

6
А-11

ГОСКОМИТЕТ ПО ТОПЛИВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ПРИ ГОСПЛАНЕ СССР
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

На правах рукописи

В. И. ЕЛЧИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ
ВНУТРИПОРИСТОГО РЕАГИРОВАНИЯ
И КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ
ПОЛУКОКСОВ ИСКОПАЕМЫХ
ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор И. А. ЯВОРСКИЙ

М о с к в а
1964

ГОСКОМИТЕТ ПО ТОПЛИВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ПРИ ГОСПЛАНЕ СССР
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

На правах рукописи

В. И. ЕЛЧИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ
ВНУТРИПОРИСТОГО РЕАГИРОВАНИЯ
И КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ
ПОЛУКОКСОВ ИСКОПАЕМЫХ
ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор И. А. ЯВОРСКИЙ

М о с к в а
1964

Широкое использование в промышленности твердых горючих ископаемых поставило задачу их всестороннего изучения. Дальнейшее плодотворное решение этой задачи возможно только на основе совместных исследований физико-химического строения твердого топлива и закономерностей поведения его в различных условиях: при горении, газификации, термическом разложении и т.д.

В настоящее время накоплен обширный теоретический и экспериментальный материал по вопросам сжигания, газификации, термического разложения и строения ископаемых твердых топлив. На его основе сделан ряд важных теоретических и практических выводов.

Вместе с тем имеющихся данных недостаточно для создания обобщенного научно обоснованного метода технического расчета топочно-газификационных процессов, с помощью которого представилось бы возможным выбрать оптимальный режим работы для каждого из топлив и методов их использования.

На практике в большинстве случаев скорость химического превращения топлива существенно зависит от его активности по отношению к реагирующему газу. Поэтому для расчета процесса горения или газификации топлива в числе других величин необходимо знать его кинетические характеристики, т.е. константы скоростей реакций.

Изучение последних имеет также важное теоретическое значение для создания обобщенной теории реагирования твердых топлив с учетом их структурных и физико-химических особенностей.

Исследование суммарных констант горения ископаемых твердых топлив (главным образом их коксов) проводилось Л. Н. Хитриным с сотрудниками, Б. Д. Кацнельсоном, С. Л. Шагаловой, В. В. Поме-

ранцевым и др. Однако, вопрос определения кинетических констант реагирования твердых углеродных веществ еще не получил своего полного разрешения. Причиной этого служит отсутствие надежного метода их определения в широком диапазоне температур, исключая влияние таких побочных факторов как диффузионное торможение, неизотермичность процесса и др.

Кроме того, для определения действительных (суммарных) кинетических констант твердых углеродных веществ необходимо знать величину их внутренней (пористой) поверхности, участвующей в реакции.

В настоящее время этот вопрос изучен совершенно недостаточно. Ввиду большой сложности физико-химического строения твердых натуральных топлив, еще отсутствуют данные для оценки таких особенностей процесса их реагирования как различная реакционная способность отдельных участков поверхности, одинаково доступных для реагирующего газа и др. На данном этапе изучения важно знать хотя бы соотношение между величинами наружной (геометрической) и участвующей в реакции пористой поверхности твердого топлива, считая всю поверхность в среднем одинаково реакционноспособной.

В основе существующей теории внутреннего реагирования твердых углеродных веществ лежат работы И. Б. Зельдовича, В. И. Блинова и П. Г. Смирнова, А. С. Предводителя, Д. А. Франк-Каменецкого, Л. Н. Хитрина, Б. В. Канторовича, Е. С. Головиной, З. Ф. Чуханова, Е. Викке, Э. Уилера и др. В свете этих работ степень участия внутренней поверхности углеродного вещества в процессе реагирования зависит от его кинетических свойств и пористого строения, а именно, от константы скорости реакции (K), внутренней реагирующей поверхности (S_i) и эффективного коэффициента диффузии (D_i), а также от размера реагирующего тела. В зависимости от соотношения между перечисленными величинами реагирование может протекать в кинетической области или в области с внутренними диффузионным торможением.

