

К СПОСОБУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПЫЛЕВИДНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

Е. А. КОНЬКОВ

(Представлена научным семинаром кафедры котлостроения и котельных установок)

Динамика процессов пылеугольных топок в значительной мере определяется кинетическими свойствами сжигаемых топлив, но из-за слабой изученности эти свойства практически не учитываются при современном способе инженерного расчета котельных агрегатов.

Для дальнейшего совершенствования конструкций и рационализации режимов топочных устройств потребность в изучении указанных свойств становится весьма актуальной, чем объясняется появление значительного числа работ в данном направлении. Однако большинство этих работ сводится к оценке горючести в произвольных условиях (обычно в слое), в то время как горение факела характеризуется известной спецификой тепло- и массообменных процессов реагирования топливных частиц.

Исследованиями последних 10—15 лет установлено, что угольное вещество представляет собой комплекс сложных полимерных соединений [1] [2]. По современным представлениям, основной структурной единицей угольного вещества является плоская атомная сетка углерода ароматической полимеризации с наличием боковых линейно полимеризованных цепей. Вопросы строения структурных единиц, их связи между собой, ориентации, сил взаимодействия и т. п. полностью еще не изучены. Однако есть достаточно оснований считать, что эти факторы в значительной мере определяют все основные качества топлива, в том числе и его реакционную способность.

Элементы линейной полимеризации, как полагают, являются наименее химически устойчивыми. При химических превращениях они легко обрываются, обнаруживая свободные валентные связи, обусловливающие реакцию с другими веществами. Ядерная часть сетки углеродной полимеризации является наиболее устойчивой; она в последнюю очередь разрушается с обнажением валентных связей и поэтому является наименее реакционноспособной. Также показано (З. Ф. Чуханов, В. И. Касаточкин), что в зависимости от интенсивности и уровня термического воздействия разрушение макромолекулы топлива может проходить по различным связям, обусловливая различный химический состав получающихся продуктов разложения и различное число вскрытых реакционно-способных сростков.

Указанные факторы молекулярного строения угольного вещества и его изменчивости при термических воздействиях должны привести

к непостоянству величин, характеризующих скорости соответствующих химических актов процесса горения топлива.

Значительным изменениям при термическом воздействии подвергается не только химическая структура вещества, но и его мелкопористое строение. На рис. 1, заимствованном из [4], представлен пример изменения поверхности топливных пор и их размеров. Отсюда следует,

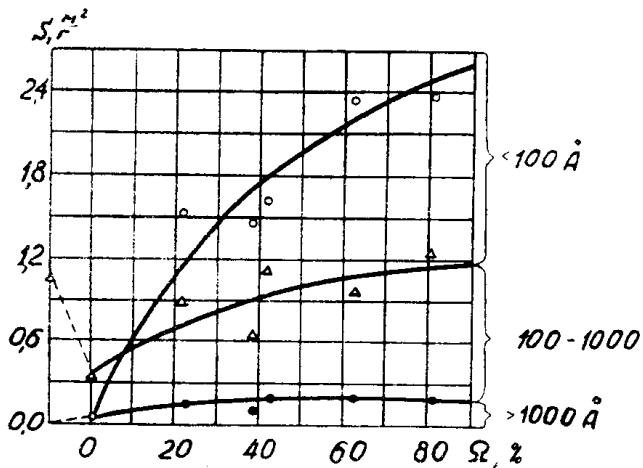


Рис. 1. Зависимость поверхности топливных пор от степени выжига.

● — поверхность, образованная порами с размером $d > 1000 \text{ \AA}$; △ — поверхность, образованная порами с размером $d < 100 \text{ \AA}$; ○ — суммарная поверхность топливных пор.

что в процессе выгорания топлив факторы диффузационного подвода окислителя к реагирующей поверхности также не будет оставаться неизменными.

Таким образом, непостоянство как молекулярного, так и мелкопористого строения топливного вещества при выгорании позволяет считать, что в факеле реагирует отнюдь не какая-то неизменная физико-химическая система, но, наоборот, непрерывно меняющиеся по составу и строению продукты термического разложения топлива. Свойства этих продуктов существенно зависят от характера термических преобразований, т. е. по существу связаны с соответствующим способом топливоиспользования. Этим определяется практическая целесообразность исследования активности топлива на разных стадиях выжига, а соответствующий этому исследованию экспериментальный метод должен быть родственно сходным с наиболее распространенным в энергетике видом топочного процесса, каковым в настоящее время является факельный процесс. Факельная схема организации кинетических исследований весьма желательна также из-за возможности поддержания кинетического режима реагирования вплоть до весьма высоких температур [3].

