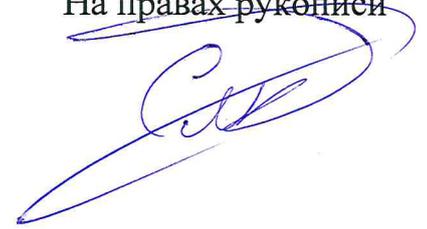


На правах рукописи



Слюсарский Константин Витальевич

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

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Научный руководитель:**

Доктор физико-математических наук, **Коротких Александр Геннадьевич**, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Каленский Александр Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Кемеровский государственный университет», профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения

**Карпов Александр Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», главный научный сотрудник

**Ведущая организация**

ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», г. Кемерово

Защита состоится 27 декабря 2018 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.13 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, д. 7, учебный корпус 8, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2803/worklist>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д 212.269.13  
кандидат технических наук, доцент



Матвеев Александр  
Сергеевич

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Ископаемое топливо (нефть, природный газ и уголь) используются для производства более 85 % энергии в мире. При этом 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 научных исследованиях.

Это объясняет повышенный интерес к определению параметров процессов окисления твердого топлива (ТТ) в последнее время. Механизм горения угля включает в себя до 80 гетерогенных газофазных реакций. Значительная сложность использования подобных систем, а также высокая волатильность свойств ТТ в зависимости от марки, месторождения, партии и т.п., привела к применению т.н. кажущихся или формальных кинетических параметров, представляющих собой усредненные характеристики описываемых процессов. Простота применения данных характеристик определила широкое распространение данных кинетических параметров для практических расчетов. Исследование зажигания топлива с применением экспериментальных установок лучистого нагрева позволит достигать скоростей нагрева (до  $10^4$  °C/с), приближенных к условиям реальной эксплуатации, а также обеспечить регулирование скорости нагрева без ограничений по максимальной достигаемой температуре и доступность применения точных средств регистрации параметров процесса зажигания. Для более рационального сжигания углей в энергетических установках и обеспечения безопасной добычи топлива в угольных шахтах необходимо изучение фундаментальных вопросов зажигания и горения добываемых ТТ.

Характеристики окисления и зажигания ТТ и водоугольных суспензий исследуются во многих развитых странах. Наиболее широко в данной области представлены работы коллективов из Китая, США, России, Польши, Индии. Наиболее значимые результаты были получены следующими авторами: Бойко Е.А., Рыжков А.Ф., Кузнецов Г.В., Адуев Б.П., Нелюбина Н.В., Блох А.Г., Саломатов В.В., Козлов А.Н., Solomon P.R., Fletcher T.H., Niksa S., Luo K., Wall T.F., Zhang D-K, Jovanovic R., Jain A.A.

**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 ТТ, методики расчета констант формальной кинетики на основе обзора научной литературы.
2. Определить дисперсные, морфологические, химические и технические характеристики исследуемых образцов ТТ.
3. Провести термический анализ исследуемых образцов ТТ с использованием совмещенного ТГ-ДТА анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter в условиях конвективного нагрева в диапазоне скоростей нагрева 5–30 °С/мин.
4. Разработать экспериментальный стенд, методику проведения исследования процесса зажигания исследуемых ТТ в условиях лучистого нагрева.
5. Изучить механизмы окисления и зажигания исследуемых ТТ с выявлением характерных стадий и закономерностей процессов.
6. Определить константы формальной кинетики процессов окисления и зажигания исследуемых ТТ в условиях конвективного и лучистого нагрева.

**Научная новизна работы.** Разработана методика определения параметров зажигания ТТ с использованием уникальной установки лучистого нагрева на основе непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера, высокоскоростной тепловизионной камеры. Впервые предложена методика оценки влияния дисперсного состава образцов ТТ на кинетическую функцию в процессе окисления в условиях конвективного нагрева. Определены характеристики и рассчитаны константы формальной кинетики окисления и зажигания образцов ТТ Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений при различных скоростях нагрева. Выявлены закономерности изменения энергии активации процессов термического окисления и зажигания ТТ при изменении скорости нагрева образцов. Сформулирована математическая модель зажигания образца ТТ при нагреве лучистым потоком, учитывающая полученные экспериментальные данные.

**Практическая значимость.** Результаты исследования процессов окисления и зажигания образцов ТТ в широком диапазоне скоростей нагрева, в т.ч. характерных быстропротекающим процессам горения ТТ в энергетическом оборудовании, а так-

же рассчитанные значения констант формальной кинетики могут быть использованы при разработке нового и модернизированного энергетического оборудования, решении математических задач при моделировании процессов зажигания и горения ТТ. 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 ТТ, 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.

**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.

**Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальная методика определения параметров и исследования процесса зажигания образцов твердого топлива при лучистом нагреве  $\text{CO}_2$ -лазером в широком диапазоне тепловых потоков.
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 энергии активации в диапазоне степеней конверсии 0,2–0,5 для метода Фридмана и 0,5–0,8 для метода Киссинджер-Акахира-Санроуза.

**Личный вклад автора** состоит в постановке целей и задач диссертационной работы; разработке плана проведения экспериментального исследования параметров окисления и зажигания образцов ТТ; проведении анализов, опытов по зажиганию, расчетов в совместной работе с научным руководителем; разработке методик и обработке данных термического анализа и зажигания образцов ТТ; формулировке защищаемых положений и выводов.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных мероприятиях: III Международный молодежный форум «Интеллектуальные энергосистемы» (Томск, НИ ТПУ, 2015), IX всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, ИТ СО РАН, 2015), международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологиче-

ского оборудования» (Томск, НИ ТПУ, 2016), форум IFOST 2016 (Новосибирск, 2016), XV международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт-Петербург, СПбПУ Петра Великого, 2016), IV международный молодежный форум «Интеллектуальные энергосистемы» (Томск, НИ ТПУ, 2016), VII всероссийская научная конференция с международным участием «Теплофизические основы энергетических технологий» (Томск, НИ ТПУ, 2016), международная молодежная научная конференция «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования» (Томск, НИ ТПУ, 2017), всероссийская конференция «XXXIII Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, ИТ СО РАН, 2017), 9 международный семинар по структуре пламени (Новосибирск, ИХКиГ СО РАН, 2017), международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, МЭИ, 2017).

**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», а 12 статей опубликованы в периодических изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science (AIP Conference Proceedings, Journal of Physics: Conference Series, MATEC Web of Conferences).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 166 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 ТТ по способу подвода тепла. Представлены описание методов, условия проведения измерений и определяемые характеристики, а также достоинства и недостатки каждого из рассматриваемых методов.