Известно, что пористое строение углеродных веществ, в том числе и натуральных твердых топлив и их коксов, отличается большой сложностью и многообразием. Поэтому нахождение количествен-

ных значений указанных выше и других показателей процесса внутреннего реагирования может быть осуществлено только с помощью экспериментальных исследований. Наиболее эффективным путем в этом случае является совместное изучение особенностей реагирования вещества и изменения его пористой структуры в процессе выгорания (или газификации). Подобного рода исследования проводились Д. Ю. Гамбургом с сотрудниками, Б. М. Дерманом с сотрудниками, Викке и Хедденом, Уокером с сотрудниками, Летортом и Магроном и др. главным образом применительно к специальным видам углерода (электродный уголь, графит, коксы). Результаты исследований позволили получить представление о таких особенностях процесса внутреннего реагирования, как возможный характер изменения полной поверхности углеродного вещества, скорости его реагирования, распределения пор по размерам и т.д. в процессе выгорания. Однако сведения, полученные различными авторами по указанным вопросам, неодинаковы. Невьясненным остался вопрос и о величине реагирующей поверхности. В одних работах она отождествляется с поверхностью, определяемой по методу БЭТ, в других говорится, что реагирующая поверхность не соответствует поверхности, замеряемой этим методом.

Исследования убедительно показали, что различные углеродные вещества в процессе выгорания дают в сильной степени отличающиеся между собой количественные показатели процесса внутреннего реагирования. Возможно, что указанное обстоятельство служит причиной и качественных различий, полученных в исследованиях разных авторов. Выяснение этого вопроса возможно путем расширения и углубления экспериментальных исследований процесса внутривещного реагирования. Особенно это касается ископаемых твердых топлив различной степени метаморфизма и их коксов.

Предлагаемая работа посвящена вопросу разработки метода экспериментального определения кинетических констант реагирования с кислородом твердых остатков термического разложения топлив на примере каменных углей Кузбасса с изучением особенностей их внутривещного реагирования, а также выявлением и учетом действительной реагирующей поверхности. В основу мето-

де положено изучение реакционных свойств тонкоизмельченного материала, у которого внутрипористое горение практически отсутствует и реакция протекает в режиме, близком к внешнему кинетическому. Это обеспечивает возможность получения действительной поверхностной скорости реакции и определение полной реагирующей поверхности вещества при наличии внутреннего реагирования (у частиц более крупного размера)..

Параллельно с изучением особенностей выгорания полукокса проводилось исследование его пористой структуры ртутнопорометрическим и др. методами. Это позволило выявить характер и особенности внутрипористого реагирования в зависимости от размера пылевидных частиц коксовых остатков каменных углей.

Высказанный рядом авторов новый взгляд на поведение летучих веществ при горении твердых ископаемых топлив, согласно которому выделение летучих веществ затягивается до конца горения коксового остатка, делает необходимым учет этого обстоятельства при исследовании реакционных свойств ископаемых твердых топлив. Остаточные летучие вещества, сгорая гетерогенно, должны оказывать влияние на кинетические характеристики коксового остатка. В связи с этим в работе в качестве исследуемого материала взяты коксовые остатки термического разложения топлив, содержащие некоторое количество летучих веществ — полукокс. Исследование полукокса представляет интерес также с точки зрения энерготехнологического использования топлив. Получены некоторые сведения о зависимости реакционных свойств полукокса от режима термического разложения топлива.

Метод определения кинетических характеристик горения и исследование особенностей внутреннего реагирования полукокса каменных углей

Основными условиями, которые необходимо соблюдать при экспериментальном определении действительных (отнесенных к полной реагирующей поверхности) кинетических констант реакции твердых топлив являются отсутствие диффузионного торможения в свободном объеме газа и в порах вещества, а также изотер-

мичность процесса и возможность оценки полной реагирующей поверхности.

Сложность выполнения этих условий связано с тем, что, как правило, соблюдение одного из них влечет за собой нарушение другого.

Поэтому исследования реакционных свойств натуральных твердых топлив (вернее их коксов) пока что ограничиваются областью сравнительно низких температур или нахождением кажущихся или видимых констант реагирования.

