

МИНИСТЕРСТВО ТЯЖЕЛОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ СССР
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ КОТЛОТУРБИННЫЙ
ИНСТИТУТ имени И. И. ПОЛЗУНОВА

Аспирант Ю. Н. КОРЧУНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ
ИЗ НАТУРАЛЬНОГО ТОПЛИВА

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель —
доктор технических наук, профессор
И. И. ПАЛЕЕВ

ИЗДАНИЕ
В З Л Т И
ЛЕНИНГРАД
1955

85285.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

Все процессы, происходящие с твердым топливом в промышленных установках, в той или иной степени связаны с прогревом топливной массы, выделением из органической массы летучей части и сжиганием или газификацией коксового остатка. Поэтому изучение механизма выхода летучих из твердого топлива представляет значительный практический и теоретический интерес.

Изучением квазистатического выхода летучих из твердого натурального топлива, то есть изучением количества и качества летучих, способных выделиться из топлива при длительной выдержке на данном температурном уровне, занималось большое число исследователей. Скорость разложения органической массы различных видов топлива (кинетика выхода летучих) изучена сравнительно слабо. Из немногочисленных исследований в этой области следует отметить работу М. Ф. Струнникова, выполненную в ЛФО ЦКТИ под руководством Г. Ф. Кнорре. В своей работе Струнников получил конечные выходы летучих для различных видов топлива в зависимости от температуры нагрева и сделал попытку описать кинетику процесса. Однако, расчетная схема, предложенная Струнниковым, не нашла применения.

Основной задачей настоящего исследования явилось получение осредненных кинетических характеристик суммарной реакции разложения органической массы различных видов твердого топлива.

Работа, в части изучения механизма выхода летучих, включает исследование квазистатического выхода летучих из древесины и торфа, исследование кинетики выхода летучих из торфа и обработку опытных данных других исследователей.

Знание кинетических констант разложения органической массы твердого натурального топлива открывает большие возможности в области практических расчетов процессов, происходящих с топливом в промышленных установках. В качестве примера в работе проведены расчеты по глубине термолиза древесины в топке-генераторе ЦКТИ и по воспламенению аэрозвеси торфа в среде с постоянной температурой.

Разложение органической массы твердого натурального топлива

В работе проведен анализ влияния экзотермического эффекта реакции разложения органической массы твердого натурального топлива на характер нагрева частицы топлива. Уравнение баланса тепла за время $d\tau$ в предположении, что нагрев частицы в связи с малым ее размером происходит равномерно по всей массе, после сокращений и преобразований можно представить в виде:

$$\frac{Q_{\text{л}}}{\alpha} + T_{\text{ср}} - T = \frac{\delta \gamma C}{6\alpha} \left(1 - \frac{1}{c} \frac{dQ_{\text{разл}}^{\text{н}}}{dT} \right) \frac{dT}{d\tau} \quad (1)$$

где:

$T_{\text{ср}}$ [град. абс.] — температура среды;

T [град. абс.] — текущая температура частицы;

$Q_{\text{л}}$ $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{см}^2} \right]$ — лучистый поток тепла;

α $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{ч}^\circ \text{С}} \right]$ — коэффициент теплообмена от газа к частице;

γ $\left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$ — удельный вес топлива;

C $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{кг}^\circ \text{С}} \right]$ — теплоемкость частицы;

$Q_{\text{разл}}^{\text{н}}$ $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{кг}} \right]$ — теплота разложения при нагреве частицы до температуры T , с учетом потери тепла на испарение продуктов разложения;

δ [м] — диаметр частицы.

Из уравнения (1) видно, что в тот момент, когда значение $\frac{dQ_{\text{разл}}^{\text{н}}}{dT}$ численно оказывается равным C , частица как бы «те-

ряет» свою теплоемкость. В этот момент температура частицы резко возрастает. Для частиц крупного размера, кусков и засыпок топлива проявление экзотермического эффекта влечет за собой местные разогревы внутри топливной массы.

Наличие локальных разогревов внутри куска топлива ведет к местной интенсификации реакции термического разложения. В условиях эксперимента термопара, фиксирующая температуру топливной массы, не может уловить местных разогревов и показывает несколько меньшую температуру. В случае изучения квазистатических выходов летучих из видов топлива, обладающих большим экзотермическим эффектом, последнее обстоятельство может исказить оценку опытных данных.

В связи с тем, что в работе предполагалось исследование квазистатического выхода летучих из молодого топлива (древесина, торф), обладающего существенным экзотермическим эффектом реакции разложения, эксперимент проводился в условиях «снятия» тепла экзотермики.