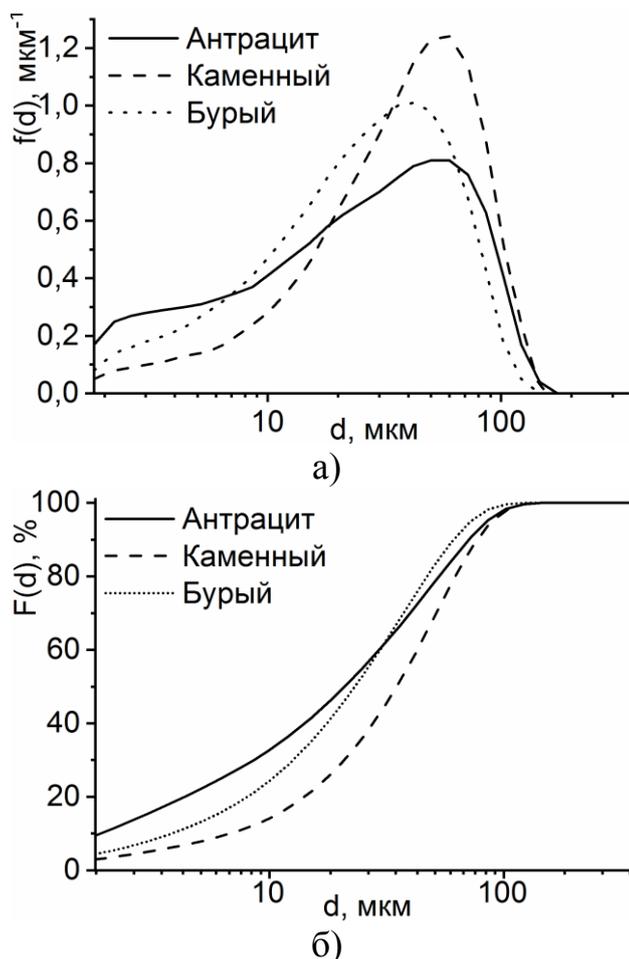


Рис. 1 – Дисперсные характеристики используемых порошков ТТ: а – кривая плотности счетного распределения частиц, б – интегральная кривая распределения.

Технический состав образцов ТТ приведен в пересчете на рабочую массу (индекс «г»), а элементный – на сухую беззольную массу (индекс «daf»). Представленные составы образцов ТТ являются характерными для топлив данного типа.

Таблица 1 – Составы исследуемых образцов ТТ

Образец топлива	Технический анализ*, масс. %				Элементный состав, масс. %				
	$W^g$	$A^g$	$VM^g$	$FC^g$	$H^{daf}$	$C^{daf}$	$N^{daf}$	$O^{daf}$	$S^{daf}$
Антрацит	<1	10	<1	90	2	95	<1	<1	<1
Каменный уголь	3	21	20	66	5	86	4	5	<1
Бурый уголь	7	16	32	45	5	60	2	33	<1

\*Здесь  $W^g$  – влажность,  $A^g$  – зольность,  $VM^g$  – содержание летучих,  $FC^g$  – фиксированный углерод.

Приведено описание механизмов окисления, зажигания и горения углей. Обоснована целесообразность применения экспериментальных установок зажигания ТТ с использованием лучистого потока постоянной мощности.

Во второй главе представлено описание свойств исследуемых образцов ТТ и используемых экспериментальных методик. Для исследования выбраны образцы ТТ трех марок: антрацит шахты Капитальная-2, каменный уголь Т шахты Алардинская и бурый уголь 2Б Бородинского месторождения (таблица 1). Технический анализ исследуемых ТТ проводился согласно методикам соответствующих ГОСТов, элементный – с помощью анализатора EURO EA 3000.

Перед опытами исходное ТТ измельчалось в шаровой мельнице и просеивалось через металлические сита для получения частиц размером менее 80 мкм. Дисперсный состав полученных порошков ТТ (см. рис. 1) определялся с помощью лазерного дифракционного анализатора HELOS с сухим диспергированием. Характерные размеры исследуемых порошков ТТ приведены в таблице 2. Для учета влияния дисперсного состава ТТ на процесс термического окисления, полученные экспериментальные данные аппроксимировались функциями обобщенного гамма-распределения (ОГР) и логарифмически нормального распределения (ЛНР):

- 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;  $a_1 = (b_2 \cdot b^{(a_1+1)/b_2}) / \Gamma(a_2 + 1/b_2)$  – нормирующий множитель ( $\Gamma$  – гамма-функция);

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

где  $a_1 = 1 / (\sqrt{2\pi} \cdot \ln(\sigma_p))$ ,  $b_1 = 0,5 \cdot \ln^{-2}(\sigma_p)$ ,  $b_2 = 1/x_p$ ,  $x_p$  – среднее геометрическое размеров, мкм;  $\sigma_p$  – среднеквадратичное отклонение, мкм<sup>2</sup>. Расчетные значения констант аппроксимации представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения характерных размеров порошков ТТ и констант аппроксимации

Образец топлива	Характерный размер, мкм			Функция	Константы аппроксимации				$R^2$
	$x_{10}$	$x_{50}$	$x_{90}$		$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	
Антрацит	1,89	20,9	71,1	ОГР	0,153	$1,26 \cdot 10^{-7}$	0,453	3,45	0,99
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	ЛНР	40,4	0,385		0,00957	0,75
Каменный уголь	6,45	31,6	75,3	ОГР	0,0249	$1,89 \cdot 10^{-5}$	1,08	2,49	0,99
	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,2$	ЛНР	66,5	1,03		0,0142	0,92
Бурый уголь	6,80	34,9	77,5	ОГР	0,0704	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,831	2,12	0,99
	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	ЛНР	41,7	0,650		0,0161	0,90

Описана методика проведения исследования образцов ТТ с применением синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos. Исследование термического окисления образцов ТТ проводилось в диапазоне температур 50–1300 °С при постоянных скоростях нагрева: 5, 10, 20 и 30 °С/мин. в воздухе. Исследование пиролиза образцов ТТ проводилось при тех же условиях в аргоне. Для описания процесса окисления ТТ

определялись следующие характерные температуры: начала окисления, интенсивного окисления и окончания окисления.

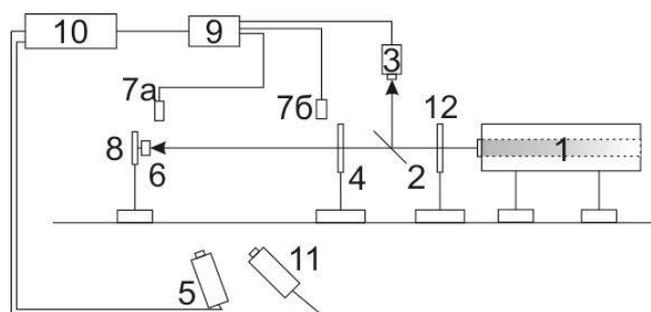


Рис. 2 – Схема экспериментальной установки на основе  $\text{CO}_2$ -лазера непрерывного действия для определения параметров зажигания ТТ: 1 –  $\text{CO}_2$ -лазер; 2 – полупрозрачное зеркало; 3 – измеритель мощности излучения; 4 – линза из хлорида натрия; 5 – видеокамера; 6 – образец топлива; 7 – фотодиоды; 8 – держатель образца; 9 – аналогово-цифровой преобразователь; 10 – ПК; 11 – телевизионная камера; 12 – электромагнитный затвор.