Надежным путем, обеспечивающим соблюдение указанных условий при изучении кинетических свойств полукокса (коксов) твердых топлив, может явиться уменьшение размера частиц исследуемого образца до такой величины, при которой внешняя (геометрическая) поверхность значительно превосходит внутреннюю^{х)}. При этом внутреннее диффузионное торможение практически не будет влиять на скорость реакции. Ввиду того, что поверхность пор полукокса (коксов) твердых топлив составляет величину порядка десятков и сотен $\text{м}^2/\text{г}$, их измельчение вероятно должно проводиться до очень малого размера. В таком случае скорость подвода газа к наружной поверхности частиц не будет тормозить протекание реакции и режим реагирования полукокса окажется близким к внешнему кинетическому, а скорость реакции, отнесенная к геометрической поверхности образца, представит собой действительную поверхностную скорость реакции. Одновременно с этим при тонком измельчении вещества улучшается теплообмен между горячей частицей и газовой средой, что в сочетании с другими режимными мероприятиями может обеспечить изотермичность процесса реагирования в широком интервале температур.

Этот путь и был использован для изучения кинетических характеристик полукокса ископаемых углей в потоке пылевзвеси.

Экспериментальная установка состояла из проточной камеры сгорания, питателей пыли, фильтров для улавливания недогорев-

х) Здесь и в дальнейшем речь идет об удельных поверхностях, $\text{м}^2/\text{г}$ или $\text{см}^2/\text{г}$.

шего полукокса, воздуходувки, очистительной системы для воздуха (или азота) и др. деталей [1].

В связи с тем, что тонкоизмельченные материалы (размер частиц менее 15–10 мк) обладают способностью коагулировать, для подачи пыли в камеру сгорания были изготовлены специальные питатели вибрационного типа [2].

Получение фракций полукокса размером более 53 мк осуществлялось путем рассева на стандартных ситах. Фракции размером 36,8 и 32,7 мк были получены с помощью воздушной рассортировки на приборе, сконструированном для этой цели [3]. Подача в камеру сгорания отдельно фракций размером 2,83; 5,1; 4,6 и 1,0 мк достигалась путем создания соответствующего режима работы питателя. Определение среднего размера частиц менее 53 мк, производилось с помощью микроскопа [1].

Особое внимание при проведении опытов уделялось поддержанию изотермического режима процесса. Для этого выполнялись следующие условия: 1) постоянство температуры стенки камеры по ее длине (размер концевых участков, на которых наблюдалось снижение температуры, не превышал 10–15% от ее длины); 2) малая концентрация пыли в потоке (малое тепловыделение); 3) работа на таких режимах, горения, при которых не было заметного разогрева частиц полукокса выделяющимся при его горении теплом. В этих условиях за температуру поверхности частиц с достаточной степенью точности можно принимать температуру стенки камеры. Определение степени выгорания полукокса осуществлялось: по изменению зольности полукокса в процессе выгорания, изменению веса полукокса, поданного в камеру сгорания и по составу газа на выходе из камеры сгорания. Время пребывания частиц в камере подсчитывалось исходя из скорости газа с учетом относительной скорости движения частиц.

Опыты с полукоксом угля марки Д показали хорошее совпадение результатов, найденных тремя указанными способами, что свидетельствовало об отсутствии заметной роли адсорбционного процесса при реагировании этого полукокса в исследуемом диапазоне температур.

Известно, что полукокс (кокс) каменных углей имеют в себе поры самых различных размеров. Однако, в настоящее время

почти не имеется сведений о степени участия этих пор в реагировании вещества, в различных режимных условиях. Поэтому для нахождения предельного размера частиц полукокса, реагирующих во внешне кинетическом режиме и условий существования внутреннего кинетического реагирования были проведены специальные исследования.

О наличии внешнего и внутреннего кинетического режима реагирования судили по изменению поверхностной скорости горения вещества (K_s) для размеров частиц от 443 до 1,0 мк в области температур 450–1000°C.

