

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
 образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт: Энергетический
 Направление подготовки 130401 Теплоэнергетика и теплотехника
 Кафедра Атомных и тепловых электростанций

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА И ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ

УДК 665.642:662.762:544.42

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5БМ4Б	Бейсеков Мадияр Куатулы		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры АТЭС	В.Е. Губин	к.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры менеджмента	А.А. Фигурко	к.э.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности	М.В. Василевский	к.т.н., доцент		

Нормоконтроль

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ст. преподаватель кафедры атомных и тепловых электростанций	М.А.Вагнер	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
атомных и тепловых электростанций	А.С. Матвеев	к.т.н., доцент		

Томск – 2016 г.

**Планируемые результаты обучения по программе магистратуры 13.04.01
«Теплоэнергетика и теплотехника»**

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
ПК1	способность и готовность использовать углубленные знания в области естественнонаучных и гуманитарных дисциплин в профессиональной деятельности
ПК2	способность использовать углубленные теоретические и практические знания, которые находятся на передовом рубеже науки и техники в области профессиональной деятельности
ПК3	способность демонстрировать навыки работы в коллективе, готовностью генерировать (креативность) и использовать новые идеи
ПК4	способность находить творческие решения профессиональных задач, готовностью принимать нестандартные решения
ПК5	способность анализировать естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности
ПК6	способность и готовность применять современные методы исследования, проводить технические испытания и (или) научные эксперименты, оценивать результаты выполненной работы
ПК7	способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов (в соответствии с целями магистерской программы)
ПК8	способность оформлять, представлять и докладывать результаты выполненной работы
ПК9	готовность использовать современные и перспективные компьютерные и информационные технологии
ПК10	способность формулировать задания на разработку проектных решений, связанных с модернизацией технологического оборудования, мероприятиями по улучшению эксплуатационных характеристик, повышению экологической безопасности, улучшению условий труда, экономии ресурсов
ПК11	способность к определению показателей технического уровня проектируемых объектов или технологических схем
ПК12	готовность к участию в разработке эскизных, технических и рабочих проектов объектов и систем теплоэнергетики, теплотехники и теплотехнологии с использованием средств автоматизации проектирования, передового опыта их разработки
ПК13	готовность к проведению технических расчетов по проектам, технико-экономического и функционально-стоимостного анализа эффективности проектных решений
ПК14	готовность использовать прикладное программное обеспечение для расчета параметров и выбора теплоэнергетического, теплотехнического и теплотехнологического оборудования
ПК22	готовность использовать современные достижения науки и передовой технологии в научно-исследовательских работах
ПК23	способность планировать и ставить задачи исследования, выбирать методы экспериментальной работы, интерпретировать и представлять результаты научных исследований, давать практические рекомендации по их внедрению в производство
ПК24	готовностью представлять результаты исследования в виде отчетов, рефератов, научных публикаций и на публичных обсуждениях
Общекультурные компетенции	

ОК1	способность совершенствовать и развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, добиваться нравственного и физического совершенствования своей личности
ОК2	способность к самостоятельному обучению новым методам исследования, к изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности в процессе изменения социокультурных и социальных условий деятельности
ОК3	способность свободно пользоваться русским и иностранным языками как средством делового общения, способностью к активной социальной мобильности
ОК4	способность использовать на практике навыки и умения в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, в управлении коллективом, влиять на формирование целей команды, воздействовать на ее социально-психологический климат в нужном для достижения целей направлении, оценивать качество результатов деятельности
ОК5	способность проявлять инициативу, в том числе в ситуациях риска, брать на себя всю полноту ответственности за свои решения в рамках профессиональной компетенции, способностью разрешать проблемные ситуации
ОК6	способность самостоятельно приобретать и использовать в практической деятельности новые знания и умения, в том числе в новых областях знаний, непосредственно не связанных со сферой деятельности, расширять и углублять свое научное мировоззрение, в том числе с помощью информационных технологий
ОК7	способность использовать знания правовых и этических норм при оценке последствий своей профессиональной деятельности, при разработке и осуществлении социально значимых проектов
ОК8	способность использовать представление о методологических основах научного познания и творчества, роли научной информации в развитии науки
ОК9	готовность вести библиографическую работу с привлечением современных информационных технологий, способностью анализировать, синтезировать и критически резюмировать информацию

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Институт: Энергетический
 Направление подготовки: 130401 Теплоэнергетика и теплотехника
 Кафедра: Атомных и тепловых электростанций

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой АТЭС ЭНИН
 _____ Матвеев А.С.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
5БМ4Б	Бейсеков Мадияру Куатулы

Тема работы:

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА И ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	20.04.2016, №3057/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Произвести исследование кинетики пиролиза и газификации углей и антрацита Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Обзор источников по теме. Обоснование необходимости разработки. 2. Изучение свойств исследуемых углей. 3. Разработка методик эксперимента. 4. Классификация моделей расчета кинетических Параметров. 5. Изучение методов определения энергии Активации. 6. Выбор методик расчета энергии активации исследуемых углей. 8. Анализ ТГ-кривых исследуемых углей 9. Сравнительный анализ результатов, расчет энергии активации выбранными методами.
Перечень графического материала	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант

Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Фигурко А.А., доцент кафедры менеджмента
Социальная ответственность	Василевский М.В., доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: Объекты и методы исследования	

Индикаторы топливно-энергетического баланса на английском языке.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	21.12.2015
---	-------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры АТЭС	В.Е. Губин	К.Т.Н., доцент		21.12.2015

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5БМ4Б	М.К. Бейсеков		21.12.2015

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
5БМ4Б	Бейсеков Мадияр Куатулы

Институт	ЭНИН	Кафедра	АТЭС
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Теплоэнергетика и теплотехника

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Затраты на проведение экспериментов 39,35 тыс. руб.; Затраты на оплату труда 109,59 тыс. руб.; Сумма капитальных затрат 538,245 тыс. руб.;</i>
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет</i>	<i>Составлена структура перечни работ; Календарный план-график; Матрица ответственности;</i>
<i>2. Оценка ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	<i>Детальная оценка экономической эффективности исследования возможна лишь на стадии использования результатов данного исследования в НИОКР</i>

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

- 1. Дерево целей исследования*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.2016
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Фигурко Аркадий Альбертович	к.э.н., доцент		01.03.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5БМ4Б	Бейсеков Мадияр Куатулы		01.03.2016

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа 5БМ4Б	ФИО Бейсекво Мадияр Куатулы
-----------------	--------------------------------

Институт	ЭНИН	Кафедра	АТЭС
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Теплоэнергетика и теплотехника

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</p>	<p>При технологическом процессе производства тепловой и электрической энергии с применением высокотемпературных турбоустановок присутствуют следующие воздействия: Вибрация, шумы, термическое воздействие, пожаро и взрывоопасность. Так же необходимо отметить, что использование подобного производства существенно влияет на атмосферу, а именно с выбросом уходящих газов в окружающую среду, тем самым оказывая экологическое воздействие на природу.</p>
<p>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</p>	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p>	<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ).
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности</p>	<p>2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – термические опасности (источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность.
<p>3. Охрана окружающей среды:</p>	<p>3 Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> - анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); - разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p>	<p>4 Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> - пожаровзрывозащита
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p>	<p>5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p>

	- специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; - организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны
б. Экологическое сознание и социальная ответственность	б. Экологическое сознание: - экологическое сознание - экологическая культура
Перечень графического материала:	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	...

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	02.03.2016
---	-------------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Василевский Михаил Викторович	к.т.н.		02.03.2016

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
5БМ4Б	Бейсеков Мадияр Куатулы		02.03.2016

Реферат

Выпускная квалификационная работа включает 110 страниц, 40 рисунков, 154 таблиц, 85 источников, 7 приложений.

Ключевые слова: уголь, пиролиз, газификация углей, кинетика, энергия активации, конверсия.

Объектами исследования являются каменные и бурые угли и антрацит Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений.

Цель работы – исследование кинетики процессов пиролиза и газификации и определение энергии активации исследуемых углей.

В процессе исследования проводились измерения плотности и термогравиметрический анализ исследуемых углей, классификация моделей и расчет энергии активации, а также кинетических параметров углей, построение ТГ-кривых и зависимостей энергии активации от степени конверсии, сравнительный анализ результатов расчета.

В результате исследования произведен сравнительный анализ методик расчета энергии активации, получены зависимости кинетических параметров от степени конверсии для исследуемых углей.

Область применения: расчет и проектирование технологического оборудования, использующего твердое топливо; оптимизация эксплуатационных характеристик существующего технологического оборудования при переводе на исследуемый уголь.

По окончании исследования был произведен расчет затрат на исследование, а также приведена оценка социальной ответственности.

Список обозначений и сокращений

V_0 – начальная скорость пиролиза, %/мин;

r – коэффициент корреляции;

k – константа скорости пиролиза, с^{-1} ;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура процесса, К;

H_2O^h - начальная концентрация гигроскопической влаги топлива, $\text{кг}\cdot\text{кг}^{-1}$;

κ_0 – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ;

E – энергия активации, Дж/моль;

τ – время, с;

$i=1, \dots, I$ – количество учитываемых парогазовых компонентов;

$j=1, \dots, J$ – ответственные за выделение i -того компонента количество индивидуальных стадий;

V - концентрация летучих веществ в газовой фазе ($\text{кг}\cdot\text{кг}^{-1}$);

a, b - стехиометрические коэффициенты;

ϕ_x - коэффициент, учитывающий молярную долю компонента x в газовой фазе;

C_1 и C_2 - объемные доли CO_2 и CO соответственно в конечной реакционной смеси;

v - объемная скорость газовой смеси на выходе из реактора в л/ч

$M_C = 12$ г/моль - молярная масса углерода;

S_m – удельную поверхность мезопор;

w – скорость газификации, г/ч;

$w_{уд}$ – удельная скорость газификации,

α – степень конверсии, %;

m – масса образца, г;

$m(0)$ – масса образца в начале процесса нагрева, г;

$m(t)$ – масса образца при определенной температуре, г;

α_0 – вероятность поверхностной реакции (аннигиляция);

$G_{\text{лет}}$ – массовый поток летучих веществ из твердой фазы, кг/с;

$\rho_{\text{лет}}$ – плотность летучих, кг/м³;

a – эффективный коэффициент температуропроводности угля, м²/с, имеет порядок 10^{-4} м/с;

$\rho_{\text{нач}}$ – кажущаяся плотность исходного угля, кг/м³;

$\rho_{\text{кон}}$ – кажущаяся плотность вещества частиц по окончании процессов сушки и пиролиза, кг/м³;

ρ – текущая кажущаяся плотность, кг/м³.

$t_{\text{кон}}$ – момент времени потери массы, с;

n –

S – Размер фракции, мм, мкм;

C, H, O, S – массовая доля содержания углерода, водорода, кислорода и серы в образце;

Q – Теоретическое значение теплоты, кДж / кг;

t_f – является временем, необходимым для достижения определенной преобразованности фракции, с;

y_f – состояния трансформации;

β – скоростью нагрева, К/мин.;

l – расстояние диффузии;

$g(y)$ является расширением, в которой первое слагаемое имеет порядок y^{-1} ;

ИК – спектроскопия – Инфракрасная спектроскопия;

МУРР – Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

«Сибунит» – Синтетический углеродный материал

ОТВ – Обратная тепловая волна;

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;

ЭДС – электронная дифракционная спектроскопия;

ДТА – Дифференциальный термический анализ

ТГ-ДСК – Термогравиметрический анализ – дифференциальная сканирующая калориметрия;

QMS – квадрупольная масс спектрометрия;

ФЗП – Фактическая заработная плата;

ПЭВМ – Персональная электронно-вычислительная машина

ВЦ – Вычислительной центр;

ПК – Персональный компьютер;

Оглавление

Введение.....	16
1. Обзор литературы.....	18
1.1 Кинетические закономерности и продукты пиролиза каменного и бурого углей в атмосфере криптона.....	19
1.1.1 Методика эксперимента.....	19
1.1.2 Результаты и описание процесса кинетики пиролиза каменного угля в атмосфере криптона.....	20
1.1.3 Результаты и описание процесса кинетики пиролиза бурого угля в атмосфере криптона.....	24
1.1.4 Оценка эффективной энергии активации в различных температурных диапазонах.....	26
1.1.5 Результаты и выводы.....	27
1.2 Кинетика газификации кислородом микропористого угля.....	28
1.2.1 Методика проведения эксперимента.....	30
1.2.2 Результаты и их обсуждение.....	32
1.2.2.1 Кинетика газификации микропористого угля, «Сибунита».....	32
1.2.2.2 Качественная модель газификации микропористого угля..	34
1.2.2.3 Математическое моделирование процесса газификации...	37
1.2.3 Выводы.....	39
1.3 Формальная кинетика выхода летучих веществ при термической деструкции бурого угля.....	40
1.3.1 Особенности процесса сушки и пиролиза при слоевой газификации угля.....	40
1.3.2 Методика выполнения эксперимента.....	42
1.3.3 Результаты кинетики сушки и пиролиза бурого угля.....	44
1.3.4 Выводы.....	46
2. Объекты и методы исследования.....	47
2.1 Объекты исследования.....	47

2.2	Методика эксперимента.....	50
2.3	Установка Netzsch STA 449 F3 Jupiter.....	50
2.3.1	Термогравиметрия (ТГ).....	51
2.3.2	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) / Дифференциальный термический анализ (ДТА).....	52
2.4	Классификация моделей расчета и определения энергии активации.....	53
2.4.1	Методы определения энергии активации.....	55
2.4.2	Тип А: методы скорости-изоконверсии (или методы типа Фридман).....	56
2.4.3	Тип В: методы $p(y)$ -изоконверсия.....	57
2.4.4	Интеграл температуры и его приближения.....	59
2.4.5	Тип В-к: Метод Прямая $p(y)$ - изоконверсия.....	63
2.4.6	Тип В-к (это): Итерационный метод $p(y)$ - изоконверсии.....	65
2.5	Выбор методов анализа энергии активации.....	68
3.	Результаты расчетов и анализ кинетики пиролиза и газификации исследуемых углей.....	70
3.1	ТГ-кривые исследуемых углей.....	70
3.2	Анализ результатов расчета кинетики пиролиза и газификации методом Старинка.....	70
3.3	Анализ результатов расчета кинетики пиролиза и газификации методом Фридмана.....	73
3.4	Анализ результатов расчета кинетики пиролиза и газификации методом Флин-Уолл-Озава.....	75
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	78
4.1	Перечень работ и оценка времени их выполнения.....	78
4.2	Смета затрат на исследование.....	78
4.3	Матрица ответственности.....	80
4.4	Календарный план-график проведение исследовательской работы.....	80
4.5	Ресурсная эффективность исследовательской работы.....	82
5	Социальная ответственность.....	84

5.1 Описание рабочего места.....	85
5.2 Микроклимат производственных помещений.....	86
5.3 Требования к освещению помещений и рабочих мест.....	88
5.4 Требования к шуму и вибрации в помещениях.....	89
5.5 Обеспечение электробезопасности и пожарной безопасности на рабочем месте.....	90
5.5.1 Электробезопасность.....	90
5.5.1.1 Первая помощь при поражении электрическим током.....	90
5.5.2 Пожарная безопасность.....	90
5.5.3 Требования к организации и оборудованию рабочих мест.....	92
5.6 Режим труда и отдыха при работе с компьютером.....	94
5.7 Медико-профилактические и оздоровительные мероприятия.....	96
5.8 Экологическое сознание и социальная ответственность.....	97
Заключение.....	102
Список публикации.....	104
Список литературы.....	105
Приложение А The objects and methods of investigation.....	110
Приложение Б Экспериментальные данные свойств исследуемых углей.....	134
Приложение В ТГ-кривые исследуемых углей.....	135
Приложение Г Результаты расчетов кинетики пиролиза и газификации методом Старинка.....	138
Приложение Д Результаты расчетов кинетики пиролиза и газификации методом Фридмана.....	156
Приложение Е Результаты расчетов кинетики пиролиза и газификации методом Флин-Уолл-Озава.....	174
Приложение Ж Перечень работ и расчеты затрат на исследование, социальная ответственность.....	211

Введение

Непрерывный рост цен на нефть и нефтяную продукцию, большие изменения в энергетике объясняют развитие новых технологий использования твердого топлива. Перспективным новым направлением использования твердого топлива является его газификация с дальнейшим получением синтез-газа [1,2].