Представлено описание методики исследования процесса зажигания ТТ с использованием установки на основе  $\text{CO}_2$ -лазера непрерывного действия с максимальной мощностью 200 Вт (рис. 2) и приготовления образцов. Исходные порошки ТТ засыпались в пресс-форму диаметром 10 мм и прессовались в таблетки высотой ~5мм с использованием гидравлического прессы марки АЕ&Т Т61204М с нагрузкой 1,5 т. Торцевая поверхность

полученного образца визуально контролировалась на отсутствие трещин и полостей. Время задержки зажигания фиксировалось по разности моментов времени регистрации сигналов фотодиодов 7а и 7б, фиксирующих появление видимого свечения (или пламени) на поверхности образца ТТ (6) и открытие электромагнитного затвора (12). Характерные стадии и температуры поверхности образцов ТТ в процессе нагрева и зажигания фиксировались с помощью видеокамеры (5) и тепловизионной камеры марки Jade J530 SB (11) с частотой кадров 50 Гц. Погрешность определения времени задержки зажигания и температуры поверхности образца ТТ составляла 5–12 % при доверительной вероятности 0,95.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования процессов окисления и зажигания исследуемых образцов антрацита, каменного и бурого углей. Данные термического анализа процесса окисления образца ТТ в условиях низкоскоростного нагрева (5–30 °С/мин.) в воздухе приведены на рис. 3. На основании вида ДТГ-кривых, процесс окисления образцов ТТ, условно, можно разделить на 3 стадии: сушка в температурном диапазоне 50–200 °С, выход летучих компонентов и окисление С в диапазоне температуры 200–700 °С и окисления коксового остатка в диапазоне температур от 700–1300 °С, проявляющееся при скорости

нагрева  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Природа данных стадий подтверждается данными масс-спектропии при выделении газообразных продуктов реакции: первая стадия характеризуется выделением водяного пара, вторая – водяного пара, моно- и диоксида углерода, третья – преимущественно диоксидом углерода.

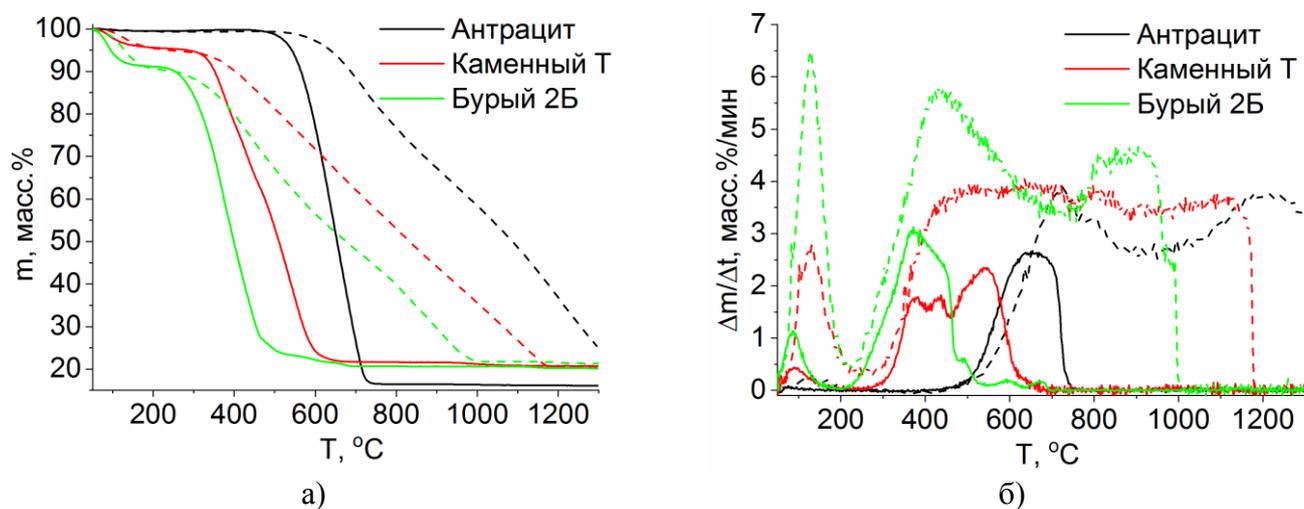


Рис.3 – Характерные ТГ (а) и ДТГ-линии (б) в зависимости от температуры исследуемых образцов ТГ при скоростях нагрева  $5$  и  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . в воздухе.

Сравнение данных анализа образцов ТГ позволяет установить, что с увеличением содержания летучих веществ и снижением содержания углерода в образце (каменный и бурый угли) температурные диапазоны второй и третьей характерных стадий смещаются в область более высоких температур. С увеличением начальной влажности образца ТГ (бурый уголь) температурный диапазон первой стадии меняется незначительно, однако значительно увеличивается скорость убыли массы. Схожие зависимости могут быть выявлены между зольностью образца и его конечной массой после нагрева. Установлено, что увеличение скорости нагрева образца топлива приводит к смещению положения характерных стадий и пиков процесса окисления в область более высоких температур и увеличению их значений, а также к расширению их температурного диапазона.

В результате обработки полученных ТГ- кривых определены характерные температуры начала окисления исследуемых образцов ТГ (таблица 3) тремя способами:

1. По достижению значения скорости убыли массы образца равного  $1\text{ масс.}\%/\text{мин}$ ;
2. По пересечению касательных к ТГ-кривой в точках максимальной скорости реакции (определяемой по пику ДТГ-кривой) и начала реакции;

3. По расхождению ТГ-линий процессов окисления (в воздухе) и пиролиза (в аргоне). Критерием «расхождения» было принято достижение разницы в 1 масс.%. Максимальное значение температуры начала окисления получено для образца антрацита, содержащего 90 масс.% С и менее 1 масс.% летучих компонентов. Сравнительный анализ температур начала окисления, определенных вторым и третьим методами для образцов антрацита, каменного и бурого углей показывает, что с ростом скорости нагрева температура начала окисления ТГ возрастает, что связано со смещением положения пиков ДТГ-кривых и увеличением значения максимальной скорости убыли массы образца.

Максимальное значение температуры начала окисления получено для образца антрацита, содержащего 90 масс.% С и менее 1 масс.% летучих компонентов. Сравнительный анализ температур начала окисления, определенных вторым и третьим методами для образцов антрацита, каменного и бурого углей показывает, что с ростом скорости нагрева температура начала окисления ТГ возрастает, что связано со смещением положения пиков ДТГ-кривых и увеличением значения максимальной скорости убыли массы образца.

Таблица 3 – Значения характерных температур окисления образцов ТГ

Скорость нагрева	Температура начала окисления, °С								
	Антрацит			Каменный уголь			Бурый уголь		
	1 способ	2 способ	3 способ	1 способ	2 способ	3 способ	1 способ	2 способ	3 способ
5 °С/мин	545	584	520	345	349	330	285	330	299
10 °С/мин	563	602	572	345	372	355	277	337	332
20 °С/мин	576	651	596	340	399	375	265	345	365
30 °С/мин	575	654	610	330	412	385	258	360	388
Температура интенсивного окисления/окончания окисления, °С									
5 °С/мин	647/750			367/640			357/520		
10 °С/мин	672/900			410/840			375/690		
20 °С/мин	724/1120			457/1040			399/840		
30 °С/мин	733/1360			487/1200			403/1000		

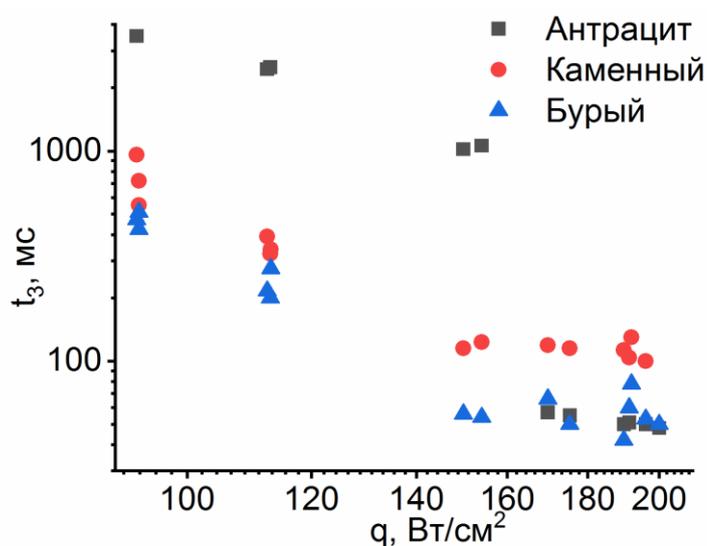


Рис. 4 – Времена задержки зажигания образцов ТГ в зависимости от плотности потока излучения.