Зависимость поверхностной скорости горения от размера частиц была использована также для определения средней (за время опыта) величины внутренней реагирующей поверхности полукокса. Для уменьшения влияния изменения поверхности реагирования в процессе выгорания, большинство опытов проводилось при степени выгорания полукокса не более 15–20%. Подробные исследования по изложенному методу были выполнены на примере полукокса угля марки Д.

Опыты показали, что зависимости $\lg K_s$ от $1/T$ для 8-ми фракций полукокса размером от 88,5 до 1,0 мк в области температур 450–800°C (и до 1000°C для фракции размером 32,7 мк) являются прямыми линиями параллельными между собой. При этом с увеличением размера частиц скорость выгорания полукокса, отнесенная к внешней поверхности, увеличивалась. Это обстоятельство в соответствии с теорией внутреннего реагирования является доказательством того, что горение полукокса при указанных условиях протекало в кинетическом режиме. Результаты опытов с более крупными фракциями (выше 88,5 мк) показали отклонение от такой закономерности. Следовательно изучение кинетических свойств полукокса в указанном диапазоне температур можно было проводить при размерах частиц 88,5 мк и менее. Опыты показали также, что скорость выгорания полукокса на единицу веса K_s фракций полукокса размером от 88,5 до 32,7 мк была одинакова, а фракций размером 5,1 и 4,6 мк примерно на 17% больше, чем крупных фракций. Только фракция размером 1,0 мк имела скорость выгорания в несколько раз большую, чем все остальные.

Зависимость поверхностной скорости выгорания K_s от разме-

ра частиц в области от 88,5 до 15-20 мк снижалась прямо пропорционально размеру частиц. Для меньших размеров она снижалась монотонно, а при размере частиц менее 1,5-2,0 мк приобретала постоянное значение. На основании полученных зависимостей K_y и K_z от размера частиц были сделаны следующие выводы: 1) при взаимодействии полукокса с кислородом в исследованном диапазоне температур реагирование протекало как на наружной, так и на внутренней поверхности частиц; 2) внутренняя реагирующая поверхность фракций размером более 15-20 мк была намного больше, чем их внешняя поверхность, а размером менее указанного сопоставимой с внешней поверхностью частиц; 3) резкое увеличение K_y и постоянство K_z при размере частиц менее 1,5-2,0 мк явилось следствием того, что внешняя поверхность таких частиц стала во много раз больше их внутренней реагирующей поверхности. Поэтому реагирование частиц размером в 1,0 мк протекало в режиме близком к внешнему кинетическому, а K_z соответствовала действительной поверхностной скорости. Располагая этими данными, оказалось возможным определить среднюю величину удельной внутренней реагирующей поверхности полукокса (S_i), исходя непосредственно из известной формулы для K_z в кинетической области реагирования (форма частиц была принята сферической).

Расчеты показали, что внутренняя реагирующая поверхность полукокса не одинакова для частиц различных размеров. Она заметно снижается с уменьшением размера частиц, начиная от 80 мк и очень сильно примерно от 20 мк. При размере частиц около 1,0 мк величина S_i ничтожно мала. Это происходит по причине разрушения пор сравнительно крупного размера, что подтвердили данные ртутной порометрии. Максимальная величина S_i для крупных частиц порядка $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

х х
х

Изучение пористой структуры полукокса проводилось по данным ртутной порометрии и теплоте смачивания поверхности полукокса метанолом (определение полной поверхности). Было

найденно: 1) полная поверхность полукокса с уменьшением размера частиц увеличивается, что вероятно является следствием вскрытия замкнутых пор; 2) общая поверхность пор полукокса примерно на 2 порядка больше его реагирующей поверхности; 3) полукокк имеет поры всех без исключения размеров в области от 60 до 0,005 мк (более мелкие поры на порометре не могли быть замерены).

