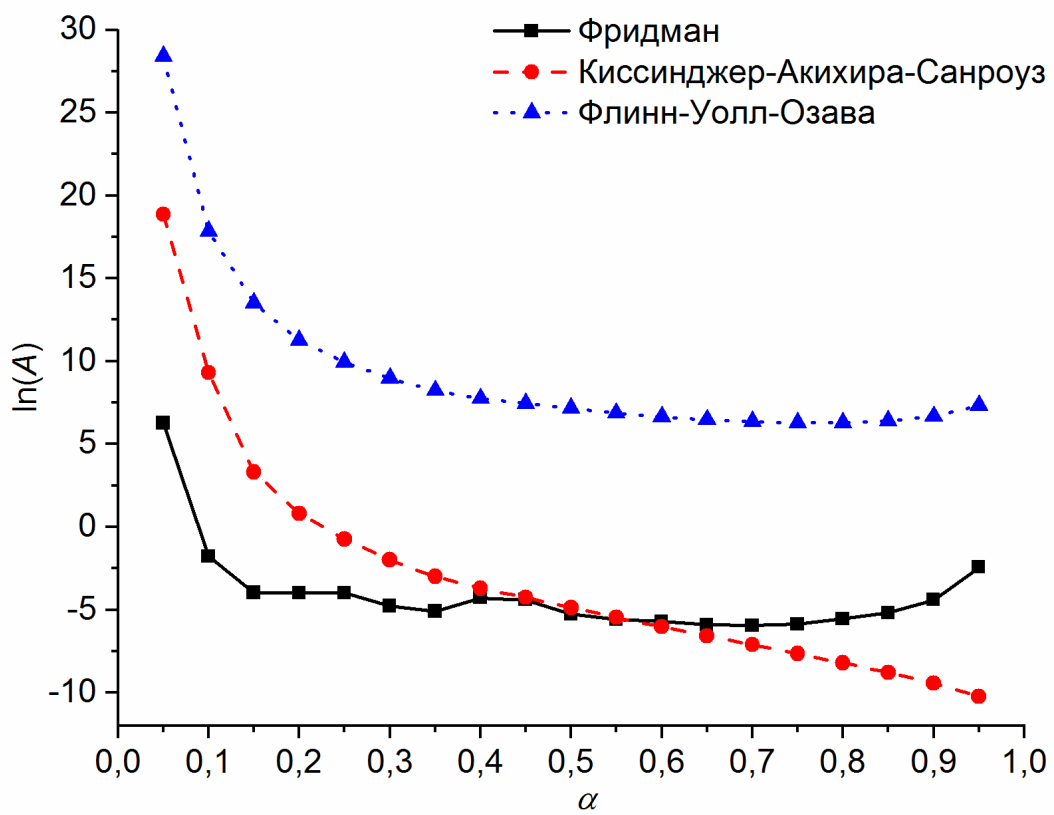


б)

Рисунок 4.4. Зависимости значений энергии активации (а) и предэкспонента (б) от степени конверсии окисления образца антрацита

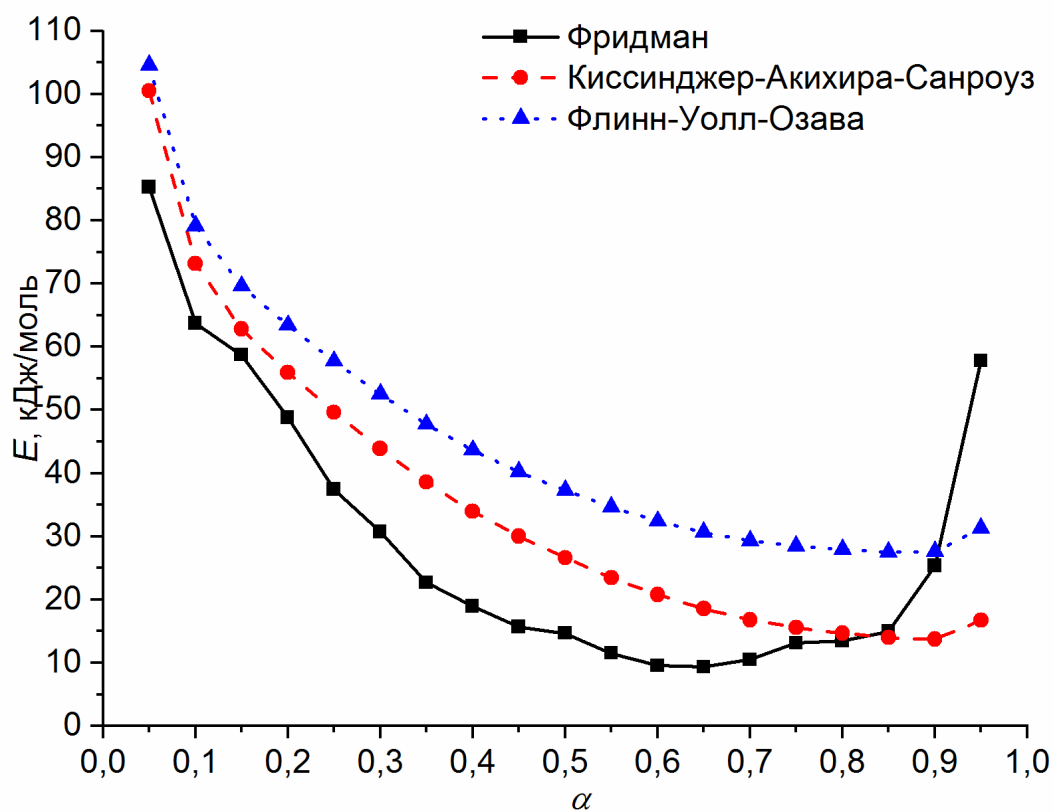


а)

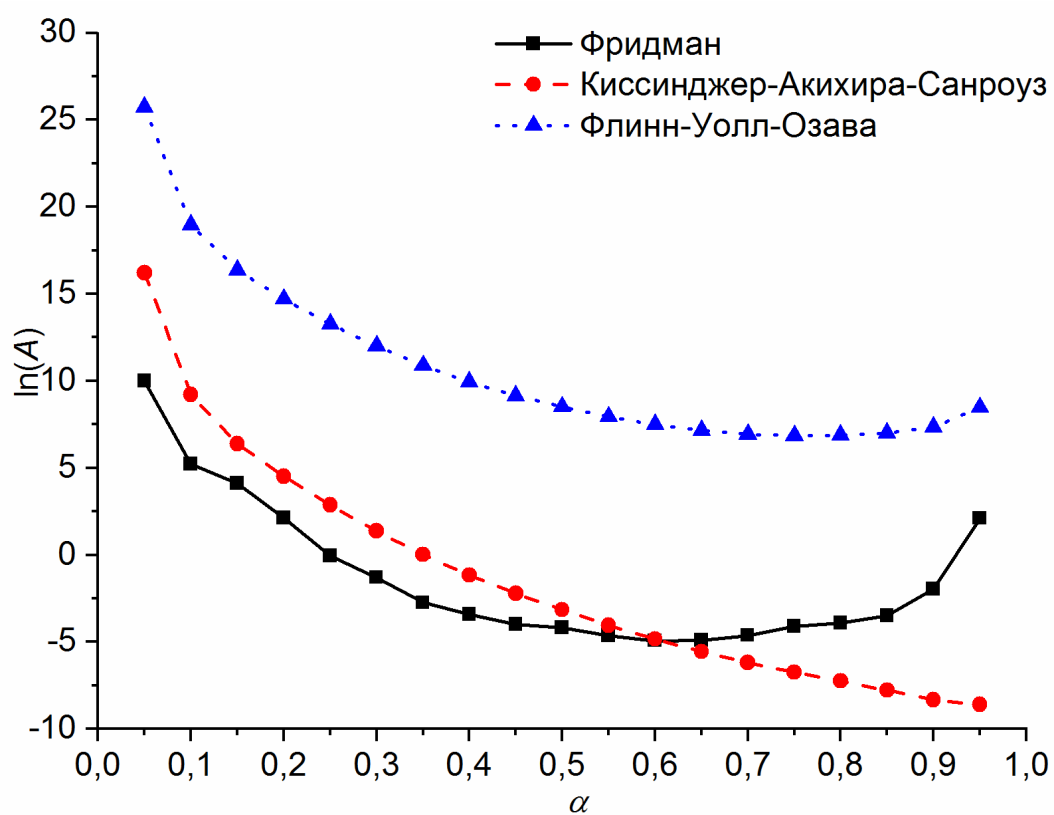


б)

Рисунок 4.5. Зависимости значений энергии активации (а) и предэкспонента (б) от степени конверсии окисления образца каменного угля



а)



б)

Рисунок 4.6. Экспериментальные зависимости значений энергии активации (а) и предэкспонента (б) для реакций окисления бурого угля от степени конверсии

В результате расчета методом Флин-Уолл-Озавы для всех образцов были получены более высокие значения энергии активации, чем при расчетах по методу Киссинджера-Акихиры-Санроуза. Поскольку зависимости, полученные в результате использования данных методов, имеют схожий вид, а разница между значениями в соответствующих точках практически постоянна, можно сделать вывод о том, что данная разница обусловлена погрешностью аппроксимации температурного интеграла. Определенные значения безразмерного комплекса $y = \frac{E}{RT}$, соответствующие значениям энергии активации и температуры при каждом значении конверсии, позволяют сделать вывод о том, что в диапазоне изменения данного комплекса для образцов антрацита – от 1,25 до 16 – метод КАС является более точным, т.к. метод ФУО разработан для значений данного комплекса в диапазоне от 20 до 60. Данное утверждение справедливо как для образцов каменного (от 1,4 до 15,5) и бурого (от 1,7 до 12,5) углей.

Полученные значения энергии активации и предэкспонента процесса окисления для образца антрацита хорошо коррелируют с данными, полученными в результате использования односкоростных моделей, причем в диапазоне значений степеней конверсии 0,2-0,4 значения энергии активации близки к диффузионным моделям, при дальнейшем росте конверсии – близки к моделям сжимающейся сферы и объемного реагирования. Это может свидетельствовать о сложном механизме окисления образца антрацита, при котором формирующиеся в ходе химической реакции поры в углеродной структуре топлива увеличивают реакционную поверхность частиц, тем самым способствуя снижению энергии активации.

Для образцов каменного угля можно выделить корреляцию между данными односкоростных и изоконверсионных моделей. Значения, соответствующие данным диффузионных моделей, коррелируют с кинетическими параметрами при степени конверсии 0,1-0,3, а для моделей сжимающейся сферы и модели Мампела – в области степеней конверсии 0,2-0,5. Причем для модели Фридмана данные диапазоны дополнительно сдвигаются в область меньших степеней конверсии.

При этом данные, полученные при низких скоростях нагрева, соответствуют меньшим значениям степени конверсии.

Аналогичные зависимости можно наблюдать и для образца бурого угля. Кинетическим параметрам, определенным с помощью диффузионных моделей, соответствуют значения, полученные по модели распределенной энергии активации в диапазоне степеней конверсии 0,1-0,3, для остальных моделей – значениям 0,5-0,7 по Фридману и 0,6-0,7 по КАС. В пределах указанного диапазона, значения, полученные для меньших скоростей нагрева, соответствовали меньшим степеням конверсии и наоборот.

Значения энергии активации, полученные с использованием односкоростных моделей при низких скоростях нагрева (см. таблицу 4.3), коррелируют с таковыми для модели распределенной энергии активации (РЭА) при низких степенях конверсии в диапазоне 0,1-0,3. В то же время значения, полученные при более высоких скоростях нагрева с помощью односкоростных методов, коррелируют со значениями при более высоких степенях конверсии твердого топлива по РЭА – от 0,3 до 0,6. Экстраполируя данное предположение, можно сделать вывод о целесообразности применения кинетических параметров модели РЭА при высоких степенях конверсии (0,8-0,9) для описания процесса зажигания угольного топлива при высоких скоростях нагрева, соответствующих реальным условиям сжигания топлива.

Значительное изменение значений энергии активации в зависимости от степени конверсии свидетельствует о том, что модель энергии активации не может достаточно достоверно выявить механизм процессов, происходящих в порошках исследуемых топлив при увеличении скорости нагрева. Это особенно заметно в области степеней конверсии, соответствующей температурам начала интенсивного окисления (до 0,2), в которой наблюдается значительное изменение значений энергии активации. Дальнейшая прямая экстраполяция полученных значений на более высокие скорости нагрева может привести к значительным погрешностям при расчете параметров процессов зажигания. Заметим, что для высоких степеней конверсии (выше 0,6) значения энергии активации стабилизируются, что под-

тверждает сделанные рядом авторов [17] выводы о целесообразности применения данных термического анализа для оценки параметров выгорания топлива в энергетических установках.

4.2. Расчет кинетических параметров зажигания твердых топлив

4.2.1. Методика определения кинетических параметров зажигания твердых топлив

Для определения значений кинетических параметров процесса зажигания при лазерном нагреве твердого топлива, в частности – значений энергии активации и предэкспонента, решалась обратная задача теплопроводности с источником тепловыделения за счет протекания одностадийной химической реакции [52, 155, 156]. Ниже приведено данное уравнение в одномерной постановке:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q \cdot A}{c} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.13)$$

где c – удельная изобарная теплоемкость, Дж/(кг К); ρ – плотность образца, кг/м³; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м К); Q – тепловой эффект реакции, Дж/кг; A – предэкспонент химической реакции, 1/с.

Для решения данной задачи в литературе используются два подхода: адиабатический и квазистационарный.

Уравнение для определения констант формальной кинетики на основе квазистационарного подхода может быть выражено как:

$$\ln\left(\frac{t_{ign}}{(1 - T_0 / T_{ign})^2}\right) = \ln \frac{0,35 \cdot c \cdot E}{(1 - 0,8 \cdot \beta) \cdot Q \cdot A \cdot R} + y \quad (4.14)$$

где T_0 – начальная температура образца, К; T_{ign} – квазистационарная температура

зажигания на образца, К; $y = \frac{E}{RT_{ign}}$ – безразмерный параметр, выражающий степе-

пень зависимости скорости химической реакции от температуры.

Для определения характерной температуры образца используется следующее выражение:

$$T_{ign} = T_0 + 1,2 \cdot q \cdot \sqrt{\frac{t_{ign}}{\lambda \cdot c \cdot \rho}} \quad (4.8)$$

где q_s – плотность потока излучения, Вт/м².

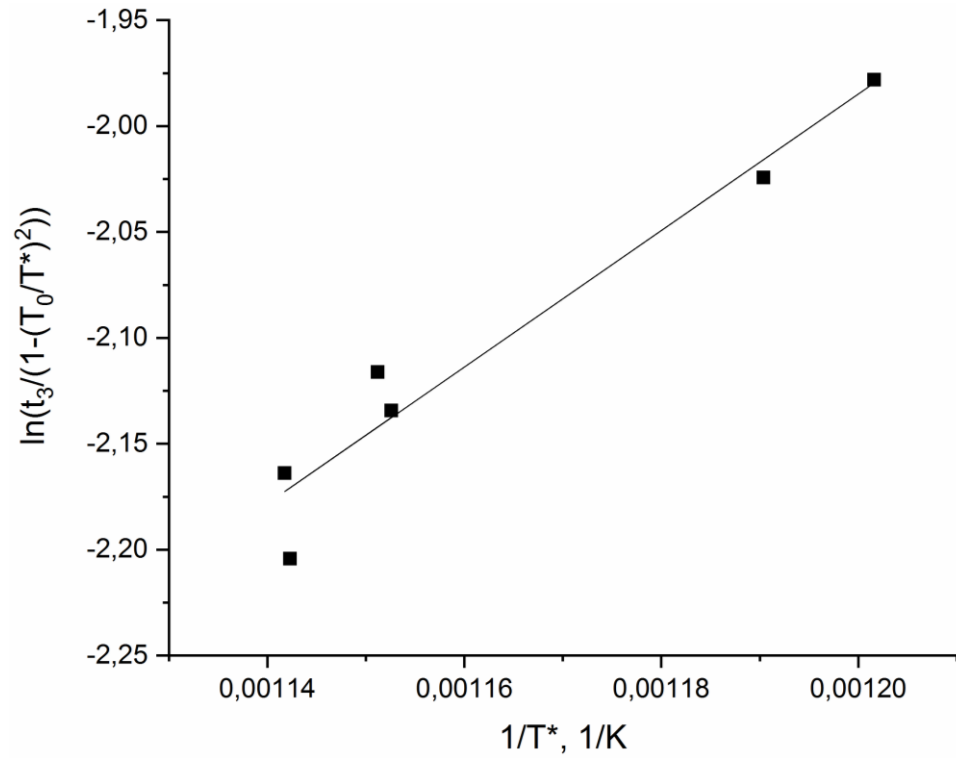
Расчет производится итерационным методом:

1. Задается начальное приближение для значения энергии активации E .
2. Задается начальное приближение квазистационарной температуры зажигания T_{ign} (в первом приближении может быть принято равным T_0).
3. Определяются значения безразмерных параметров b и характерных температур образца твердого топлива T_{ign} для каждого значения плотности потока излучения q . Пункт повторяется до тех пор, пока принятая при определении b характерная температура не совпадет с рассчитанной по формуле 2.17.
4. По константам линейной аппроксимации зависимости $\ln \left(\frac{t_{ign}}{(1 - T_0 / T_{ign})^2} \right)$ от $\frac{1}{T_{ign}}$ определяется значение энергии активации.
5. Производится уточнение значения энергии активации и расчеты повторяются, начиная с п.3. Расчет ведется до тех пор, пока разница между заданным и определенным значением энергии активации не будет меньше 3 %.