При использовании экспериментальной установки на основе CO<sub>2</sub>-лазера в условиях высоких скоростей нагрева в воздухе получены зависимости времени задержки зажигания от плотности теплового потока исследуемых прессованных образцов ТГ (см. рис. 4).

Увеличение плотности потока излучения приводит к снижению времени задержки зажигания для

всех исследуемых образцов ТТ. Аппроксимация экспериментальных данных проводилась с использованием степенной функции:

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

где  $t_{ign}$  – время задержки зажигания, мс;  $q$  – плотность теплового потока, Вт/см<sup>2</sup>;  $A$ ,  $B$  – константы аппроксимации.

Отметим отличающийся характер зажигания образцов ТТ при воздействии излучения различной плотности теплового потока. Можно выделить два диапазона плотностей излучения: 90–150 и 150–200 Вт/см<sup>2</sup>, которые разделяются точкой излома функций при  $q = 150$  Вт/см<sup>2</sup>. Расчетные значения констант аппроксимации степенной функции  $t_{ign}(q)$  приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения констант аппроксимации степенной функции  $t_{ign}(q)$

Образец топлива	Плотность потока излучения								
	90–200 Вт/см <sup>2</sup>			90–150 Вт/см <sup>2</sup>			150–200 Вт/см <sup>2</sup>		
	$A$	$B$	$R^2$	$A$	$B$	$R^2$	$A$	$B$	$R^2$
Антрацит	$3 \cdot 10^{16}$	6,75	0,84	$2 \cdot 10^5$	0,98	0,89	9260	0,99	0,97
Каменный уголь	$6 \cdot 10^7$	2,66	0,92	$1 \cdot 10^{10}$	3,65	0,99	1730	0,53	0,84
Бурый уголь	$2 \cdot 10^8$	3,06	0,91	$1 \cdot 10^{11}$	4,24	0,99	520	0,45	0,82

При одинаковых значениях плотности теплового потока, наименьшие времена задержки зажигания были зафиксированы для образцов бурого угля, наибольшие – для образцов антрацита. Полученные результаты коррелируют со значениями характерных температур начала окисления, полученными в термическом анализе образцов. При высоких значениях  $q = 180–200$  Вт/см<sup>2</sup> значения времени задержки зажигания близки для образцов бурого угля и антрацита. Значения температур поверхности образцов в период прогрева и зажигания образцов ТТ при значениях  $q$  113 и 191 Вт/см<sup>2</sup> представлены на рис. 5.

С использованием полученных данных температур поверхности определены максимальные скорости нагрева образцов ТТ. Для образцов антрацита, каменного и бурого угля данные значения составили 9200, 7500, 16000 °С/с при плотности теплового потока 191 Вт/см<sup>2</sup> и 2000, 3500, 7500 °С/с при 113 Вт/см<sup>2</sup>, соответственно.

Процесс нагрева исследуемых образцов ТТ происходит нелинейно, что связано с наличием тепловых потерь, при этом до момента зажигания ТТ температура на по-

верхности образца увеличивается практически линейно (за исключением антрацита при  $q = 113 \text{ Вт/см}^2$ ).

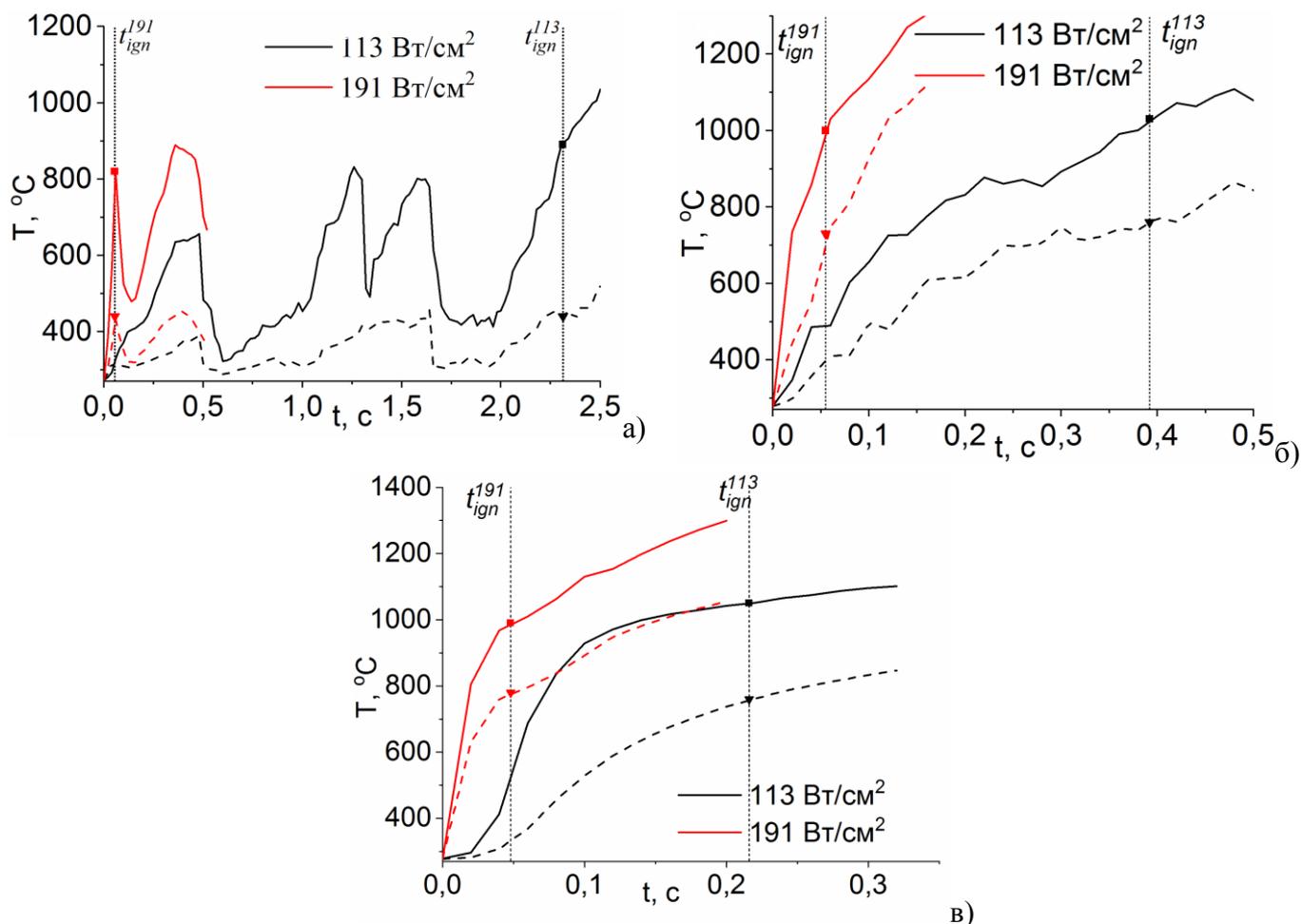


Рис. 5 – Температура поверхности образцов антрацита (а), каменного (б) и бурого (в) углей при лучистом нагреве: сплошная линия – максимальная, штриховая линия – средняя.