Установка представляла собой качающуюся реторту, снабженную электрическим нагревателем. В реторту загружалась навеска сухого измельченного топлива весом 100 г и 1,5—2 кг инертных шаров, обладающих большой теплопроводностью. Температура слоя топлива замерялась термопарой, вмонтированной в крышку реактора. Отбор продуктов термолиза производился через конденсационную систему, позволяющую в течение опыта брать пробы конденсата на анализ; неконденсируемые газы собирались в градуированные аспираторы и направлялись на полный газовый анализ, проводимый на приборе Николаева. Коммуникации улавливающей системы позволяли периодическое включение газоанализатора Орса для проведения контрольных анализов.

Наличие большого количества теплопроводных шаров, пронизывающих всю массу топлива, при непрерывном перемешивании содержимого реторты в значительной степени выравнивало температуру по толщине засыпки и «сняло» местные разогревы из-за экзотермического эффекта.

Температура топлива поднималась ступенчатым образом с длительной выдержкой на каждом температурном уровне. Результаты опытов обрабатывались в виде графиков, представляющих зависимость выхода того или иного продукта термолиза от температуры топлива.

Сравнение результатов опытов с данными Струнникова показало, что выход летучих из древесины и торфа при одной и той же температуре термолиза у Струнникова несколько выше. Это объясняется тем, что в опытах Струнникова имели место локальные разогревы из-за экзотермического эффекта.

Изучение квазистатического выхода летучих из топлива является только одной стороной вопроса. Существенный интерес, особенно для быстро идущих процессов, представляет исследование кинетики выхода летучих (скорости разложения органической массы топлива).

Чухановым было обнаружено явление торможения процесса выделения летучих при больших скоростях нагрева в процессе газификации угольной пыли. Это явление непосредственно связано с соотношением скорости прогрева и скорости термического разложения органической массы топлива. Поэтому количественные расчеты процессов сжигания топлива во взвешенном состоянии, некоторых схем энергохимических процессов и т. п. требуют знания

кинетических констант хотя бы суммарной реакции разложения органической массы топлива.

Для исследования кинетики выхода летучих на описанной выше установке нами была проведена специальная серия опытов, в которых температура навески топлива изменялась линейно во времени. Скорость нарастания температуры варьировалась в пределах $1^\circ\text{C}/\text{мин} - 6,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Данные опытов были представлены в виде зависимости выхода того или иного продукта термолиза от температуры топлива при различных скоростях нагрева.

Результаты эксперимента убедительно показали, что выход различных продуктов термолиза в значительной степени зависит от скорости нагрева. Особенно сильно изменение скорости нагрева сказывается на конечном выходе продуктов термолиза, что, по-видимому, следует отнести за счет резкого влияния режима термолиза на протекание вторичных реакций. Следует поэтому полагать, что скорость разложения органической массы топлива нужно характеризовать не зависимостью выхода какого-то одного продукта термолиза от скорости нагрева, а зависимостью суммарного выхода летучих от температуры и от темпа нагрева.

В работе найдены кинетические константы суммарной реакции разложения органической массы торфа. Известно, что кажущаяся константа скорости реакции для случая, когда начальная концентрация вещества равна 100% и реакция идет по первому порядку, определяется следующим выражением:

$$K = K_0 e^{-E/RT} = \frac{dV}{d\tau} \cdot \frac{1}{(1-V)} \quad (2)$$

или для случая линейного возрастания температуры:

$$K = b \frac{dT}{d\tau} \cdot \frac{1}{(1-V)} \quad (3)$$

где: $K \left[\frac{1}{\text{мин}} \right]$ — кажущаяся константа скорости реакции;

$K_0 \left[\frac{1}{\text{мин}} \right]$ — предэкспоненциальный множитель;

$E \left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right]$ — энергия активации;

$R \left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}^\circ\text{C}} \right]$ — газовая постоянная;

T [град. абс.] — температура топлива;

V — количество вещества, прореагировавшее за время τ ;

$b \left[\frac{^\circ\text{C}}{\text{мин}} \right]$ — скорость нарастания температуры.