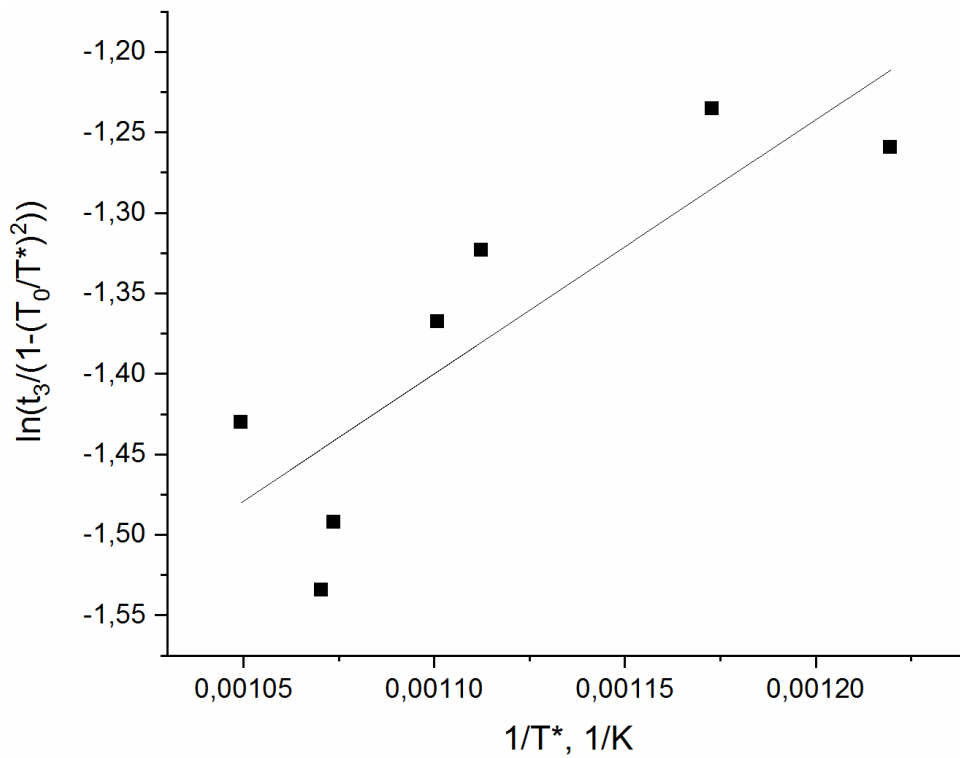
4.2.2. Результаты расчета энергии активации и теплового эффекта реакции

Кинетические параметры процессов зажигания в диапазоне значений плотности потока излучения от 150 до 200 Вт/см² были определены по методике, соответствующей твердофазной модели зажигания твердого топлива, представленной выше с применением полученных ранее аппроксимационных зависимостей. По-

лученная зависимость параметра $\ln \left(t_{ign} / \left(1 - \left(\frac{T_0}{T_{ign}} \right)^2 \right) \right)$ от $\frac{1}{T_{ign}}$ для всех исследуемых образцов твердого топлива представлена на рис.4.8.



a)



б)

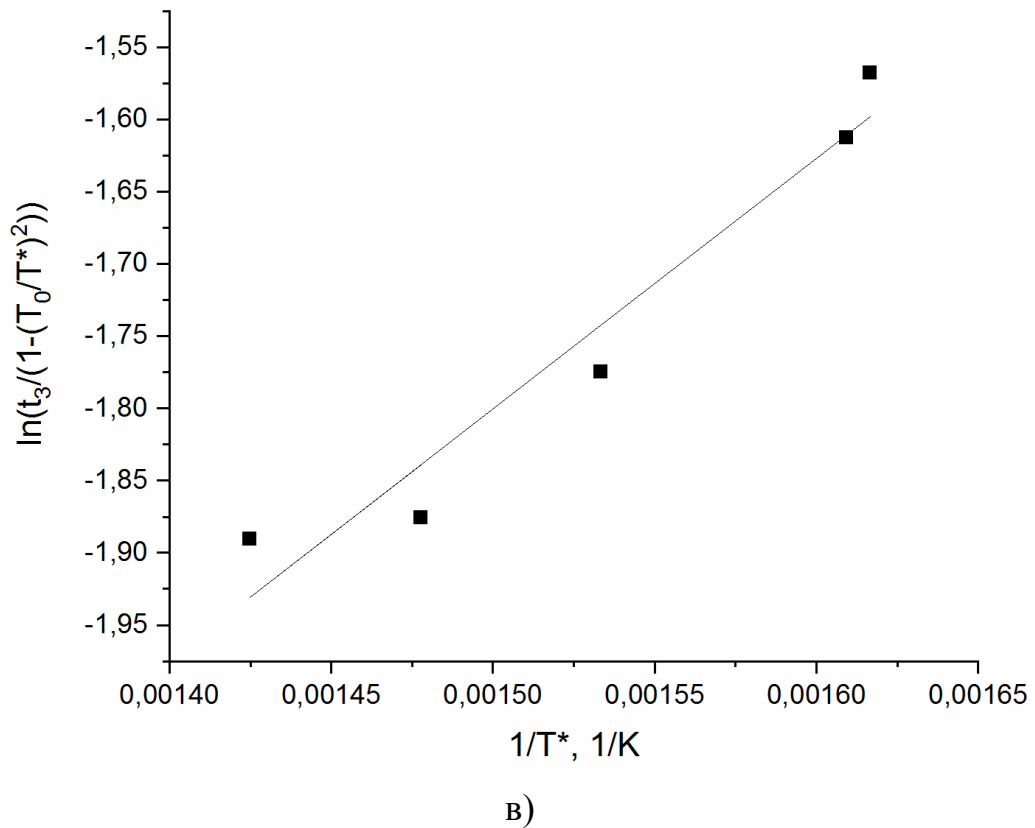


Рисунок 4.8. К определению кинетических параметров процесса зажигания образцов антрацита (а), каменного (б) и бурого (в) углей

Теплофизические параметры исследуемых твердых топлив представлены в таблице 4.1 и соответствуют параметрам твердых топлив схожих марок [157]. Плотность топлив принималась согласно данным таблицы 2.2.

Полученные в результате анализа значения энергии активации и натурального логарифма комплекса $Q \cdot A$ для реакций зажигания составили 27,3 кДж/моль и 20,7, 13,2 кДж/моль и 17,1, 14,2 кДж/моль и 18,6 для образцов антрацита, каменного и бурого углей, соответственно [159].

Таблица 4.1. Теплофизические параметры исследуемых топлив

Образец топлива	λ , Вт/(м К)	c , кДж/(кг К)	ρ , кг/м ³
Антрацит	0,60	1,25	1750
Каменный уголь	0,73	1,13	1930
Бурый уголь	0,64	1,67	1430

Отсутствие литературных данных и результатов по лазерному зажиганию данных видов топлив делает верификацию полученных значений достаточно про-

блематичной. Сравнительный анализ с данными ДТА показывает, что полученные значения коррелируют с представленными в литературе данными для аналогичных марок твердых топлив и находятся на нижней границе данного диапазона. Это можно объяснить существенно отличающимися условиями проведения эксперимента (скоростью нагрева и способом подвода тепла).

В результате сравнительного анализа значений энергии активации при лазерном зажигании установлено, что данные значения меньше, чем полученные в результате термического окисления образцов твердого топлива с использованием однокоростных методов. Наиболее близкие результаты были получены при скорости нагрева, равной 30 °С/мин с использованием модели сжимающегося ядра, что позволяет сделать вывод о возросшем вкладе гетерогенных реакций в кинетику процесса зажигания. Это также соответствует отмеченному в п.4.1 тренду снижения значения параметров формальной кинетики с увеличением скорости нагрева.

Среди моделей распределенной энергии активации для антрацита близкие значения наблюдаются в диапазоне степеней конверсии 0,2-0,25 для метода Фридмана и 0,5-0,55 для метода КАС. Для образцов каменного и бурого угля данные диапазоны составляют 0,45-0,55 для метода Фридмана и 0,80-0,90 для метода КАС. Значения, полученные методом ФВО, выше значений, определенных для процесса лазерного зажигания, во всем диапазоне степени конверсии. Полученные значения степени конверсии характерны для процессов гетерогенного окисления твердого топлива, что также подтверждает предположение о более значительном вкладе данных реакций при зажигании в ходе высокоскоростного нагрева.

4.2.3. Математическая модель зажигания твердого топлива при лучистом нагреве

Представленная ранее методика использует упрощенный подход, что приводит к погрешности получаемого решения и игнорированию некоторых факторов, таких как тепловые потери с торцевой и боковой поверхности образца и рас-

пределение температур в радиальном направлении. Для учета данных факторов, полученные в результате расчета по приведенной выше методике значения кинетических констант уточнялись с применением разработанной физико-математической модели.

Решалась двухмерная задача теплопроводности с источниками тепловыделения за счет химической реакции в цилиндрических координатах (рис. 4.9):

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q_{\mu} \cdot A \cdot \frac{\rho}{\mu} \cdot \exp(-y)$$

где t – время, с; r – координата по радиусу образца, м; z – координата по высоте образца, м; Q_{μ} – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; μ – молярная масса образца, г/моль. Высота моделируемого цилиндрического образца менялась в зависимости от вида топлива $z_0 = 0,005..0,006$ м, диаметр – $d_0 = 0,01$ м, $r_0 = d_0 / 2$

Начальное условие:

при $t = 0$ с, $r = [0..d_0 / 2]$, $z = [0..z_0]$, $T = T_0$.

Граничные условия:

при $t = [0..t_k]$ с, $r = 0$, $z = [0..z_0]$: $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$;

при $t = [0..t_k]$ с, $r = d_0 / 2$, $z = [0..z_0]$: $-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_c (T_c - T_{oc})$;

при $t = [0..t_k]$ с, $r = [0..d_0 / 2]$, $z = 0$: $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$;

при $t = [0..t_k]$ с, $r = [0..d_0 / 2]$, $z = z_0$: $-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha_c (T_c - T_{oc}) + q$;

где $q = [1 \cdot 10^6..2 \cdot 10^6]$ – тепловой поток излучения, Вт/м²; T_c – температура образца твердого топлива на заданной границе, К; T_{oc} – температура окружающей среды, К; α_c – коэффициент теплоотдачи, Вт(м² К) (в расчетах принимался согласно рекомендациям [158]).

В качестве критерия зажигания принималось достижение максимальной температуры поверхности образца твердого топлива при нагреве лазерным излучением, которая определялась экспериментально – таблица 3.6.

$$\begin{aligned}
 & -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha (T_c - T_{oc}) + q \\
 & \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \\
 & c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \\
 & \quad + Q_{\mu} \cdot A \cdot \frac{\rho}{\mu} \cdot \exp(-y) \\
 & -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha (T_c - T_{oc}) \\
 & \frac{\partial T}{\partial z} = 0
 \end{aligned}$$

Рисунок 4.9. Иллюстрация расчетной схемы математической модели, учитывающей потери тепла через поверхности образца твердого топлива

Поскольку условия зажигания образца антрацита в диапазоне плотностей потока излучения 150-200 Вт/см² значительно отличаются от сформулированной модели (активное выделение частиц топлива с поверхности образца, положение максимума температур на удалении от поверхности образца), уточнение параметров формальной кинетики для процесса зажигания антрацита не проводилось.

Задача решалась методом конечных разностей по четырехточечной неявной схеме. Шаг по времени – 10⁻⁴ с, шаг по радиусу и высоте – 2,5·10⁻⁵ м.

Полученные значения времени задержки зажигания от плотности потока излучения аппроксимировались с применением степенной функции:

$$t_{ign} = A \cdot q^B.$$

Полученные значения констант аппроксимации сравнивались со значениями констант аппроксимации, определенных в результате эксперимента. Далее последовательно корректировались значения энергии активации и предэкспонента

до получения удовлетворительной сходимости между значениями констант аппроксимации, определенными в результате расчета и эксперимента (менее 100 Дж/моль по энергии активации и менее 0,1 по натуральному логарифму предэкспонента).

Как отмечалось ранее, представленная в п. методика 4.2.2 не учитывает ряд факторов, например, тепловые потери с поверхности образца, нелинейность изменения температуры при нагреве и т.п., поэтому, для уточнения значений полученных констант, зависимость времени задержки зажигания топлива от величины теплового потока определялись с помощью сформулированной модели. Сравнение расчетных зависимостей времени задержки зажигания образца от плотности потока излучения с экспериментальными данными представлено на рис. 4.10. Значения констант формальной кинетики, определенных с использованием представленной выше модели приведены в таблице 4.2.

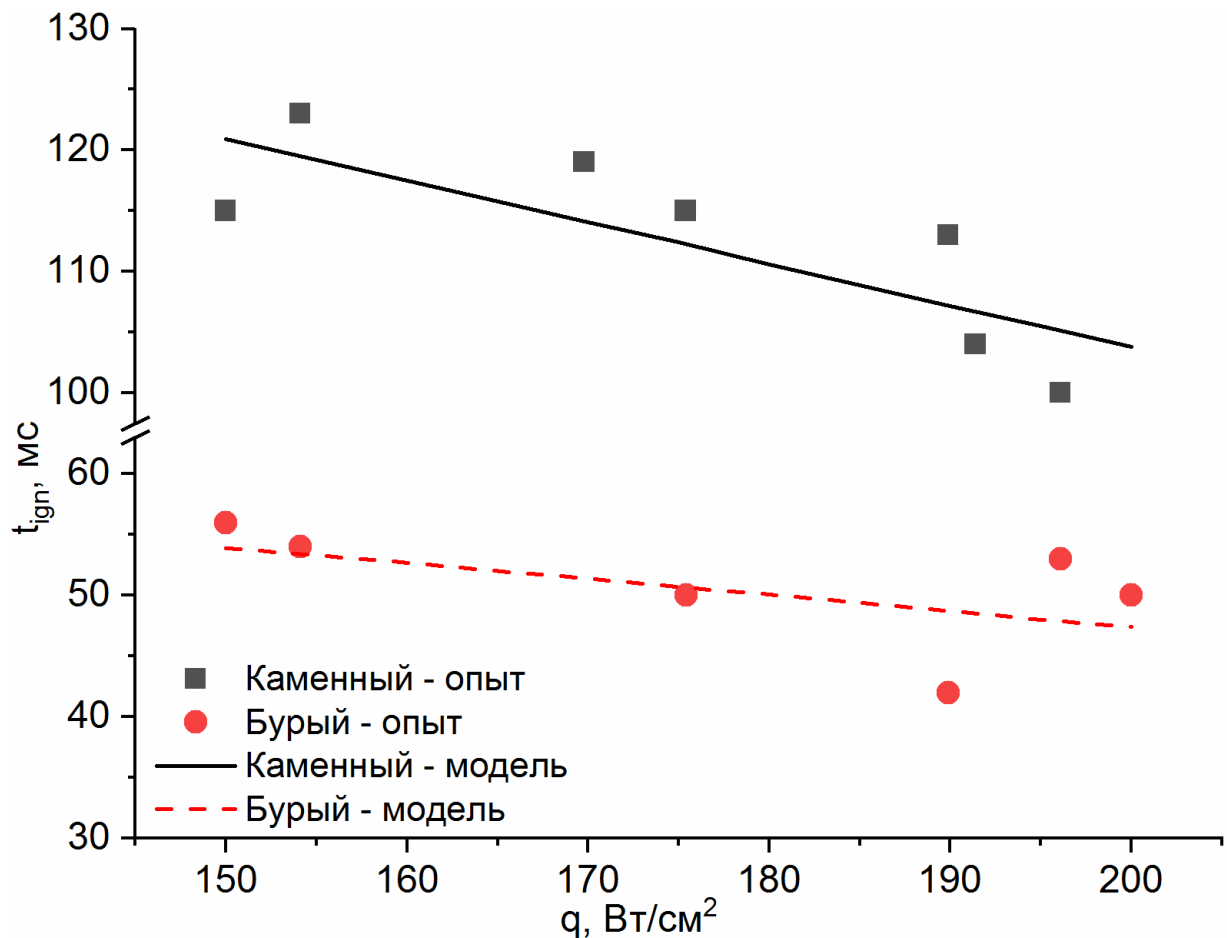


Рисунок 4.10. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Таблица 4.2. Уточненные значения констант формальной кинетики

Образец топлива	Энергия активации, кДж/моль	Логарифм $\ln(Q \cdot A)$
Каменный уголь	9,75±0,1	17,9±0,1
Бурый уголь	11,3±0,1	19,2±0,1

Уточненные значения энергии активации и предэкспонента ниже значений, определенные представленным ранее методом на 3,0–3,5 кДж/моль, в то время как значения логарифма предэкспонента выросли на 0,8 и 0,6 для образцов каменного и бурого углей, соответственно. Сравнение уточненных значений кинетических параметров процесса зажигания при лазерном нагреве с параметрами, определенными в результате ТГ-анализа, не привело к изменению соответствующих скоростей нагрева, кинетических функций и диапазонов степеней конверсии.

Выводы по четвертой главе

1. Представлены методики определения параметров формальной кинетики с применением данных ТГ-анализа и лазерного зажигания. Предложена методика учета влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на форму кинетической функции при использовании модели сжимающейся сферы, определена форма и значения аппроксимационных констант модифицированной функции. Сформулирована математическая модель зажигания образца топлива при нагреве лучистым потоком для уточнения значений параметров формальной кинетики.

2. Определены кинетические параметры процессов окисления исследуемых топлив с применением различных математических моделей. Наименьшие значения кинетических параметров получены при использовании кинетических функций Мампела и сжимающейся сферы, в то время как наибольшие значения были получены для диффузионных моделей. С увеличением скорости нагрева, значения энергии активации и предэкспонента снижались для всех образцов твердого топлива (до 2–3 раз). Для моделей распределенной энергии активации, определенные значения кинетических констант уменьшались со степенью конверсии от 70, 75 и 85 до 14, 22 и 25 кДж/моль для образцов антрацита, каменного и бурого

го углей, соответственно, при использовании модели Фридмана. Аналогичные тенденции наблюдались и при использовании моделей КАС и ФУО в диапазоне 11–130 кДж/моль.

3. Определены значения констант формальной кинетики процесса зажигания топлива при высокоскоростном нагреве потоком излучения, составляющие 27,3, 13,2 и 14,2 кДж/моль для образцов антрацита, каменного и бурого углей. Уточненные значения энергии активации зажигания, полученные с применением разработанной математической модели, ниже на 3,0–3,5 кДж/моль. Данные значения энергии активации коррелируют с соответствующими значениями, полученными с использованием модели сжимающейся сферы. Для моделей распределенной энергии активации корреляция наблюдается в диапазоне степени конверсии 0,45–0,55 при использовании метода Фридмана и 0,80–0,90 при использовании метода КАС для образцов каменного и бурого угля. Для образца антрацита соответствующие диапазоны степеней конверсии составили 0,20–0,25 и 0,50–0,55 с использованием методов Фридмана и КАС, соответственно.

4. Зависимости значений логарифма предэкспонента реакции окисления от скорости нагрева и степени конверсии аналогичны таковым для значений энергии активации. Определенные значения произведения $\ln(Q \cdot A)$ составляли 20,7, 17,1 и 18,6 для образцов антрацита, каменного и бурого углей, соответственно. Уточнение данных значений привело к увеличению данных значений до 17,9 и 19,2 для каменного и бурых углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение работы можно сформулировать основные выводы и отметить следующие результаты работы:

1. В результате выполнения диссертационной работы разработан лабораторный экспериментальный стенд и методика определения параметров процессов зажигания твердого топлива при воздействии лучистого потока. Определены времена задержки и температуры поверхности зажигания твердого топлива в момент появления свечения. Представленный метод позволяет определять значения характерных параметров зажигания при высоких скоростях нагрева от 10^3 до $2 \cdot 10^4$ °C/с, соответствующих реальным условиям эксплуатации энергетического оборудования.

2. Установлено, что увеличение скорости нагрева твердого топлива в термическом анализе от 5 до 30 °C/мин приводит к увеличению характерных температур начала и окончания интенсивного окисления образцов. Определены основные стадии и характерные температуры процессов зажигания при нагреве образцов твердого топлива лучистым потоком. Увеличение плотности потока излучения и скорости нагрева образцов твердых топлив времена задержки зажигания t_{ign} и соответствующие температуры изменяются в диапазонах 50–2000 мс и 440–1050 °C, соответственно, при этом значения температур поверхности образца в момент зажигания практически не зависят от величины плотности теплового потока. Показано, что средние и максимальные температуры зажигания твердого топлива при лазерном нагреве в ~2,0–3,0 раза выше характерных температур начала интенсивного окисления.

3. Сформулирована методика учета влияния дисперсного состава образцов твердого топлива на форму кинетической функции сжимающегося ядра и определена форма модифицированной зависимости безразмерной скорости реакции от конверсии, а также соответствующие значения аппроксимационных констант. Сформулирована математическая модель зажигания образца твердого топлива

при нагреве лучистым потоком для уточнения параметров формальной кинетики, учитывающая полученные экспериментальные данные.

4. Определены кинетические параметры процесса окисления исследуемых твердых топлив с применением различных методов, учитывающих скорость нагрева и степень конверсии. Наименьшие значения кинетических параметров исследуемых образцов твердого топлива получены при использовании кинетических функций Мампела и сжимающейся сферы, в то время как наибольшие значения были получены для диффузионной модели. С увеличением скорости нагрева, значения энергии активации и предэкспонента снижались для всех образцов твердого топлива (до 2–3 раз). Для моделей распределенной энергии активации, определенные значения кинетических констант уменьшались со степенью конверсии от 70, 75 и 85 до 1, 2,5 и 9,5 кДж/моль для образцов антрацита, каменного и бурого углей, соответственно, при использовании модели Фридмана. Аналогичные тенденции наблюдались и при использовании моделей КАС и ФУО в диапазоне 11–130 кДж/моль.