Отметим импульсный характер изменения максимальной и средней температур поверхности образца антрацита, что обусловлено вылетом раскаленных частиц углерода с поверхности образца в период прогрева, зажигания и последующего горения топлива (рис. 6). Значения средних и максимальных температур поверхности образцов каменного и бурого углей в момент зажигания для указанных значений плотности теплового потока излучения находятся на одном уровне: 700–800 °С и 1000–1100 °С, соответственно. Для образца антрацита соответствующие диапазоны температур составляют 400–500 °С и 800–900 °С. Синхронизированные кадры видео- и тепловизионной съемки для характерных стадий прогрева и зажигания образцов антрацита и бурого угля представлены на рис. 6 и 7. Зажигание образца каменного угля проходило аналогично прогреву и зажиганию образца бурого угля.

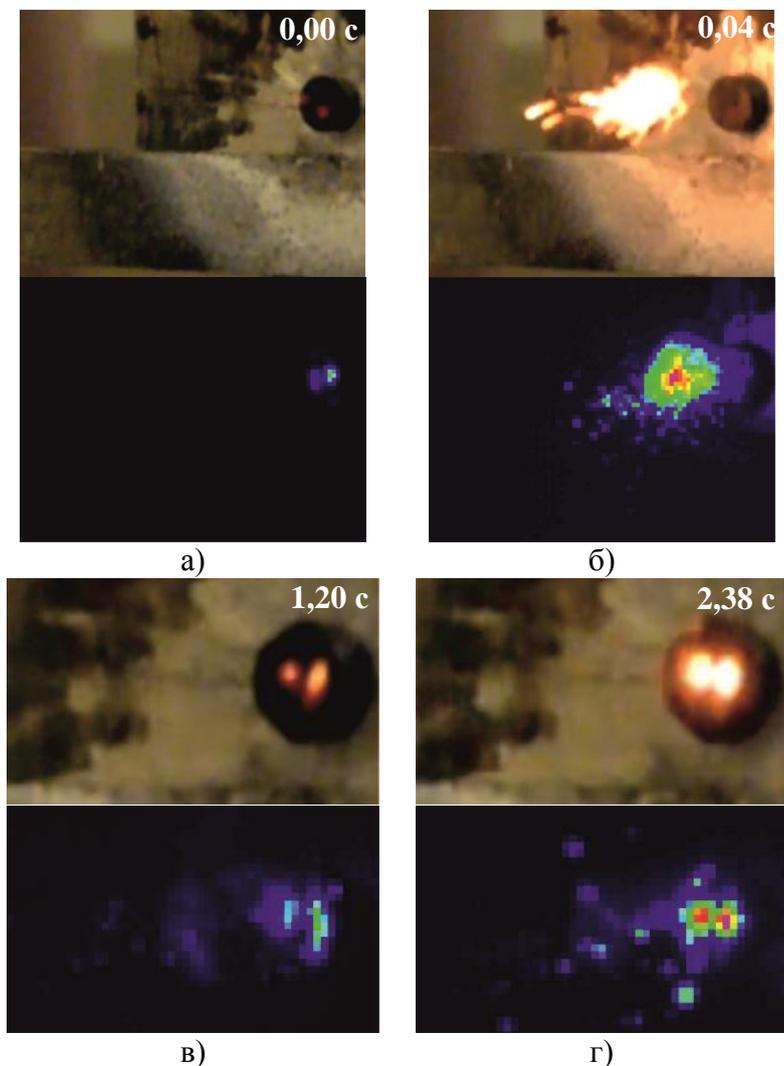


Рис. 6 – Характерные стадии прогрева (а, в) и зажигания (б, г) образца антрацита при плотности теплового потока  $191 \text{ Вт/см}^2$  (а, б) и  $113 \text{ Вт/см}^2$  (в, г).

Процесс прогрева и зажигания образца антрацита сопровождается интенсивным свечением. При  $q = 113 \text{ Вт/см}^2$  максимальная температура фиксируется на поверхности образца (рис. 6г), при  $q = 191 \text{ Вт/см}^2$  – на некотором отдалении от поверхности. При этом в последнем случае наблюдается интенсивный выход разогретых углеродистых частиц с поверхности образца топлива (коррелирующий с колебаниями температуры на рис. 5а), которые образуют область более высоких температур в воздухе (рис. 6б). Прогрев и зажигание образца бурого угля (рис. 7) проходит без оттока

разогретых углеродистых частиц с поверхности образца с формированием устойчивого пламени с последующим горением.

Зажигание образцов каменного и бурого углей в диапазоне высоких значений плотностей теплового потока происходит на поверхности образца, что подтверждает предположение о возросшем вкладе гетерогенных реакций окисления углерода и целесообразности применения твердофазной модели зажигания. Исключение составляет образец антрацита, для которого максимальное тепловыделение зафиксировано на удалении от поверхности образца в области скопления углеродистых частиц.

При низких значениях плотности потока излучения для всех образцов наблюдается более значительное выделение частиц топлива и/или газообразных продуктов реакции до момента регистрации зажигания.

Значения характерных температур поверхности образцов при зажигании следуют заданному при термическом анализе тренду – увеличение скорости нагрева приводит к увеличению характерной температуры процесса (таблица 5). При этом увеличение скорости нагрева при лазерном зажигании образцов ТТ не приводит к существенному изменению данного значения, что свидетельствует о незначительности изменений характеристик процесса зажигания при высоких значениях скорости нагрева топлива ( $10^3$ – $10^4$  °C/c).