Для выбора критерия реакционной способности необходимо остановиться на двух концепциях, имеющих место в кинетических исследованиях. Первая концепция представляет собой попытки нахождения так называемых истинных кинетических констант, т. е. параметров уравнения Аррениуса — предэкспоненты k_0 и энергии активации E . Эти попытки пока не могут считаться вполне успешными из-за трудности полного отделения физических факторов горения от химических и из-за невозможности средствами современной экспериментальной техники точно оценить величину действительной реакционной поверхности.

Поэтому с точки зрения потребностей теплоэнергетики для оценки кинетических свойств твердого топлива представляется обоснованной предложенная Л. Н. Хитриным [5] концепция коэффициента реакционного газообмена, рассматривающая горение как комплексный физико-химический процесс.

Формальный вид уравнения для выражения коэффициента реакционного газообмена сохраняется аналогичным уравнению Аррениуса:

$$x = x_0 \cdot \exp - \frac{E_{\text{эфф}}}{RT}, \quad (1)$$

однако величины x_0 и $E_{\text{эфф}}$ имеют по сравнению с соответствующими величинами κ_0 и E уравнения Аррениуса более широкий эффективный смысл, так как помимо химической природы топливного вещества эти величины отражают также нехимические факторы горения. Поскольку число возможных комбинаций последних практически неисчерпаемо, то определение коэффициентов реакционного газообмена целесообразновести путем эталонирования соответствующих экспериментальных условий. В частности, можно показать целесообразность проведения экспериментального выжига в одном из предельных режимов горения — чисто кинетическом.

Важнейшим условием при кинетических исследованиях является обеспечение определенности температурного режима протекающих процессов, так как при Аррениусовой зависимости скорости горения от температуры недостаточно точная оценка последней приводит к очень грубым ошибкам в оценке кинетических свойств. Однако пылеугольный факел обладает существенной неизотермичностью.

Эффективным средством борьбы с этим недостатком является балластировка факела твердым теплоносителем [3], а также обоснованный выбор диаметра реакционного сосуда и способа обогрева последнего.

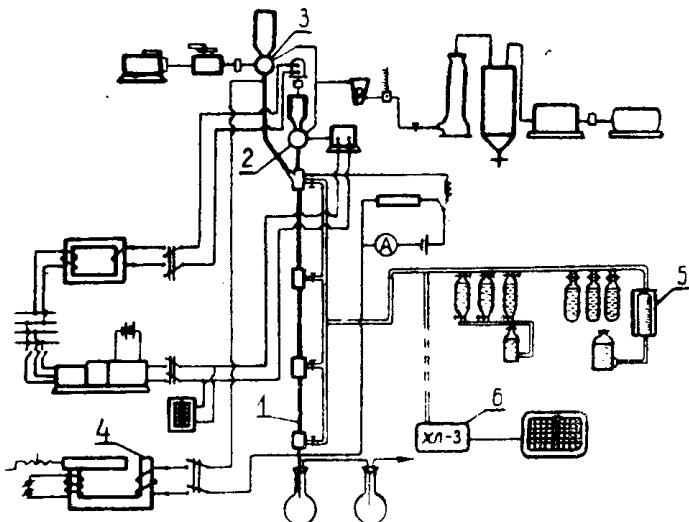


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.
1 — реакционная трубка; 2 — топливный питатель;
3 — питатель балластного вещества;
4 — силовой трансформатор; 5 — газоанализатор ВТИ-2; 6 — хроматограф ХЛ-3.

Нами ведется экспериментальное исследование реакционных свойств некоторых энергетических топлив Магнитогорского металлургического комбината в элементарном изотермическом факеле. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. Основным элементом установки является реакционная трубка малого диаметра из жаростой-

кой стали, нагреваемая электрическим током способом короткого замыкания. Подача топлива осуществляется с помощью барабанного питателя, имеющего плавную регулировку расхода. Изотермические условия в реакционной трубке поддерживаются путем сильной балластировки факела твердым инертным теплоносителем (прокаленный кварцевый песок). В установке осуществляется непрерывное измерение расхода топлива и температуры реакционного пространства. Расход воздуха замеряется ротаметром. Контроль за процессом выгорания осуществляется путем анализа газообразных продуктов горения, отбираемых в четырех точках по длине трубки. По данным газового анализа производится расчет коэффициентов реакционного газообмена для различных участков реакционной трубки при различных температурах, а также расчет видимых кинетических констант — предъэкспоненты α_0 и энергии активации $E_{\text{акт}}$.