5. Определены значения констант формальной кинетики процесса зажигания топлива при высокоскоростном нагреве потоком излучения. Полученные значения энергии активации составили 27,3, 13,2 и 14,2 кДж/моль для образцов антрацита, каменного и бурого углей. Уточненные значения энергии активации процессов зажигания, полученные с применением разработанной математической модели, ниже на 3,0–3,5 кДж/моль. Данные значения энергии активации коррелируют с соответствующими значениями, полученными с использованием модели сжимающейся сферы. Для моделей распределенной энергии активации корреляция наблюдается в диапазоне степени конверсии 0,45–0,55 при использовании метода Фридмана и 0,80–0,90 при использовании метода КАС для образцов каменного и бурого угля. Для образцов антрацита соответствующие диапазоны степеней конверсии составили 0,20–0,25 и 0,50–0,55 для методов Фридмана и КАС, соответственно.

Список литературы

1. BP Statistical Review of World Energy: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
2. Энергетическая стратегия России на период до 2035 года
3. IPCC 2006, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T., and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan; available at http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/2_Volume2/V2_0_Cover.pdf
4. Zhang, Y. Characteristics of mass, heat and gaseous products during coal spontaneous combustion using TG/DSC–FTIR technology / Y. Li, Y. Huang, S. Li, W. Wang // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – P.1-12
5. Худякова, Г.И. Экспериментальное исследование термохимической конверсии коксового остатка угля методом термогравиметрического анализа: автореферат диссертации на соискание степени кандидата технических наук: 01.04.14 / Худякова Галина Ивановна. Екатеринбург. – 2015. – 24 с.
6. Kosowska-Golachowska, M. Thermal Analysis and Kinetics of Coal during Oxy-Fuel Combustion / M. Kosowska-Golachowska // Journal of Thermal Science. – 2017. – Vol. 26, No. 4. – P. 355-361.
7. Su, S. Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p.f. power station boilers / S. Su, J.H. Pohl, D. Holcombe, J.A. Hart // Progress in Energy and Combustion Science. – 2001. – Vol. 27. – P. 75-98.
8. Yuan, Y. Experimental and theoretical analyses on ignition and surface temperature of dispersed coal particles in O₂/N₂ and O₂/CO₂ ambients / Y. Yuan, S. Li, Y. Xu, Q. Yao // Fuel. – 2017. – Vol. 201. – P. 93-98.
9. Khatami, R. An overview of coal rank influence on ignition and combustion phenomena at the particle level / R. Khatami, Y.A. Levendis // Combustion and Flame. – 2016. – Vol. 164. – P. 22-34.

10.Valiullin, T.R. Combustion of the waste-derived fuel compositions metallized by aluminium powder / T.R. Valiullin, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // Combustion and Flame. – 2017. – Vol. 182. – P. 14-19.

11.Yamamoto, K. Large eddy simulation of a pulverized coal jet flame ignited by a preheated gas flow / K. Yamamoto, T. Murota, T. Okazaki, M. Taniguchi // Proceedings of the Combustion Institute. – 2011. – Vol. 33. – P. 1771-1778.

12.Glushkov, D.O. Mathematical model simulating the ignition of a droplet of coal water slurry containing petrochemicals / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak, S.V. Syrodoy // Energy. – 2018. – Vol. 150. – P. 262-275.

13.Wang, F. A refined global mechanism for modeling coal combustion under moderate or intense low-oxygen condition / F. Wang, P. Li, J. Mi, J. Wang // Energy. – 2018. – Vol. 157. – P. 764-777.

14.Glushkov, D. O. Simulation of the Process of Coal Dust Ignition in the Presence of Metal Particles / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // Solid Fuel Chemistry. – 2017. – Vol. 51. – P. 24-31.

15.Vascellari, M. Hasse Simulation of entrained flow gasification with advanced coal conversion submodels. Part 1: Pyrolysis / M. Vascellari, R. Arora, M. Pollack, C. Hasse // Fuel. – 2013. – Vol. 113. – P. 654-669.

16.Tremel, A. Gasification kinetics during entrained flow gasification – Part I; Devolatilisation and char deactivation / A. Tremel, H. Spliethoff // Fuel. – 2013. – Vol. 103. – P. 663-671.

17.Бойко Е.А. Комплексное исследование и учет реакционной способности энергетических углей в практике моделирования и совершенствования теплотехнологических процессов и оборудования. Автореферат. – Красноярск, 2008.

18.Jovanovic, R. Sensitivity analysis of different devolatilisation models on predicting ignition point position during pulverized coal combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres / R. Jovanovic, A. Milewska, B. Swiatkowski, A. Goanta, H. Spliethoff // Fuel. – 2012. – Vol. 101. – P. 23-37.

19.Максимов Е.Г. Экспериментальное исследование радиационных свойств факела в топках барабанных котлов ТЭС при сжигании природного газа. Автореферат. – Казань, 2006.

20.Glushkov, D.O. Experimental study of coal dust ignition characteristics at oil-free start-up of coal-fired boilers / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, D.A. Chebochakova, O.E. Lyakhovskaya, N.E. Shlegel, I.S. Anufriev, E.Yu. Shadrin // Applied Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 142. – P. 371-379.

21.Sarroza, A.C. Characterising pulverised fuel ignition in a visual drop tube furnace by use of a high-speed imaging technique / A.C. Sarroza, T.D. Bennet, C. Eastwick, H. Liu // Fuel Processing Technology. – 2017. – Vol. 157. – P. 1-11.

22.Бурдуков, А.П. Оптимизация конструкции горелочного устройства обеспечивающей безмазутный розжиг котла с использованием механоактивированного угля микропомола / А.П. Бурдуков, М.Ю. Чернецкий, А.А. Дектерев, Н.С Чернецкая // VIII Всероссийская конференция с международным участием «Горение твердого топлива». – 2012. – С. 24.1-11.

23.Messerle, A. V. Plasma Thermochemical Preparation for Combustion of Pulverized Coal / A. V. Messerle, V. E. Messerle, A. B. Ustimenko // High Temperature. – 2017. – Vol. 55, No. 3. – P. 352-360.

24.Ouyang, Z. Experimental study on combustion, flame and NO_x emission of pulverized coal preheated by a preheating burner / Z. Ouyang, W. Liu, C. Man, J. Zhu, J. Liu // Fuel Processing Technology. – 2018. – Vol. 179. – P. 179-202.

25.IEA Sankey Diagram: <http://www.iea.org/Sankey/>

26.McElroy, M.W. Size distribution of fine particles from coal combustion / M.W. McElroy, R.C. Carr, D.S. Ensor, G.R. Markowski // Science – Vol. 215, No. 4528. – P. 13-19.

27.CO₂ emissions from fuel combustion 2017 by International Energy Agency: <http://www.iea.org/>

28.Ryzhkov, A. Technological solutions for an advanced IGCC plant / A. Ryzhkov, T. Bogatova, S. Gordeev // Fuel. – 2018. – Vol. 214. – P. 63-72.

29.Giordano, L. Life cycle assessment of post-combustion CO₂ capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption process / L. Giordano, D. Roizard, E. Favre // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2018. – Vol. 68. – P. 146-163.

30.Тумановский, А.Г. Перспективы развития угольных ТЭС России / А.Г. Тумановский // Теплоэнергетика. – 2017. – № 6. – С. 3-14.

31.Гиль, А.В. Численное исследование сжигания резервного топлива в топке котла БКЗ-210-140 / А.В. Гиль, А.С. Заворин, Д.В. Лебедь, А.В. Старченко // Известия Томского Политехнического Университета. – 2014. – Т. 325, № 4. – С. 65-75.

32.Gonzalez-Salazar, M.A. Review of the operational flexibility and emissions of gas- and coal-fired power plants in a future with growing renewables / M.A. Gonzalez-Salazar, T. Kirsten, L. Prchlik // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol. 82. – P. 1497-1513.

33.Chen, J. C. Laser Ignition of Pulverized Coals / J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato, K. Ito // Combustion and Flame. – 1994. – Vol. 97. – P. 107-117.

34.Zhang, D-K. Laser-Induced Ignition of Pulverized Fuel Particles / D-K. Zhang // Combustion and flame. – 1992. – Vol. 90. – P. 134-142.

35.Zhang D-K., Wall T.F., Hills P.C. The ignition of single pulverized coal particles: minimum laser power required / D-K. Zhang, T.F. Wall, P.C. Hills // Fuel. – 1994. – Vol. 73, No. 5. – P. 647-655.

36.ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

37.Методика определения условий теплового самовозгорания веществ и материалов – Москва, 2004.

38.Kim, D. The effect of wood biomass blending with pulverized coal on combustion characteristics under oxy-fuel condition / S. Ahn, G. Choi, D. Kim // Biomass and bioenergy. – 2014. – Vol. 71. – P. 144-154.

39.Wang, M. Study on combustion characteristics of young lignite in mixed O₂/CO₂ atmosphere / M. Wang, R. Zhao, S. Qing, Y. Liu, A. Zhang // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – Vol. 110. – P. 1240-1246.

40.Korotkikh, A.G. Comparison of coal reactivity during conversion into different oxidizing medium / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, K.B. Larionov, V.I. Osipov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 754, No. 5. – P. 052005.1-5.

41.Goshayeshi, B. A comparison of various models in predicting ignition delay in single-particle coal combustion / B. Goshayeshi, J.C. Sutherland // *Combustion and Flame*. – 2014. – Vol. 161. – P. 1900-1910.

42.Wei, Q. Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal / Q. Wei, Q. Xie, H. Yuyi, D. Jiatao, S. Kaidi, Y. Qian, W. Jincao// *International Journal of Mining Science and Technology*. – 2012. – Vol. 22. – P. 645-650.

43.Pranda, P. Combustion of fly-ash carbon Part I. TG/DTA study of ignition temperature / P. Pranda, K. Prandova, V. Hlavacek // *Fuel Processing Technology*. – 1999. – Vol. 61, No. 3. – P. 211-221.

44.Zhang, B. Investigation on the ignition, thermal acceleration and characteristic temperatures of coal char combustion / B. Zhang, P. Fu, Y. Liu, F. Yue, F. Chen, H. Zhou, C. Zheng // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – Vol. 113. – P. 1303-1312.

45.Du, R. A sectioning method for the kinetics study on anthracite pulverized coal combustion / R. Du, K. Wu, L. Zhang, D. Xu, C. Chao, D. Zhan // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 130. – P. 2293-2299.

46.Lu, H-Y.. Effect of fractional extraction on the combustion characteristics of four Chinese coals / H-Y. Lu, Y-J. Tian, D-P. Xu // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2018. – Vol. 40, No. 1. – P. 1-8.

47.Arenillas, A. A TG/DTA study on the effect of coal blending on ignition behavior / A. Arenillas, F. Rubiera, B. Arias, J.J. Pis, J.M. Faúndez, A.L. Gordon, X.A. García // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. – Vol. 76. – P. 603–614.

- 48.Cahyadi, C. Predicting behavior of coal ignition in oxy-fuel combustion / C. Cahyadi, A. Surjosatyo, Y.S. Nugroho // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 37. – P. 1423-1434.
- 49.Essenhigh, R.H. Ignition of Coal Particles: A Review / R.H. Essenhigh, M.K. Misra, D.W. Shaw // *Combustion and Flame*. – 1989. – Vol.77. – P. 3-30.
- 50.Семенов, Н.Н. Тепловая теория горения и взрывов / Н.Н. Семенов // *Успехи физических наук*. – 1940. – Т. 23, № 3. – С. 251-292.
- 51.Франк-Каменецкий, Д.А. распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва / Д.А. Франк-Каменецкий // *Журнал физической химии*. – 1939. – Т. 13, № 7. – С. 738-755.
- 52.Вилунов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ. – Новосибирск: Наука, 1984.
- 53.Jayaraman, K. Thermogravimetric and mass spectrometric (TG-MS) analysis and kinetics of coal-biomass blends / K. Jayaraman, M.V. Kok, I. Gokalp // *Renewable energy*. – 2017. – Vol. 101. – P. 293-300.
- 54.Wang, G. Thermal behavior and kinetic analysis of co-combustion of waste biomass/low rank coal blends / G. Wang, J. Zhang, J. Shao, Z. Liu, G. Zhang, T. Xu, J. Guo, H. Wang, R. Xu, H. Lin // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – V.124. – P.414-426.
- 55.Das, T. Thermal behaviour of low-rank Indian coal fines agglomerated with an organic binder / T. Das, B.P. Baruah, B.K. Saikia // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – V.126. – P.435-446.
- 56.Лыгина, Е.С. Особенности изучения термодеструкции твердых и жидких органических углесодержащих продуктов методом термогравиметрии / Е.С. Лыгина, А.Ф. Дмитрук, Л.Я. Галушко, С.Б. Любчик, В.Ф. Третьяков // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 3. – С. 58-74.
- 57.López, F.A. Kinetics of the Thermal Degradation of Granulated Scrap Tyres: A Model-free Analysis. / F.A. López, A.A. El Hadad, F.G. Alguacil, T.A. Centeno, B. Lobato // *Materials Science*. – 2013. – Vol. 19, No. 4. – P. 403-408.

58.Starink, M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods / M.J. Starink // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Vol. 404. – P. 163-176.

59.Vyazovkin, S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin, A.K. Burnhamb, J.M. Criadoc, L.A. Pérez-Maquedac, C. Popescud, N. Sbirrazzuolie // *Thermocimica Acta*. – 2017. – Vol. 505. – P. 1-19.

60.Lei, K. Combustion Characteristics of Single Particles from Bituminous Coal and Pine Sawdust in O_2/N_2 , O_2/CO_2 , and O_2/H_2O Atmospheres / K. Lei, B. Ye, J. Cao, R. Zhang, D. Liu // *Energies*. – 2017. – Vol. 10. – P. 1695-1706.

61.Glushkov, D.O. Simultaneous ignition of several droplets of coal–water slurry containing petrochemicals in oxidizer flow / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Fuel processing technology*. – 2016. – Vol. 152. – P. 22-33.

62.Yuan, Y. Experimental and theoretical analyses on ignition and surface temperature of dispersed coal particles in O_2/N_2 and O_2/CO_2 ambients / Y. Yuan, S. Li, Y. Xu, Q. Yao // *Fuel*. – 2017. – Vol. 201. – P. 93-98.

63.Nyashina, G.S. Energy efficiency and environmental aspects of the combustion of coal-water slurries with and without petrochemicals / G.S. Nyashina, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 172. – P. 1730-1738.

64.Zou, C. Effects of Calcium Peroxide on Desulfurization and Combustion Efficiency during Coal Combustion / C. Zou, L. Wen, J. Zhao, R. Shi // *Journal of Energy Engineering*. – 2017. – Vol. 143, No. 2. – P. 04016042.1-8.

65.Yuan, Y. The transition of heterogeneous–homogeneous ignitions of dispersed coal particle streams / Y. Yuan, S. Li, G. Li, N. Wu, Q. Yao // *Combustion and Flame*. – 2014. – Vol. 161. – P. 2458-2468.

66.Yuan, Y. Characterization on hetero-homogeneous ignition of pulverized coal particle streams using CH/ chemiluminescence and 3 color pyrometry / Y. Yuan, S. Li, F. Zhao, Q. Yao, M.B. Long // *Fuel*. – 2016. – Vol. 184. – P. 1000-1006.

67.Ponzio, A. Ignition of single coal particles in high-temperature oxidizers with various oxygen concentrations / A. Ponzio, S. Senthooresvelan, W. Yang, W. Blasiak, O. Eriksson // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – P. 974-987.

68.Kuznetsov, G.V. Ignition of the Coal–Water Slurry Containing Petrochemicals and Charcoal / G.V. Kuznetsov, S.Y. Lyrschikov, S.A. Shevyrev, P.A. Strizhak // *Energy and Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – P. 10886-10892.

69.Zhou, K. The ignition characteristics and combustion processes of the single coal slime particle under different hot-coflow conditions in N_2/O_2 atmosphere / K. Zhou, O. Lin, H. Hu, L. Song // *Energy*. – 2017. – Vol. 136. – P. 173-184.

70.Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

71.Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). Издание третье, переработанное и дополненное. Издательство НПО ЦКТИ, С-Пб, 1998 – 256 с.

72.Блох А.Г. и др. Теплообмен излучением: Справочник / А.Г. Блох, Ю.А. Журавлев, Л.Н. Рыжков. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 432 с.: ил.

73.Ajrash, M. Experimental investigation of the minimum auto-ignition temperature (MAIT) of the coal dust layer in a hot and humid environment / M. Ajrash, J. Zanganeh, B. Moghtaderi // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol. 82. – P. 12-22.

74.ASTM E2021-15, Standard Test Method for Hot-Surface Ignition Temperature of Dust Layers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

75.Riaza, J. Ignition and combustion of single particles of coal and biomass / J. Riaza, J. Gibbins, H. Chalmers // *Fuel*. – 2017. – Vol. 202. – P. 650-655.

76.Qiao, Y. An investigation of the causes of the difference in coal particle ignition temperature between combustion in air and in O_2/CO_2 / Y. Qiao, L. Zhang, E. Binner, M. Xu, C-Z. Li // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89. – P. 3381-3387.

77.Адуев, Б.П. Лазерное зажигание низкометаморфизованного угля / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов., Н.В. Нелюбина, Р.Ю. Ковалев, А.Н. Заостровский, З.Р. Исмагилов // *Химическая физика*. – 2016. – Т. 35, № 12. – С. 47-49.

78. Phuc, T.X. High-Energy Nd-Yag Laser Ignition of Coals: Modeling Analysis / T.X. Phuc, M.P. Mathur, J.M. Ekmann, P. Durbetaki // *Combustion and Flame*. – 1993. – Vol. 94. – P. 349-362.

79. Адуев, Б.П. Лазерное зажигание смесевых составов бурого угля и тетра-нитропентаэритрита / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин, Н.В. Нелюбина, Г.М. Белокуров // *Вестник Кемеровского государственного университета* – 2015. – Т. 3, №4. – С. 225-228.

80. Joy, W.K. Laser heating of coal particles in the source of "time-of-flight" mass spectrometer / W.K. Joy, W.R. Ladner, E. Pritchard // *Nature*. – 1968. – Vol. 217, No. 5129. – P. 640-641.

81. Joy, W.K. Laser heating of pulverized coal in the source of a time-of-flight mass spectrometer / W.K. Joy, W.R. Ladner, E. Pritchard // *Fuel*. – 1970. – Vol. 49, No. 1. – P. 26-38.

82. Qu, M. Ignition and combustion of laser-heated pulverized coal / M. Qu, M. Ishigaki, M. Tokuda // *Fuel*. – 1996. – Vol. 75, No. 10. – P. 1155-1160.

83. Li, S. Study on the Alkali Release from the Combustion Products of a Single Coal Particle by Laser Ignition / S. Li, M. Dong, J. Lu, Z. Tian, Z. Hou, W. Lin, B. Yu, Q. Lai, S. Chen, J. Qiu // *Energy and fuels*. – 2017. – Vol. 31, No. 4. – P. 4452-4460.

84. Cozzani, V. Ignition and Combustion of Single, Levitated Char Particles / V. Cozzani, L. Petarca, S. Pintus, L. Tongotti // *Combustion and flame*. – 1995. – Vol. 103. – P. 181-193.

85. Wong, B.A. Laser Ignition of Levitated Char Particles / B.A. Wong, G.R. Gavalas, R.C. Flagan // *Energy & Fuels*. – 1995. – Vol. 9. – P. 484-492.