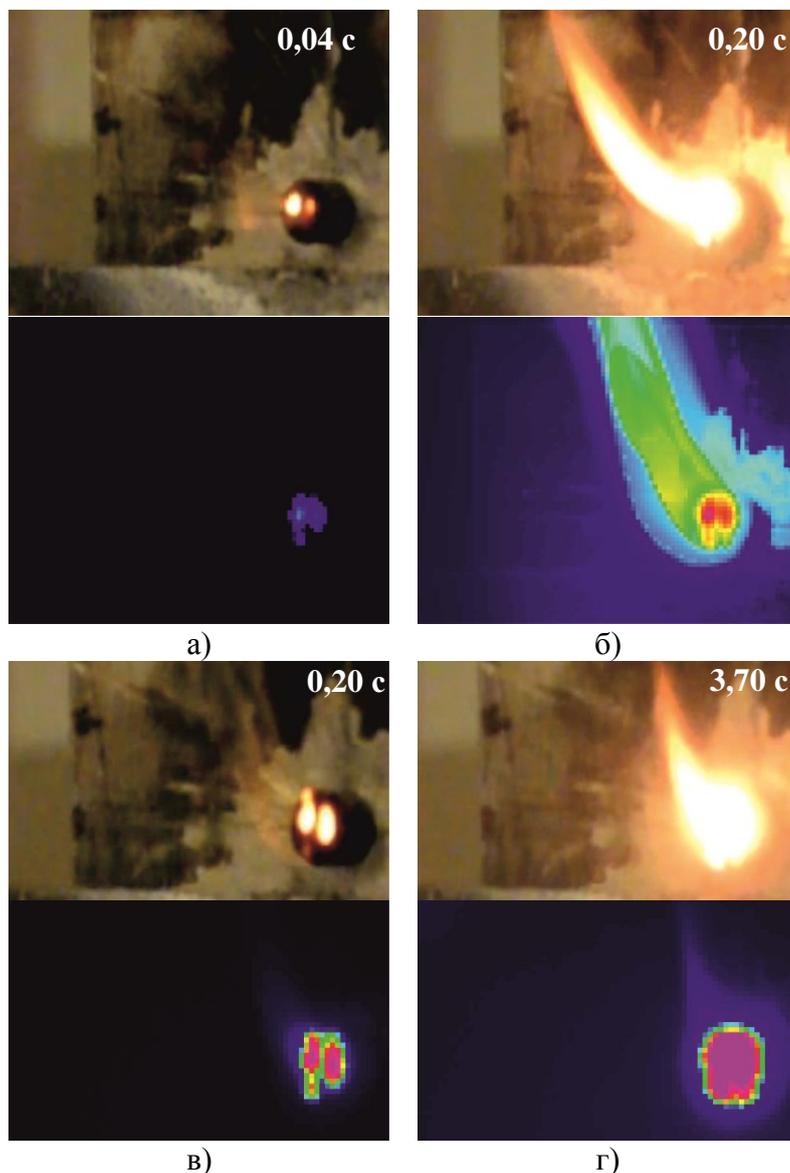


Рис. 7 – Характерные стадии прогрева (а, в) и зажигания (б, г) образца бурого угля при плотности теплового потока  $191 \text{ Вт/см}^2$  (а, б) и  $113 \text{ Вт/см}^2$  (в, г).

Таблица 5 – Значения температур начала окисления и поверхности образца в момент зажигания ТТ при минимальной/максимальной скорости нагрева

Образец топлива	Температура, °C				
	Термический анализ			Лазерное зажигание	
	1й способ	2й способ	3й способ	средняя	макс.
Антрацит	584/654	545/575	520/610	434/444	880/824
Каменный уголь	345/330	349/412	330/385	748/772	1038/1038
Бурый уголь	285/258	330/360	299/388	761/795	1051/1010

В четвертой главе представлены методики определения кинетических параметров процессов окисления и зажигания исследуемых образцов ТТ.

Установлено, что дисперсные характеристики образцов ТТ оказывают значительное влияние на кинетику процесса термического окисления, в частности, на значение кинетической функции. Предложена методика для определения зависимости значений кинетической функции сжимающегося ядра от степени конверсии образца ТТ, учитывающая распределение частиц топлива по размерам.

Функция определялась способом последовательных итераций путем решения следующих уравнений:

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

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

$$\alpha_i = \int_0^\alpha \frac{S_i \cdot f(d_i)}{S_\Sigma} \cdot \frac{V_{0\Sigma}}{V_{0i}} d\alpha = \frac{V_{0\Sigma}}{V_{0i}} \int_0^\alpha \frac{S_i \cdot f(d_i)}{S_\Sigma} d\alpha,$$

где  $d$  – диаметр частиц топлива, м;  $\alpha$  – степень конверсии топлива, б/р;  $S$  – площадь поверхности частиц, м<sup>2</sup>;  $V$  – объем частиц топлива, м<sup>3</sup>; индекс 0 относится к параметрам частиц со степенью конверсии 0, индекс  $i$  – к частицам  $i$ -й фракции, индекс  $\Sigma$  – ко всем фракциям частиц топлива.

Полученные зависимости с учетом и без учета дисперсных свойств ТТ приведены на рис. 8а, а отклонение значений модифицированной функции от исходной – на рис. 8б. Полученные значения модифицированной функции аппроксимировались степенной функцией вида:

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

Значение показателя  $n$  для образца антрацита составляет 0,84, для каменного угля – 0,82 и для бурого угля – 0,85.

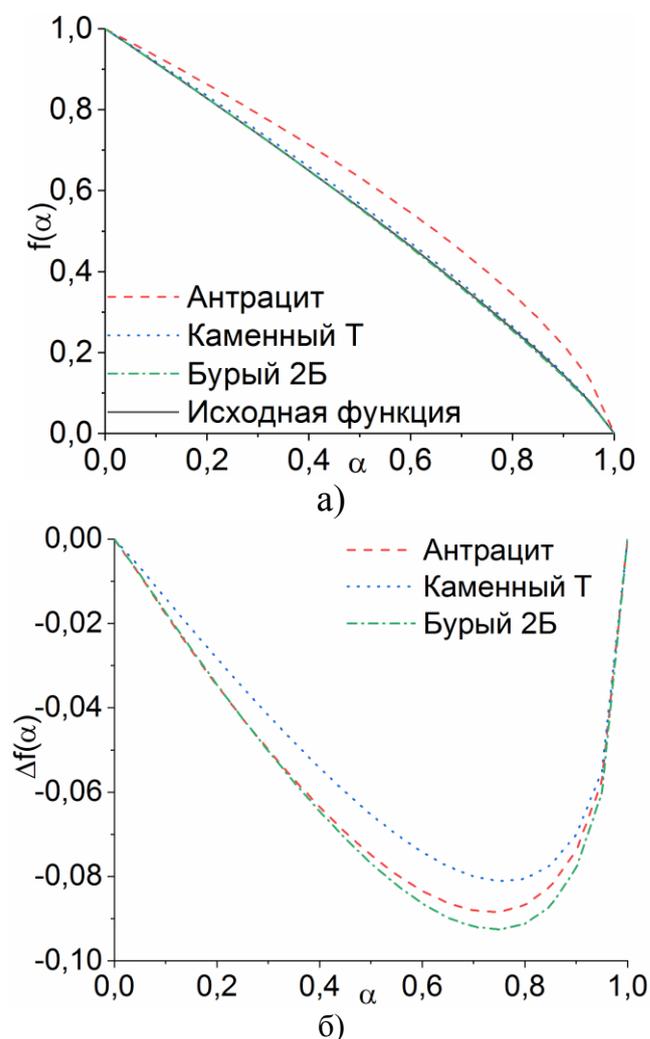


Рис. 8 – Значения (а) и отклонение (б) исходной и модифицированной кинетических функций в зависимости от степени конверсии образцов ТТ.

Значения констант формальной кинетики процесса окисления в зависимости от скорости нагрева исследуемых ТТ определялись с применением односкоростных методов Аррениуса, Коатс-Рэдферна и прямой аппроксимации. Значения констант формальной кинетики в зависимости от степени конверсии топлива определялись с использованием моделей Фридмана, Киссинджер-Акахира-Сануза (КАС) и Флинн-Уолл-Озавы (ФУО).