Необходимость развития технологий газификации твердых топлив обычно связывают с уменьшением запасов дешевых ресурсов нефти и газа. Запасы твердого топлива (уголь, биомасса, торф) достаточно велики, а стоимость заметно ниже, чем для углеводородов. Кроме того, запасы твердых топлив распределены более равномерно, чем нефти и газа. Именно такими причинами были обусловлены всплески интенсивности работ по данной тематике в довоенные годы и после энергетического кризиса 1973 г. Несмотря на то, что прогнозы по истощению запасов углеводородов становятся все более оптимистичными, очевидно, что переход к газогенераторным технологиям позволит более эффективно использовать углеводородное сырье (например, в нефте- и газохимии). Кроме того, газификация позволяет решить проблему переработки отходов лесной, целлюлозно-бумажной, сельскохозяйственной, углеобогадательной промышленности, твердых бытовых отходов, низкосортных углей. Несмотря на большие запасы таких энергоресурсов, их применение в энергетике путем традиционного сжигания затруднено, поскольку такие топлива обладают низкой теплотворной способностью, которая обусловлена низким содержанием углерода в горючей части, высокой влажностью, высокой долей негорючего балласта, токсичностью продуктов сгорания. Вместе с тем эти особенности не препятствуют переработке топлив путем пиролиза и газификации. Полученный в результате газификации генераторный газ является более качественным топливом (по сравнению с исходным), сжигание которого не приводит к подобным затруднениям. Поэтому применение неполного сжигания позволяет использовать в энергетических целях низкосортное твердое топливо. При этом переработка отходов дает возможность получить ряд ценных продуктов. Использование местных топлив в районах, отдаленных от

центрального энергоснабжения, позволит получать тепло и электроэнергию автономно, делая потребителя независимым от внешних поставок традиционных энергоресурсов.

Газификацией называют высокотемпературные процессы взаимодействия органической массы твердых или жидких горючих ископаемых или продуктов их термической переработки с воздухом, кислородом, водяным паром, диоксидом углерода или их смесями, в результате которых органическая часть топлива обращается в горючие газы. Сырьём для процесса обычно служат каменный уголь, бурый уголь, горючие сланцы, торф [3].

Пиролиз углей – это один из основных процессов в технологии их переработки и, в частности, получения продуктов полукоксования и коксования.

Для использования газификации углей и их внедрения в производство необходимо исследование влияния различных технологии на кинетические параметры углей в процессе пиролиза и газификации. С данной целью проводилось исследование кинетики пиролиза и газификации энергетических углей.

Объектами исследования являются каменные и бурые угли и антрацит Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений.

Область применения исследования – расчет и проектирование технологического оборудования, использующего твердое топливо; оптимизация эксплуатационных характеристик существующих

1. Обзор литературы

Твердое органическое топливо является основным сырьевым источником в целях производства энергии на длительное время, что отмечено в «Энергетической стратегии России на период до 2030 года». Несомненно, в энергетической, металлургической, углехимической и множества других отраслях уделяется большое внимание усовершенствованию технологии производства и потребления энергии. Отталкиваясь от составов и свойств горючих топлив, создаются новые и дорабатываются ныне существующие технологии сжигания, термической обработки и газификации твердых топлив. Является целесообразным предусмотреть необходимость условия оценки реакционной способности тех технологии, которые имеют связь с процессами термической обработки, испарения влаги и взаимосвязи окислителя и топлива. Но также следует помнить о специфике каждой марки топлива (угля). Специфика заключается в недостаточно исследованных кинетических механизмах, термических превращениях, минеральной и органической составляющей пылевидного топлива. Нехватка резюмирующих методик по определению кинетических параметров касает процессов пиролиза и газификации углей, ощутимый разброс и скудность экспериментальных значений этих параметров, которые определяют реакционную способность, подвигли к изучению данной тематики.

Непременность установки точной, базирующейся на кинетических параметрах связи стадий процессов термохимического превращения углей должна обеспечиваться в целях определения рекомендаций, имеющих практическую ценность, по выбору рациональных способов и режимов энергетического применения твердых топлив.

Метод комплексного термического анализа является вполне результативным инструментом для исследования кинетики пиролиза и газификации. Также встречается и необъективная оценка по истолкованию полученных результатов, следовательно, и временами формируются ошибочные гипотезы. Стоит отметить, то что, в практике встречается широкий спектр

методов исследования по данной тематике, но в виду сложности исследования этого направления требуется дальнейшее совершенствование уже существующих или создание новых методов.

В ходе обзора литературы по исследованию кинетических закономерностей процесса пиролиза, определения параметров процесса, например – активационных, была обнаружена нехватка информации и данных, удовлетворяющих требования по точности и достоверности для создания кинетических зависимостей и моделей процесса пиролиза.

1.1 Кинетические закономерности и продукты пиролиза каменного и бурого углей в атмосфере криптона

1.1.1 Методика эксперимента

Авторы работы [4] с целью исследования процесса пиролиза каменного и бурого углей, соответственно Кузбасса и Подмосковского бассейнов применили методы неизотермического и изотермической кинетики в широком диапазоне температур. Использовали методы масс-спектрометрии для определения в конденсированном остатке структурных изменений и продуктов пиролиза газообразного вида.

На автоматических, электронных термовесах, изготовленных и спроектированных в Институте проблем химической физики РАН [5], проводили кинетические измерения. Масс-спектрометрическим способом проводился анализ газообразных продуктов пиролиза. Строение твердых и смолообразных продуктов пиролиза разделяли на спектрометре. По специальным программам высчитывали активационные параметры и постоянные скорости.

По причине обнаружения зависимости кинетики процесса от размера частиц при пиролизе твердого топлива, авторы [4] приняли решение проводить исследование кинетики неизотермического пиролиза каменного угля для фракции с размерами частиц от 0,5 до 0,8 мм. Нагрев образцов угля проводили

со скоростью 4°C/мин от комнатной температуры до 900°C в атмосфере сухого криптона, в вакууме и на воздухе.

1.1.2 Результаты и описание процесса кинетики пиролиза каменного угля в атмосфере криптона

Термогравиметрические кривые по полученным данным представлены на рисунке 1. Было выявлено быстрое удаление влаги и сорбированных газов в узком температурном интервале (50-80°C) в условиях динамического вакуума. В вакууме выход летучих продуктов заметно больше, чем в атмосфере криптона (соответственно 20,2 и 13,1 масс.% при 900°C).

В результате изучения кинетики пиролиза в неизотермических условиях в работе [4] было выявлено, что пиролиз каменного угля включает три основных процесса в анаэробных условиях: 1) десорбцию влаги и газов, 2) сублимацию тяжелых труднолетучих компонентов угля и 3) образование летучих продуктов за счет термического разложения конденсированных компонентов угля. Вероятно, повышенная степень потери массы в условиях динамического вакуума по сравнению с данными полученными в атмосфере криптона связана со второй стадией.

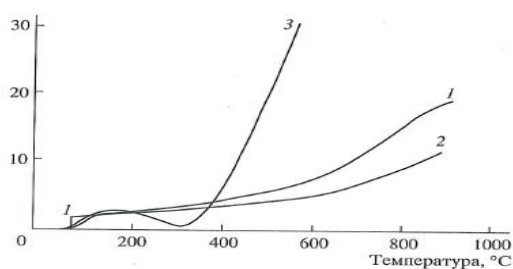


Рисунок 1 – Кинетика пиролиза каменного угля Кузбасского бассейна в криптоне (1), вакууме (2) и на воздухе (3). Навеска образца 20 мг. Скорость нагрева 4°C/мин. [4].

На воздухе процесс идет совсем по-другому. Следовательно, возникают новые три стадии термолиза, которые можно выделить: 1) десорбцию влаги и газов (по данным масс-спектрометрии, воздух и малые количества метана) с потерей 1,7% массы (50-130°C), 2) прирост 1,8% массы в температурном

интервале 180-320°C и 3) быструю газификацию угля с потерей 91% массы (360-900°C). Наблюдаемый при температурах 180-320°C прирост массы образца угля, по-видимому, обусловлен более высокими скоростями химического связывания кислорода воздуха твердой угольной матрицей (т.е. термоокисление) по сравнению с пиролизом. Также в работе [4] были проведены специальные эксперименты, которые показали, что повышение влажности угля ускоряет протекание 2 и 3 стадий. Путем сравнения данных по потере массы, отмечено, что на воздухе при температурах 400°C и выше потеря массы значительно больше, чем при условиях динамического вакуума и в атмосфере криптона. Исходя из вышесказанного, приходим к выводу, что при этих температурах важен вклад термоокислительных превращений с участием кислорода воздуха.

Кинетика сорбированных газов и десорбции влаги из каменного угля чувствительна к размеру частиц угля, n . Наиболее наглядно этот эффект проявляется при проведении десорбции в условиях динамического вакуума при низких температурах.

В интервале $0,5 < n < 1,5$ мм размера частиц не влияют на скорость процесса пиролиза и выхода летучих веществ при температуре выше 300°C для тех образцов исследуемого угля, которые перетерпели десорбцию влаги. Эксперименты по процессу пиролиза проводили с размерами частиц $0,5 < n < 1,0$ мм, которые подвергались термической обработке при 120°C в течение 1 ч, на основании ранее полученных данных [4]. Обнаружен ступенчатый характер (рисунок 2) кинетики пиролиза каменного в изотермических условиях, означающий зависимость температуры процесса от конечного количества летучих веществ. По причине того, что компоненты исходного угля содержат большой спектр разных химических связей с разнообразностью по прочности этих самых компонентов, то отмеченная в [4] ступенчатость процесса пиролиза может быть объяснена последовательным разрушением слабых связей для указанной температуры и образованием термически более устойчивых структур.

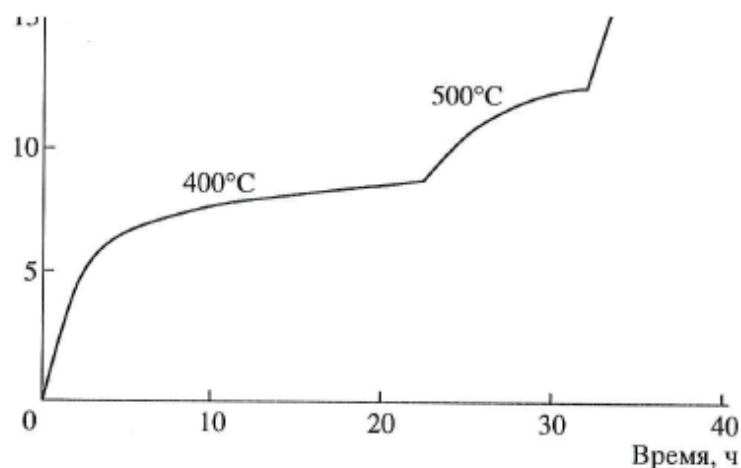


Рисунок 2 – Кинетика пиролиза каменного угля в атмосфере криптона.
Навеска угля 20 мг. [4]

Данные по кинетике пиролиза угля в интервале температур 370-450°C в атмосфере криптона представлены на рисунке 3. Согласно рисунку 3 кинетические кривые, построенные по экспериментальным данным невозможно описать единой кривой из-за сложности характера. Реакция включает в себя две макроскопические стадии, которые протекают с отличием по скорости образования летучих продуктов, когда быстрая начальная реакция сменяется резким торможением. Авторами [4] были определены кинетические параметры «быстрой» и «медленной» стадий пиролиза. Для быстрого процесса зависимость начальной скорости пиролиза V_0 от температуры описывается уравнением Аррениуса (корреляционный коэффициент $r=0,997$)

$$V_0 = 10^{5,6 \pm 0,2} \exp \left[- \left(\frac{77044 \pm 2500}{RT} \right) \right], \frac{\%}{\text{мин}} \quad (1)$$

Где V_0 – начальная скорость пиролиза, %/мин;

r – коэффициент корреляции.

Для медленной стадии пиролиза выполняется кинетический закон первого порядка. Константы скорости этого процесса (k) представлены в работе [4].

Медленная стадия процесса пиролиза также подчиняется уравнению Аррениуса ($r=0,999$)

$$k = 10^{12,8 \pm 0,2} \exp \left[- \left(\frac{213500 \pm 1200}{RT} \right) \right], c^{-1} \quad (2)$$

где k – константа скорости пиролиза, c^{-1} ;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура процесса, К.

Предполагается, что энергия активации изученных процессов в [4] является величиной эффективной, что характеризует брутто-процесс пиролиза. Тем не менее интересно отметить, что вычисленное значение энергии активации медленной стадии пиролиза (213,5 кДж/моль, или 51,1 ккал/моль) близко к расчетным величинам прочности связей С-С в углеводородных мостиках $-(CH_2)_n$. Где $n > 2$, связывающих ароматические ядра в углях [6].

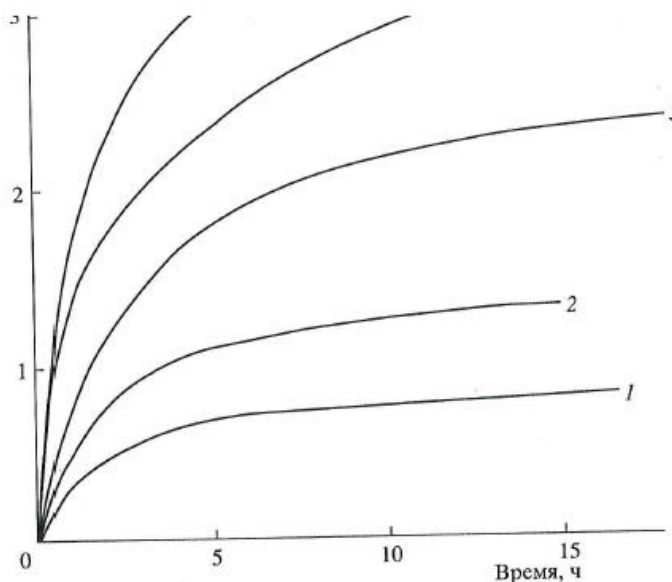


Рисунок 3 – Кинетика пиролиза каменного угля в криптоне при температурах 370 (1), 400 (2), 420 (3), 430 (4), 450°C (5). Навеска образца 100 мг. [4]

Молекулы одного и того же вещества реагируют с разными скоростями вследствие того, что реакционная способность вещества может зависеть от ближайшего окружения молекул в неоднородных твердых телах. Эти процессы называют полихромными [7]. Уголь – вещество неоднородно, поэтому протекание полихромных реакций естественно. Из этого следует, что

кинетические кривые приведенных исследовательских данных на рисунке 3, могут встречаться в полихромных процессах [8].

1.1.3 Результаты и описание процесса кинетики пиролиза бурого угля в атмосфере криптона

Данные по кинетике неизотермического пиролиза бурого угля в атмосфере криптона представлены на рисунке 4, размеры частиц угля от 0,4 до 0,7 мм. Основываясь на диализе термогравиметрических кривых, авторы [4] выделили основные стадии: 1) удаление сорбированных газов и влаги в температурном, интервале 50-180°C, 2) слабо зависящее от температуры образование летучих веществ в условиях пиролиза продуктов при температурах 180-320°C 3) быстрый пиролиз при дальнейшем нагревании. Масс-спектрометрическим методом была доказана основная роль адсорбции влаги в низкотемпературной области (при нагревании угля до 140 °C основной газообразный продукт – вода, а доля сопутствующих ей метана, азота, кислорода и двуокиси углерода незначительна). Зависящие от среды, различия в скоростях образования летучих веществ процесса пиролиза были отмечены при температурах выше 360°C.