86. Dubaniewicz, T.H. Jr. Continuous wave laser ignition thresholds of coal dust clouds / T.H. Jr. Dubaniewicz, K.L. Cashdollar, G.M. Green // *Journal of laser applications*. – 2003. – Vol. 15, No. 3. – P. 184-191.

87. Gururajan, V.S. Mechanisms for the Ignition of Pulverized Coal Particles / V.S. Gururajan, T.F. Wall, R.P. Gupta, J.S. Truelove // *Combustion and flame*. – 1990. – Vol. 81. – P. 119-132.

88.Померанцев, В.В. Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов/ В. В. Померанцев, К. М. Арефьев, Д. Б. Ахмедов и др.; Под ред. В. В. Померанцева 2-е изд. перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отделение, 1986. – 312 с.: ил.

89.Korotkikh, A.G. Ignition by laser radiation and combustion of composite solid propellants with bimetal powders / A.G. Korotkikh, V.A. Arkhipov, O.G. Glotov, N.N. Zolotorev // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 830, No. 1. – P. 012137.1-5.

90.Korotkikh, A.G. Effect of iron and boron ultrafine powders on combustion of aluminized solid propellants / A.G. Korotkikh, O.G. Glotov, V.A. Arkhipov, V.E. Zarko, A.B. Kiskin // Combustion and Flame. – 2017. – Vol. 178. – P. 195-204.

91.Arkhipov, V.A. The influence of aluminum powder dispersity on composite solid propellants ignitability by laser radiation / V.A. Arkhipov, A.G. Korotkikh // Combustion and Flame. – 2012. – Vol. 159. – P. 409–415.

92.Копань, А.В. Опытное сжигание непроектного угля разреза «Сарыкольский» майкубенского угольного бассейна на котле П-59 энергоблока ст. № 1 филиала ПАО «ОГК-2» – Рязанская ГРЭС / А.В. Копань, Е.Г. Барташук, А.М. Глушаков // Инфраструктурные отрасли экономики. – 2016. – № 14. – С.188-195.

93.Mao Z., Zhang L., Zhu X., Zhou D., Liu W., Zheng C. Investigation on coal moderate or intense low-oxygen dilution combustion with high-velocity jet at pilot-scale furnace / Z. Mao, L. Zhang, X. Zhu, D. Zhou, W. Liu, C. Zheng // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 111. – P. 387-396.

94.Weidmann, M. Detailed investigation of flameless oxidation of pulverized coal at pilot-scale (230 kW_{th}) / M. Weidmann, V. Verbaere, G. Boutin, D. Honoré, S. Grathwohl, G. Goddard, C. Gobin, H. Dieter, R. Kneer, G. Scheffknecht // Applied Thermal Engineering. – 2015. – Vol. 74. – P. 96-101.

95.Li, S. Optimization of air staging in a 1 MW tangentially fired pulverized coal furnace / S. Li, T. Xu, S. Hui, Q. Zhou, H. Tan // Fuel Processing Technology. – 2009. – Vol. 90. – P. 99-106.

96.Gong, Z. Combustion and NO Emission of Shenmu Char in a 2 MW Circulating Fluidized Bed / Z. Gong, Z. Liu, T. Zhou, Q. Lu, Y. Sun // *Energy & Fuels*. – 2015. – Vol. 29, No. 2. – P. 1219-1226.

97.Jovanovic, R. Sensitivity analysis of different devolatilisation models on predicting ignition point position during pulverized coal combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ atmospheres / R. Jovanovic, A. Milewska, B. Swiatkowski, A. Goanta, H. Spliethoff // *Fuel*. – 2012. – Vol. 101. – P. 23-37.

98.Wang, X. Determining the optimum coal concentration in a general tangential-fired furnace with rich-lean burners: From a bench-scale to a pilot-scale study / X. Wang, H. Tan, W. Yan, X. Wei, Y. Niu, S. Hui, T. Xu // *Applied Thermal Engineering*. – 2014. – Vol. 73. – P. 371-379.

99.Guo, J. Experimental and numerical investigations on oxy-coal combustion in a 35 MW large pilot boiler / J. Guo, Z. Liu, X. Huang, T. Zhang, W. Luo, F. Hu, P. Li, C. Zheng // *Fuel*. – 2017. – Vol. 187. – P. 315-327.

100.Panahi, A. On the particle sizing of torrefied biomass for co-firing with pulverized coal / A. Panahi, M. Tarakcioglu, M. Schiemann, M. Delichatsios, Y.A. Leventidis // *Combustion and Flame*. – 2018. – Vol. 194. – P. 72-84.

101.Burdukov, A.P. Autothermal combustion of mechanically-activated micronized coal in a 5 MW pilot-scale combustor / A.P. Burdukov, V.I. Popov, T.S. Yusupov, M.Yu. Chernetskiy, K. Hanjalic // *Fuel*. – 2014. – Vol. 122. – P. 103-111.

102.Volkov, E.P. Increase of Ecological Safety, Reliability and Efficiency of Coal-Fired Boilers / E.P. Volkov, A.M. Arkhipov, V.B. Prokhorov, S.L. Chernov // *Problemele energeticii regionale 1*. – 2017. – Vol. 33. – P. 45-53.

103.Вагнер, А.А. Глубокое подавление NO_x при ступенчатом сжигании кузнецкого угля в U-образном прямоточно-вихревом факеле / А.А. Вагнер, В.В. Абрамов, В.В. Гапеев, А.М. Архипов // *Теплоэнергетика*. – 2002. – № 2. – С. 14-19.

104.Zeng, G. Effects of Combustion Conditions on Formation Characteristics of Particulate Matter from Pulverized Coal Bias Ignition / G. Zeng // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – P. 8691-8700.

105.Fix, G. The effect of oxygen-to-fuel stoichiometry on coal ash fine-fragmentation mode formation mechanisms / G. Fix, W.S. Seames, M.D. Mann, S.A. Benson, D.J. Miller // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – P. 793-800.

106.Осинцев, К.В. Классификация и анализ эффективности методов низкотемпературного факельного сжигания угольной пыли на котлах / К.В. Осинцев // Вестник ЮУрГУ. – 2010. – № 32. – С. 20-26.

107.Энхжаргал, Х. Математическое моделирование термоподготовки и горения угольной частицы. I. Стадия прогрева / Х. Энхжаргал, В.В. Саломатов // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83, № 5. – С. 837-846.

108.Энхжаргал, Х. Математическое моделирование термоподготовки и горения угольной частицы. II. Стадия сушки / Х. Энхжаргал, В.В. Саломатов // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84, № 2. – С. 239-247.

109.Энхжаргал, Х. Математическое моделирование термоподготовки и горения угольной частицы. III. Стадия выхода летучих / Х. Энхжаргал, В.В. Саломатов // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 590-597.

110.Энхжаргал, Х. Математическое моделирование термоподготовки и горения угольной частицы. IV. Стадия зажигания / Х. Энхжаргал, В.В. Саломатов // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84, № 4. – С. 830-835.

111.Энхжаргал, Х. Математическое моделирование термоподготовки и горения угольной частицы. V. Стадия выгорания / Х. Энхжаргал, В.В. Саломатов // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84, № 4. – С. 835-841.

112.Zou, C. Numerical research on the homogeneous/ heterogeneous ignition process of pulverized coal in oxy-fuel combustion / C. Zou, L. Cai, C. Zheng // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – Vol. 73. – P. 207-2016.

113.Badzioch, S. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles / S. Badzioch, P.G.W. Hawksley // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1970. – Vol. 9, No. 4. – P. 521–530.

114.Kobayashi, H. Coal devolatilization at high temperatures / H. Kobayashi, J.B. Howard, A.F. Sarofim // Symposium (International) on Combustion. – 1977. – Vol. 16, No. 1. – P. 411–25.

115.Pitt, G.J. The kinetics of the evolution of volatile products from coal / G.J. Pitt // Fuel. – 1962. – Vol. 41. – P. 267–274.

116.Fletcher, T.H. Chemical Percolation Model for Devolatilization. 2. Temperature and Heating Rate Effects on Product Yields / T.H. Fletcher, A.R. Kerstein // Energy & Fuels. – 1990. – Vol. 4. – P. 54-60.

117.Luo, K. Universal Devolatilization Process Model for Numerical Simulations of Coal Combustion / K. Luo, J. Xing, Y. Bai, J. Fan // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31, No. 6. – P. 6525-6540.

118.Eaton, A.M. Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models / A.M. Eaton, L.D. Smoot, S.C. Hill, C.N. Eatough // Progress in Energy and Combustion Science. – 1999. – Vol. 25. – P. 387-436.

119.Solomon, P.R. General Model of Coal Devolatilization / P.R. Solomon, D.G. Hamblen, R.M. Carangelo, M.A. Serio, G.V. Deshpande // Energy & Fuels. – 1988. – Vol. 2. – P. 405-422.

120.Ubhayakar, S.K. Rapid devolatilization of pulverized coal in hot combustion gases / S.K. Ubhayakar, D.B. Stickler, C.W. Von Rosenberg Jr., R.E. Gannon // Symposium (International) on Combustion. – 1977. – Vol. 16, No. 1. – P. 427-436.

121.Lakshmanan, C.C. A New Distributed Activation Energy Model Using Weibull Distribution for the Representation of Complex Kinetics / C.C. Lakshmanan, N. White // Energy & Fuels. – 1994. – Vol. 8. – P. 1158-1167.

122.Fletcher, T.H. Chemical Percolation Model for Devolatilization. 3. Direct Use of ^{13}C NMR Data to Predict Effects of Coal Type / T.H. Fletcher, A.R. Kerstein, R.J. Pugmire, M.S. Solum, D.M. Grant // Energy & Fuels. – 1992. – Vol. 6. – P. 414-431.

123.Niksa, S. FLASHCHAIN Theory for Rapid Coal Devolatilization Kinetics. 1. Formulation / S. Niksa // Energy & Fuels. – 1989. – Vol. 5. – P. 647-665.

124.Solum, M.S. ^{13}C Solid-State NMR of Argonne Premium Coals / M.S. Solum, R.J. Pugmire, D.M. Grant // Energy & Fuels. – 1989. – Vol. 3. – P. 187-193.

125.Genetti, D. Development and Application of a Correlation of ^{13}C NMR Chemical Structural Analyses of Coal Based on Elemental Composition and Volatile Matter Content / D. Genetti, T.H. Fletcher // *Energy & Fuels*. – 1999. – Vol. 13. – P. 60-68.

126.Тепловой расчет котельных агрегатов. Нормативный метод / коллектив авторов; под ред. Н.В. Кузнецова и др. 2-е изд. перераб. – М.: ЭКОЛИТ, 2011. – 296 с.: ил.

127.Xu, F. Comparison of Huolinhe lignite structural features by using ^{13}C NMR & FTIR techniques / F. Xu, H. Liu, Q. Wang, Y. Liu // *CIESC Journal*. – 2017. – Vol. 68, No. 11. – P. 4272-4278.

128.Wang, J. The molecular structure of Inner Mongolia lignite utilizing XRD, solid state ^{13}C NMR, HRTEM and XPS techniques / J. Wang, Y. He, H. Li, J. Yu, W. Xie, H. Wei // *Fuel*. – 2017. – Vol. 203. – P. 764-773.

129.ГОСТ 11022-95 – Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – М.: Стандартинформ, 2006. – 8 с.

130.90.ГОСТ 27314-91 – Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. – М.: Стандартинформ, 2007. – 11 с.

131.91.ГОСТ 6382-2001 – Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – М.: Стандартинформ, 2008. – 11 с.

132.ГОСТ 2160-2015 – Топливо твердое минеральное. Определение действительной и кажущейся плотности. – М.: Стандартинформ, 2016. – 11 с.

133.ГОСТ 32558-2013 – Уголь. Определение насыпной плотности. – М.: Стандартинформ, 2014. – 7 с.

134.ГОСТ 23401-90 – Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 11 с.

135.ISO 13320:2009 – Particle size analysis – Laser diffraction methods. – М.: Стандартинформ, 2009. – 11с.

136.Архипов, В.А. Технология получения и дисперсные характеристики нанопорошков алюминия / В.А. Архипов, С.С. Бондарчук, А.Г. Коротких, М.И. Лернер // *Горный журнал*. – 2006. – № 4. – С. 58–64.

- 137.ГОСТ Р 51568-99 – Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия. – М.: Госстандарт России, 2000. – 8 с.
- 138.Netsch Mastermix Ltd. Official website: <https://www.netsch.com/us/>.
- 139.Starink, M.J. Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral / M.J. Starink // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 483–489.
- 140.Slyusarskiy, K.V. Coal char oxidation kinetics in air medium / K.V. Slyusarskiy, S.A. Jankovskiy, A.G. Korotkikh, I.V. Sorokin // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 3. – P.020014.1-6.
- 141.Korotkikh, A.G. Effect of CO₂ temperature and particle size distribution of fuel on the gasification kinetic parameters / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy // Proceedings - 2016 11th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2016. – 2016. – Vol. 1. – P.580-583.
- 142.Коротких, А.Г. Влияние температуры окислительной среды на процесс газификации угольного кокса / А.Г. Коротких, К.В. Слюсарский // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – № 1. – С. 20–30.
- 143.Korotkikh, A.G. Kinetics of coal char gasification in a carbon dioxide medium / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, A.A. Ditts // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2016. – Vol. 10, No. 4. – P. 576-581.
- 144.Li, X-G. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres / X-G. Li, B-G. Ma, X. Li, Z-W. Hu, X-G. Wang // Thermochimica Acta. – 2006. – Vol. 441. – P. 79–83.
- 145.Wang, J. Characteristics of pyrolysis and combustion of low quality mixing coal / J. Wang, L. Zhang, G. Pu // Journal of Chongqing University. – 2010. – Vol. 33, No. 2. – P. 83-86.
- 146.Mittemeijer, E.J. Analysis of the kinetics of phase transformations / E.J. Mittemeijer // Journal of materials science. – 1992. – Vol. 27. – P. 3977-3987.
- 147.Coats, A.W. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data / A.W. Coats, J.P. Redfern // Nature. – 1964. – Vol. 201. – P. 68-69

148.Freidman, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H.L. Freidman // Journal of polymer science, Part C. – 1964. – Vol. 6. – P. 183-195.

149.Jain, A.A. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods / A.A. Jain, A. Mehra, V.V. Ranade // Fuel. – 2016. – Vol. 165. – P. 490–498.

150.Slyusarskiy, K.V. Non-isothermal kinetic study of bituminous coal and lignite conversion in air and in argon/air mixtures / K.V. Slyusarskiy, K.B. Larionov, V.I. Osipov, S.A. Yankovsky, V.E. Gubin, A.A. Gromov // Fuel. – 2017. – Vol. 191. – P. 383-392.

151.Wang, C. Combustion characteristics and kinetics of anthracite with added chlorine / C. Wang, J-L. Zhang, G-W. Wang, K-X Jiao, Z-J. Liu, K-C. Chou // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2017. – Vol.24, No. 7. – P.745.

152.Deng, J. Thermal analysis of the pyrolysis and oxidation behaviour of 1/3 coking coal / J. Deng, J-Y Zhao, Y. Xiao, Y-N Zhang, A-C Huang, C-M Shu // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2017. – Vol. 129. – P. 1779-1786.

153.Engin, B. Air and oxy-fuel combustion kinetics of low rank lignites / B. Engin, H. Atakul // Journal of the Energy Institute. – 2018. – Vol. 91. – P. 311-322.

154.Song, Z. Experimental study on the diffusion–kinetics interaction in heterogeneous reaction of coal / Z. Song, X. Huang, M. Luo, J. Gong, X. Pan // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2017. – Vol. 129. – P. 1625-1637.

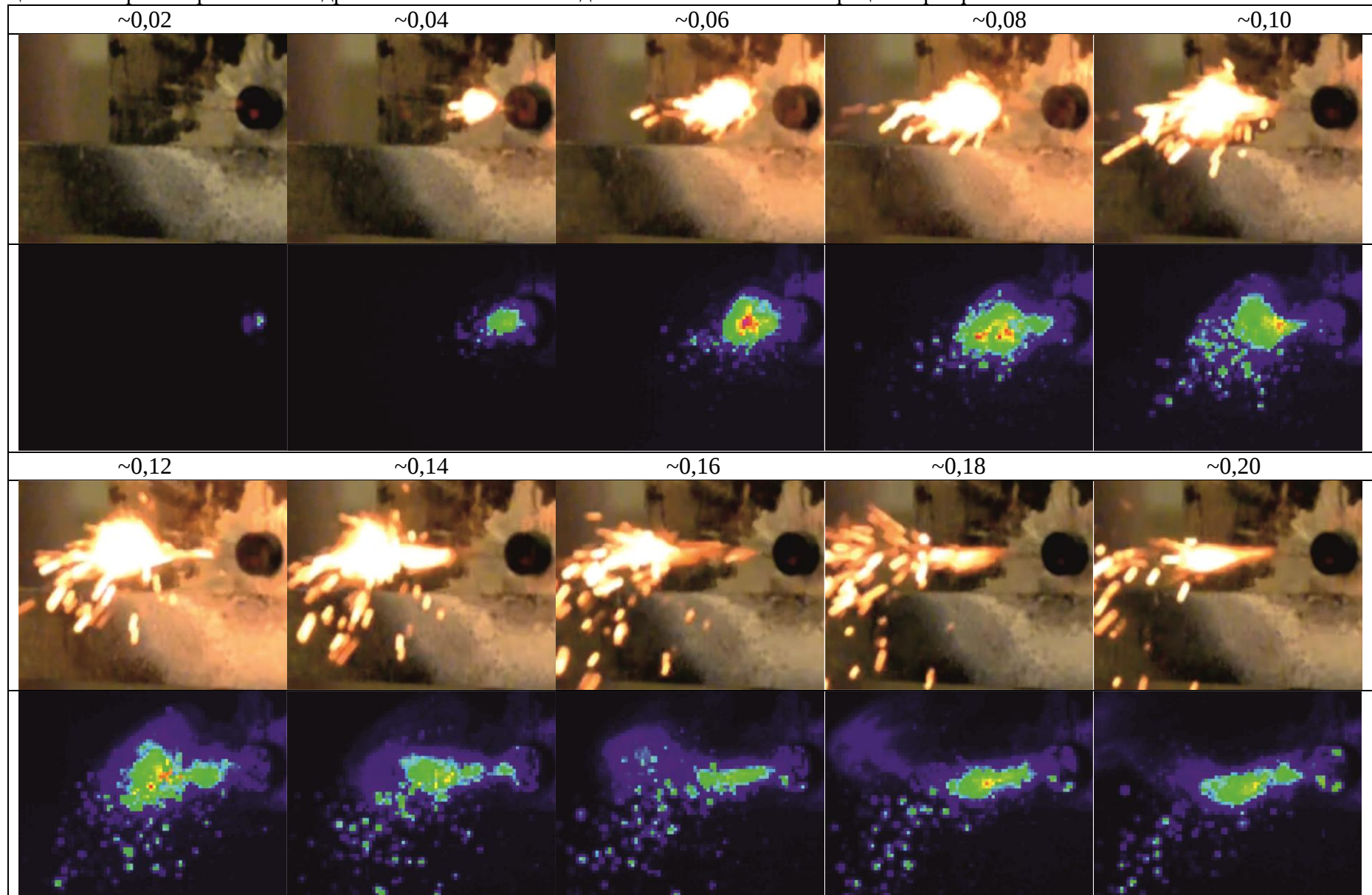
155.Вилунов, В.Н. Воспламенение пироксилина световым потоком высокой интенсивности / В.Н. Вилунов, В.Т.Кузнецов, А.И Скорик // Горение и взрыв. – М.: Наука, 1977. – С. 278–281.