Рассчитанные с применением метода Коатс-Рэдферна значения энергии активации окисления на примере образца бурого угля приведены на рис. 9. Удовлетворительная точность аппроксимации экспериментальных данных была получена при использовании следующих кинетических функций: функции Мампела (объемного реагирования), сжимающейся сферы, двухмерной и одномерной диффузии.

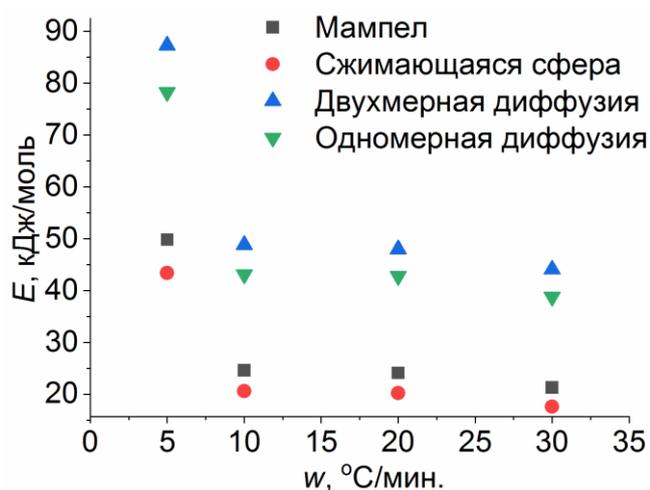


Рис. 9 – Энергия активации окисления в зависимости от скорости нагрева образца бурого угля.

Результаты применения метода прямой аппроксимации оказались идентичны расчетным данным по методу Коатс-Рэдферна. Отметим, что для всех используемых кинетических моделей наблюдается снижение значений энергии активации окисления в 2,0–3,5 раза при увеличении скорости нагрева образцов. Вид используемой кинетической функции оказывает существенное влияние на по-

лученные значения кинетических констант (разница в значениях энергии активации для моделей сжимающейся сферы и двухмерной диффузии достигает 250 %): наибольшие значения получены при использовании модели двухмерной диффузии, наименьшие – модели сжимающейся сферы. При использовании идентичных кинетических моделей, большие значения энергии активации окисления были получены для образца антрацита (в диапазоне значений от 35 до 213 кДж/моль), меньшие – для образцов каменного и бурого углей (в диапазоне 17,5–87,3 кДж/моль и 16,6–90,7 кДж/моль, соответственно), что, возможно, объясняется различной степенью метаморфизма органической части исследуемых образцов ТТ. Схожие зависимости

наблюдаются и при использовании многоскоростных методов Фридмана, КАС и ФУО. Внешний вид зависимостей энергии активации и предэкспонента от степени конверсии, полученных в результате использования многоскоростных методов приведены на рис. 10 на примере процесса окисления образца каменного угля.

Внешний вид полученных зависимостей параметров формальной кинетики схож для всех исследуемых топлив: при низких степенях конверсии наблюдаются высокие значения энергии активации и предэкспонента, которые снижаются с увеличением степени конверсии.

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

Высокие значения кинетических констант на начальной стадии процесса окисления (при  $\alpha=0,05-0,15$ ) объясняются сложным характером процесса выхода летучих компонентов и окислением углерода, включающего множество параллельных химических реакций. Дальнейшая стабилизация значений констант формальной кинетики в диапазоне степени конверсии 0,3–0,9 соответствует процессу окисления углерода коксового остатка, который хорошо описывается моделью одной реакции. Отметим, что в данном диапазоне средние значения энергии активации окисления для всех образцов ТТ, при использовании интегральных методов КАС и

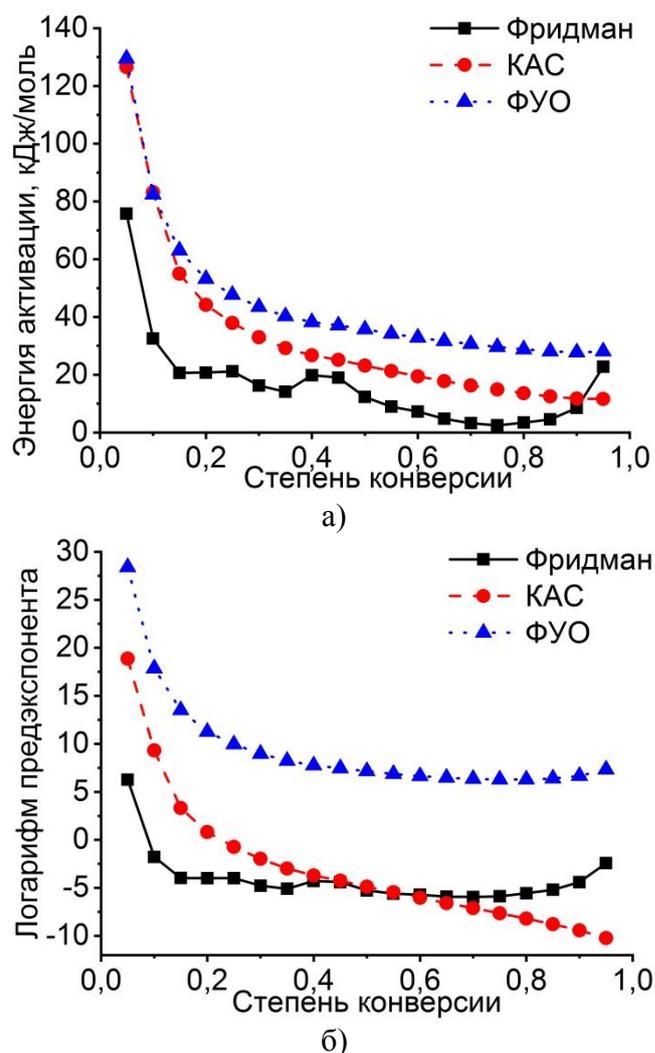


Рис. 10 – Энергия активации (а) и предэкспонент (б) окисления в зависимости от степени конверсии образца каменного угля.

ФУО отличаются незначительно (рис. 10).

Значения констант формальной кинетики процесса зажигания при лучистом нагреве определялись на основе квазистационарного подхода с использованием выражения:

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

где  $t_{ign}$  – время задержки зажигания, с;  $T_0$  – начальная температура, К;  $T_{ign}$  – квазистационарная температура зажигания, К;  $c$  – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);  $\rho$  – плотность образца, кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);  $Q$  – тепловой эффект реакции, Дж/кг;  $A$  – предэкспонент химической реакции, 1/с.