Скорости образования летучих веществ пиролиза имеют высокие значения в атмосфере воздуха, а сам процесс характеризуется повышенным уровнем газификации угля. Образцы угля подвергались предварительной термической обработке в условиях динамического вакуума при 180°C в течение 1 ч, с целью получения надежных и воспроизводимых кинетических данных.

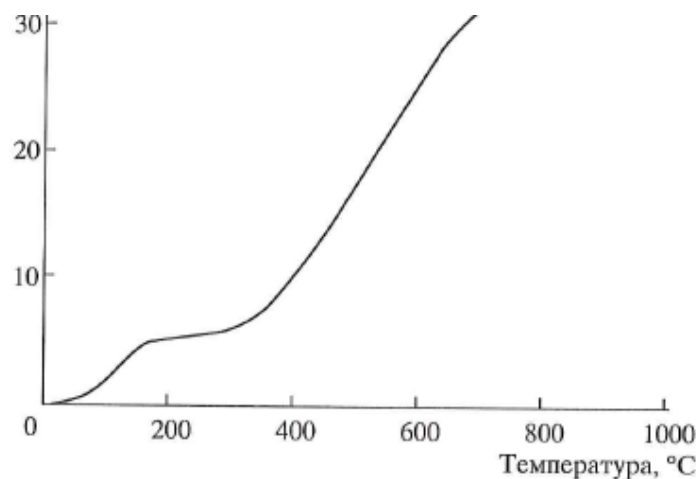


Рисунок 4 – Кинетика пиролиза бурого угля в криптоне. Навеска образца 20 мг. Скорость нагрева 4°С [4]

Образование предельного количества летучих веществ процесса пиролиза в интервале температур 300-400°С имеют зависимость от температуры. Следовательно, по зависимости логарифмов начальных скоростей процесса V_0 от обратной температуры определялась энергия активации.

Уравнением Аррениуса ($r = 0,994$) описывается кинетика пиролиза в интервале температур 300-390°С:

$$V_0 = 10^{6,4 \pm 0,2} \exp \left[- \left(\frac{80700 \pm 700}{RT} \right) \right], \frac{\%}{\text{мин}} \quad (3)$$

Рост активационных параметров пиролиза вызывается повышением температуры. В интервале 400-500°С, кинетика пиролиза угля подчиняется следующему уравнению Аррениуса ($r = 0,992$):

$$V_0 = 10^{8,3 \pm 0,2} \exp \left[- \left(\frac{138000 \pm 5000}{RT} \right) \right], \frac{\%}{\text{мин}} \quad (4)$$

По мере подъема температуры наблюдается вовлечение более термически устойчивых компонентов угля в процесс пиролиза, что обусловлено ростом величины энергии активации с повышением температуры.

1.1.4 Оценка эффективной энергии активации в различных температурных диапазонах

В работе [4] была разработана методика для оценки эффективных энергий активации в различных температурных диапазонах. Согласно этой методике, при 400°C температуру в зоне пиролиза быстро (40°C/мин) поднимали до 500°C по завершении основного процесса. Когда скорость пиролиза при 500°C снижалась до малой, температуру снова резко поднимали на очередные 100°C и так до 800°C. Измерения скоростей пиролиза проводили перед подъемом температуры и после него. Обоснование такого способа определения энергий активации дано в [9]. По данным полученным в [4] оценочные значения эффективных энергий активации пиролиза для температурных интервалов 400-500; 500-600, 600-700 и 700- 800°C равны 140; 150; 230 и 284 кДж/моль (соответственно 33,5, 35,6, 55,0 68,0 ккал/моль). Глубокая дефункционализация конденсированного остатка, «выгорание» наименее прочных химических связей при одновременном образовании термически более устойчивых структур дает объяснение росту эффективной энергии активации при повышении температуры. В ИПХФ РАН разработана методика математической обработки кинетики таких реакций [10].

Для качественной оценки вкладов пиролиза и окисления в брутто-процессов термолиза угля проведена серия термогравиметрических экспериментов, в которых образцы угля, прошедшие вакуумную сушку при 120°C в течении 2 ч, нагревали далее со скоростью 1,5°C/мин на воздухе, в вакууме и в атмосфере криптона. Эти опыты показали, что в интервале 120-240°C скорость пиролиза выше скоростей термоокисления. По мнению авторов, [4] окисление потери массы углем на воздухе обусловлены, одновременным протеканием двух конкурирующих процессов: термоокисления и пиролиза, причем последний, согласно вышесказанному, в случае каменного угля, сопровождается химическим связыванием кислорода воздуха твердой угольной матрицей.

1.1.5 Результаты и выводы

Пиролиз угля при 500°C с предварительным удалением всех летучих продуктов, образующихся при более низких температурах, сопровождается образованием CH_4 , CO и CO_2 в соотношении 10:3:5. Кроме того, в составе летучих продуктов обнаружены H_2O и смесь C_2 - и C_3 -углеводородов, среди которых в порядке количественного убывания можно выделить этилен, этан, пропилен и пропан. Следует отметить, что содержание водорода в продуктах пиролиза, образование которого характерно для бурых углей при температурах выше 400°C [11], в работе [4] не определяли. ИК-спектральный анализ газообразных продуктов подтвердил образование названных выше соединений, а также обнаружил присутствие в смеси продуктов пиролиза COS , небольших количеств ацетона и о-крезола. Значительный выход CH_4 и образование углеводородов указывают на деструктивные процессы, протекающие с разрывами связей C-C. Появление воды как продукта пиролиза - это следствие дегидроксилирования каолинита, наиболее интенсивно протекающего в бурых углях при температурах 400-600°C [12].

Кроме того, согласно данным ИК-спектроскопии, в смеси газообразных продуктов пиролиза при 800°C присутствует HCN . В диапазоне температур 800-900°C заметная газификация угля не происходит.

При пиролизе угля в температурном интервале 500-600°C твердая матрица превращается в полиароматическую систему, с которой, как свидетельствуют данные ИК-спектроскопии, связаны изолированные группы $\text{C}=\text{S}$, Ar-H и Ar-CH_3 . В этой матрице рассеяны микроскопические кристаллы метакаолинита (продукт дегидроксилирования каолинита исходного угля). Характерно, что полиметиленовые цепочки и группы S-H в конденсированном остатке не обнаружены.

Неорганические компоненты угля вряд ли можно рассматривать как инертные наполнители пиролизуемой системы. На это указывают следующие факторы: 1) различие путей термических превращений свободного каолинита и каолинита в составе пиролизованного угля; 2) изменение объема вкрапленного в

органическую матрицу неорганических частиц при их фазовых переходах неизбежно явится источником микронапряжений, что, в свою очередь, может влиять на характер термических превращений органической матрицы 3) образующийся в процессе пиролиза метакаолинит, обладающий развитой поверхностью и содержащий координированный тетра- и октаэдрический алюминий, может обладать каталитической сорбционной активностью в органических реакциях. Обогащение угля на 1 мас.% мелкодисперсного пирита вызывает повышение выхода газообразных продуктов при пиролизе угля в температурном интервале 400-900°C более чем на 50%. Если при пиролизе угля при 500°C основу газообразных продуктов составляют CO₂, CO, CH₄ и C₂- и C₃-углеводороды, то в случае обогащенного пиритом угля в составе газообразных продуктов отсутствуют углеводороды, а доля метана CH₄ заметно снижается. При этом обнаруживаются значительные количества H₂S. Наблюдаемые изменения в характере пиролиза обогащенного пиритом угля, очевидно, связаны с высокой активностью минерала в окислительно-восстановительных реакциях в ходе пиролиза, поскольку пирит – хороший восстановитель. Повышение выхода H₂S при одновременном подавлении образования метана, алкенов и алканов, по-видимому, является результатом взаимодействия FeS₂ с углеводородами. Взаимодействие пирита с органической основой угля и влияние органических веществ на разложение пирита не показаны в работе [13].

1.2 Кинетика газификации кислородом микропористого угля

Кинетика газификации и пиролиза углеродных материалов представляет огромный интерес и является предметом многочисленных исследований. В данном разделе рассматриваются различные подходы, методы определения кинетики выше указанных процессов, также произведен обзор ряда экспериментов по данной тематике.

В работе [14] было проведено комплексное исследование газификации нового синтетического углеродного материала «Сибунит», который широко используется в качестве носителя для катализаторов разного типа [15]. Краткое

перечисление факторов, которые могут влиять на закономерности газификации, в число которых входят природа поверхности угля, химия поверхностного окисления, диффузия реагентов и продуктов и т.д., лишний раз подтверждают о сложности описания данного процесса. Несомненно, в каждом конкретном случае необходимо выделить набор основных параметров, определяющих кинетику газификации. Согласно [16-18], в случае некаталитической газификации решающее значение имеют морфологические свойства пористого угля, и описание кинетики процесса основывается на полной и активной поверхности угля. Понятия полной и активной поверхности угля приобретают полноценный смысл при протекании реакции в кинетическом режиме. Однако независимые измерения как полной, так и активной поверхности проводят обычно в условиях, значительно отличающихся, от условий реакции. Хорошая корреляция между измеренной активной поверхностью и скоростью газификации угля представлена в работе [18].

Например, в условиях диффузионного контроля основополагающее и определяющее значение имеет морфология материала, и для субтильного анализа нужно проводить исследование пористой структуры угля и ее изменений в ходе реакции. Такого рода исследование было проведено в работе [14] методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР).

Также, как и в работах [19-22], авторы [14] помимо стандартного анализа пористой структуры использовали и фрактальный подход. Фрактальный подход дает возможность количественно описать степень шероховатости поверхности и иерархическую структуру пор дисперсных твердых тел. Для этого вводят величину фрактальной размерности D и определяют нижний и верхний диапазоны фрактальности [23,24]. Фрактальный метод оказался весьма плодотворным при анализе кинетики некоторых физических и химических процессов в дисперсных средах [25-28].

На основании результатов кинетических и структурных исследований в работе [14] предложена модель газификации «Сибунита» произведено

математическое моделирование вышеуказанного процесса методом Монте-Карло, которое, как известно, учитывает изменение текстуры исследуемого угля в ходе реакции.

1.2.1 Методика проведения эксперимента

Согласно, методике эксперимента, предложенной в работе [14] исследуемый новый углеродный материал «Сибуннт» получили путем нанесения графитоподобного углерода на пористую матрицу из углерода, которая имеет турбостратную структуру [29]. Удельная площадь поверхности S и удельный объем пор V , рассчитанные по изотермам низкотемпературной (77 К) адсорбции азота, соответственно, равнялись: 450 м²/г и 0,92 см⁵/г. Содержание примесей не превышало 1 вес. %.

Скорость газификации измерялась в проточноциркуляционной установке [30] при парциальном давлении кислорода 0,8-0,9 атм. и температуре 480-550°С. Для этого навеску угля ($m_0=1,0$ г) смешивали с кварцем (фракция 2-3 мм. масса 20 г) и нагревали в потоке аргона до температуры реакции. После чего проводили замену аргона на кислород (объемная скорость на входе $v_0= 1,8-9,0$ л/ч) и через каждые 3-10 мин проводили хроматографический анализ продуктов газификации. Погрешность измерения составляла $\pm 5\%$. Поскольку единственными продуктами были СО и СО₂, скорость газификации w (г/ч) рассчитывали по следующей формуле:

$$w = (C_1 + C_2) \cdot v \cdot M_c / V_0, \quad (5)$$

где C_1 и C_2 - объемные доли СО₂ и СО соответственно в конечной реакционной смеси; v - объемная скорость газовой смеси на выходе из реактора в л/ч; $M_c = 12$ г/моль - молярная масса углерода; $V_0 = 24$ л/моль - объем, занимаемый 1 молем газа при $P = 1$ атм., и $T = 20^\circ\text{C}$. $w_{\text{уд}}$ полную скорость w относили к текущей массе угля $m(t)$ для расчета удельной скорости газификации.

Среднюю степень газификации углерода определяли по массе $m(t)$ угля, не подвергнутого газификации к моменту времени t , для прерывания реакций, заменяли кислород на аргон. После чего различными физическими методами проводили анализ, оставшийся углерода, что возможно было только после охлаждения реактора до комнатной температуры.

Текстурные характеристики «Сибунита» определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К, полученным на автоматической волюмометрической установке Micromeritics ASAP 1400.

$$\alpha(t) = (m_0 - m(t))/m_0, \quad (6)$$

Либо рассчитывался по формуле:

$$\alpha(t) = \frac{1}{m_0} \int_0^t w(t) dt. \quad (7)$$

Удельную поверхность образцов находили методом БЭГ в области давлений $P/P_0 = 0,05-0,20$. Сравнительным методом определяли объем микропор $V_{\text{мк}}$ и удельную поверхность мезопор S_m [31]. Функцию распределения пор по размерам $dV/d(\ln d)$ рассчитывали в рамках модели цилиндрических непересекающихся пор диаметром d [32].

С помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX (ускоряющее напряжение 100 кВ., разрешение 4,5 А) авторами [14] были получены электронно-микроскопические снимки образцов. Препарирование образцов осуществлялось, применением ультразвукового диспергированием спиртовых суспензий с последующим нанесением на углеродные пленки-подложки толщиной ~ 200 А.

Кривые МУРР были получены на камере КМР-1. Использовали излучение FeK_α с длиной волны $\lambda = 1,937$ А, монохроматизированное Mn-фильтром, амплитудный анализатор-дискриминатор и трубку БСВ-27 (напряжение 20 кВ, ток 12 мА).

Проведенные исследования в [14], включали кинетические измерения, комплексный анализ изменения пористой структуры «Сибунита», которое в данной работе не рассматривается и математическое в широком диапазоне и моделирование процесса газификации.

1.2.2 Результаты и их обсуждение

1.2.2.1 Кинетика газификации микропористого угля, «Сибунита»

Исходя из полученных результатов можно прийти к заключению, что скорость реакции практически не зависит от размера гранул, что в свою очередь доказывают кинетические измерения, проведенные на различных фракциях исследуемого угля (0,25-0,5, 0,5-1,0 и 1,4-1,6 мм). Исходя из этого соображения, авторы [14] сочли целесообразным проводить дальнейшие эксперименты с гранулами диаметром 1,4-1,6 мм.

Кривая зависимости средней степени превращения от времени в интервале $x \leq 0,9$ имеет S-образный характер. Скорость реакции ощутимо возрастает при степенях превращения до 0,2, после чего наблюдается медленный спад (рисунок 5).

Удельная скорость процесса может быть описана кинетическим уравнением:

$$w_{уд}(T, x) = -\frac{1}{m\left(\frac{dm}{dt}\right)} = C(x)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (8)$$

Из аррениусовских зависимостей, построенных при $0,1 \leq \alpha \leq 0,7$, было найдено, что энергия активации $E_a = 155 \pm 15$ кДж/моль. Данная величина характерна для реакций окисления пористых углей кислородом в кинетической области [33]. Независимость E , от степени газификации ($x = 0,1-0,7$) указывает на неизменность механизма процесса вплоть до глубоких степеней превращения.

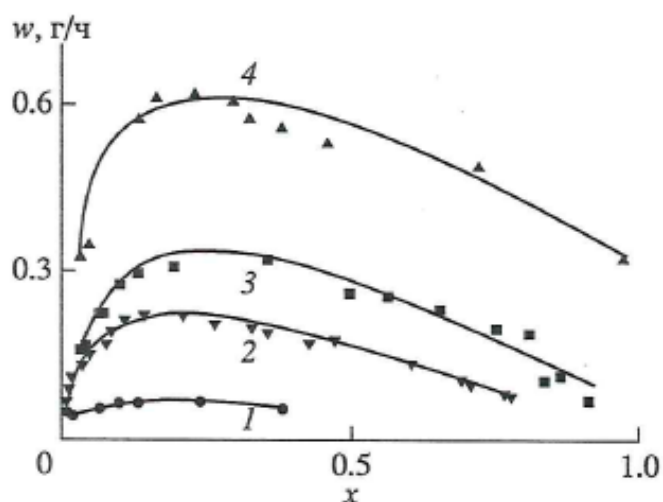


Рисунок 5 – Зависимость скорости газификации «Сибунита» от степени его превращения при температурах, °С: 1 – 480, 2 – 510, 3 – 520, 4 – 550 [14].