156.Рябинин, В.К. Анализ и уточнение методик решения обратной кинетической задачи для зажигания конденсированных веществ лучистой энергией / В.К. Рябинин // Наука ЮУрГУ: материалы 66-й научной конференции. – 2014. – С. 140-148.

157.Лисиенко, В.Г. Топливо. Рациональное сжигание, управление и технологическое использование: Справочное издание: В 3-х книгах / Под ред. В.Г. Лисиенко. – М.: Теплотехник, 2003. – 608 с.

158.Саломатов, В.В. Аналитическое исследование горения угольной частицы / В.В. Саломатов // Ползуновский вестник. – 2004. – № 1. – С. 36-45.

159.Korotkikh, A.G. Studying solid fuel ignition by CO₂-laser / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, I.V. Sorokin // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 115. – P. 03003.1-5.

Приложение 1. Раскадровка процесса зажигания образцов твердого топливаТаблица 1 – Синхронизированные кадры тепловизионной и видеосъемки зажигания антрацита при $q=191 \text{ Вт/см}^2$.

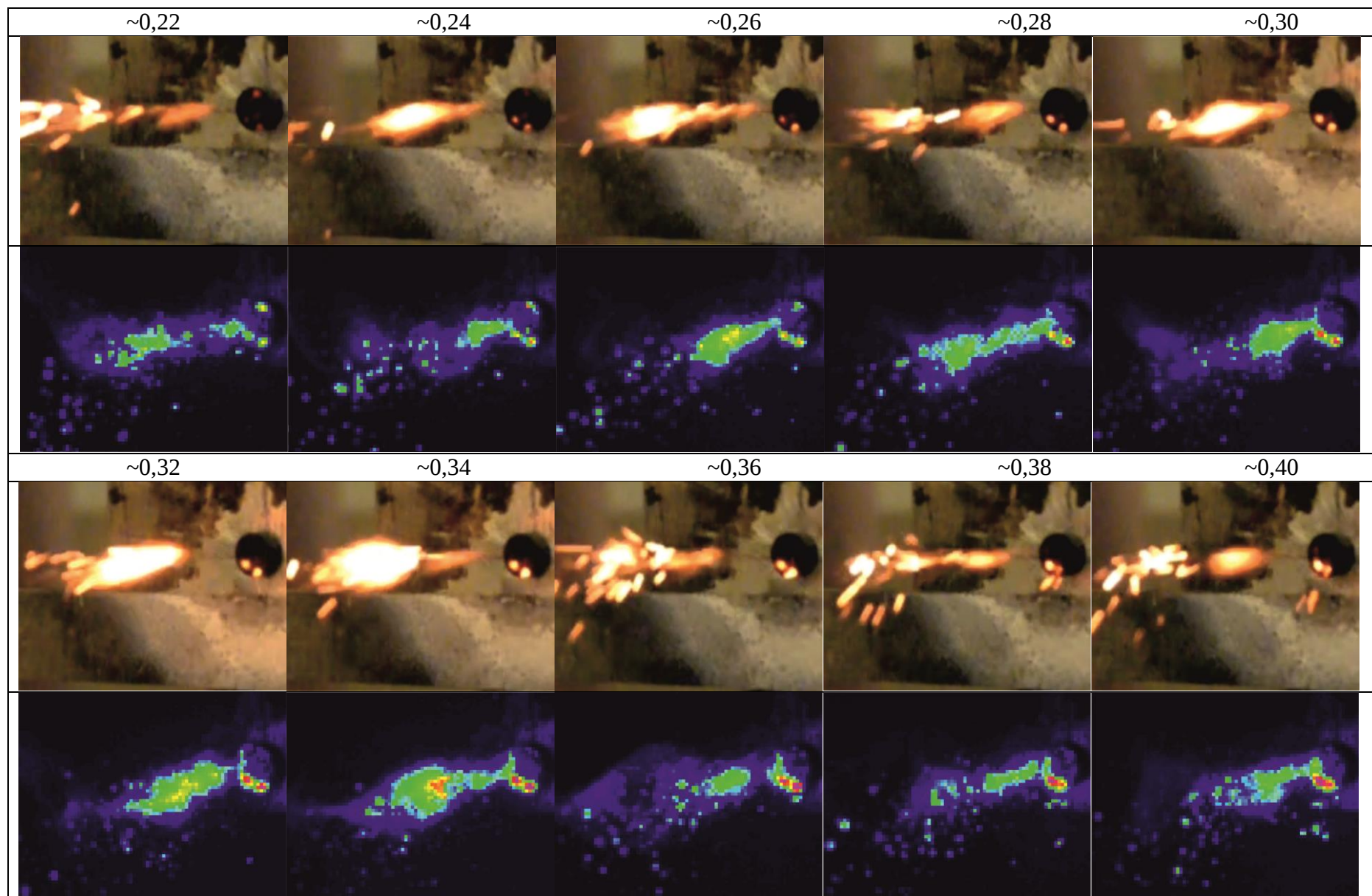
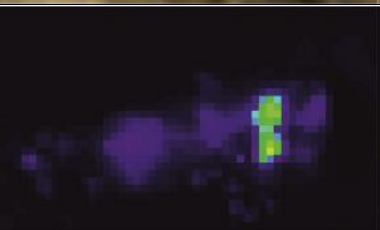
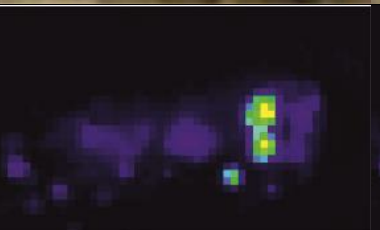
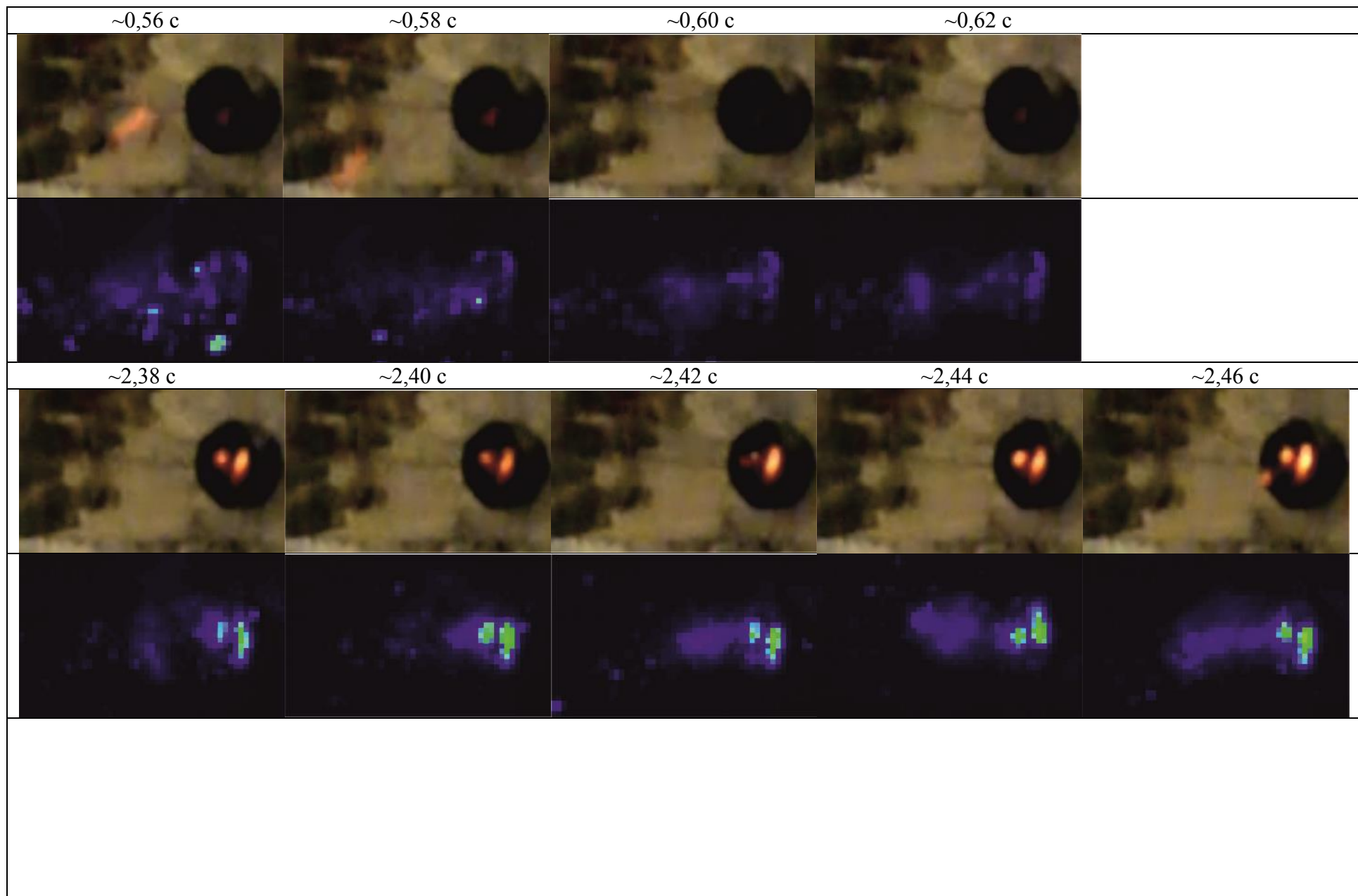
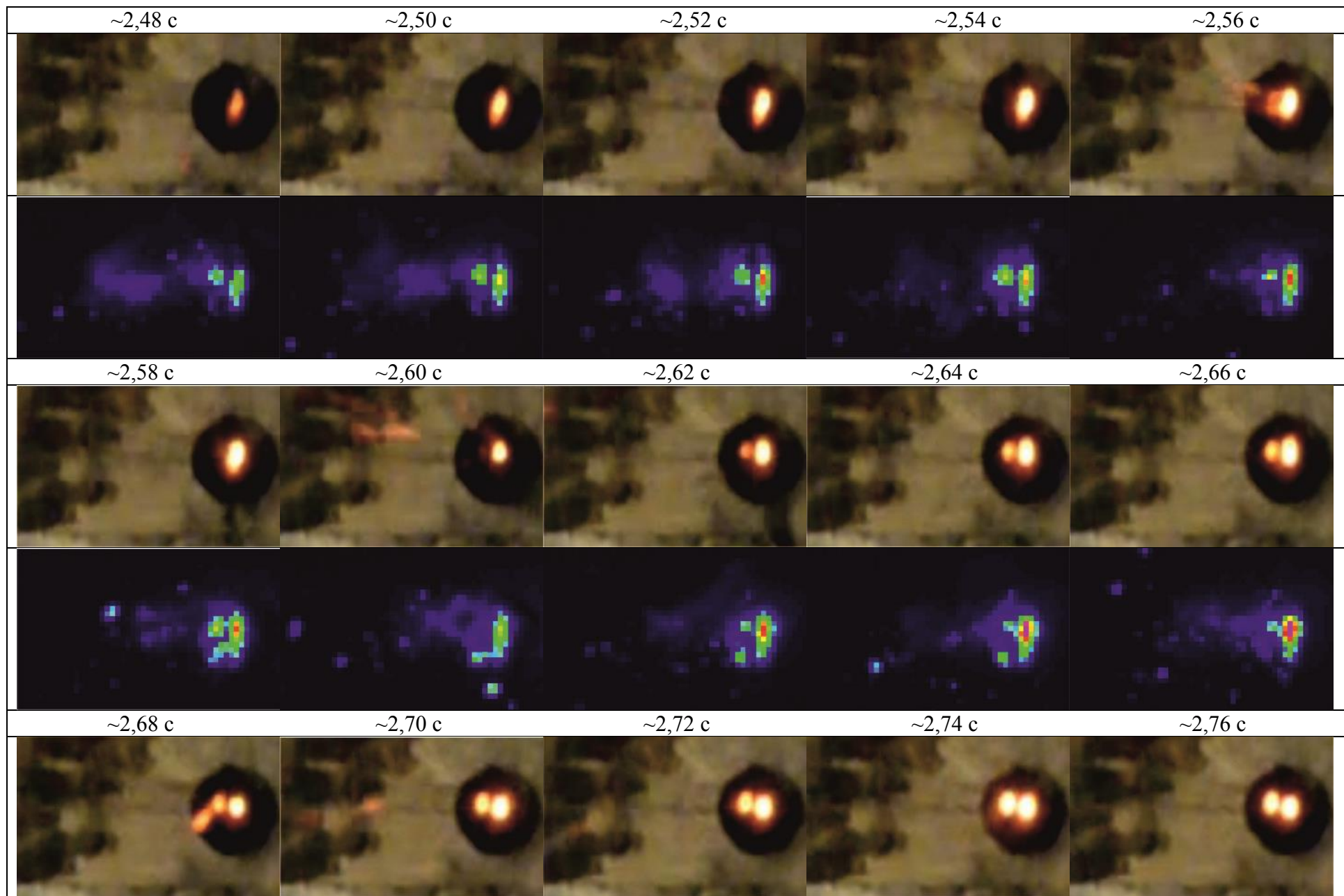


Таблица 2 – Синхронизированные кадры тепловизионной и видеосъемки зажигания антрацита при $q=113$ Вт/см³.

	$\sim 0,02$ c	$\sim 0,04$ c	$\sim 0,06$ c	$\sim 0,08$ c	$\sim 0,10$ c
					
					
	$\sim 0,46$ c	$\sim 0,48$ c	$\sim 0,50$ c	$\sim 0,52$ c	$\sim 0,54$ c
					
					





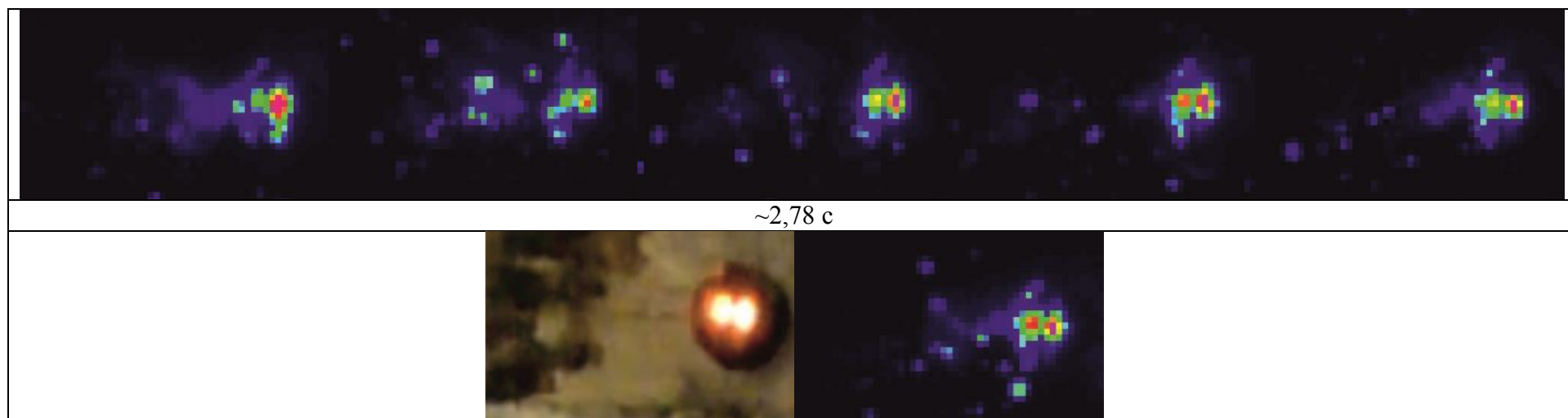
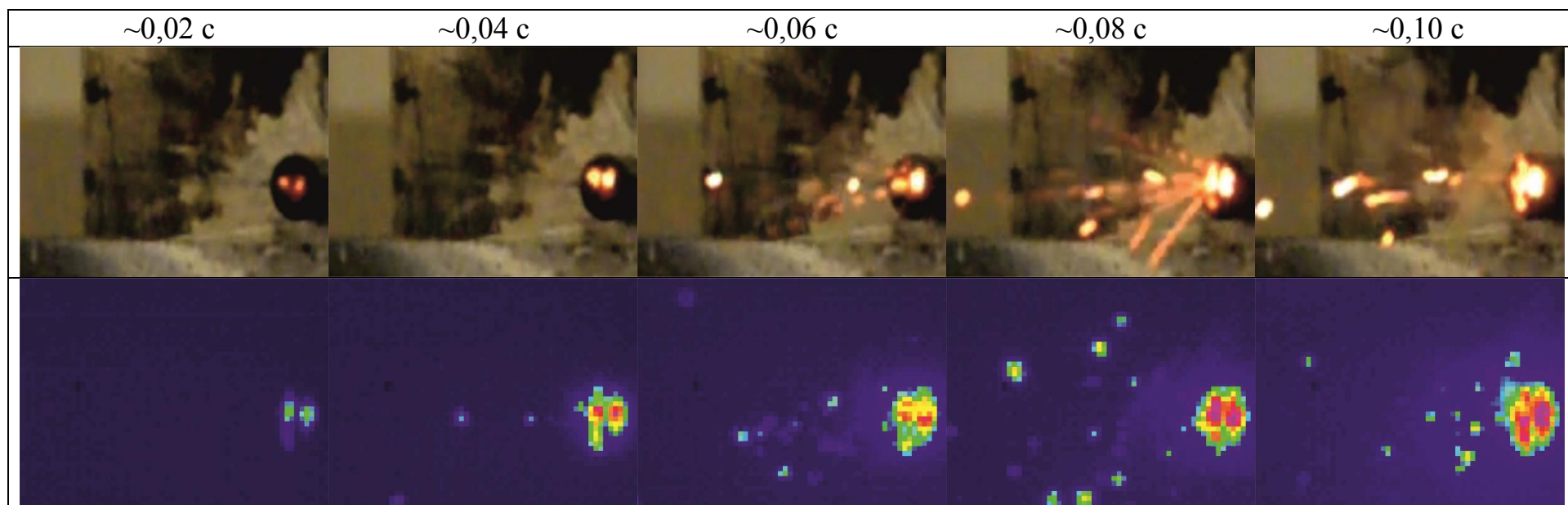
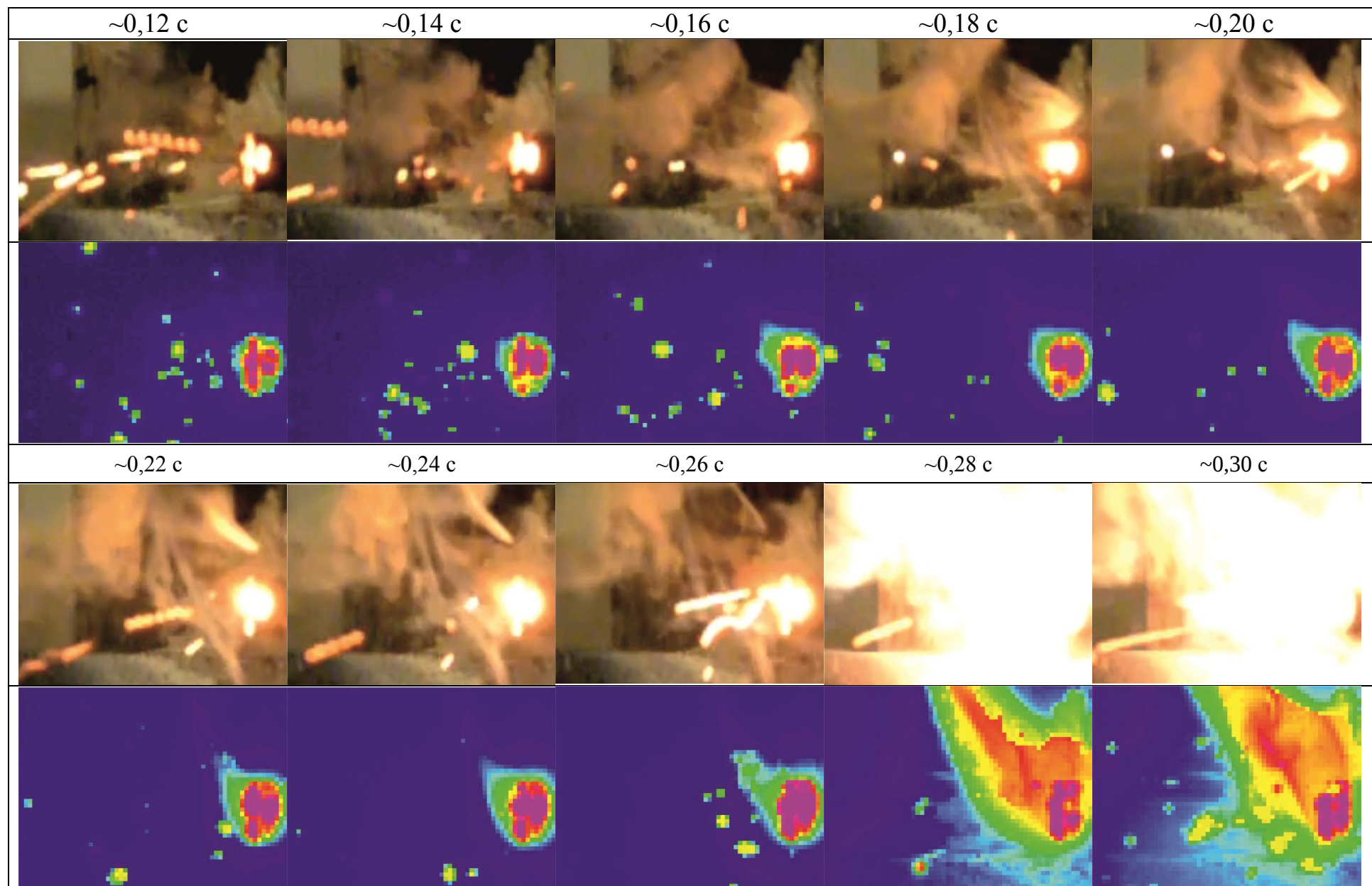


Таблица 3 – Синхронизированные кадры тепловизионной и видеосъемки зажигания каменного угля при $q=191 \text{ Вт/см}^3$.