Сопоставление $S_i = 0,9 \text{ м}^2/\text{г}$ с зависимостью суммарной поверхности пор от их размера, построенной по порогаммам, показало, что указанная величина внутренней реагирующей поверхности обеспечивалась участием в реакции пор размером сопоставимым и более длины свободного пробега молекул реагирующего газа. Это подтверждено исследованиями на ртутном порометре образцов полукокса, выгоревшего на 14,8 и 42% (фракция размером 88,5 мк). Оказалось что: 1) с увеличением степени выгорания возрастал суммарный объем пор полукокса, 2) наиболее интенсивно увеличивались объемы крупных пор, 3) суммарный объем пор размером 0,03 мк и менее в процессе выгорания полукокса практически не изменялся, 4) объем пор размером 0,04-0,05 мк при выгорании уменьшался.

Все сказанное свидетельствует о том, что в реагировании полукокса активное участие принимали поры размером сопоставимым и более длины свободного пробега молекул реагирующего газа.

Поверхность пор увеличивалась у пор размером от самых крупных до 0,085 мк. При этом наиболее сильно возрастала поверхность крупных пор и в меньшей степени у более мелких. Так, например, поверхность пор размером 7,5 мк увеличилась в 6 раз при 14,8% и в 9 раз при 42% выгорания полукокса. Поверхность пор размером 0,2 мк возросла соответственно в 1,4 и 1,7 раза. Наблюдалось уменьшение поверхности пор размером 0,06-0,04 мк. Суммарная поверхность пор размером от максимального до 0,04 мк в процессе выгорания полукокса до 42% существенно не изменялась. Это подтвердилось независимостью скорости горения от степени выгорания полукокса в диапазоне от 3,5 до 42% и прямой пропорциональной зависимостью степени выгорания в указанных пределах от продолжительности процесса. Изучение системы пор

размером менее длины свободного пробега молекул газа с помощью ртутной порометрии и методом адсорбции паров метанола показало очень незначительное ее изменение. Оно могло произойти за счет увеличения при выгорании более крупных пор (активно участвующих в реакции) и слияния их с более мелкими. Кроме того, поры размером менее 0,04 мк в какой-то мере, пусть даже самой незначительной, все же должны были участвовать в реагировании полукокса. При большей степени выгорания (> 42%) по видимому должны наступить и более существенные изменения пористой структуры вещества.

Результаты, полученные по внутрипористому реагированию полукокса угля марки Д, в некоторой части отличаются от имеющих в литературе данных по указанному вопросу для коксов и специальных видов углерода (графит, электродный уголь). Последние, как уже отмечалось, также не во всем согласуются между собой. Это говорит о том, что рассматриваемый процесс протекает неодинаково у различных углеродных веществ, которые отличаются прежде всего по своему строению. Очевидно играют роль также свойства газообразного реагента, температурная область исследования, размер образца и др., вследствие чего в ряде случаев результаты могут быть несопоставимыми.

Изучение пористой структуры полукокса каменных углей Кузбасса, марок Т, СС, Г, полученных при двух режимах термического разложения показало следующее: 1) все перечисленные полукокса имеют пористую структуру сходную со структурой полукокса угля марки Д; 2) величина поверхности (подсчитанная с помощью порограмм) одного порядка с полукоком угля марки Д и у различных полукокса она находится в пределах 4-8 м²/г; 3) полная поверхность пор всех исследованных полукокса составляет 40-100 м²/г.

На основании сказанного сделано предположение, что при равных условиях внутреннее реагирование изученных полукокса и полукокса угля марки Д имеет одинаковый характер. Отсюда по данным ртутной порометрии найдены для полукокса значения β_i в м²/г (табл. I), которые были использованы при вычислении констант скоростей реакции этих полукокса.

Т а б л и ц а I

Марка угля, из которого получен полукокс	Скорость нагрева топлива при термическом разложении, град/мин	
	2	42000
Т	1,85	-
СС	1,0	1,25
СС (беловской ГРП)	0,85	0,85
Г	1,1	0,7

х х
х

Известно, что с помощью вычисления активной глубины проникновения реакции ϵ_0 и ее сравнения с размером реагирующего тела можно определить, в какой режимной области протекает реакция. На основе полученных данных по особенностям внутреннего реагирования исследованных полукокса проведены подсчеты ϵ_0 в поры различных размеров при разных температурах. Для этого было использовано известное решение задачи о реагировании пористого материала с учетом простейшей схемы его строения, предусматривающей, что поры постоянного среднего размера $D_{ср}^k$ проходят от свободной поверхности сквозь образец не пересекаясь друг с другом. Активная глубина проникновения для реакции первого порядка и при коэффициенте извилистости пор равном 1 может быть представлена следующим выражением:

$$\epsilon_0 = \sqrt{\frac{D \cdot D_{ср}^k}{4K}}$$

где D - коэффициент диффузии в порах данного размера,
 K - константа скорости реакции.