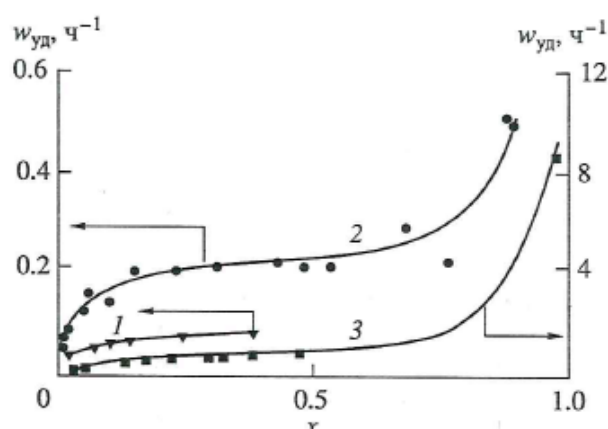


Рисунок 6 – Зависимость удельной скорости реакции от степени конверсии при температурах, °С: 1 – 480, 2 – 520, 3 – 550. Объемная скорость газа на входе 4 л/ч. [14].

Зависимости удельной скорости газификации от степени превращения делятся на три характерных участка (рисунок 6). Первый участок ($\alpha < 0,15$) сопровождается отчетливым ростом удельной скорости $w_{уд}$. В интервале $0,15 \leq \alpha \leq 0,5$ скорость практически не изменяется, а на третьем участке, вплоть до $\alpha = 0,9$, вновь увеличивается. Похожая зависимость удельной скорости газификации минерального битумного угля в присутствии CO_2 наблюдалась в работе [18].

Данный вид зависимости $w_{уд}(\alpha)$ при неизменности механизма процесса можно сослать на перемены в текстуре угля во время газификации.

1.2.2.2 Качественная модель газификации микропористого угля

Результаты, полученные экспериментальным путем, дали возможность сформулировать качественную модель газификации, а также объяснить кинетические закономерности процесса. Скорее всего, изначальное увеличение скорости газификации (рисунок б), объясняется формирующейся реакционной поверхностью в тех местах, где наблюдается высокая концентрацией дефектов структуры в ходе процесса. Характерными местами во внешней оболочке частиц «Сибунита» могут быть изломы базальных плоскостей, краевые грани поверхности, гетероатомы и т.п. Авторами было обнаружено, что дефекты поверхности пироуглерода приводят к статистически неоднородной скорости выгорания верхнего слоя образца. На начальной стадии процесс ограничивается выгоранием пор в плотном поверхностном слое, через которые кислород диффундирует к внутренней матрице. С большим количеством выгоревших участков и массовым появлением новых наблюдается заметное ускорение процесса (при $\alpha < 0,1$). Электронно-микроскопические снимки дают подтверждение об ограниченности стадии прогорания. Даже при больших средних степенях газификации видны невыгоревшие первичные частицы, оболочка которых в силу, статистических причин осталась неразрушенной, а внутренние области - недоступными для кислорода (рисунок 7).

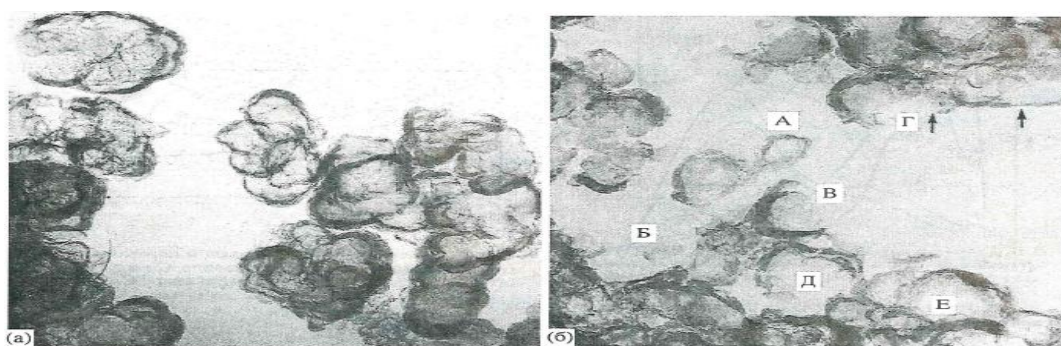


Рисунок 7 – Электронно-микроскопические снимки «Сибунита» при степенях газификации 0(а) и 0,6(б) [14]

При достижении внутренней матрицы реакционным фронтом, которая является более реакционноспособной, происходит относительно быстрое выгорание. При этом наблюдается изотропное или анизотропное движение фронта реакции по внутреннему объему первичной частицы (рисунок 7). Подтверждением об лимитированной кинетической доступности поверхности частицы является неравномерное выгорание внутреннего объема матрицы, обусловленное диффузионными затруднениями. При этом реагирующая поверхность претерпевает заметные структурные изменения.

Выяснилось, что при растворении и газификации пористых тел реакция протекает в первую очередь на более шероховатых, участках поверхности [34]. Данные участки характеризуются более высокой концентрацией дефектов. Помимо всего прочего, так называемые выступающие участки поверхности являются более доступными для реагента. Скорость процесса падает, из-за сглаживания поверхности, которая в свою очередь осуществляется при протекании реакции на этой поверхности.

Наблюдается замедление роста скорости реакции по мере увеличения степени газификации и становится постоянной при $\alpha = 0,1-0,5$. Подтверждая вышесказанные предположения, возрастание скорости происходит за счет увеличения для реагента доступной поверхности, а в результате сглаживания поверхности она падает. Последующее повышение скорости реакции замечено при $x > 0,6$, возможно это связано с отклонением кинетического баланса и увеличением площади эффективной реагирующей поверхности. Выгорание внутренней матрицы приводит к ослаблению механической прочности, вследствие разрушения первичных частей «Сибунита», что может быть второй причиной возрастания скорости при $\alpha > 0,6$. В следствие чего ранее недоступные для реагента из-за диффузионных ограничений, в реакцию втягиваются новые поверхности.

Некоторое увеличение объема микропор пор по мере роста x (рисунок 8) указывает на их расширение в процессе газификации. Авторы [14] предполагают, что этот процесс затрагивает области, лежащие вблизи фронта

реакции, а поверхность тех микропор, которые находятся на удалении от фронта реакции, остается мало доступной для реагента из-за диффузионных ограничений. Что касается, твердых тел с широким самоподобным распределением пор по размерам диффузия внутри узких пор практически сводит суммарную скорость реакции на поверхности к нулю, что отмечено в работе [35] было показано. Исходя из вышеупомянутых факторов и предположении, поверхность пор диаметр, которых ниже некоторого критического значения остается недоступной для реагента. По оценкам авторов [36], при газификации синтетического пористого углерода кислородом этот критический размер составляет ~ 10 А.

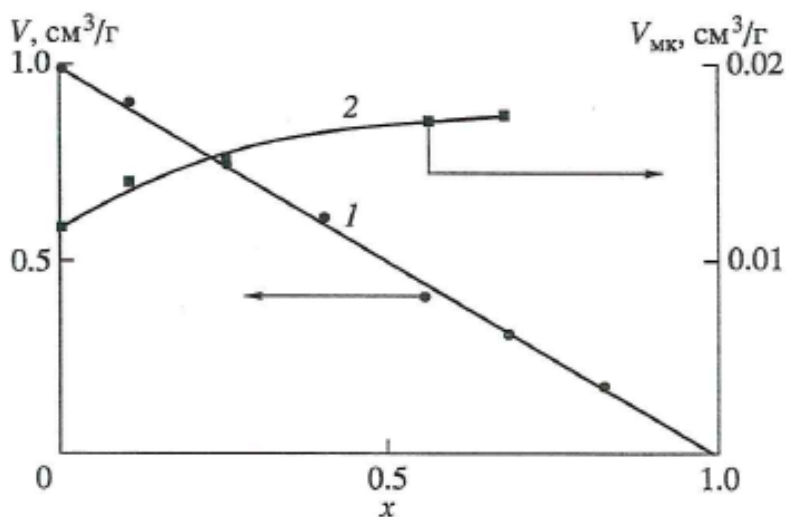


Рисунок 8 – Зависимости общего объема пор (1) и объема микропор (2) от степени газификации «Сибунита» (величины нормированы к исходной массе угля) [14]

Вероятной причиной «большой» кажущейся энергии активации (155 ± 15 кДж/моль) является окисление первичных частиц протекающих в большинстве случаев на поверхности мез пор, что характерно для кинетически контролируемых реакций, т.е. на внешней поверхности углеродной матрицы, где диффузионные ограничения в исследованном температурном интервале отсутствуют. Относительно мало вовлечены в реакцию внутренняя поверхность матрицы, поверхности микропор. И внутренняя углеродная матрица в первом

приближении ведет себя как непористое тело. Таким образом, газификация первичных частиц «Сибунита» протекает, во внешне кинетической области [37, 38], а в таком случае температурная зависимость скорости реакции имеет вид, характерный для кинетически контролируемых процессов.

В работе [14] дается следующее объяснение независимости скорости газификации от фракционного состава частиц «Сибунита». Размер первичных частиц, внутри которых возможно существуют микропористые области, где диффузия реагента ограничена, составляет $\sim 500 \text{ \AA}$. Через мезо и микропоры, как известно диффузионные ограничения на них не действуют, осуществляется перенос реагента. Исходя из этого можно сделать вывод, что измельчение исходного «Сибунита» до частиц размером $25 \times 10^6 \text{ \AA}$ несущественно влияет на транспорт реагентов к микропористым областям и диффузию внутри них, а, следовательно, и на наблюдаемую скорость реакции [20]. Таким образом, реализуется «кажущийся» кинетический режим газификации. В работе [33] отмечены схожие свойства протекания газификации.

1.2.2.3 Математическое моделирование процесса газификации

В работе [14] создана математическая модель реакции методом Монте-Карло, с целью изучения, какое воздействие оказывает пористая структура нового материала «Сибунит» на процесс газификации. Математическая модель для расчета, была составлена, опираясь на полученные результаты экспериментов.

С определенной периодичностью производился расчет степени превращения, суммарной длины кластера, фрактальную размерность контура (по методу указанным в [39]) и удельную скорость реакции, на разных стадиях аннигиляции.

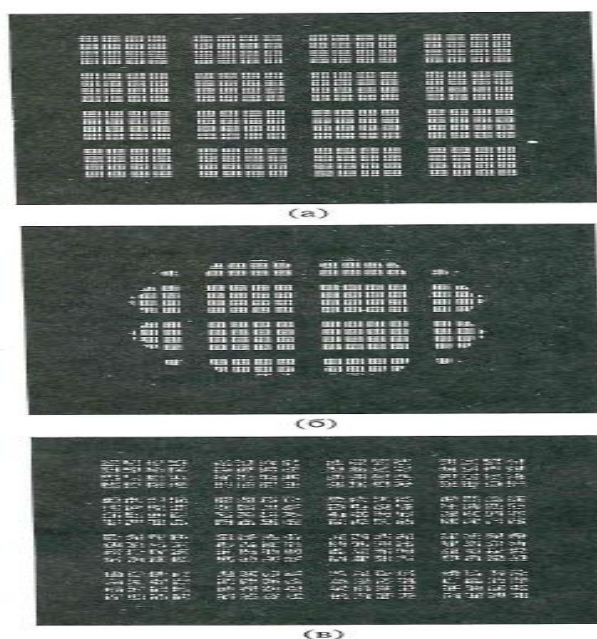


Рисунок 9 – Детерминистический кластер при степенях газификации $\alpha=0,0$ (а) и $0,5$ (б,в) и вероятностях поверхностной реакции $\alpha_0 = 0,368$ (б) и 6×10^{-6} (в) [14]

Также авторы [14] отметили, что при высокой вероятности аннигиляции ($\alpha_0 > 0,01$) реализуется диффузионный режим протекания процесса, который характеризуется недоступностью для реагента внутренней поверхности кластера и его выгоранием преимущественно с поверхности транспортных пор. Общая картина газификации визуально напоминает модель сжимающейся пористой сферы (рисунок 9б). Когда вероятности газификации падает до величины $\alpha_0 < 0,0001$, происходит переход реакции в кинетический режим, и когда молекулы газообразного реагента успевают продиффундировать внутрь кластера за характерное время жизни, таким образом, вся внутренняя поверхность оказывается для них равнодоступной. В этих условиях выгорание происходит практически равномерно по всему объему (рисунок 9 в).

В зависимости от степени газификации кластера при $\alpha < 0,2$ удельная скорость реакции уменьшается в диффузионном и увеличивается в кинетическом режиме (рисунок 10). Необходимо отметить тот факт, что в обоих режимах величина удельной скорости реакции ($w_{уд}$) незначительно меняется в диапазоне $0,2 < \alpha < 0,7$, тогда как, было замечено ее рост при дальнейшем

возрастание степени газификации ($\alpha > 0,7$). Качественно подобные зависимости наблюдали при $\alpha > 0,15$ и в эксперименте по газификации «Сибунита».

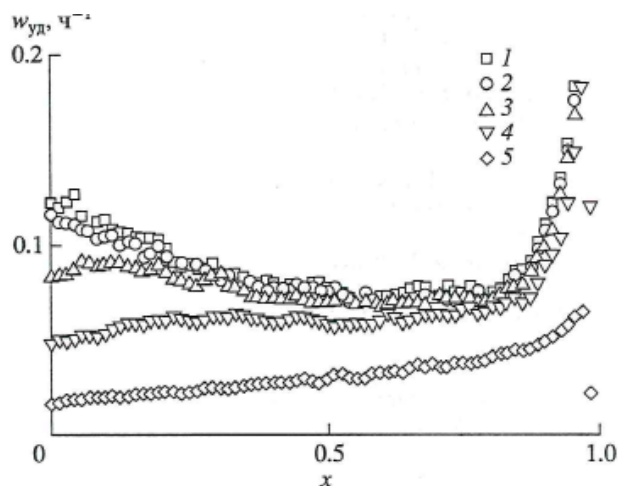


Рисунок 10 – Зависимости удельной скорости аннигиляции (газификации) детерминистического кластера от глубины превращения $\alpha_0 = 1,0$ (1), $0,14$ (2), $0,018$ (3), $0,0025$ (4) и $0,0003$ (5) [14]

1.2.3 Выводы

С помощью полученных результатов моделирования в работе [14], стало возможным объяснить кинетические закономерности газификации, учитывая разрушения механического характера первичных частиц при $\alpha > 0,5$. Поскольку основным фактором, который определяет скорость процесса, на начальной стадии газификации является выгорание графитоподобной оболочки частиц угля, то исходя из данных соображений авторы [14] объясняют, разность полученных ими результатов расчетным и экспериментальным путями при $\alpha < 0,2$, ссылаясь на вышеупомянутый фактор.

Таким образом, согласно проделанной работе в [14], моделирование процесса газификации методом Монте-Карло показывает, что постулаты о химической однородности поверхности и иерархической (фрактальной) системе пор угля являются достаточным условием для получения результатов, качественно согласующихся с экспериментальными при $\alpha > 0,2$.

1.3 Формальная кинетика выхода летучих веществ при термической деструкции бурого угля

В изучении данной темы немаловажную роль играет и представляет собой большой интерес формальная кинетика выхода летучих веществ при термической обработке.

Традиционно для описания такого рода процессов используют экспоненциальные уравнения аррениусовского типа.