Для нахождения кажущихся констант скорости реакции по данным эксперимента проводилось графическое дифференцирование суммарного выхода летучих по температуре и по выражению (3), находилась величина K для различных значений температуры. Далее, в результате построения зависимости $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ находились величины кинетических констант. Значение кинетических констант суммарной реакции разложения торфа оказались следующими:

$$E = 9400 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; \quad K_0 = 2100 \frac{1}{\text{мин}}$$

Аналогичным методом были обработаны данные других исследователей. Результаты обработки сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Кинетические константы реакции разложения органической массы топлива

№№ п.п.	Автор опытов	Сорт топлива	$E \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$K_0 \frac{1}{\text{мин}}$
1	Струнников	Уголь „Г“	17500	15800
2	Вехов	Уголь жирный	13400	10700
3	Вехов	Уголь коксовый	13600	7900
4	Вехов	Уголь присадочный	16600	8950
5	Вехов	Уголь тощий	14500	12600
6	Третьяков	Уголь тощий	14400	19000
7	Третьяков	Бурый подмосковный	10000	6000
8	Корчунов	Торф	9400	2100

Для проверки возможности распространения полученных результатов на случай весьма быстрого нагрева топлива (например, сжигание пыли топлива во взвешенном состоянии) были проведены специальные опыты по исследованию кинетики выхода летучих из аэровзвеси пыли торфа. Опыты проводились на установке, представляющей собой вертикальную трубчатую печь, снабженную электрическим нагревателем. Пылевидное топливо специальным питателем подавалось в верхнюю часть печи. Во время падения частиц топлива внутри печи в спутном потоке азота происходил их термолиз, после чего полукоксы попадали в охлаждаемый приемник.

Опыты проводились при различных температурах среды и в разное время пребывания топлива в зоне высоких температур. По разности весов навески топлива до и после опыта можно было вычислить кинетические константы реакции разложения. Кинетиче-

ские константы реакции разложения торфа оказались следующими:

$$E = 9200 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}; \quad K_0 = 5000 \frac{1}{\text{мин}}$$

Некоторое различие в значениях кинетических констант, полученных по данным опытов при низких и при высоких скоростях нагрева, следует отнести за счет проявления во втором случае экзотермического эффекта и за счет погрешностей того и другого эксперимента.

Значение констант скорости реакции для различных видов топлива обобщились в зависимости от величины топливного коэффициента летучих — $\beta_{\text{лет}}$. При увеличении значения $\beta_{\text{лет}}$ константа скорости реакции падает. Это свидетельствует о том, что скорость выхода летучих тесно связана со структурой топлива. Топливо, более богатое кислородом разлагается интенсивнее.

Наличие кинетических констант реакции разложения органической массы топлива позволяет рассчитать при заданной температуре суммарное количество летучих, выделившихся за определенный промежуток времени. В случае переменного температурного режима необходимо задаваться законом изменения температуры во времени.

К вопросу о глубине термолитиза древесины при ее энергохимической переработке в топке-генераторе ЦКТИ

Существенным вопросом при организации процесса в ряде энергохимических установок является вопрос о минимально-необходимом времени пребывания топлива в зоне термического разложения. Полученные в работе результаты позволяют решить этот вопрос количественно.

Для выявления глубины термолитиза топлива в непрерывнодействующих установках необходимо выяснить картину прогрева куска топлива для того, чтобы в дальнейшем по полученной температурной кривой вычислить количество летучих, выделившихся к данному моменту времени.

В качестве примера в работе проанализирован вопрос о глубине термолитиза древесной щепы в топке-генераторе ЦКТИ. В топке-генераторе ЦКТИ термолитиз топлива происходит в условиях внутреннего обогрева, причем топливо (древесная щепа средним размером $25 \times 15 \times 2$) движется в среде с переменной температурой. Для простоты принимаем, что температура в швельшахте изменяется линейно, причем скорость нарастания температуры среды $b = 6000^\circ \text{С/ч}$.

Очевидно, что в худших условиях относительно термолитиза будет находиться центр куска топлива, который прогревается позже периферийных участков. Поэтому весь расчет проведен для худшего случая, т. е. рассмотрено термическое разложение древесины

в центре куска. Расчет температуры в центре куска топлива в определенный момент времени проведен как для плоской неограниченной стенки при различных поперечных размерах куска ($\delta = 2, 5, 10$ и 20 мм).

Количество летучих, выделившихся из топлива к данному моменту времени, можно подсчитать следующим образом:

$$V = 1 - e^{-\int_0^{\tau} k_0 e^{-E/RT} d\tau} \quad (4)$$

$$\int_0^{\tau} k_0 e^{-E/RT} d\tau = f(k_0, E, T, b) \quad (5)$$

где b — скорость нарастания температуры.

Вид функции в уравнении (5) для случая линейного нарастания температуры найден Шерманом. Результаты расчетов для случая разложения древесины в топке-генераторе ЦКТИ ($b = 6000^\circ \text{С/ч}$) сведены в таблицу 2.