Так как в реагировании полукокса в области температур выше 450°C активное участие принимали поры размером сопоставимым с длиной свободного пробега молекул реагирующего газа и более крупные, в расчете принято, что диффузионный перенос вещества в них характеризуется тем же коэффициентом диффузии,

что и в свободном объеме газа. Результаты расчета активной глубины проникновения реакции для полукокса угля марки Д представлены в табл. 2. Значения констант скоростей реакции, использованные в расчетах, приведены далее в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Активная глубина проникновения ϵ_0 , мк

Температура, °С	0,04	0,1	1,0	3,0	10,0	Предель- ный раз- мер час- тиц, реа- гирующих в кинет. области, мк
600	15,2	23,9	75,6	131,0	239,0	30
800	6,8	10,7	34,0	59,0	107,0	14
1000	4,2	6,5	20,3	35,3	64,5	8
1500	1,8	2,9	9,1	15,6	28,7	4
2227	1,2	1,8	5,9	10,3	18,7	2

Принято, что кинетический режим реагирования возможен только в том случае, если глубина проникновения реакции в самые мелкие поры, активно участвующие в ней, равна или больше половины размера частички. В соответствии с этим в табл. 2 приведены предельные размеры частиц, реагирующих в кинетическом режиме при данной температуре. Например, при 600°С таким размером будет 30 мк (15,2 x 2), при 800°С—14 мк и т.д. Видно, что результаты, приведенные в табл. 2, получились несколько заниженными по сравнению с опытными данными, согласно которым при 800°С в кинетическом режиме реагировали частицы размером до 88,5 мк. При 600°С в режиме с внутренним диффузионным торможением реагировали только фракции полукокса размером 127 мк и более крупные.

Это занижение вызвано вероятно принятыми при расчете допущениями, а также тем, что в процессе выгорания происходит увеличение размеров пор, активно участвующих в реакции, в том числе и минимального. Поэтому увеличивается и предельный раз-

мер частиц, реагирующих при данной температуре в кинетическом режиме.

В итоге можно сказать, что результаты расчетов оказались близкими к экспериментальным данным. а предельный размер частиц полукокса угля марки Д, горящих в кинетическом режиме при температурах до 600–800°С находится между 88,5 и 30 мк. Такое же заключение можно сделать по расчету активной глубины проникновения реакции в поры полукокса угля марки СС. Для других полукоксов каменных углей результаты должны быть близкими к полученным, т.к. константы скоростей реакции всех изученных полукоксos сравнительно мало отличаются между собой (таол.3).

Из сказанного следует, что реагирование полукоксos исследованных каменных углей при их пылевидном сжигании в практических условиях протекает в основном в области с внутренним диффузионным торможением (при достаточной скорости подвода кислорода к их наружной поверхности).

Приведенные данные показывают, что с помощью осуществленного метода можно вести исследования кинетических характеристик реагирования полукоксos с кислородом и в области высоких температур (до 1500–1600°С), при проведении опытов с частицами размером порядка нескольких микрон.

Определение реакционных свойств и констант скоростей реакции горения полукоксos твердых топлив

При подсчете констант скоростей реакции полукоксos порядок реакции принимался равным первому. Для расчетов использовались экспериментальные данные по зависимости скорости выгорания полукокса от температуры. Суммарная энергия активации определялась по углу наклона этой зависимости представленной в полулогарифмической системе координат. Полученные результаты приведены в табл. 3. Для выяснения вопроса о влиянии режима термического разложения топлива на реакционные свойства полукоксos, их химический состав и остаточное содержание летучих веществ, полукоксos были получены при четырех основных и

двух дополнительных режимах термического разложения. х/ Различными режимами достигалось: 1) изменение скорости нагрева исходного топлива от 2-х до 55000 град/мин; 2) изменение скорости охлаждения его от медленной (в течении нескольких часов) до 55000 град/мин при одинаковой скорости нагрева; 3) изменение конечной температуры нагрева от 670 до 800°C.