Опираясь на серии экспериментов авторы [40] показали, что свойственным для процесса слоевой газификации угля в интервале температур 700-900 °С, потеря массы на примере частиц бурого угля может достаточно точно описываться линейной зависимостью.

1.3.1 Особенности процесса сушки и пиролиза при слоевой газификации угля

Учитывая некоторые особенности процесса сушки и пиролиза характерные для слоевой газификации угля, в работе [40] были получены экспериментальные данные.

Согласно, данным полученным экспериментальным путем, нагревая частицы бурого угля до температур, которые свойственны газификации в слоевом реакторе с обратной тепловой волной (ОТВ) [41], показали, что скорость выделения летучих веществ из твердой фазы:

$$V_{\text{лет}} = G_{\text{лет}} / (\rho_{\text{лет}} \cdot S) \quad (9)$$

где $G_{\text{лет}}$ – массовый поток летучих веществ из твердой фазы, кг/с; $\rho_{\text{лет}}$ – плотность летучих, кг/м³; S – поверхность твердой фазы, м²), при максимальных температурах процесса имеет порядок 10⁻² м/с. При взаимодействии окислителя, который ограничивает реакцию с летучими веществами угля, необходимо учитывать процесс горения монооксида углерода [42].

$d \cdot k$ - скорость распространения волны горения (d – характерный размер, м; [43]) имеющий порядок 10 м/с, а характерная скорость смешения окислителя и горючего:

$$V_{см} = D_{O_2,CO}/d, \quad (10)$$

где $D_{O_2,CO}$ – коэффициент взаимной диффузии кислорода и монооксида углерода м²/с

Исходя из этого, можно сделать вывод, что процесс выхода летучих веществ и влаги является самым медленным этапом в слоевых процессах газификации бурого угля.

Как известно, скорость термической деструкции угля в неизотермических условиях достаточно тесно связана со скоростью нагрева частиц. Следовательно, в случае, рассмотренном в работе [40] основным механизмом, который ограничивает процесс пиролиза и сушки является прогрев частиц бурого угля: его характерная скорость

$$V_{прогр} = a/d \quad (11)$$

где a - эффективный коэффициент температуропроводности угля, м²/с, имеет порядок 10⁻⁴ м/с.

Учитывая последний вывод, сделанный авторами [40] важнейшей задачей при проведении кинетических экспериментов, было сочтено наиболее корректное воспроизведение механизма теплообмена в процессе газификации слоевого вида. Также необходимо не забывать, что довольно сложна природа передачи тепла по слою частиц в реальном газификаторе. В большинстве случаев, ученые занимающиеся данным направлением исследования полагают, что оптимально описание этого процесса в виде эффективной теплопроводности слоя.

По утверждению авторов [40], теплопередача за счет контактной теплопроводности очень мала в условия автотермической газификации угля в реакторе с неподвижным слоем, а главным механизмом переноса тепла между частицами служит лучистый теплообмен. Что подтверждено экспериментальными данными, ведь, суммарная площадь контактов между

частицами оказалось незначительной частью общего сечения слоя. Кроме того, зона контакта краугольных частиц, имеющих небольшую прочность на раздавливание, чаще всего представляет собой прослойку из угольного порошка, которая оголяется, как только начинается горение летучих в пограничном слое вокруг частицы [40]. Высокое термическое сопротивление такой структуры контактного пятна объяснима.

Входя в зону тепловой волны газификатора, происходит мгновенное выделение летучих и их воспламенение. Вследствие относительно высокой скорости ввода окислителя и сравнительно низкой скорости выделения газов, происходящее горение летучих веществ идет в непосредственной близости от поверхности частицы. Нагрев частиц происходит практически при постоянной температуре поверхности, из-за постоянной скорости выхода летучих. Между прилежащими частицами, что находятся на одной и той же стадий процесса пиролиза, происходит стабилизация процесса за счет эффекта взаимного переизлучения. Температура, установившаяся, в пространстве между частицами отображается термопарой, которая устанавливается в зоне тепловой волны газификатора.

В ходе эксперимента в лабораторной печи, авторы [40] поддерживали постоянную температуру греющей среды, с целью воспроизведения одинаковых условий нагрева навески угля, а задачей инертной среды было не допустить дополнительного тепловыделения в результате горения летучих веществ угля. Тепло к нагреваемой частице подводили радиационным механизмом теплообмена со стенками печи. Вышеупомянутые условия экспериментов позволяют достичь взаимосвязи между характерной температурой рядом с поверхностью частицы, размеров угольной частицы, изменением массы навески угля и соответствующим временем нагрева.

1.3.2 Методика выполнения эксперимента

Методика, по которой проводили эксперименты в работе [40] интересна и представляет немалый научный интерес.

Традиционно была представлена в виде эмпирических зависимостей закономерность изменения плотности угольных частиц в процессе термической деструкции. В лабораторной печи нагревали угольные частицы с инертной средой при различных значениях температуры, свойственной для слоевой газификации, с целью выполнения серии экспериментов ($T_{\text{среды}} = 700; 800; 900$ °C). В экспериментах использовали уголь размеры частиц: 2,5-3, 4,5-5, 6-6,5 мм, марки 2Б разреза «Бородинский» (таблица 1).

Таблица 1 – Технический и элементарный анализ исходного угля, % [40]

W_t^r	A^d	V^{daf}	C^{daf}	O^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	Q_i^r , ккал/кг (МДж/кг)
27,0	55,5	47,0	73,0	22,9	4,9	0,9	0,2	4338 (18,2)

Выбор размера частиц угля авторами [40] основывался на ранее полученных результатах [44], где указано, что наибольшая производительность процесса слоевой газификации угля с ОТВ обеспечивается при этом интервале размеров частиц.

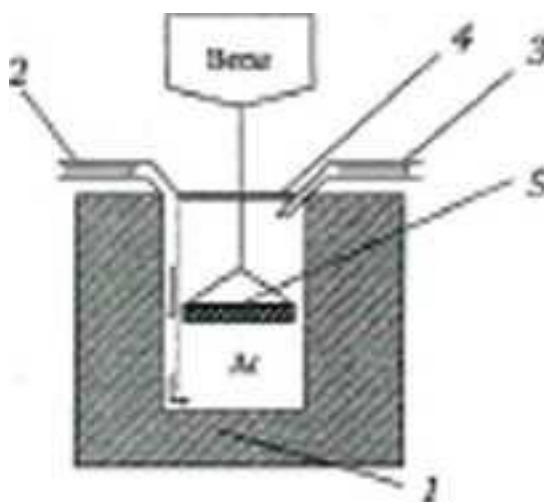


Рисунок 11 – Схема экспериментальной установки для исследования динамики потери массы при деструкции угольных частиц: 1 - шахтная

электропечь,- 2, 3- трубки для соответственно подачи и отвода аргона: 4 - крышка печи; 5 - кварцевая трубка с частицами угля [40]

Схема экспериментальной установки, использованной в работе [40] представлена на рисунок 11. Навеска угольных частиц массой - 3 г помещалась в прозрачную трубку из кварцевого стекла (внутренний диаметром 7 мм.) для обеспечения ее кругового нагрева лучистым потоком от стенок печи. Проволочной пружинкой закрывали торцы трубки, которые не препятствовали входу влаги и летучих веществ. К электронным весам, которые непрерывно регистрировали изменение массы с точностью 10,1 г, легкой арматурой подвесили трубку, и производили ее ввод в камеру печи, нагретой до определенной температуры. В течение всего эксперимента поддерживалась постоянная температура. Слабым потоком аргона продували камеру печи, с целью предотвращения влияния окислителей.

1.3.3 Результаты кинетики сушки и пиролиза бурого угля

Для обработки полученных экспериментальных результатов использовали безразмерную относительную плотность частиц:

$$N = (\rho - \rho_{\text{кон}}) / (\rho_{\text{нач}} - \rho_{\text{кон}}) \quad (12)$$

где $\rho_{\text{нач}}$ - кажущаяся плотность исходного угля, кг/м³; $\rho_{\text{кон}}$ - кажущаяся плотность вещества частиц по окончании процессов сушки и пиролиза, кг/м³; ρ - текущая кажущаяся плотность, кг/м³.

Таким образом, величина N в процессе сушки-пиролиза изменялась от 1 до 0. Было принято, что объем частиц в процессе термообработки остается неизменным. Методом вытеснения воды в мерном цилиндре определили величину начальной плотности частиц.

Для всех исследованных температур греющей среды и размеров частиц угля текущая плотность навески N имеет линейную зависимость от времени, что показало представленные в графическом виде экспериментальные данные, Изменения претерпевают при различных температурах греющей среды только тангенс угла наклона прямой и конечная масса навески. Также авторами [40]

было выявлено, что динамика изменения относительной плотности в пределах погрешности измерений не зависит от размера частиц и зависит только от температуры греющей среды.

Вывели формулу, зависимости безразмерной относительной плотности N от времени нагрева для исследованных размеров частиц и температур:

$$N = K(T_H) \cdot \tau + 1, \quad (13)$$

где τ - время нагрева, с; $K(T_H)$ - зависящий от температуры греющей среды T_H тангенс угла наклона. Функция $K(T_H)$ описывается следующим уравнением:

$$K(T_H) = 0.0125 - 3,05 \cdot 10^{-5} \cdot T_H. \quad (14)$$

Выражение (13) аппроксимирует экспериментальные данные с коэффициентом корреляции 0,95. Результаты аппроксимации графически представлены на рисунке 12.

Линейной зависимостью описывается конечная кажущаяся плотность частиц исследованных размеров в исследованном интервале температур:

$$\rho_{\text{кон}} = (0,76 - 4 \cdot 10^{-4} \cdot T_H) \cdot \rho_{\text{нач}}. \quad (15)$$

Процесс потери массы частицей заканчивается при $N=0$, т.е. в момент времени

$$t_{\text{кон}} = -\frac{1}{K(T_H)}. \quad (16)$$

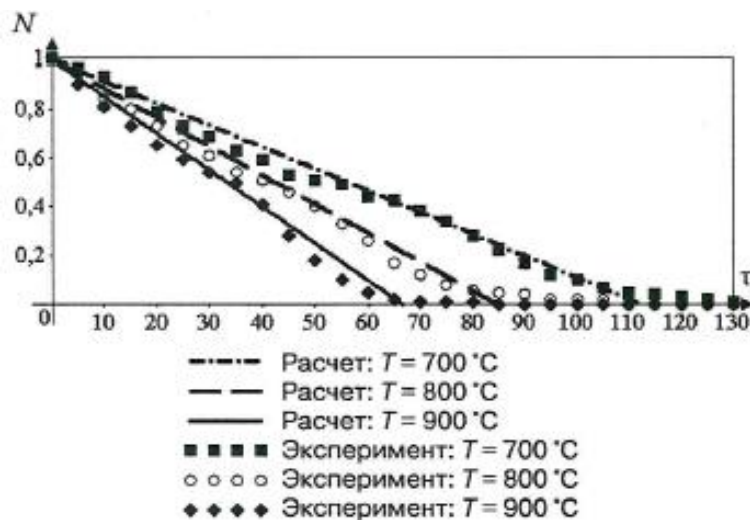


Рисунок 12 – аппроксимация экспериментальных данных уравнением

(13) [40]

При достижении нулевого значения N плотность частиц становится равной и далее не изменяется.

1.4.4 Выводы

Полученные экспериментальным путем результаты исследования процесса пиролиза влажного бурого угля в работе [40] установлено, что в интервале 700-900 °С для частиц размером 2,5-6,5 мм суммарная кинетика выхода влаги и летучих веществ может быть описана линейной функцией (12) с коэффициентом корреляции 0,95. Характер зависимости коэффициента наклона прямых и величины конечной плотности частиц исследованного экспериментальным путем бурого угля, также как и кинетика выхода летучих вполне может описываться, с достаточной точностью линейной функцией, и эти параметры изменяются в зависимости от температуры греющей среды.

Авторами [40] рекомендуется применение полученных зависимостей в расчетах по динамике выхода летучих и влаги в условиях резкого нагрева частиц до температур свойственных слоевой газификации угля. Также, выведены формулы для расчета кажущейся плотности частиц угля по мере завершения процесса пиролиза (15) и продолжительности стадии пиролиза (16).

Нужно отметить, что полученные линейные зависимости существенно упрощают экспоненциальные законы традиционно применяющиеся в исследовании этих процессов.

2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являются твердые энергетические угли, разных видов и марок.

Исследование сосредоточено на изучении свойств углей, полученных из Кузнецкого и Канско-Рачинского угольных месторождений (Западная Сибирь, Россия).

Были изучены пять различных образцов угля: каменные угли марок Т и Д, бурые угли марок 2Б, 3Б и антрацит (шахта Распадская) Образцы порошкообразных углей были подготовлены в шаровой мельнице с размер ячейки просеивания 80 мкм.

Результаты элементного анализа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), изображения частиц угля с дифракции электронов спектроскопии (ЭДС) модуль SEM JCM-6000 С (JEOL, Япония) и Quanta 200 3D система (ФЕИ, США) с сфокусированным ионным пучком, приведены соответственно в таблице 2 и на рисунке 13.

Таблица 2 – Свойства исследуемых углей

Характеристики	Уголь				Антрацит
	Каменный		Бурый		
	1Т	2Д	2Б	3Б	А
Зола, масс. %	18	10	4	3	3,5-5
Влажность, масс. %	11	5	12	10	2
Летучие вещества, масс. %	26	39	52	49	5
С, масс. %	71,0	67,9	63,1	66,0	92,0

* Элементный состав представлен для образцов, прошедших сушку при 105 ° С.

Теоретическое значение теплоты для исследуемых образцов угля рассчитывали по следующему уравнению (17):

$$Q = 340C + 1030H - 109(O - S), \text{ кДж / кг} \quad (17)$$

где - C, H, O, S – массовая доля содержание углерода, водорода, кислорода и серы в образце.

Из таблицы 2 видно, что элементный состав образцов угля достаточно сильно различается. Бурые угли имеют более высокое содержание летучих веществ, тогда как, содержание углерода в каменных углях больше чем у бурых углей, но в то же время не превышает содержание углерода по сравнению с антрацитом.