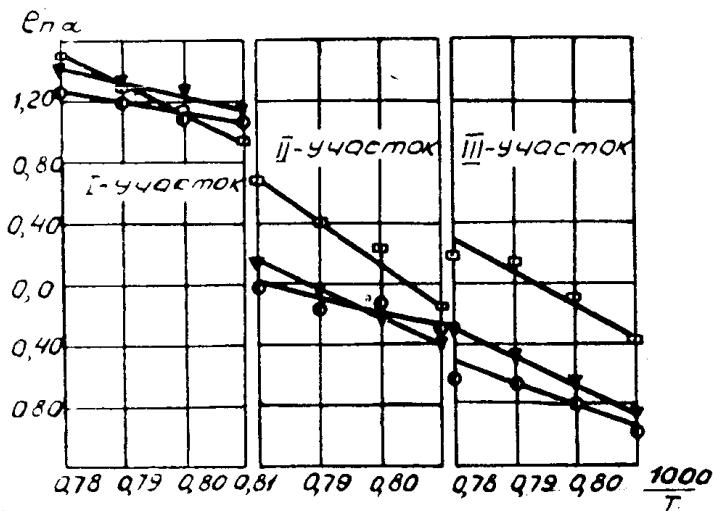


Рис. 3. Зависимость коэффициентов реакционного газообмена от температуры на различных участках выгорания.

▼ — уголь Карагандинский марки К; ● — уголь Кузнецкий марки К;
□ — уголь Кузнецкий марки Ж.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследования кинетических свойств каменноугольных топлив трех типов:

Карагандинского марки К,
Кузнецкого марки К,
Кузнецкого марки Ж.

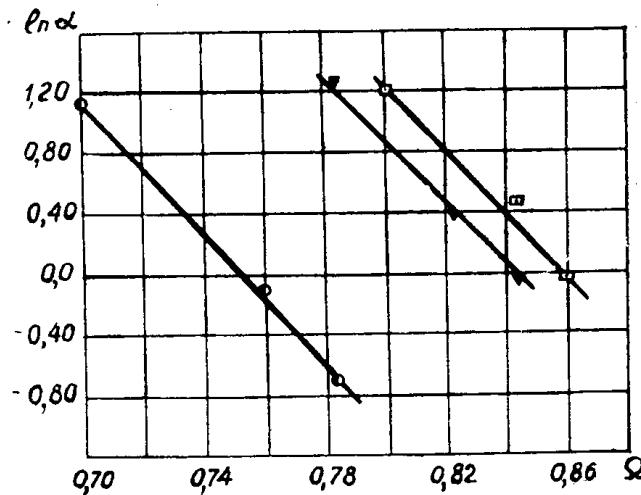


Рис. 4. Зависимость коэффициента реакционного газообмена от степени выгорания (условные обозначения см. на рис. 3).

Химический состав исследованных топлив приводится в табл. 1. Анализ результатов исследований показывает вполне отчетливое подтверждение предположения об изменчивости реакционных свойств топлив по мере выгорания.

Таблица 1
Состав исследованных топлив

Уголь	A^c %	$\%_0$	C ^r	H ^r	N ^r	S ^r
Карагандинский марки К	23,9	26,3	86,0	5,5	1,85	1,17
Кузнецкий марки Ж . .	20,7	36,0	85,3	5,6	2,55	0,68
Кузнецкий марки К . . .	16,4	17,2	88,6	4,85	2,25	0,6

Хотя на основании имеющегося экспериментального материала еще нельзя считать надежно установленным конкретный характер зависимости коэффициента реакционного газообмена от степени выжига, но факт закономерного уменьшения этого коэффициента с выжигом представляется бесспорным (рис. 3). Видимая энергия активации $E_{\text{эф}}$, определенная из экспериментально найденной зависимости коэффициентов реакционного газообмена от температуры, изменяется с увеличением степени выжига, но не остается постоянной, как это принимается в настоящее время в расчетах скорости горения (на рис. 3 $E_{\text{эф}}$ пропорциональна тангенсу угла наклона кривых $\ln a = f(T)$).

Выводы

1. Разработан и применен способ оценки реакционных свойств твердых энергетических топлив в пылевоздушном изотермическом потоке.
2. На основании современных представлений о строении натуральных углей сделано предположение об изменчивости их кинетических свойств. Это предположение подтверждено экспериментом.
3. Приводятся данные по величине видимых кинетических констант для трех исследованных топлив на разных стадиях выгорания.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Ф. Чуханов. Некоторые проблемы топлива и энергетики. Изд. АН ССР, М., 1961.
2. Ван-Кревелен, Ж. Шуэр. Наука об угле. Госгортехиздат, М., 1960.
3. Л. Н. Хитрин, М. Б. Равич, Л. Л. Котова. Метод и результаты исследования кинетических характеристик горения пылевидного топлива. ИФЖ, № 1, 1962.
4. W. Peters, I. Langhoff. Brennstoff — Chemie. Bd. 44, № 2, 1963.
5. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.