Термическому разложению были подвергнуты угли марок Т, СС (2 вида) Г, бурый уголь и торф. Опыты по изучению зависимости скорости выгорания полукоксов этих углей (кроме бурого) и торфа от температуры проводились с размером частиц 88,5; 75,0 или 62,5 мк и в области температур от 400 до 800°C. Тем самым обеспечивался кинетический режим реагирования полукоксов (в соответствии с данными по полукоксу угля марки Д). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в указанной области температур полукокс, образовавшийся при режиме быстрого нагрева (более 500 град/мин) имеет большую реакционную способность (скорость горения), чем полукокс, полученный при медленном нагреве топлива. В то же время они обладают и большими значениями K_0 и $E_{сумм}$. Это относится ко всем исследованным полукоксам за исключением полукоксов угля марки Т, которые имели одинаковую скорость горения во всем исследованном диапазоне температур. Из результатов опытов с полукоксами угля марки СС, следует также, что увеличение скорости нагрева его от 500 до 55000 град/мин, времени выдержки и скорости остывания в пределах, указанных выше, не оказывает заметного влияния на реакционные свойства образующегося полукокса. Опыты показали также, что среди исследованных полукоксов, полученных при одинаковом режиме термического разложения, наименьшей скоростью выгорания в указанном диапазоне температур обладают полукокс газового угля, наибольшей — полукокс торфа. Значительно отличались между собой по реакционной способности и полукокс двух углей марки СС. Исследования показали, что различие в реакционной способности полукоксов, полученных при быстром и медленном нагреве не определяется только остаточным содержанием в них летучих веществ и их химическим составом. Объясне-

х/ Характеристика режимов приведена в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Исходное топливо	Режим термического разложения				Предельная температура нагрева, °C				Скорость охлаждения, град/мин			
	1	2	3	4	670		800		55000		500	
	K_0 см/сек	$E_{сумм}$ кал/моль	K_0 см/сек	$E_{сумм}$ кал/моль	K_0 см/сек	$E_{сумм}$ кал/моль	K_0 см/сек	$E_{сумм}$ кал/моль	K_0 см/сек	$E_{сумм}$ кал/моль	K_0 см/сек	$E_{сумм}$ кал/моль
Уголь марки Т	$1,95 \cdot 10^5$	27000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Уголь марки СС (беловской)	$5,95 \cdot 10^3$	21500	$3,84 \cdot 10^5$	27800	-	-	-	-	-	-	-	-
Уголь марки Г	$1,49 \cdot 10^4$	21400	$4,08 \cdot 10^5$	26700	-	-	-	26700	-	-	-	26700
Уголь марки Д	$3,8 \cdot 10^4$	24000	$3,84 \cdot 10^5$	27400	-	-	-	-	-	-	-	-
Торф	$3,14 \cdot 10^3$	17200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	21200	-	22500	-	-	-	-	-	-	-	-

х/ Предельная температура при разложении этого угля была 750°C

24188

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

ние найденному различию в реакционной способности исследованных полукоксов вероятно следует искать в строении макромолекулы исходного и конечного вещества и в различии в реагирующей поверхности полукоксов. Возможно также влияние петрографического состава исходного угля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработанный метод экспериментального определения кинетических констант реагирования полукоксов (коксов) каменных углей в пылевзвеси основан на исследовании особенностей выгорания вещества в тонкоизмельченном состоянии, при котором внутреннее реагирование практически отсутствует и реакция протекает в режиме близком к внешнему кинетическому.

Исследования показали, что в этом случае измельчение должно производиться до такого размера частиц, при котором в материале отсутствуют поры размером сопоставимым и более длины свободного пробега молекул реагирующих газов.