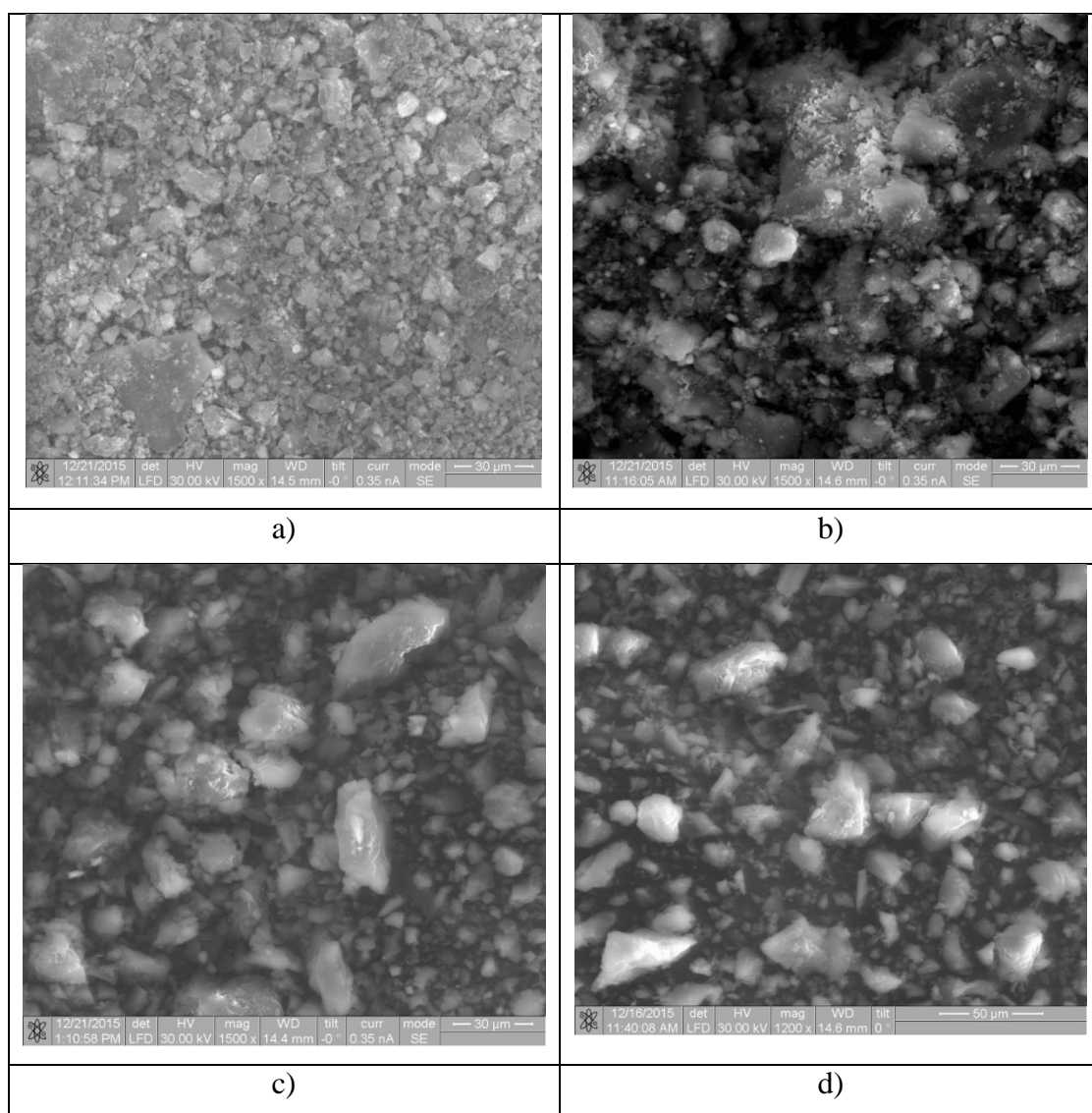


Рисунок 13 – Изображения каменных угольных образцов (а), (б) и бурых угольных образцов (с), (д).

Частицы образца, а в общем, имеют меньший диаметр и более сферическую форму. Поверхность частиц образца б, характеризуется большим количеством пор и также, как и частицы образца а имеют сферическую форму. Мелкие частицы образцов с и d имеют более или менее схожую форму с предыдущими образцами, а более крупным частицам последних образцов характерна цилиндрическая форма.

Порошкообразные образцы твердых топлив таких видов как: антрацит, каменный уголь и бурый уголь, полученные путем размолла в шаровой барабанной мельнице и просеивания через сито с размером ячейки 80 мкм., использовались в настоящей работе.

Значения удельной поверхности и пористости, определенной с использованием автоматического газо-адсорбционного анализатора 3Flex, а также удельной и насыпной плотности исследуемых образцов твердого топлива, измеренные пикнометрическим методом по 3–4 параллельным опытам, результаты измерения плотности представлены в таблице Приложение Б 1 приложения Б.

Гранулометрический состав порошкообразных образцов топлива определялся анализатором размера частиц HELOS/BR, работающим на основе метода лазерной дифракции. Для равномерного разделения частиц и подачи аэрозоли топлива в зону измерения анализатора использовался модуль воздушного диспергирования RODOS/M. Для всех образцов топлива использовалось давление воздуха 0,25 МПа, что позволяло разделить частицы, но не помолоть их. Результаты измерений представлены в таблице Приложение Б 2 приложения Б.

Получены микрофотографии образцов твердых топлив, с использованием электронного растрового микроскопа JCM-6000 (рисунок 13). Отметим, что форма частиц образцов каменного и бурого углей, антрацита существенно отличается от сферической и имеют полости.

Для определения содержания углерода в исходных образцах твердого топлива проведен элементный анализ с использованием встроенного в

электронный растровый микроскоп энергодисперсионного спектрометра на основе безазотного кремний-дрейфового детектора с ускоряющим напряжением 10 и 15 кВ. Данный анализ имеет достаточно хорошую точность измерения содержания тяжелых элементов в исследуемых образцах топлива (таких как Al, Si, Ca, Fe) – с относительной погрешностью не более 1 %. Содержание углерода в образцах исходного топлива определялось разностью суммарного содержания других элементов, определенных ЭДС-анализом. Для антрацита определено максимальное содержание углерода – 89 масс. %, для каменного и бурого углей значения меньше – 74 и 66 масс. %, соответственно.

2.2 Методика эксперимента

Содержание золы в образце угольного кокса определялось из отношения конечной массы образца после ДТА (на участке изотермической выдержки) к начальной массе образца в среде диоксида углерода. Зольность образцов антрацита, каменного и бурого углей составила 14 масс. %, 34 масс. % и 16 масс. %, соответственно.

Термический анализ полученных образцов угля массой ~ 20 мг проводился с использованием совмещенного ТГ-ДСК анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Исследуемые образцы угля нагревались в печи со скоростью 50 °С/мин до температуры 1300 °С, в среде смеси воздуха с аргоном в соотношении 24/1, при этом объемный расход смеси составлял 250 мл/мин.

2.3 Установка Netzsch STA 449 F3 Jupiter

Устройство со встроенной, надежной, монолитной системой весов и высокочувствительными ДСК и ДТА сенсорами в современной конструкции Netzsch STA 449 F3 *Jupiter* является идеальным устройством для постоянных исследований и контроля качества. Специально разработанная контролирующая электроника и система сбора и обработки данных интегрирована в основной блок и легко подключается к персональному компьютеру. Вакуумплотная

конструкция камеры образца обеспечивает работу в чистой газовой атмосфере с различными образцами, и, в частности, с негомогенными образцами [45].

Новый прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 *Jupiter* позволяет выполнять измерения изменения массы и тепловых эффектов, при температурах между -150°C и 2400°C .

Высокая универсальность в использовании вызвана возможностью применения различных сенсоров, широкой палитрой тиглей образцов и широким диапазоном для термогравиметрических измерений. Это делает систему применимой для анализ всех видов материалов, включая негомогенные.

Легко взаимозаменяемые держатели образца позволяют оптимально адаптировать систему для различных областей измерительных задач (ТГ, ТГ и ДТА, ТГ и ДСК).

Различные печи, легко взаимозаменяемые пользователем, покрывают широкий температурный диапазон.

Вакуумплотная конструкция прибора позволяет проводить измерения в различных атмосферах.

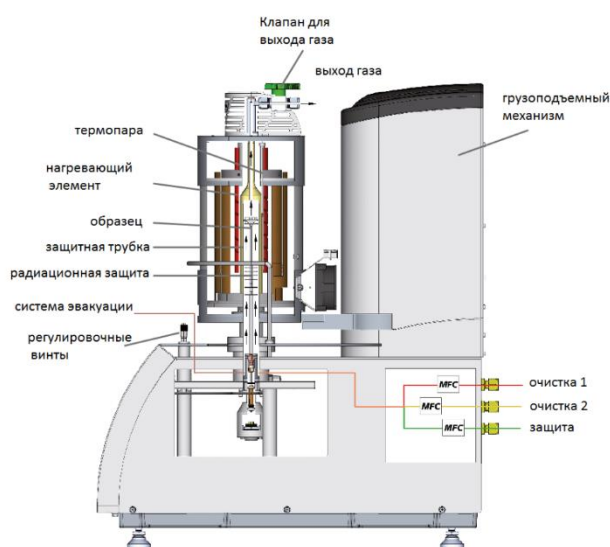
Система управляется новым встроенным цифровым электронным устройством. Анализ измеряемых данных выполняется на стандартном персональном компьютере под операционной системой Windows.

2.3.1 Термогравиметрия ТГ

Приборы Netzsch для термогравиметрии, т.е. термовесы оборудованы цифровыми высокочувствительными весами высокого разрешения, имеют вертикальную конструкцию с верхней загрузкой образца и прямым измерением температуры на образце. Все приборы этого модельного ряда являются вакуумплотными системами. В данных приборах точно регистрируется изменение массы как функция температуры и газового потока, а также может быть рассчитан с-ДТА -сигнал как критерий экзо- или эндотермического процесса.

Все приборы ТГ могут быть дополнительно оснащены нагреваемыми адаптерами для подключения систем анализа выделяющихся газов - квадрупольного масс-спектрометра (QMS) и ИК-спектрометра с Фурье преобразованием FTIR. Во всех моделях термовесов 400-й серии в любое время могут быть установлены ДСК и/или ДТА сенсоры для полноценных синхронных ТГ-ДСК и/или ТГ-ДТА измерений (СТА).

Термовесы фирмы Netzsch полностью соответствуют всем стандартам для различных применений и оборудования, включая ISO 11358, ISO/DIS 9924, ASTM E1131, ASTM D3850, DIN 51006.



14 а



14 б

Рисунок 14 – ТГ-ДСК анализатор «Netzsch STA 449 F3 Jupiter» [45]

2.3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия / Дифференциальный термический анализ

Дифференциальная сканирующая калориметрия – универсальный, надежный и наиболее востребованный метод термического анализа. Приборы NETZSCH ДСК работают по принципу теплового потока и имеют трёхмерную симметричную конструкцию с однородным нагревом. Высокочувствительные

калориметрические сенсоры, малая постоянная времени приборов обеспечивают высокую чувствительность и стабильную, воспроизводимую базовую линию при длительной и интенсивной эксплуатации прибора. Высокое качество гарантирует успешное применение в исследованиях и постановке учебных задач, материаловедении и контроле качества Вашей продукции. Конструкция измерительной ячейки препятствует конденсации выделяющихся газов

2.4 Классификация моделей расчета и определения энергии активации

Общей целью моделирования термически активированных реакции, является вывод полного описания прогресса реакции, которая действует в течение любой термической обработки, будь то изотермической, по линейному нагреву или любой другой неизотермической обработки [46, 47]. Данная задача является невыполнимой для многих реакций, как и любая из предлагаемых во многих работах реакции, реакция может прогрессировать с помощью ряда механизмов и промежуточных стадий, каждая из которых может иметь различную температурную-зависимость, и это особенно верно для твердотельных реакций. Для достижения целей большинство исследователей прибегают к нескольким рассудительно выбранным упрощающим допущениям, чтобы прийти к согласию и решению потенциально очень сложной проблемы. Упрощающим допущением, встречающимся, в бесчисленных публикациях является предположение, что скорость превращения в ходе реакции является произведением двух функций, одна зависимость исключительно от температуры, T , а другая зависимость исключительно от фракции преобразования (преобразованной фракции), α [48]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (18)$$

Как правило, функция зависимости температуры, по предположению должна следовать зависимости типа Аррениуса.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19)$$

Таким образом, для описания хода реакции при всех температурах и для всех температурно-временных программ, функции $f(\alpha)$, константы k_0 и E , должны быть определены. В общем, функция реакции $f(\alpha)$ неизвестна в начале анализа. Диапазон стандартных функций, которые представляют определенные идеализированные модели реакции были предложены в [49,50]. Из уравнений (18) и (19) непосредственно следует, что для изучения трансформации выполняя эксперименты при постоянной температуре, T_i , энергия активации, E может быть получена из известного соотношения:

$$\ln t_f = \frac{R}{RT_i} + C_1 \quad (20)$$

где t_f – является временем, необходимым для достижения определенной преобразованности фракции, и C_1 постоянная, зависящая от стадии реакции и от кинетической модели. Таким образом, E , может быть получена из двух или более экспериментов при различных температурах, T . Для изотермических экспериментов $k(T)$, является постоянным, определение $f(\alpha)$ относительно просто, и не зависит от E .

Для неизотермических экспериментов, скорость реакции при всех значениях времени зависит как от $f(\alpha)$ так и от $k(T)$, и определения $f(\alpha)$, k_0 и E (так называемый кинетический триплет) является взаимосвязанной проблемой как показано например, в работе [46]. Отклонение в определении любого из трех вызовет отклонение в других параметрах триплета. Таким образом, важно начать анализ неизотермических экспериментов с определения одного из элементов триплета с высокой точностью. Данный раздел направлен на определение точности и выбора методов получения энергии активации путем экспериментов при (различной) постоянной скорости нагрева, β . На протяжении последних десятилетий был предложен огромный диапазон таких методов (выбор методов можно найти в [51-60]).

Некоторые из этих методов были представлены с большой неточностью, что вызвало сомнения в точности и достоверности неизотермических методов в целом [61]. Некоторые методы не являются прозрачными, так как они опираются

на численное интегрирование данных, которые можно объяснить относительно дефицитным использованием в последнее время. Также следует отметить то, что во многих публикациях приводятся неточности метода анализа энергии активации, в которых введены так называемые приближения интегральной температуры, в качестве обоснования для разработки дальнейших новых моделей. В этих публикациях не учитывается, существенность величины неточностей, а также без предоставления доказательств, что новые методы любом случае будут более точными, чем уже существующие методы.

2.4.1 Методы определения энергии активации

Для изучения выполненных трансформации при постоянной скорости нагрева, в широком диапазоне методов расчета энергии активации реакции, которые соответствуют формулам (18) и (19) были предложены методы в [49-60]. Все надежные методы анализа энергии активации требуют определения температур, $T_f(\beta)$, в которых эквивалентный этап реакции, получен при различных скоростях нагрева. Отсюда термин неизоконверсионные методы. Эквивалентный этап (также называемый фиксированным или идентичным этапом) может быть определен как этап, на котором фиксированная сумма преобразуется, или же при котором преобразуется неподвижная часть от общего количества фракции [62]. Изоконверсионные методы могут быть классифицированы в одну из двух основных групп методов. Один набор методов опирается на аппроксимации так называемой интегральной температуры и требует только данные от $T_f(\beta)$. По причинам, которые станут ясны ниже, будем использовать термин методы $p(y)$ -изоконверсия, для описания методов в этой категории и классифицируем их в качестве методов типа В. Этот набор методов включает метод Киссинджера [51,52], метод Киссинджер-Akahira-Sunose [54] (также называемый обобщенный метод Киссинджера), метод Флин-Уолл-Озава [55-57] и 2 метода, разработанных автором работы [60]. Другой набор методов не использует математическую аппроксимацию, но вместо этого использует определение скорости реакции при

эквивалентной стадии реакции для различных скоростей нагрева. Следовательно, мы будем называть эту группу методов методы скорости-изоконверсии, или методы типа А. Известным методом такого типа является метод Фридмана.

2.4.2 Тип А: методы скорости-изоконверсии (или методы типа Фридман)

Методы скорости-изоконверсии не используют никакого математического приближения, но требуют скорость превращения $T_f(\beta)$, а также данные от $T_f(\beta)$. Эти методы иногда называют методами преобразования скорости-изоконверсии или методы Фридмана в честь исследователя, который первым изучал данный метод [63]. В этой работе мы будем называть, их в качестве методов типа А. Данный метод получаем путем вставки уравнения (19) в уравнение (18) и логарифмирования:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E}{RT_f} - \ln f(\alpha) \quad (21)$$

Таким образом, если диапазон экспериментов линейного нагрева при различных скоростях нагрева, β , выполняются и время, в которое достигается фиксированная стадия реакций может быть идентифицировано для каждого эксперимента линейного нагрева, то $f(\alpha)$ будет постоянным. Измеряя T_f и скорость превращения $\frac{d\alpha}{dt}$ на фиксированном этапе для каждого из экспериментов, мы можем получить E по наклону участков $\ln \frac{d\alpha}{dt}$ по сравнению с $1/T_f$. Так как могут возникнуть трудности при точном измерении $\frac{d\alpha}{dt}$, и легче точное определение скорости, как правило, предлагается переписать последнее уравнение:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\beta\right) = -\frac{E}{RT_f} - \ln f(\alpha) \quad (22)$$

Следовательно, E теперь определяется по наклону участков $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\beta\right)$ по сравнению с $1/T_f$. В работе [64] проясняется вывод метода скорости-

изоконверсии полученный впервые Фридманом [63]. Таким образом, метод не требует никаких предположений $f(\alpha)$, т.е. это так называемый безмодельный метод.