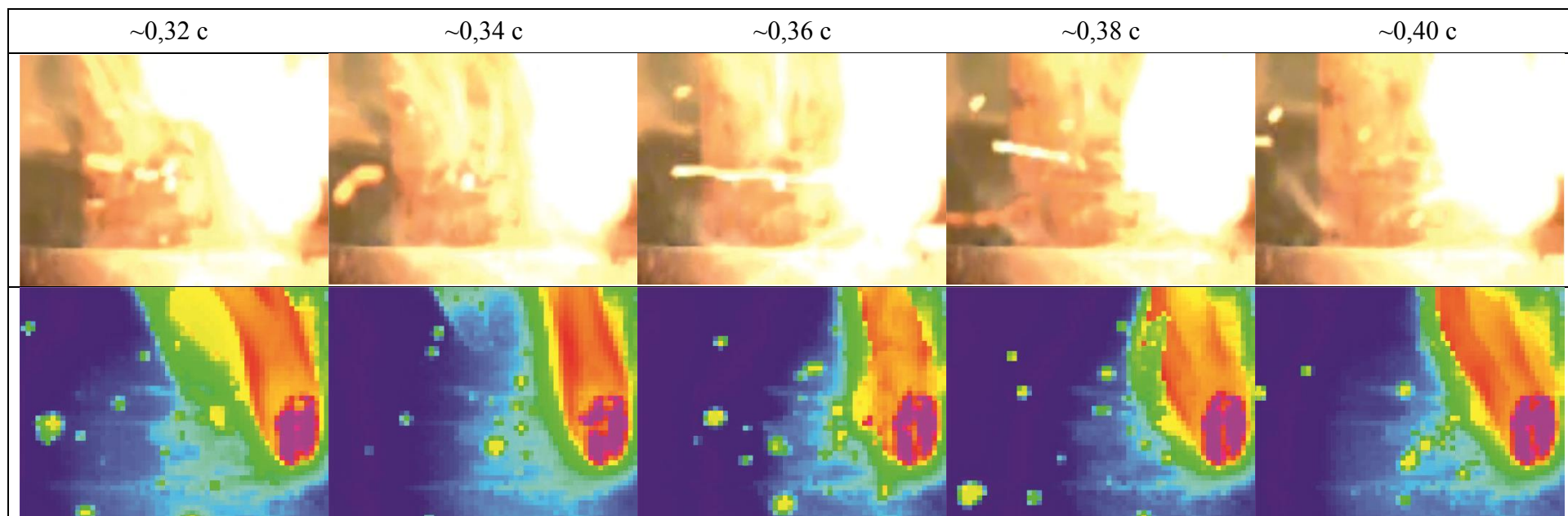
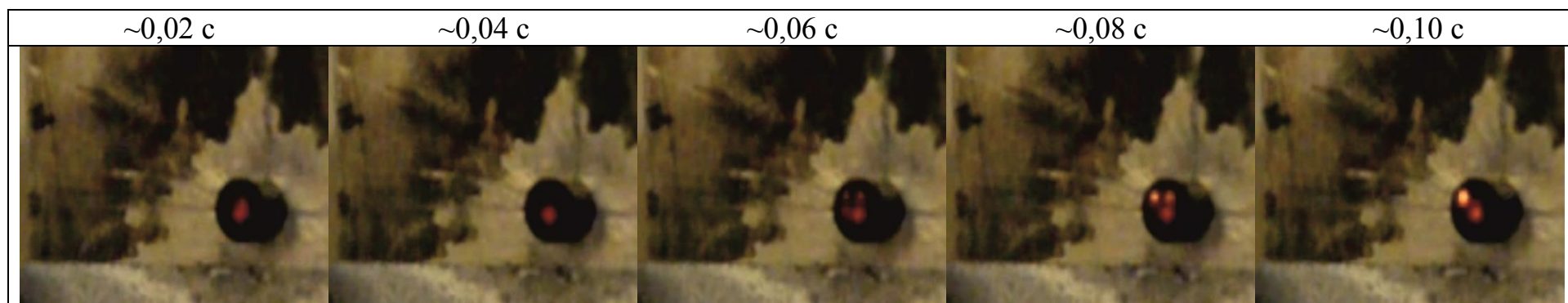
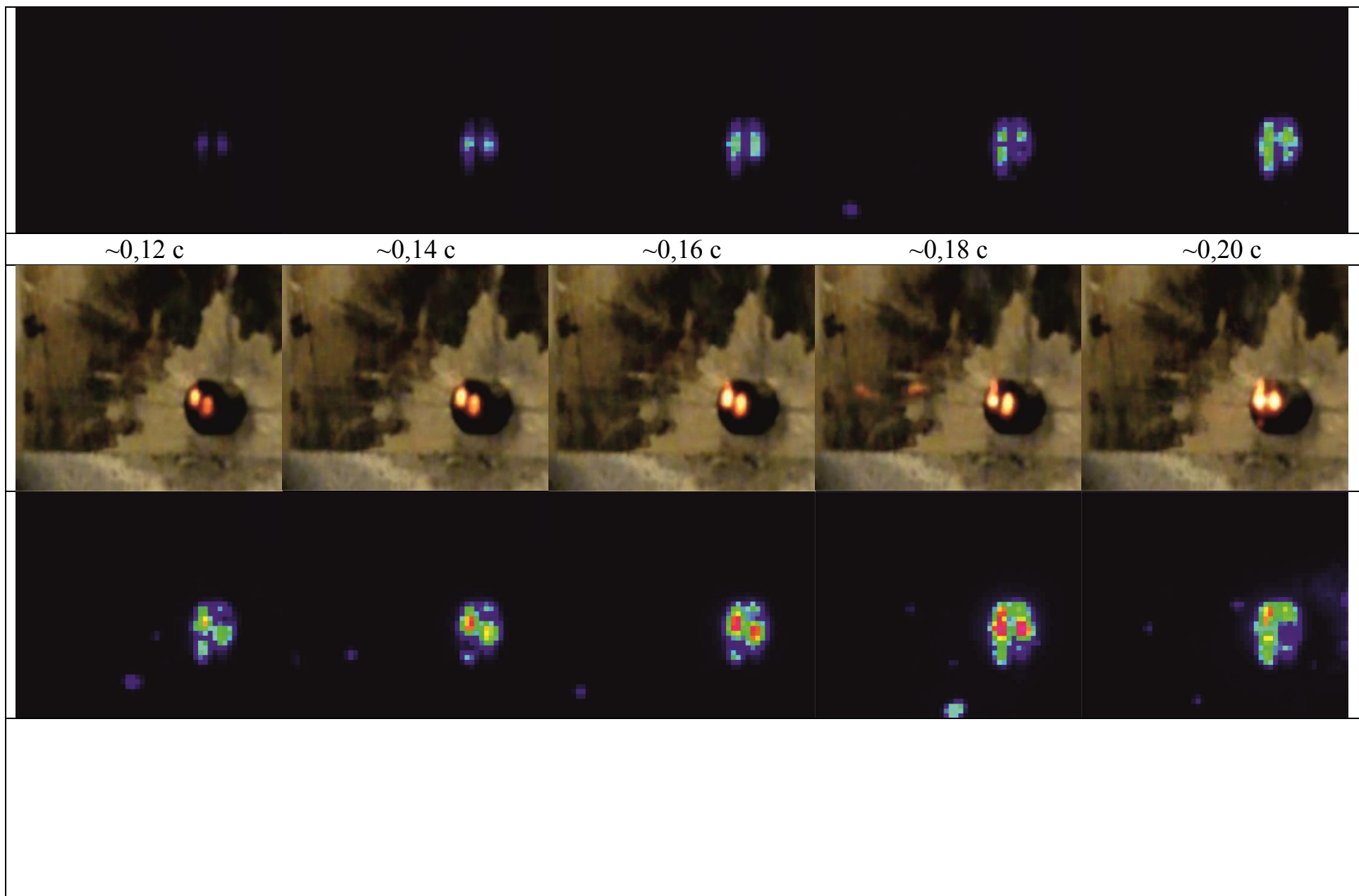
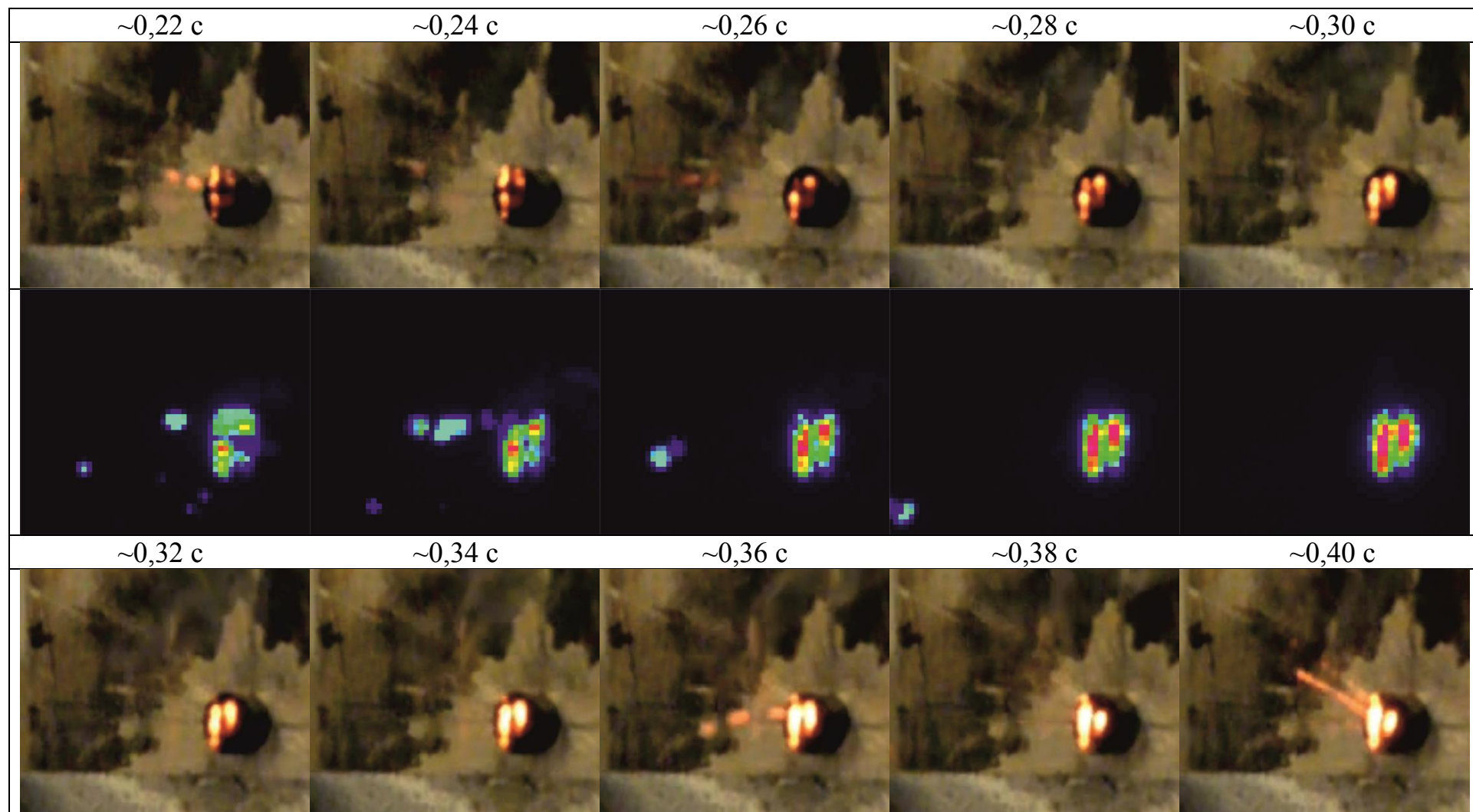
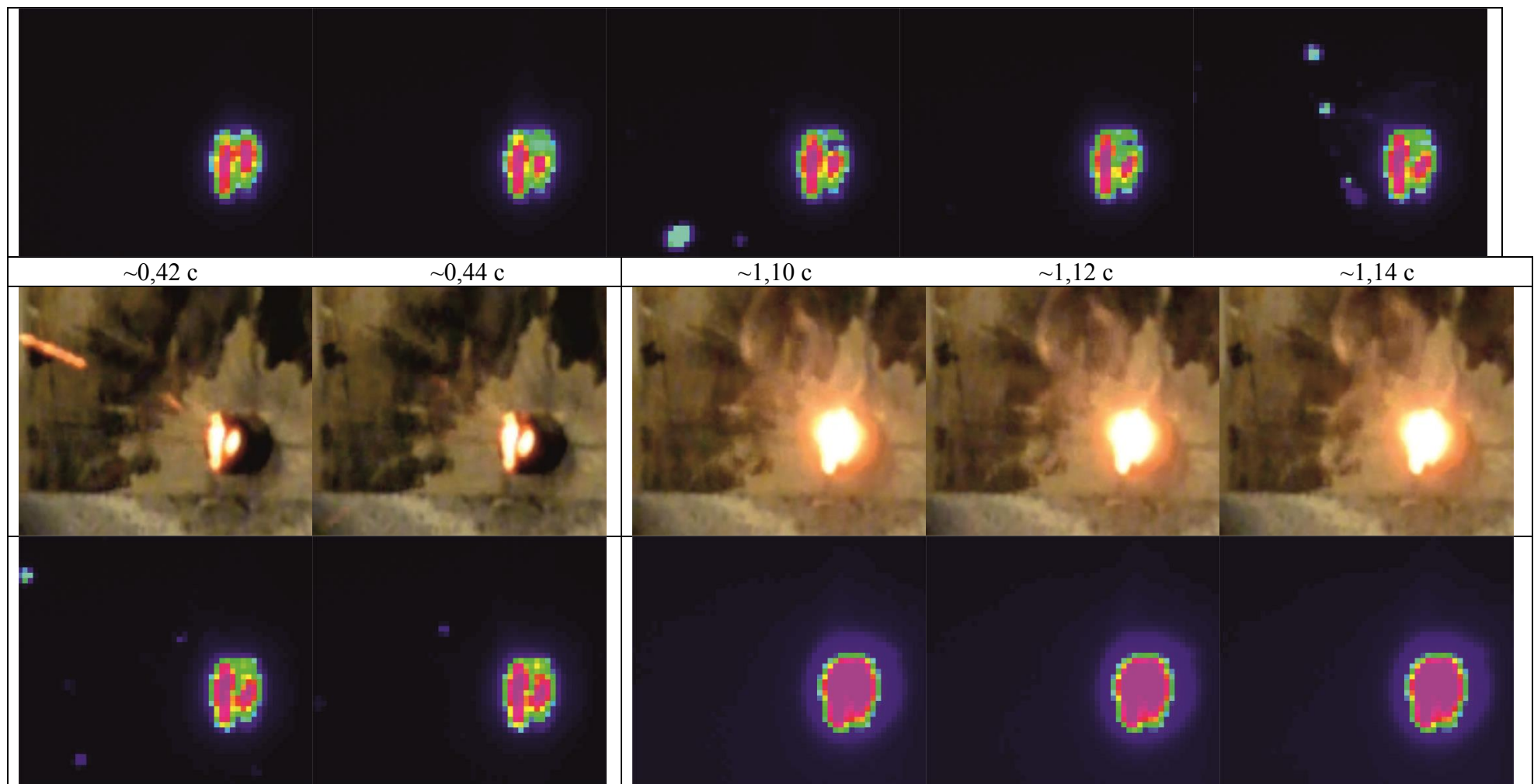


Таблица 4 – Синхронизированные кадры тепловизионной и видеосъемки зажигания каменного угля при $q=113 \text{ Вт/см}^3$.