Представленный выше подход игнорирует ряд факторов, таких как тепловые потери с торцевой и боковой поверхностей образца, неравномерность распределения температур и др. Для их учета, полученные в результате расчета значения кинетических констант уточнялись с применением разработанной физико-математической модели теплопроводности с источниками тепловыделения за счет химической реакции в цилиндрических координатах:

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

где  $t$  – время, с;  $r$  – координата по радиусу образца, м;  $z$  – координата по высоте образца, м;  $Q_\mu$  – тепловой эффект химической реакции, Дж/моль;  $\mu$  – 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,  $r = 0$ ,  $z = [0..z_0]$ :  $\partial T / \partial r = 0$ ;

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

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

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

где  $q = (1 - 2) \cdot 10^6$  – тепловой поток излучения, Вт/м<sup>2</sup>;  $T_c$  – температура образца ТТ на заданной границе, К;  $T_{oc}$  – температура окружающей среды, К;  $\alpha_c$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup> К). Времена задержки зажигания определялись по достижению температур поверхности образца, соответствующих значениям, определенных в результате эксперимента (таблица 5). Поскольку при зажигании антрацита наблюдается значительный отток частиц топлива от поверхности образца, уточнение для процесса зажигания антрацита не проводилось. Определенные значения констант формальной кинетики приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Исходные и уточненные значения констант формальной кинетики

Образец топлива	Исходные значения		Уточненные значения	
	$E$ , кДж/моль	$\ln(Q \cdot A)$	$E$ , кДж/моль	$\ln(Q \cdot A)$
<b>Антрацит</b>	27,3	20,7	-	-
<b>Каменный уголь</b>	13,2	17,1	9,75±0,1	17,9±0,1
<b>Бурый уголь</b>	14,2	18,6	11,3±0,1	19,2±0,1

Уточненные значения энергии активации и предэкспонента оказались ниже значений, определенных 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.

В заключении подведены основные итоги диссертационных исследований, а также сформулированы соответствующие выводы.

### Основные результаты и выводы

1. Разработана методика определения параметров зажигания образцов ТТ с использованием уникальной установки лучистого нагрева на основе непрерывного СО<sub>2</sub>-лазера, высокоскоростной тепловизионной камеры для определения времени задержки и температуры поверхности зажигания образцов ТТ в момент появления свечения. Представленный метод позволяет определять значения основных параметров зажигания при высоких скоростях нагрева от 10<sup>3</sup> до 2·10<sup>4</sup> °С/с, соответствующих реальным условиям эксплуатации энергетических установок.

2. Установлено, что увеличение скорости нагрева ТТ от 5 до 30 °С/мин. приводит к увеличению характерных температур начала и окончания процесса окисления образцов при термическом анализе. Определены основные стадии и ха-

ракетные температуры зажигания при нагреве образцов ТТ лучистым потоком. При увеличении плотности потока излучения и скорости нагрева времена задержки зажигания образцов ТТ и соответствующие температуры зажигания изменяются в диапазонах 50–2000 мс и 440–1050 °С, 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 ТТ при лучистом нагреве в  $\sim 2,0$ – $3,0$  раза выше характерных температур начала окисления образцов.

3. Сформулирована методика учета влияния дисперсного состава образцов ТТ на форму кинетической функции сжимающегося ядра и определена форма модифицированной зависимости безразмерной скорости реакции от степени конверсии, а также соответствующие значения аппроксимационных констант. Сформулирована математическая модель зажигания образцов ТТ при нагреве лучистым потоком тепла, уточняющая параметры формальной кинетики и учитывающая температуру поверхности в момент зажигания.

4. Определены значения кинетических параметров окисления ТТ с применением различных методов, учитывающих скорость нагрева и степень конверсии. Наименьшие значения кинетических параметров получены при использовании кинетических функций Мампела и сжимающейся сферы, в то время как наибольшие значения получены для диффузионной модели. С увеличением скорости нагрева значения энергии активации и предэкспонента снижались для всех образцов ТТ (до 2–3 раз). Для моделей распределенной энергии активации 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 зажигания образцов ТТ 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, соответственно. Уточненные значения энергии активации за-

жигания, 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 углей. Для образца антрацита соответствующие диапазоны степени конверсии составили 0,20–0,25 и 0,50–0,55 для методов Фридмана и КАС, соответственно.

### Основные публикации по теме диссертации

1. **Слюсарский, К.В.** Методика комплексного исследования характеристик зажигания и горения твердых топлив / А.Г. Коротких, А.В. Архипов, В.Е. Зарко, О.Г. Глотов, А.Б. Кискин, С.А. Янковский, К.В. Слюсарский // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 8/2. – С. 165–173.
2. **Слюсарский, К.В.** Исследование кинетики газификации угольного кокса в среде углекислого газа / А.Г. Коротких, К.В. Слюсарский, А.А. Дитц // Химическая физика. – 2016. – Т. 35, № 7. – С. 16–22.
3. **Слюсарский, К.В.** Влияние температуры окислительной среды на процесс газификации угольного кокса / А.Г. Коротких, К.В. Слюсарский // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19, № 1. – С. 20–30.
4. **Slyusarskiy, K.V** 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. Iss. 4. – P. 576–581.
5. **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.

#### Публикации в материалах, индексируемых БД Scopus и Web of Science:

6. **Slyusarskiy, K.V.** Kinetic study of coals gasification into carbon dioxide atmosphere / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy // MATEC Web of Conferences "Heat and Mass Transfer in the Thermal Control System of Technical and Technological Energy Equipment". – 2015. – Article No. 01020. P. 1–5.

7. **Slyusarskiy, K.V.** Physical-Mathematical Model for Fixed-Bed Solid Fuel Gasification Process Simulation / K.V. Slyusarskiy, A.G. Korotkikh, I.V. Sorokin // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 91. – Article No. 01011. P. 1–5.
8. **Slyusarskiy, K.V.** Effect of Oxidizing Medium on Synthesis Gas Content at Solid Fuel Gasification / K.V. Slyusarskiy, A.G. Korotkikh, I.V. Sorokin // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 72. – Article No. 01104. P. 1–4.
9. **Slyusarskiy, K.V.** Effect of CO<sub>2</sub> temperature and particle size distribution of fuel on the gasification kinetic parameters / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy // Proceedings of IFOST-2016 11th International Forum on Strategic Technology. – 2016. – P. 580–583.
10. **Slyusarskiy, K.V.** Dependence of pyrolysis rate of coal on temperature / K.V. Slyusarskiy, M.K. Bejsekov, J.V. Marysheva, Y.Ja. Rakov // MATEC Web of Conferences. – 2015. – Article No. 01053. P. 1–4.
11. **Slyusarskiy, K.V.** The inverse stationary heat conduction problem for a cuboid / K.M. Yacenko, Y.Y. Rakov, K.V. Slyusarskiy // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Article No. 01008. P. 1–5.
12. **Slyusarskiy, K.V.** Coal char oxidation kinetics in air medium / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, I.V. Sorokin // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Article No. 01020. P. 1–6.
13. **Slyusarskiy, K.V.** 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. – T. 754, № 5. – Article No. 052005. P. 1–5.
14. **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. – Article No. 020014. P. 1–6.
15. **Slyusarskiy, K.V.** Studying solid fuel ignition by CO<sub>2</sub>-laser / A. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, I.V. Sorokin // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Article No. 03003. P. 1–5.
16. **Slyusarskiy, K.V.** Thermophysical properties of composite fuel based on T grade coal (alardinskoe deposit) and timber industry wastes / S.A. Yankovsky, A.A. Tolokolnikov, V.E. Gubin, K.V. Slyusarskiy, A.V. Zenkov // Journal of Physics: Conference Series. –

2017. – T. 899, Iss. 9. – Article No. 092014. P. 1–5.

17. **Slyusarskiy, K.V.** Study on coal char ignition by radiant heat flux / K.V. Slyusarskiy, A.G. Korotkikh // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 891, Iss. 1. – Article No. 012223. P. 1–5.