Хотя этот тип метода (скорости-изоконверсии) избегает принятия математического приближения, используемого в методах типа В, они вводят некоторые новые неопределенности измерений как измерение скорости преобразования (конверсии), $\frac{d\alpha}{dt}$, что чувствительно к определению базы и калибровки термо-аналитического оборудования.

2.4.3 Тип В: методы $p(y)$ -изоконверсия

Процедуры получения и применения методов $p(y)$ -изоконверсия можно проиллюстрировать также путем рассмотрения полученного метода Киссинджер-Акахира-Суноз (КАС) [51,53,54,55], (иногда называемый обобщенным методом Киссинджер), который является одним из наиболее известных из методов $p(y)$ -изоконверсии. Выводится это следующим образом, уравнение (19) вставляется в уравнение (18), и интегрируется разделением переменных:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT_f}\right) dT = \frac{k_0 E}{\beta R} \int_{y_f}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (23)$$

где $y = E/RT$, $y_f = E/RT_f$, T является температурой, при эквивалентном (фиксированном) состоянии трансформации, и β является скоростью нагрева. Интеграл в правой части, как правило, называют интегралом температуры (некоторые авторы используют «интеграл Аррениуса» [65]), $p(y)$:

$$\int_{y_f}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = p(y_f) \quad (24)$$

Интеграция в частях и округление серии допущения $y_f \gg 1$ результатов в следующем приближении для $p(y)$ показана в работе [55]:

$$p(y) \cong p_k(y) = \frac{\exp(-y)}{y^2} \quad (25)$$

Допущение $y_f \gg 1$ является разумным, поскольку для подавляющего большинства твердотельных реакций (и многих других реакций) $15 < y_f < 60$. Логарифмированием уравнения (23) и с помощью уравнения (25) получаем:

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln \frac{k_0 E}{\beta R} + \ln \frac{1}{\beta y_f^2} - y_f \quad (26)$$

При постоянной преобразованной фракции, α , это приведет к:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^2} = -\frac{E}{RT_f} + C_2 \quad (27)$$

C_2 и последующее C_3, C_4 , и т.д., параметры, не зависящие от T и β . Согласно последнему уравнению, зависимость распределения $\ln \frac{\beta}{T_f^2}$ в сравнении с $\ln \frac{\beta}{T_f^2}$ должно привести к прямым линиям, наклон прямых линии равен выражению E/R . Метод не требует никаких допущений от $f(\alpha)$, т.е. также, как и другие методы типа А и типа В, это метод безмодельный. По сути своей метод Киссинджер-Акахира-Суноз (КАС), совпадает с методом, описанным Вязовкиным и другими [66,67]. Отметим также, что различные авторы [61, 68] в прошлом выводили уравнение (24), используя конкретную модель реакции, но как показано выше и в других источниках [49, 55, 60], в данном методе не требуется предельное допущение.

Все методы $p(y)$ -изоconversion привлекаются графику $1/T_f$ от логарифмической функции, которая зависит от скорости нагрева и частоты температуры. Последнее логарифмическая функция зависит от используемого приближения для интеграла температуры, которая отличается для разных методов $p(y)$ -изоconversion. Таким образом, приближение интеграла температуры является ключом к пониманию различных методов, и эти приближения будут рассмотрены ниже.

2.4.4 Интеграл температуры и его приближения

Диапазон приближений интеграла температуры $p(y)$ были предложены в литературе, и здесь мы будем рассматривать наиболее известные, наиболее

цитируемые, и наиболее точные приближения, а также рассмотрим, как эти приближения связаны друг с другом.

Как будет показано ниже, все известные приближения теряют точность при малых значениях «у» (как правило, при «у» примерно ниже 15), тогда как некоторые теряют точность при больших значениях «у» (как правило, $y > 60$). Чтобы иметь возможность оценить уместность этих отклонений нам нужно рассмотреть диапазон значений «у», с которыми можно столкнуться на практике. В первой оценки, были оценены энергии активации и диапазоны температур реакции, описанных в ранее цитированных работах, и в статьях было обнаружено, что для экспериментов термического анализа значения «у» в диапазоне от 20 до 60. Если дополнить и рассматривать, реакции, которые были упомянуты, но где не проводился термический анализ, то нижний предел для «у» равен 9. Есть несколько причин для отсутствия реакции с значениями «у» внешних (не входящих) от этого диапазона. Во-первых, реакции с высокой энергией активации, как правило, происходят при высоких температурах, и наоборот. Что, как правило, ограничивает возникновение чрезвычайно низких или очень высоких значений «у». Во-вторых, для диффузии контролируемых реакций типичное расстояние диффузии, l , дается $l = Dt$, где Dt коэффициент диффузии. D , как правило, определяется по формуле:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (28)$$

И таким образом находим:

$$y = \frac{E_D}{RT} = -\ln\left(\frac{l^2}{D_0 t}\right) \quad (29)$$

Опять же, крайние значения «у» маловероятны, потому что: а) l и t ограничены из-за практических соображений, а нижний предел для l определяется межатомным расстоянием, б) большие расстояния диффузии, l , будет подразумевать более длительное время эксперимента, t , в) логарифмическая функция будет ограничивать вариацию.

Таким образом, есть физические причины ожидать, что существуют верхние и нижние границы в диапазоне значений «у». Оценка показывает, что в поисках приближения для $p(y)$ только диапазон $9 < y < 100$ имеет практическое значение, в то время как подавляющее большинство реакций происходят в течении $15 < y < 60$.

При рассмотрении различных математических выражений для интеграла температуры рассмотрим сначала разложения в ряды, которые формируют основу для менее точных приближений. Три важных типа расширения (разложений) это асимптотическое разложение после однократного интегрирования по частям:

$$p(y) = \frac{\exp(-y)}{y^2} \left(1 + \frac{2!}{-y} + \frac{3!}{(-y)^2} + \frac{4!}{(-y)^3} \dots \right) \quad (30)$$

Расширение Скломича [69]:

$$p(y) = \frac{\exp(-y)}{y(1+y)} \left(1 - \frac{1}{2+y} + \frac{2}{(2+y)(3+y)} - \frac{4}{(2+y)(3+y)(4+y)} \dots \right) \quad (31)$$

И расширение Лиона [870]:

$$p(y) = \frac{\exp(-y)}{y(2+y)} \left(1 + \frac{2}{(2+y)y} - \frac{8}{(2+y)^2 y} + O(y^{-4}) + \dots \right) \quad (32)$$

Таким образом, общая структура этих асимптотических расширений относится к типу:

$$p(y) = \frac{\exp(-y)}{y(\omega+y)} (1 + g(y)) \quad (33)$$

где ω является константой (в уравнениях (30)-(32), равным 0, 1 и 2), $g(y)$ является расширением, в которой первое слагаемое имеет порядок y^{-1} или y^{-2} , с $g(y) \ll 1$ (предоставления «у» больше, чем примерно 10). Очевидно, что, принимая нецелые значения ω , можно получить много других расширений.

Сенум и Янг [71] предложили ряд приближений, описываемый уравнением:

$$p(y) = \frac{\exp(-y)}{y^2} h(y) \quad (38)$$

В этом уравнении, $h(y)$ представляет собой отношение двух многочленов, и, следовательно, они назвали свое приближение «рациональным» приближением. Задаётся приближение четвертого порядка *:

$$h(y) = \frac{y^4 + 18y^3 + 16y^2 + 96y}{y^4 + 20y^3 + 120y^2 + 240y + 120} \quad (35)$$

Чтобы прийти к приближениям, которые подходит для выведения метода $p(y)$ -изоковерсии, расширение обычно ограничивается лишь первым членом или слагаемым первых двух. Первый член в расширении по формуле (32), это приближение используют Мюррей и Уайт [72]:

$$p(y) \cong \frac{\exp(-y)}{y^2} \quad (36)$$

Как было показано выше, это приближение приводит к методу Киссенджер-акахира-Суноз (КАС). Приближение Коаты и Редферн [73] являются первыми двумя членами в уравнении (34):

$$p(y) \cong \frac{\exp(-y)}{y^2} \left(1 - \frac{2}{y}\right) \quad (37)$$

Доил [74] предложил линейную аппроксимацию логарифма p :

$$\log p(y) \cong -0.4567y - 2.315 \quad (38)$$

Что равняется:

$$p(y) \cong \exp(-1.0518y + 5.33) \quad (39)$$

В работе [60] было отмечено, что приближения Доил и Мюррей и Уайт являются частью более широкой группы приближений, описанной:

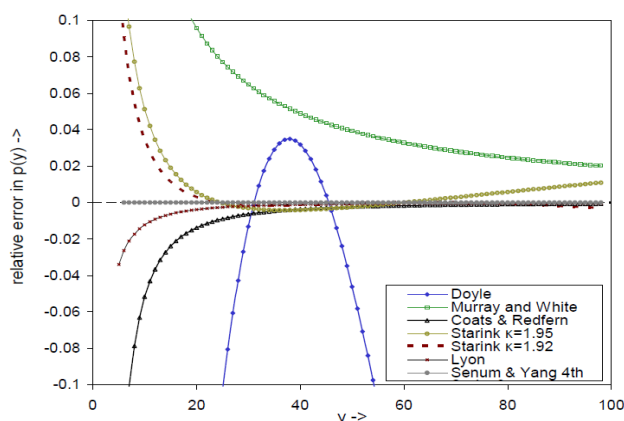
$$p(y) \cong \frac{\exp(-Ay+B)}{y^k} \quad (40)$$

Этот класс приближений приводит к отдельной группе методов (прямых методов), описанных ниже. Для каждого значения экспоненты k , A и B могут быть оптимизированы путем минимизации отклонения между аппроксимирующей функцией и точного интеграла. В [60] было отмечено, что из этой группы приближений, приближение с значениями $A=1$, является наиболее точным для $20 < y < 60$, которое можно получить при $k = 1,95$, что приводит к:

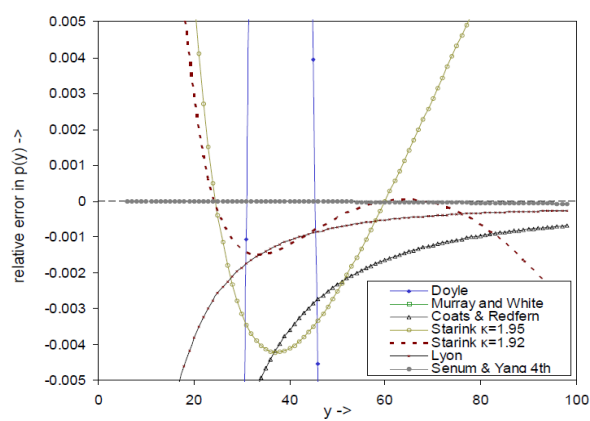
$$p(y) \cong \frac{\exp(-y-0,235)}{y^{1,95}} \quad (41)$$

В дальнейшем анализе, выполненного в данном разделе, было отмечено, что если не требуется, чтобы A равнялось 1, то приближение с высокой точностью определяется по формуле:

$$p(y) \cong \frac{\exp(-1,0008y-0,312)}{y^{1,92}} \quad (42)$$



16a



16 б

Рисунок 15 – Относительная точность различных приближений для интеграла температуры. а) общий вид, б) увеличенный вид.

Анализ точности выбранных приближений интеграла температуры были опубликованы в работе [60]. Сравнение точности этих приближений прост, и показан на рисунке 15. Точность сравнивается путем построения $pa/p-1$. На рисунке показано, что, как и ожидалось, приближение 4-го порядка Сенум и Янг является наиболее точным из уравнений, представленных выше. Двумя

следующими наиболее точными приближениями являются приближения Старинка для $k = 1,95$ и Коатс и Редферн. Приближение Доила оказалось наиболее неточным из тех что рассматривались в данной работе.

2.4.5 Тип В-к: Метод Прямая $p(y)$ - изоконверсия

Вышеуказанные приближения для $p(y)$ может быть использовано для получения метода $p(y)$ - изоконверсия. Методы $p(y)$ - изоконверсия могут быть подразделены на 4 класса. Для самых простых методов $p(y)$ - изоконверсии энергия активации определяется по наклону участка двумя параметрами, которые определяются T_f и β . Мы будем называть их метод прямой $p(y)$ - изоконверсии. Одним из таких методов является метод Киссинджер-Акахира-Суноз, изложенный в начале данного раздела, в которой E определяется по наклону участков $\ln \frac{\beta}{T_f^2}$ в сравнении с $1/T_f$. Как описано, этот способ использует аппроксимации Мюррей и Уайт уравнение (36). В целом все приближения, имеющие вид уравнения (40) приводят к методу прямой $p(y)$ - изоконверсии. Из них общим видом является:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^k} = -A \frac{E}{RT_f} + C_3 \quad (43)$$

Приближение Доила приводит к:

$$\ln \beta = -1,0518 \frac{E}{RT_f} + C_4 \quad (44)$$

Это метод Флинн-Уол-Озава, в котором E определяется по наклону участков $\ln \frac{\beta}{T_f^2}$ в сравнении с $1/T_f$. Используя формулу (41) выводится следующее уравнение:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1,95}} = -\frac{E}{RT_f} + C_5 \quad (45)$$

Таким образом, E , определяется по наклону участков $\ln(\frac{\beta}{T_f^{1,95}})$ по сравнению с $1/T_f$. И с помощью уравнения (42) мы можем получить:

$$\ln \frac{\beta}{T_f^{1,92}} = -1,0008 \frac{E}{RT_f} + C_6 \quad (46)$$

Таким образом, в этом недавно полученном методе, E определяется по наклону участков $\ln \frac{\beta}{T_f^{1,92}}$ по сравнению с $1/T_f$.

Из сказанного выше ясно, что, применяя различные аппроксимации $p(y)$ можно получить широкий спектр методов $p(y)$ - изоконверсии. Ввиду многих возможных методов мы будем классифицировать их как тип В-к методов изоконверсии с экспонентой k , определенной в уравнении (43). Таким образом, метод Флинн-Уол-Озава это типа В-0, метод Киссенджир-Акахира-Суноз (КАС) является методом типа В-2 и уравнения (44) и (45) являются методами типа В-1,95 и типа В-1,92.

При принятии решения, какой метод является наиболее ценным, мы должны рассмотреть точность, надежность (касательно к возможной неточности при измерении T_f), прозрачности и удобства применения. Анализ точности $p(y)$ -приближений показывает, что точность такого типа как В-1,92 метода является лучшим, и что точность уменьшается в порядке в уравнениях (46) - (45) - (43) - (44). Как было показано выше в работе [60], тип В-0 метода (метод Флинн-Уол-Озава) на самом деле вполне неточен, с отклонениями в энергии активации выше чем 10 % внедряются в конкретных реалистичных случаях. Надежность всех методов аналогичны, и все методы просты и удобны, хотя типа В-0 метод имеет небольшое преимущество в том, что каждая ось участка использует только одну переменную. Здесь предлагается, что из методов $p(y)$ - изоконверсии, тип метода В-1,92 (уравнение (60)) является более предпочтительным, поскольку он имеет лучшую точность, в сочетании с простым применением.

2.4.6 Тип В-к (это): Итерационный метод $p(y)$ - изоконверсии

Помимо прямых методов $p(y)$ -изоконверсии (тип В-к), описанных выше, существуют методы $p(y)$ -изоконверсии, использующие процедуры коррекции, которые в свою очередь включают итерационные процедуры для получения энергии активации. Самым известным из этих итерационных методов $p(y)$ -

изоконверсии является процедура, описанная Флинн [53]. Этот метод использует метод Флинн-Уол-Озава чтобы получить первую оценку энергии активации. Впоследствии энергия активации корректируется на коэффициент, который зависит от среднего значения «у» для данных, т.е. средним значением E/RT . Уравнение для метода таково:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(\frac{1}{T_f})} = -B(y) \frac{E}{R} \quad (47)$$

где $B(y)$ является функцией коррекции. Метод итеративный, потому что $B(y)$ может быть определен только путем оценки энергии активации E . Первая итерация принимается при $B(y) = 1$ или $B(y) = 1,05$. Этот метод будет классифицироваться типом В-0.