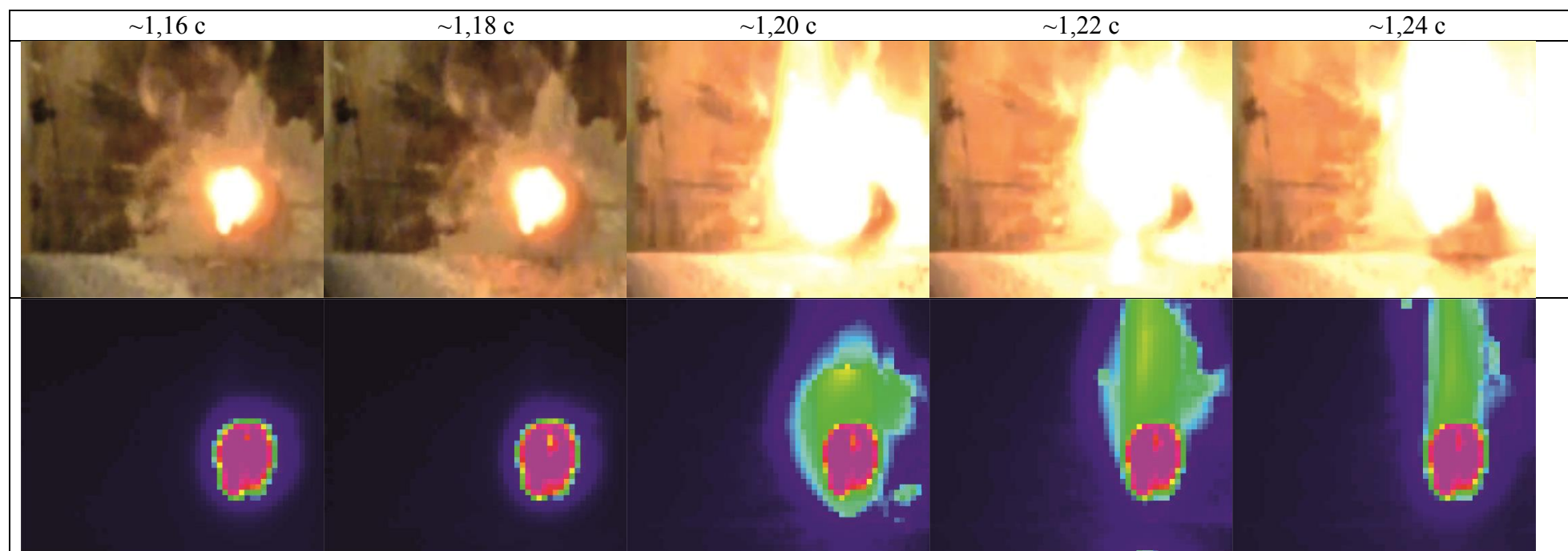
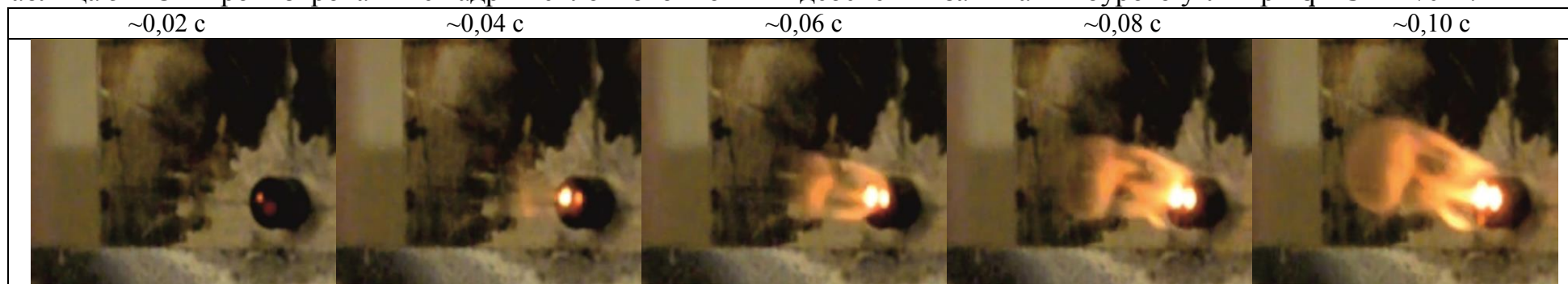
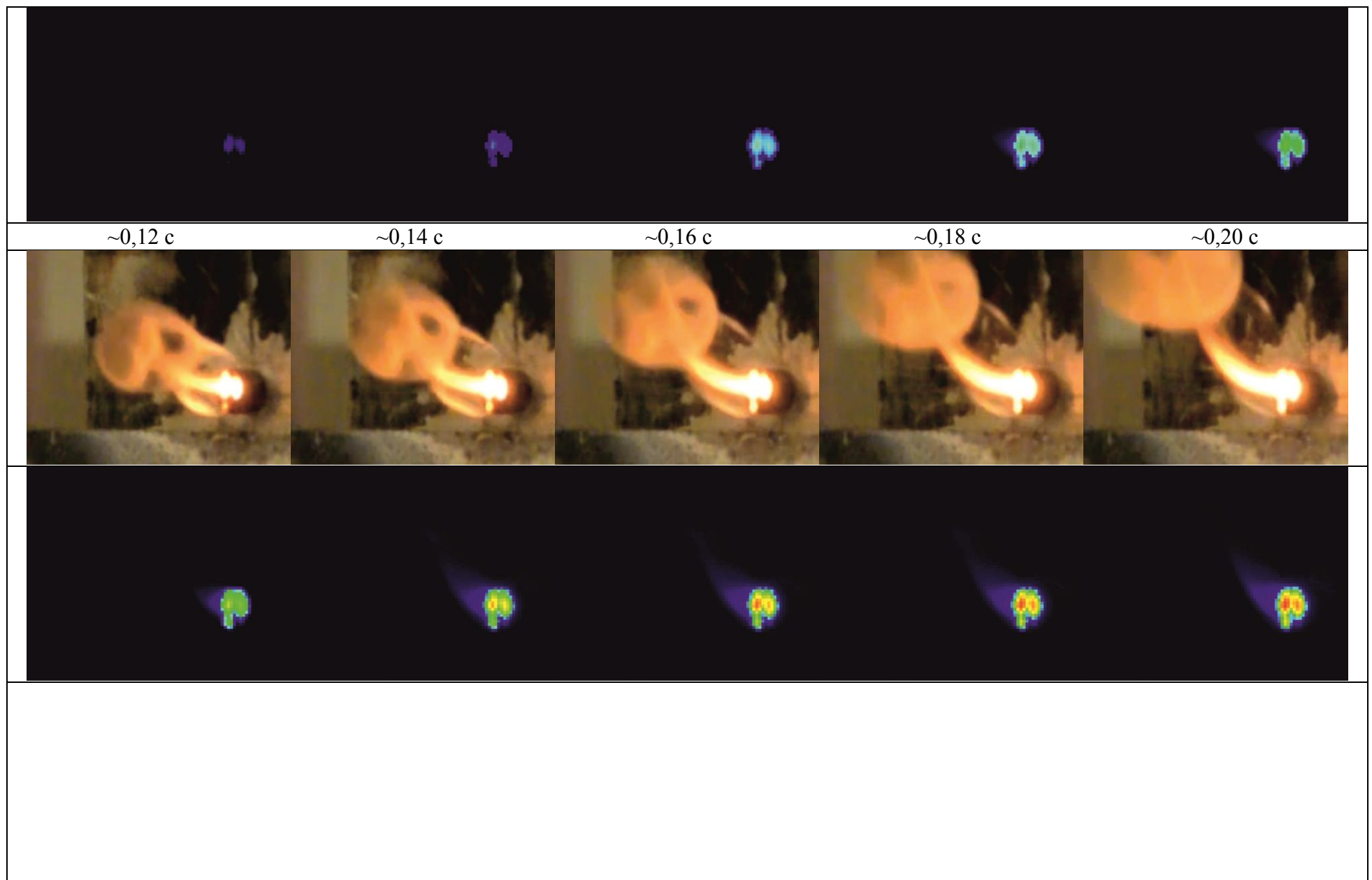
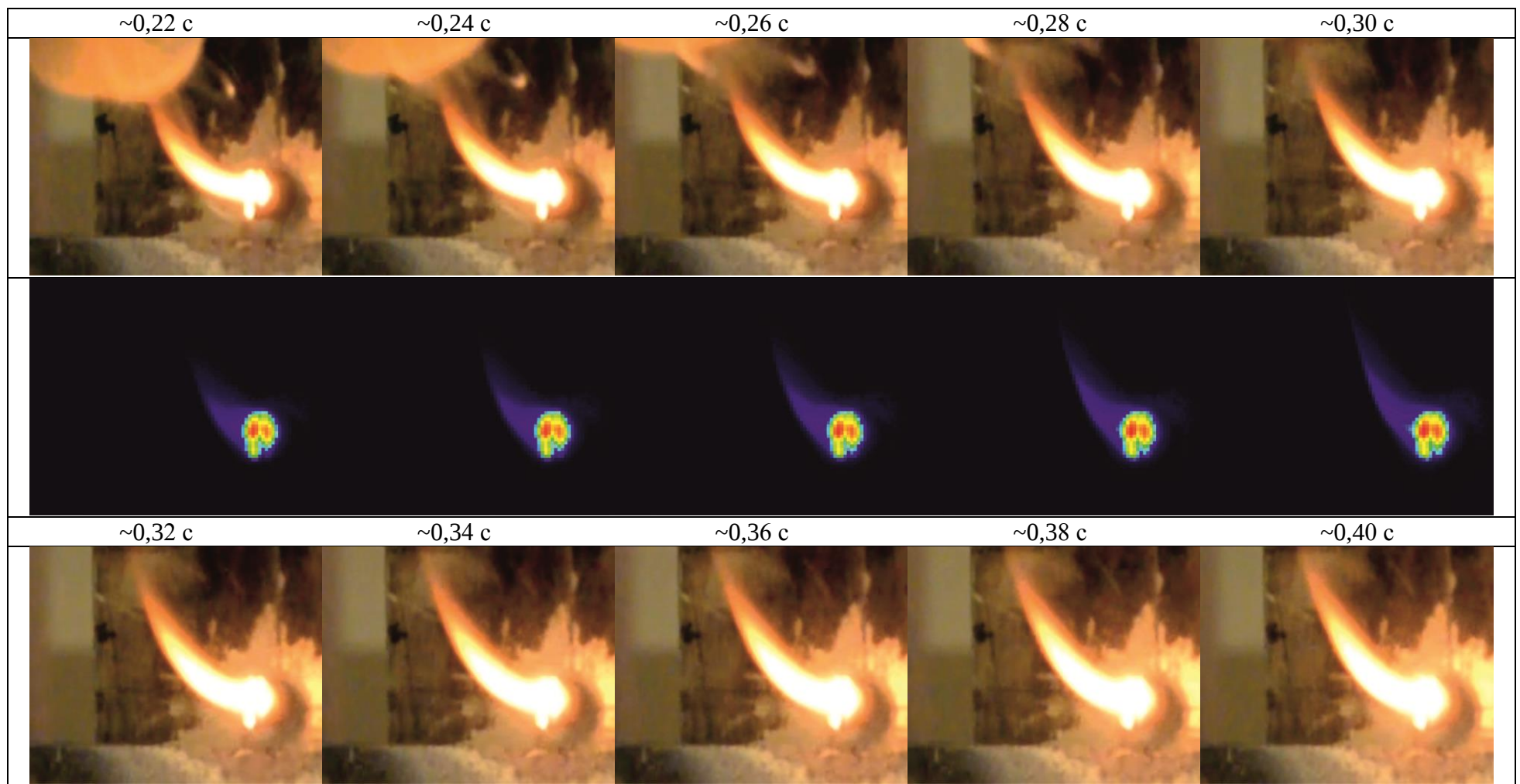
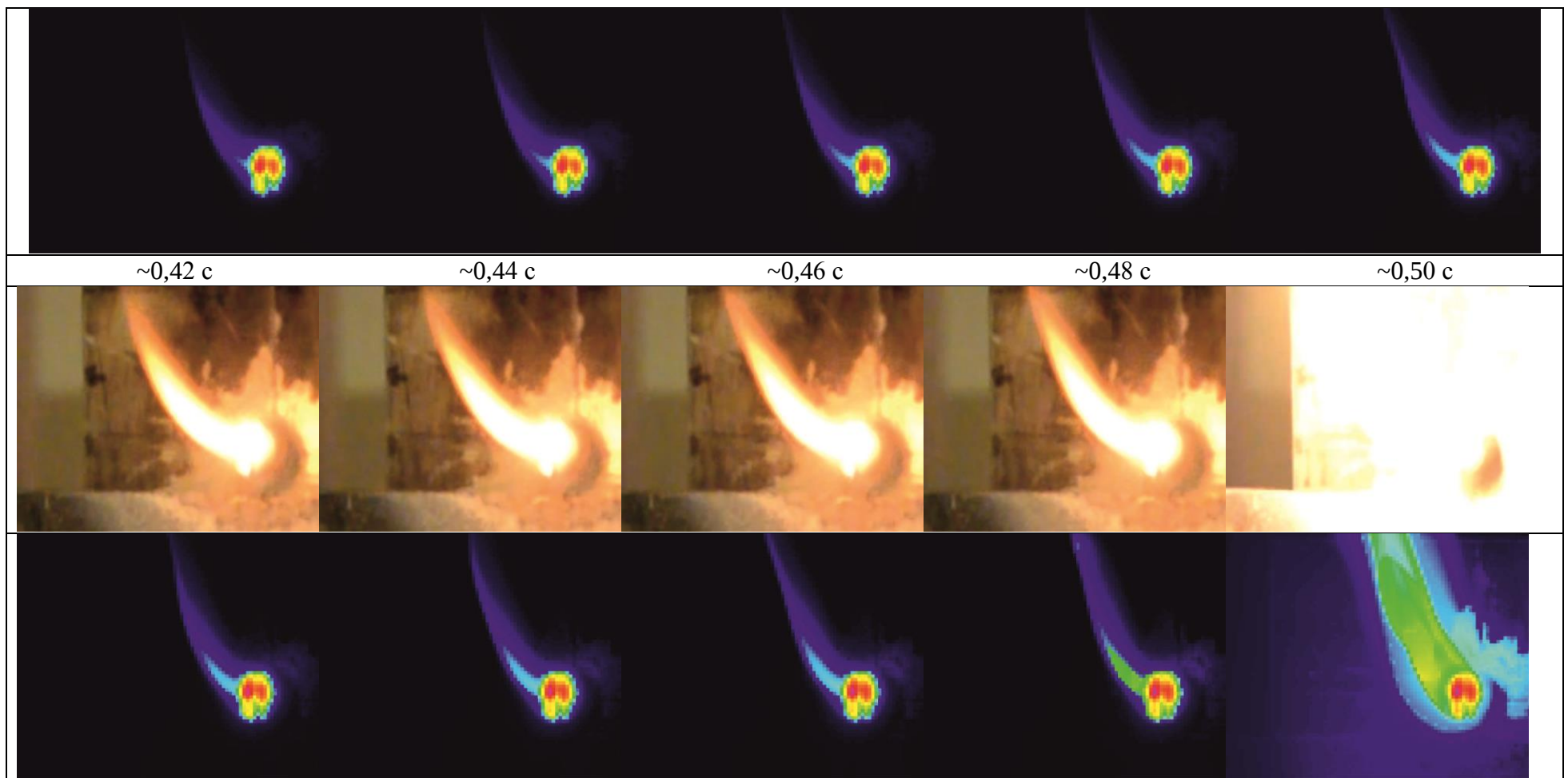


Таблица 5 – Синхронизированные кадры тепловизионной и видеосъемки зажигания бурого угля при $q=191 \text{ Вт/см}^3$.