Преимущества метода состоят в возможности сведения к минимуму влияния диффузионного торможения в порах вещества, в возможности создания изотермических условий реагирования и определения внутренней, а следовательно и общей реагирующей поверхности при наличии внутрипористого реагирования (у частиц более крупного размера). Метод также дает возможность расширить область температур исследования кинетических констант реагирования полукоксов (коксов) до температур порядка 1500–1600°C.

2. На примере детальных экспериментальных исследований особенностей реагирования полукокса угля марки Д, проведенных по этому методу, в области температур 450–1000°C, совместно с изучением зависимости скорости выгорания его от размера частиц и исследованием пористой структуры полукоксов ряда каменных углей Кузбасса (по степени метаморфизма) установлено:

а) Кинетический режим реагирования этих углеродных веществ в указанной области температур возможен только при условии их измельчения до 88,5 мк и меньше.

б) Внутренняя реагирующая поверхность (средняя) крупных частиц полукокса угля марки Д (более 80 мк) в кинетической области реагирования составляет величину порядка 0,9 м²/г, что более чем в 15 раз превышает их наружную поверхность и примерно на 2 порядка меньше полной поверхности пор полукокса. Это связано с тем, что активное участие в реакции полукокса с кислородом в области температур выше 450°C принимают поры размером сопоставимым и более длины свободного пробега молекул реагирующего газа. Из-за перераспределения в процессе выгорания пор по размерам внутренняя реагирующая поверхность полукокса в пределах его выгорания от 3,5 до 42% почти не изменялась.

в) Внутренняя реагирующая поверхность полукоксов неодинакова для частиц различных размеров. С уменьшением размера частиц она уменьшается вследствие разрушения наиболее крупных пор. Заметное снижение имеет место при измельчении вещества до 15–20 мк. При размере частиц около 1,0 мк внутренняя реагирующая поверхность ничтожно мала и реакция протекает в основном на внешней поверхности частиц.

г) Пористые структуры полукоксов каменных углей Кузбасса марок Т, СС, Г, Д, сходны между собой. Поэтому величины их внутренней реагирующей поверхности, найденные в предположении об идентичности внутрипористого реагирования этих полукоксов и полукокса угля марки Д, отличаются между собой сравнительно незначительно (не более, чем в 3 раза). Полученные конкретные количественные данные процесса внутрипористого реагирования полукоксов каменных углей значительно уточняют имеющиеся представления по этому вопросу.

3. Исследование реакционной способности полукоксов, полученных при различных режимах термического разложения твердых топлив показало, что увеличение скорости разогрева топлива в известных пределах ведет к увеличению реакционной способности полукоксов.

4. Экспериментально установлены условия существования кинетического и внутреннего диффузионного режимов реагирования полукоксов каменных углей, применительно к их сжиганию в пылевзвеси.

5. найденные константы скоростей реакций полукоксов различных углей с кислородом, а также данные по их внутрипористому реагированию могут быть использованы в практических расчетах процесса горения (в том числе при энерготехнологическом использовании топлив).

6. Намечен путь для изучения кинетических констант реагирования полукоксов (коксов) различных твердых топлив в широком диапазоне температур с целью получения обобщенных данных для расчета процесса горения в промышленных установках.

Основной материал диссертации опубликован в следующих изданиях:

1. И. А. Яворский, Г. П. Алаев, М. С. Оренбах, В. И. Елчина— Влияние строения ископаемых углей на их горение. Изд. Сиб. отд. АН СССР, 1963.
 2. В. И. Елчина, А. А. Сидоров—Вибропитатели тонкой пыли. Заводская лаборатория, № 12, 1962.
 3. В. И. Елчина, В. И. Елчин, А. А. Сидоров—Выделение тонких фракций угольной пыли. Сб. Кинетика горения ископаемых углей. Изд-во СО АН СССР, 1963.
 4. В. И. Елчина—Влияние режима термического разложения на реакционные свойства полукоксов. Сб. кинетика горения ископаемых углей. Изд-во СО АН СССР, 1963.
 5. В. И. Елчина—К вопросу о внутрипористом реагировании полукоксов каменных углей. Сб. Кинетика горения ископаемых углей. Изд-во СО АН СССР, 1963.
-