Один из методов близких к итерационному методу изоконверсии описывался Лионом [70]. Этот метод основан на аппроксимации- $p(y)$, используя первый член расширения уравнение (32), который, после логарифмирования и взятия производной по отношению к $1/T$, выводится следующим образом:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(\frac{1}{T_f})} = -T \left(2 + y + \frac{2}{2+y} \right) \quad (48)$$

Затем это было дополнительно аппроксимировано с помощью:

$$-T \left(2 + y + \frac{2}{2+y} \right) \cong - \left(\frac{E}{R} + 2T \right) \quad (49)$$

Таким образом данный метод дает следующее выражение:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(\frac{1}{T_f})} \cong - \left(\frac{E}{R} + 2T \right) = - \frac{E}{R} \left(1 + \frac{2}{y} \right) \quad (50)$$

Таким образом, метод Лиона делает два математических приближения: первый интеграл температуры аппроксимируется с помощью использования первого слагаемого в уравнении (32), а затем приближение, которое описано в последнем уравнении (с помощью символа \cong) осуществляется путем $(2 + y) - 1 \ll 1 + y$.

Другой итеративный метод описан автором в работе [60], который использует $k=1,8$ и, следовательно, должен быть отнесен к типу В-1,8. В принципе, может быть разработано любое количество итеративного метода $p(y)$ - изоконверсии, просто определяется производная в виде $\frac{d(\ln\beta/T^k)}{d(\frac{1}{T_f})}$ (с константой k , равной примерно от 0 до 2), которая аппроксимируется до E/R , и последовательно применяя численную коррекцию.

Некоторые из этих итерационных методов $p(y)$ - изоконверсии могут достичь высоких точностей. Однако, есть некоторые недостатки. Во-первых, если первый этап способа включает участок, который основан на низкой точности приближении $p(y)$, то график не будет иметь вид прямой линии. Это как раз тот случай, когда применяется график Флинн-Уол-Озава ($\ln\beta$ от $1/T_f$). В таком случае было бы не возможным использование отклонения прямой линии, чтобы определить потенциальные проблемы в применении данного метода. Например, если определяются два термически активированных процесса, если реакции изучены, то точный прямой метод $p(y)$ - изоконверсии выявит это, иллюстрируя изогнутый участок. Участок $\ln\beta$ по сравнению с $1/T_f$ изогнута из-за, участвующей неточной аппроксимации $p(y)$, и следовательно, не будет позволять идентифицировать эту ситуацию. Вторым недостатком итерационных методов $p(y)$ - изоконверсии является дополнительная сложность, что опять-таки может послужить, сокрытию потенциальной проблемы при применении метода.

Для того чтобы прийти к рекомендациям относительно того, какие из многочисленных предложенных методов анализа энергии активации являются наиболее подходящими, необходимо проанализировать точность этих методов. Точность определяется шестью факторами:

I. Математические аппроксимации. Изоконверсионный метод типа В, используют приближения интеграла температуры. Это приближение приводит к неточностям, которые зависят от типа выбранного приближения, такие как Т и

Е. Метод Лиона дополнительно использует дальнейшую математическую аппроксимацию.

II. Для всех методов данные температуры, должны быть получены измерительным путем. Что приводит к небольшим неточностям из-за ограничения в точности определения базового и неточностей при измерении температуры образца.

III. Методы типа А требуют экспериментальные данные о скорости реакции при постоянном объеме преобразованных. Эти данные склонны к неточностям в результате ограничений в точности определения базового и в определении температуры при постоянном количестве преобразованных.

IV. Небольшие колебания якобы постоянной скорости нагрева могут привести к ошибкам в определении скорости нагрева.

V. В методах максимальной скорости, этап температура определяется не точно при постоянном количестве преобразованного, таким образом, вводя малые отклонения [50, 75].

VI. Все методы предполагают, что равновесное состояние является постоянным. В некоторых случаях это предположение может не выполняться, и это вводит отклонения в измеренные значения энергий активации [62, 76].

2.5 Выбор методов анализа энергии активации

Для продолжения дальнейшего исследования, необходимо определиться с тем, какие из многочисленных методов анализа энергии активации являются предпочтительными.

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\frac{\Delta \frac{d\alpha}{dt}}{\frac{d\alpha}{dt}}} < \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{E_m}{RT_I} \frac{T_{II} - T_I}{T_I} \frac{\Delta E_m(T - int)}{E_m} \quad (51)$$

Принимая уравнение (51) и некоторые вставки типичных значений для твердотельных реакций и используя $\Delta E_m(T - int) = 0,0025$, следует, что метод типа Фридмана является более точным, чем изоконверсионный метод интеграла температуры T , если:

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\frac{\Delta \frac{d\alpha}{dt}}{\frac{d\alpha}{dt}}} < \sim 0,1\% \quad (52)$$

Таким образом, если скорость превращения может быть измерена с высокой точностью, которая (обычно лучше, чем 0,1%), тогда методы типа А были бы более точными. Тем не менее, во многих случаях невозможно гарантировать, что скорость превращения может быть измерена с необходимой точностью и в таких случаях методы типа А не рекомендуется. Также следует учитывать, что в некоторых случаях оценка точности определения Δq может быть затруднена. Таким образом, возникают трудности оценки возможных ошибок вследствие применения методов типа А. В таких случаях лучше, принять методов типа В (вводимых приближением $p(y)$), а не применением метода типа А, в котором отклонения трудно поддаются количественной оценке.

Подводя итоги оценки, считается, что для анализа энергии активации одним из наиболее точных и в большинстве случаев наиболее подходящим методом является изоконверсионный метод типа В.

Таблица 3 – Общая оценка источников ошибок или ошибок в методах анализа энергии активации. Черная точка означает важный источник ошибок, открытый круг означает источник ошибки, который является небольшим и обычно незначительным

Методы	Источники ошибок					
	I	II	III	IV	V	VI
	Аппрок. $p(y)$	Измер. T_f	Опред. $q = d\alpha/dT$	Не постоянна я β	T_p при не постоянной T_f	Зависим. равновесия T
Тип А Метод фиксир. преобраз. фракции		●	●○	●○		●○
Тип В Метод фиксир. преобраз. фракции	●○	●		●○		●○
Тип В метод пиков	●	○		●○	●	●○
Тип В итеративный метод	○	●		●○		●○

В результате анализа точности ныне существующих методов на предмет исследования энергии активации и кинетических констант процесса пиролиза и газификации, для расчета и определения вышеупомянутых кинетических параметров при пиролизе и газификации исследуемых в настоящей работе марок углей, выбираются модели: Старинк, Фридман и Флинн-Уол-Озава.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Перечень работ и оценка времени их выполнения

Для оптимального распределения рабочих ресурсов и уменьшения затрат проведём планирование работы. Для определения ожидаемой продолжительности ВКР используем вероятностный метод, так как обычно не имеется нормативных данных о выполнении работ по научно-исследовательским темам. Всю работу мы делим на этапы, состоящие из отдельных работ. Каждая, из перечисленных ниже работ имеет свою продолжительность. Экспериментальным способом устанавливаем минимальную и максимальную продолжительность работ.

Составлен перечень работ, которые необходимо произвести для достижения цели и поставленной задачи, представленный в таблице Ж 1 приложения Ж.

4.2 Смета затрат на исследование

Суммарные затраты на разработку темы или договорная цена на выполнение работы будет рассчитываться по формуле:

$$K_{\text{пр}} = I_{\text{мат}} + I_{\text{ам}} + I_{\text{зп}} + I_{\text{со}} + I_{\text{пр}} + I_{\text{накл}}, \text{ руб.},$$

где $I_{\text{мат}}$ – материальные затраты;

$I_{\text{ам}}$ – амортизация компьютерной техники;

$I_{\text{зп}}$ – заработная плата сотрудников;

$I_{\text{со}}$ – социальные отчисления;

$I_{\text{пр}}$ – прочие затраты;

$I_{\text{накл}}$ – накладные расходы;

а) Оценим затраты на материалы. К данной статье расходов относится стоимость материалов, покупных изделий, полуфабрикатов и других

материальных ценностей, расходуемых непосредственно в процессе выполнения работ. Цена материальных ресурсов определяется по средней рыночной стоимости на 2016 год по соответствующим ценникам и приведена в таблице 4

Таблица 4 – Материальные затраты научного проекта.

№ п/п	Наименование	Кол-во	Цена, руб.	Стоимость, руб.
1	Бумага для принтера А4	1 пач.	170	170
2	Картридж для принтера	1 шт.	400	400
3	Ручка шариковая	5 шт.	20	100
4	Карандаш чертежный	1 шт.	60	60
5	Грифели для карандаша	1 уп.	20	20
6	Резинка стирательная	2 шт.	15	30
7	Проведение экспериментов в лаборатории термического анализа	25 ч.	1534	38350
8	Уголь (каменный, бурый, антрацит)	25 кг.	20	500

Итого: 39630 рублей.

В приложении Ж приведены расчеты на амортизацию компьютерной техники и заработной платы сотрудников, результаты расчетов сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Материальные затраты научного проекта

Элементы затрат	Стоимость, руб
Материальные затраты	39630
Затраты на амортизацию	4795
Затраты на заработную плату	109599
Затраты на социальные отчисления	43734
Прочие затраты	48931,4
Накладные расходы	291556
Итого:	538245,4

4.3 Матрица ответственности

В целях своевременного выполнения намеченных работ в календарном плане-графике, распределяется ответственность между участвующими лицами в исследовании.

Степень участия в исследовании характеризуется следующим образом:

Ответственный (О) – лицо, которое отвечает за исполнение этапа исследования и контролирующее его ход.

Исполнитель (И) – лицо, которое выполняет работу в рамках этапа исследования.

Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее за утверждение результатов этапа исследования (в случае необходимости утверждения в этапе).

Согласующее лицо (С) – лицо, которое осуществляет анализ полученных результатов исследования и участвует в принятии решения о корректности результатов полученных в данном этапе к требованиям.

Матрица ответственности представлена в таблице Приложение Ж 2.

4.4 Календарный план-график проведение исследовательской работы

Календарный график-план строится в виде таблицы. Она должна разбиваться по месяцам и декадам за период времени выполнения исследовательской работы. В зависимости от исполнителей, которые ответственны за ту или иную поставленную задачу, работу на календаре-графике выделяем различной штриховкой или обозначением.

Таблица 6 – Календарный план-график проведения выпускной квалификационной работы по теме «Исследование кинетики процессов пиролиза и газификации углей»

Код работы	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ													
				февр.		март			апрель			май			июнь		
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составление технического задания	Руководитель	1	▨													
2	Изучение литературы	Инженер	10	■													
3	Выбор направления исследования	Руководитель, инженер	20		▨	■											
4	Классификация методов расчета	Руководитель, инженер	30			▨	■										
5	Подготовка исследуемых образцов углей для эксперимента	Руководитель, инженер	11					▨	■								
6	Проведение эксперимента	Руководитель, инженер	11						▨	■							
7	Выполнение расчетов кинетических параметров построение графиков	Руководитель, инженер	23							▨	■						
8	Анализ результатов	Руководитель, инженер	23									▨	■				
9	Верификация и корректировка моделей параметров	Руководитель, инженер	22											▨	■		

▨ – руководитель

■ – инженер

4.5 Ресурсная эффективность исследовательской работы

Успешность исследования в большинстве случаев зависит от грамотного планирования действий.

Управленческие цели представлены в огромном количестве и разнообразии, поэтому каждому отдельному исследованию или проекту необходимо разработать индивидуальный план действий в структурированно-иерархическом виде.

Дерево целей – это:

- структурированный перечень, схема организационных целей;
- иерархия разноуровневых целей;
- модель, которая позволяет упорядочить и объединить цели в единый комплекс.

Продуктом применения данного метода стратегического планирования должна стать логичная и простая схема управления ходом исследования. Благодаря дереву целей легче обосновать генеральную цель и достижение подцелей становится более реализуемым.

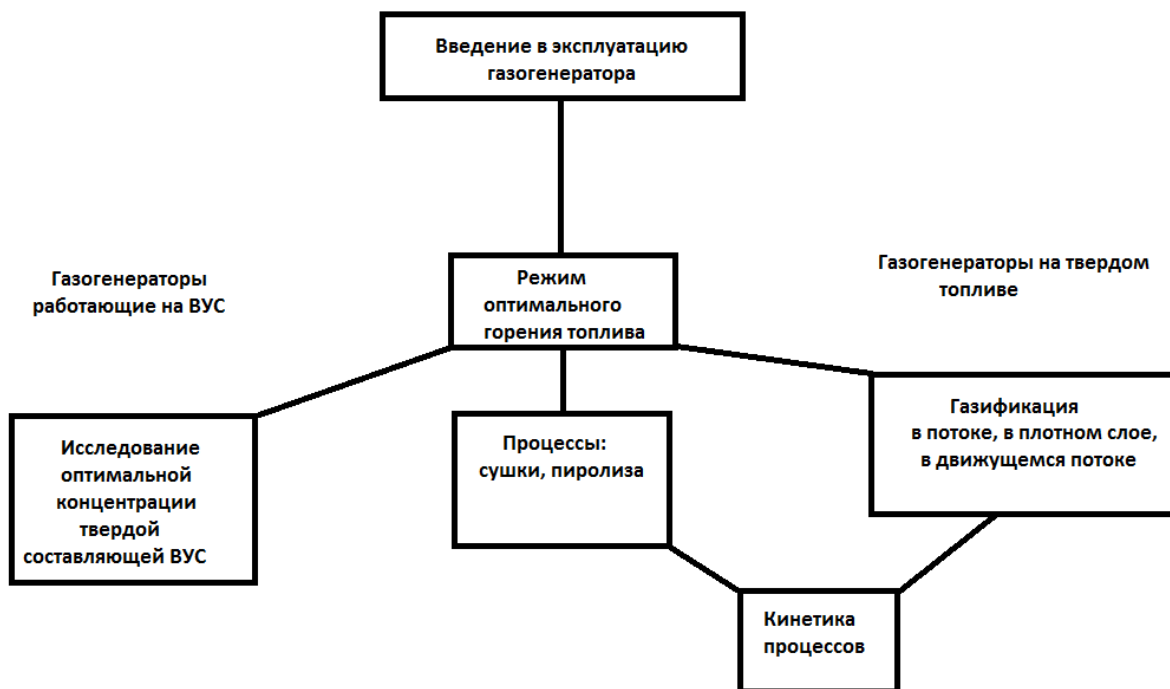


Рисунок 16 – Дерево целей исследования

Использование полученных в результате исследований кинетики процессов пиролиза и газификации уточненные значения энергии активации и предэкспоненты позволит создать предпосылки для разработки оптимального режима горения, что в конечном итоге позволит повысить эффективность газогенератора за счет оптимизации расхода топлива. Более детальная оценка экономической эффективности исследования возможна лишь на стадии использования результатов данного исследования в НИОКР.

Список публикаций

1. М.К. Бейсеков, Э.Я. Соколова // Переработка попутного газа // Интеллектуальные энергосистемы: труды II Международного молодежного форума, г. Томск, 6-10 октября 2014г.
2. М.К. Бейсеков, А.В. Зенков // Газификация твердого топлива. Проблемы и перспективы. // International Scientific and Partical Conference. World Science. Vol II, Scientific issues of the modernity // Dubai, UAE. April, 2015.
3. Slyusarskiy K.V., Bejsekov M.K., Marysheva J.V., Rakov Y.J. Dependence of pyrolysis rate of coal on temperature. // Matec Web Conference// Smart Grids Conference. Tomsk 2015.