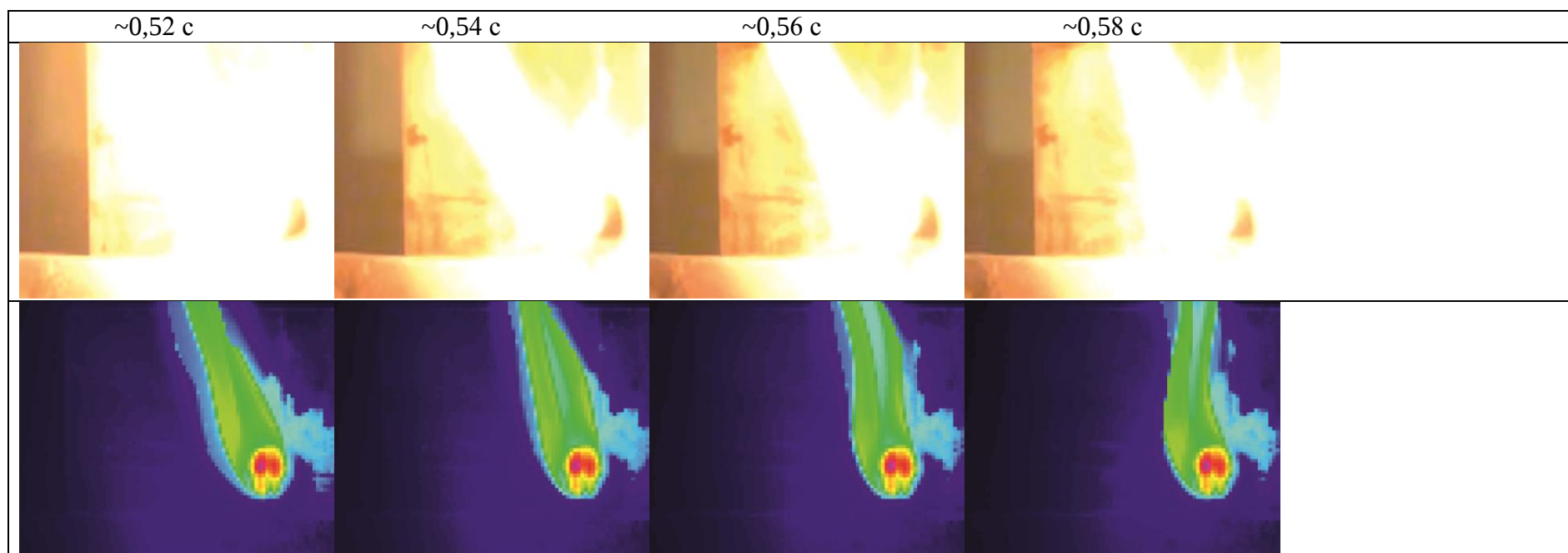
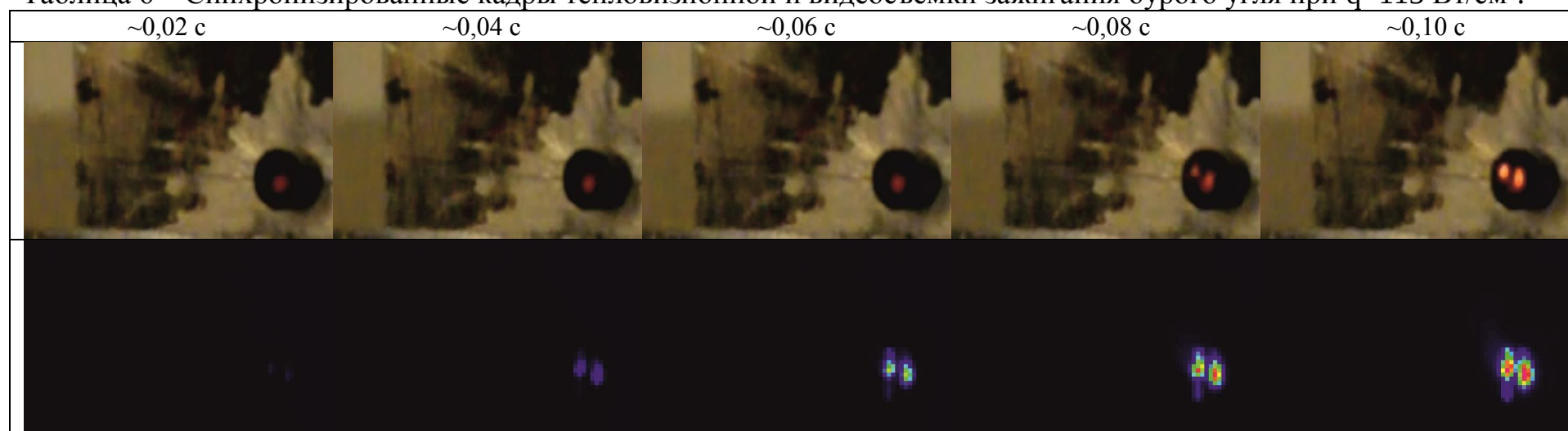
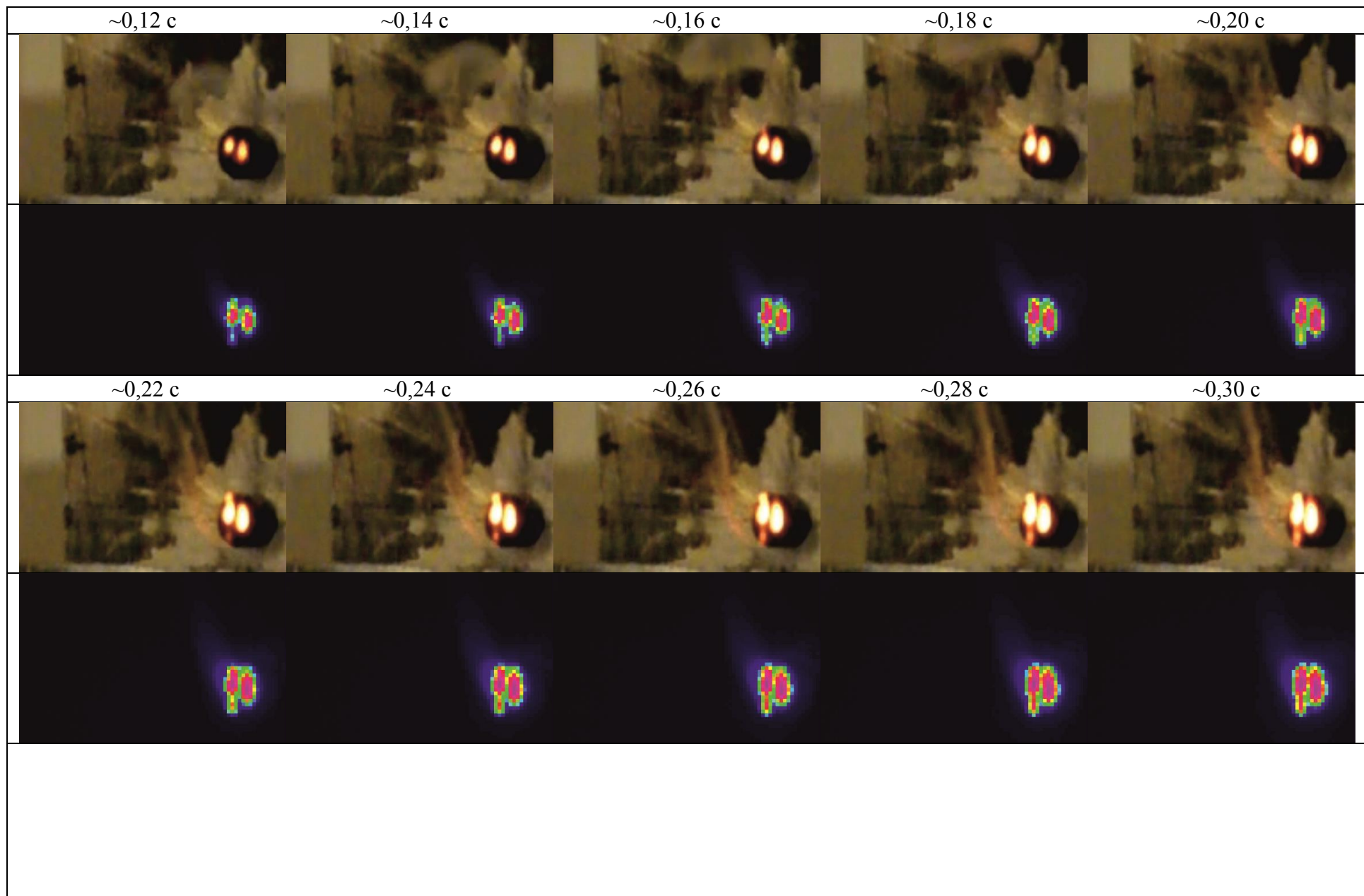
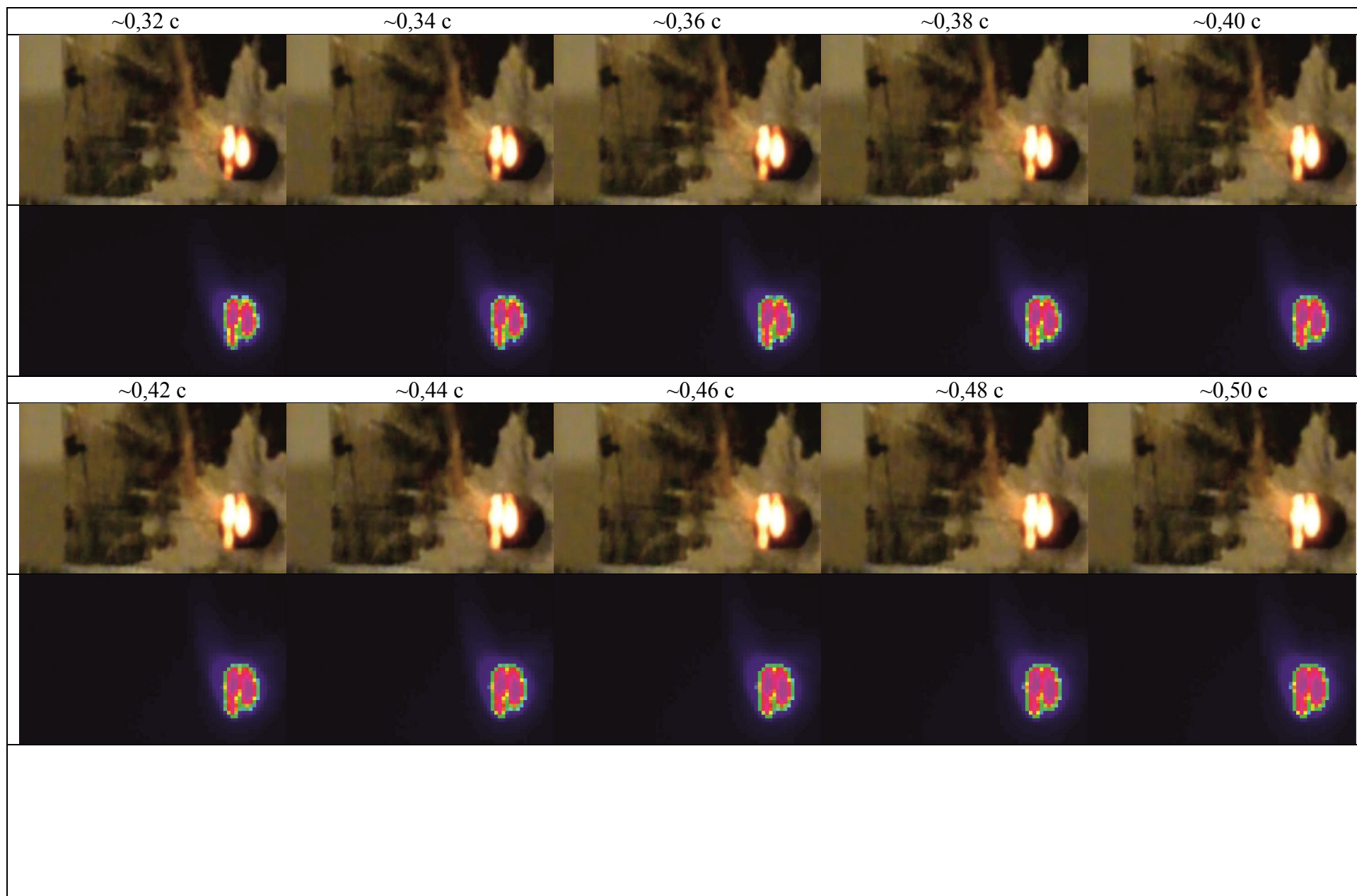
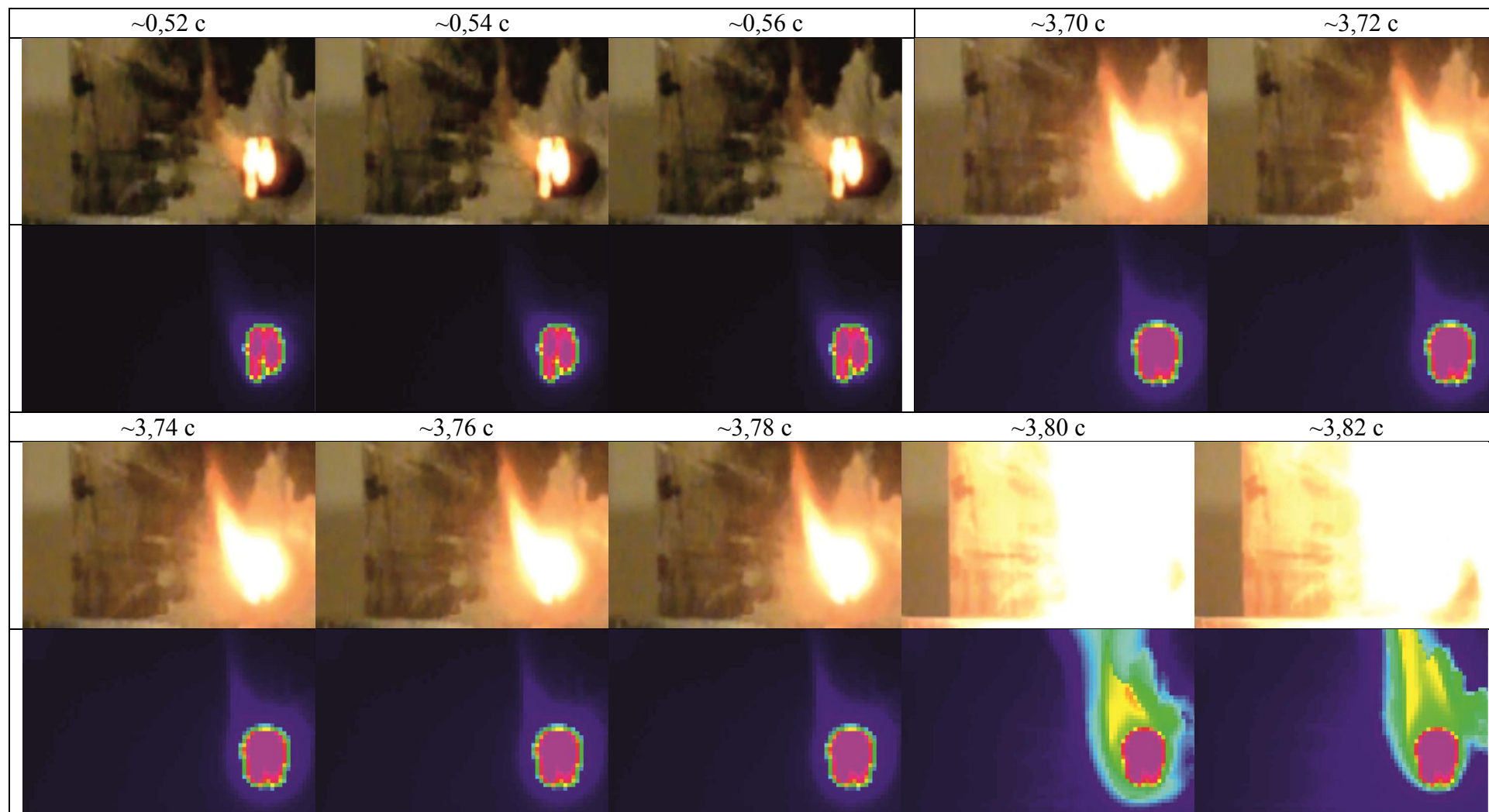


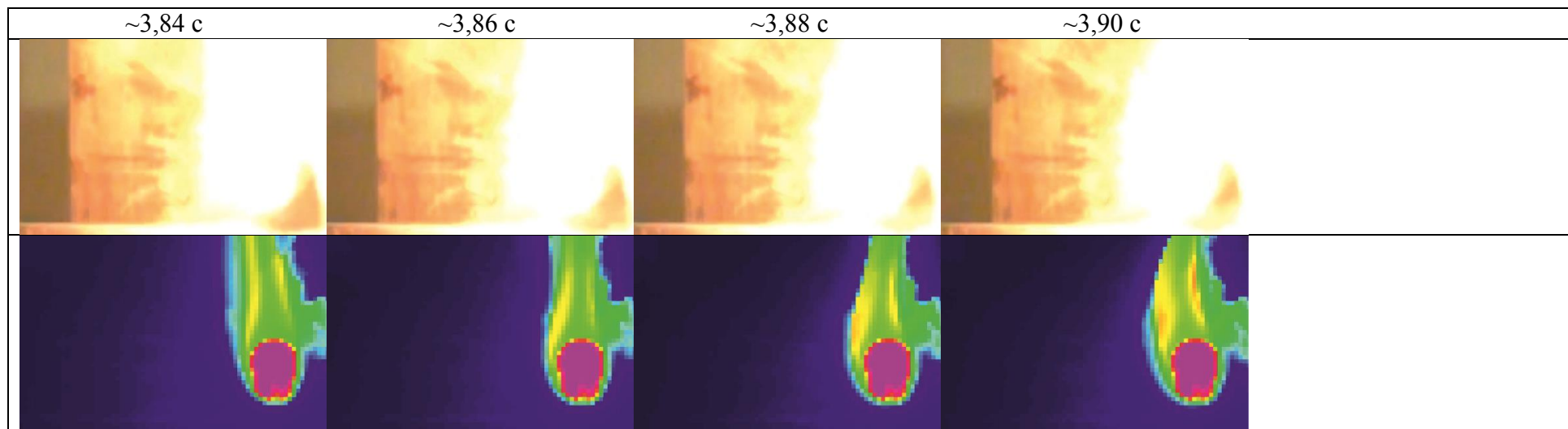
Таблица 6 – Синхронизированные кадры тепловизионной и видеосъемки зажигания бурого угля при $q=113 \text{ Вт/см}^3$.











Приложение 2 Значения кинетических параметров процессов окисления твердого топлива в зависимости от скорости нагрева

Таблица 1 – Значения кинетических констант для процессов конверсии образцов антрацита с различными скоростями нагрева

Характеристика	Скорость нагрева, °С/мин			
	5	10	20	30
Метод Коатс-Редферна				
Модель Мампела $f(\alpha) = (1-\alpha)$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	127	82,8	40,0	41,1
Предэкспонент A_0 , 1/с	22800	34,8	0,0763	0,129
Коэффициент детерминации R^2	0,993	0,986	0,968	0,969
Модифицированная модель сжимающейся сферы $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	120	77,6	37,0	38,1
Предэкспонент A_0 , 1/с	1220	2,58	0,0084	0,014
Коэффициент детерминации R^2	0,995	0,981	0,970	0,969
Модель двумерной диффузии $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	213	141	76,1	77,9
Предэкспонент A_0 , 1/с	$5,44 \cdot 10^8$	$1,25 \cdot 10^4$	0,635	1,15
Коэффициент детерминации R^2	0,984	0,966	0,968	0,965
Модель одномерной диффузии $f(\alpha) = 1/2\alpha^{-1}$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	193	127	67,6	69,1
Предэкспонент A_0 , 1/с	50800000	2950	0,393	0,694
Коэффициент детерминации R^2	0,974	0,951	0,953	0,949
Метод прямой аппроксимации одной реакцией				
Энергия активации E_a , кДж/моль	132	71,4	43,0	42,9
Предэкспонент A_0 , 1/с	$1,87 \cdot 10^8$	$3,73 \cdot 10^4$	315	477
Коэффициент детерминации R^2	0,950	0,934	0,653	0,659
Метод прямой аппроксимации двумя реакциями				
Первая реакция				
Энергия активации E_a , кДж/моль	132	138	73,2	73,6
Предэкспонент A_0 , 1/с	$2,07 \cdot 10^8$	$3,59 \cdot 10^7$	32200	43700
Вторая реакция				
Энергия активации E_a , кДж/моль	107	112	112	118
Предэкспонент A_0 , 1/с	191000	$1,26 \cdot 10^7$	90700	210000
Коэффициент детерминации R^2	0,950	0,990	0,934	0,901

Таблица 2 – Значения кинетических констант для процессов конверсии образцов каменного угля с различными скоростями нагрева

Характеристика	Скорость нагрева, °С/мин			
	5	10	20	30
Метод Коатс-Редферна				
Модель Мампела $f(\alpha) = (1-\alpha)$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	49,8	24,6	24,1	21,3
Предэкспонент A_0 , 1/с	2,35	0,0221	0,0462	0,0526
Коэффициент детерминации R^2	0,986	0,986	0,984	0,980
Модифицированная модель сжимающейся сферы $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	46,3	21,9	22,4	19,3
Предэкспонент A_0 , 1/с	1,16	0,0174	0,0356	0,0600
Коэффициент детерминации R^2	0,983	0,982	0,979	0,974
Модель двухмерной диффузии $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	87,3	48,8	48,0	44,1
Предэкспонент A_0 , 1/с	265	0,0840	0,187	0,0977
Коэффициент детерминации R^2	0,974	0,979	0,975	0,974
Модель одномерной диффузии $f(\alpha) = 1/2\alpha^{-1}$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	78,3	43,1	42,8	38,8
Предэкспонент A_0 , 1/с	88,7	0,0610	0,133	0,0775
Коэффициент детерминации R^2	0,961	0,965	0,959	0,957
Метод прямой аппроксимации одной реакцией				
Энергия активации E_a , кДж/моль	52,5	26,5	26,2	22,9
Предэкспонент A_0 , 1/с	16200	82,8	162	110
Коэффициент детерминации R^2	0,883	0,744	0,728	0,541
Метод прямой аппроксимации двумя реакциями				
Первая реакция				
Энергия активации E_a , кДж/моль	89,3	29,8	27,6	25,5
Предэкспонент A_0 , 1/с	28600000	193	278	211
Вторая реакция				
Энергия активации E_a , кДж/моль	99,9	104	150	161
Предэкспонент A_0 , 1/с	15400000	112000	14500000	13400000
Коэффициент детерминации R^2	0,957	0,880	0,923	0,834

Таблица 3 – Значения кинетических констант для процессов конверсии образцов бурого угля с различными скоростями нагрева

Характеристика	Скорость нагрева, °С/мин			
	5	10	20	30
Метод Коатс-Редферна				
Модель Мампела $f(\alpha) = (1-\alpha)$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	53,0	36,7	24,5	20,2
Предэкспонент A_0 , 1/с	15,7	0,609	0,0848	0,0608
Коэффициент детерминации R^2	0,988	0,987	0,975	0,967
Модифицированная модель сжимающейся сферы $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	49,8	34,2	22,6	18,5
Предэкспонент A_0 , 1/с	7,70	0,366	0,0613	0,0556
Коэффициент детерминации R^2	0,983	0,981	0,966	0,958
Модель двухмерной диффузии $f(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	90,7	65,5	46,9	40,9
Предэкспонент A_0 , 1/с	4120	19,4	0,519	0,153
Коэффициент детерминации R^2	0,965	0,966	0,957	0,958
Модель одномерной диффузии $f(\alpha) = 1/2\alpha^{-1}$				
Энергия активации E_a , кДж/моль	81,2	58,3	41,3	35,9
Предэкспонент A_0 , 1/с	1050	8,42	0,329	0,115
Коэффициент детерминации R^2	0,951	0,950	0,937	0,938
Метод прямой аппроксимации одной реакцией				
Энергия активации E_a , кДж/моль	59,0	34,7	22,7	19,2
Предэкспонент A_0 , 1/с	280000	2090	236	119
Коэффициент детерминации R^2	0,969	0,939	0,811	0,716
Метод прямой аппроксимации двумя реакциями				
Первая реакция				
Энергия активации E_a , кДж/моль	59,5	51,3	30,3	30,3
Предэкспонент A_0 , 1/с	300000	68500	1270	1220
Вторая реакция				
Энергия активации E_a , кДж/моль	411	86,9	128	107
Предэкспонент A_0 , 1/с	167000000	1930000	20400000	879000
Коэффициент детерминации R^2	0,967	0,978	0,954	0,940