Таблица 2
Выход летучих из древесины при скорости нарастания температуры среды — 6000°С/ч

Время час.	Выход летучих в %			
	$\delta = 2$ мм	$\delta = 5$ мм	$\delta = 10$ мм	$\delta = 20$ мм
0,02	4,84	2,76	2,5	2,5
0,05	22,0	21,0	17,0	15,0
0,10	81,0	76,5	62,0	54,0
0,15	97,0	95,5	88,0	78,5

Как видно из результатов расчета при размерах куска $2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ м, выход летучих практически заканчивается через 0,15 час, что соответствует времени пребывания топлива в швельшахте топки-генератора. При более крупных размерах куска топлива времени пребывания топлива в швельшахте оказывается недостаточно для его полного разложения. Кроме того, при более крупных размерах куска существенным моментом является транспортировка выделившихся летучих из центра куска к периферии. Этот вопрос имеет самостоятельное значение и в данной работе не рассматривается.

Анализ процесса воспламенения аэрозвеси твердого натурального топлива в среде с постоянной температурой

Для всей гаммы видов топлива (начиная с торфа и кончая сильно обуглероженными углями) процесс выделения летучих заметно влияет на ход воспламенения. Особенно важную роль

играют летучие при воспламенении топлива в пылевидном состоянии, когда скорость прогрева частиц топлива сопоставима или опережает скорость разложения органической массы топлива.

В работе проведен анализ процесса воспламенения единичной частицы и аэровзвеси твердого натурального топлива (торфа). Расчетным путем найдены изменения температуры частицы во времени. Наличие температурной кривой и кинетических констант реакции разложения топлива позволило вычислить количество летучих, выделившихся к данному моменту времени и найти поля концентраций летучих и окислителя в пограничной пленке. Далее, после вычисления теоретических значений температур, было найдено время индукции процесса воспламенения в любой точке пограничной пленки в каждый момент времени. Время индукции позволило судить о том, в какой момент и на каком расстоянии от частицы произойдет воспламенение летучих.

Расчеты были произведены для температуры 1100 град. абс. и для размеров частиц $0,1 \cdot 10^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{-3}$ м. Результаты расчетов показали, что для мелких частиц (порядка $0,1 \cdot 10^{-3}$ м) процессы молекулярного и молярного выноса летучих продуктов из пограничной пленки идут сравнительно интенсивно. В этом случае концентрации летучих в пограничной пленке крайне мало отличаются от концентраций летучих в объеме. Поэтому в процессе воспламенения мелкой единичной частицы окисление летучих в газовой фазе имеет второстепенную роль. Даже полное сгорание летучих не переводит процесс на более высокий температурный уровень.

Иначе обстоит дело в случае воспламенения более крупных частиц. Уже для частиц размером порядка $1,0 \cdot 10^{-3}$ м пограничная пленка, окружающая частицу, оказывается сильно насыщенной летучими продуктами. Воспламенение летучих происходит в газовой фазе возле частицы, резко увеличивая температурный уровень процесса.

В случае воспламенения аэровзвеси пыли натурального топлива, когда частицы топлива находятся на сравнительно близких расстояниях друг от друга, происходит насыщение объема между частицами выделяющимися летучими. Воспламенение образовавшейся таким образом горючей смеси переводит процесс на более высокий температурный уровень, после чего начинается собственно процесс горения. Расчет показывает, что аэровзвесь торфа концентрацией 3 кг/м^3 и размером частиц $0,1 \cdot 10^{-3}$ м при температуре среды 1100 град. абс. воспламенится через 0,3 сек после попадания топлива в зону высоких температур.

ВЫВОДЫ

1. В работе проведен теоретический анализ характера нагрева частицы твердого натурального топлива, обладающего определенным экзотермическим эффектом реакции разложения органической массы. Показано, что температура мелкой частицы в момент развития экзотермического эффекта может резко возрастать за счет внутреннего тепловыделения. Наличие экзотермического эффекта в условиях засыпки топлива и для кусков топлива большого размера может привести к местным разогревам топливной массы.

2. Экспериментальная часть работы по определению квазистатического выхода летучих из древесины и торфа проводилась в условиях «снятия» тепла экзотермики путем присадки к навеске топлива значительного количества инертных шаров, обладающих большой теплопроводностью; содержимое реторты в течение опыта непрерывно перемешивалось. Постановка эксперимента подобным образом позволила выяснить более правильную зависимость величины выхода летучих от температуры нагрева топлива.

3. Результаты опытов, поставленных для изучения кинетики выхода летучих из торфа, и обработка экспериментальных данных других авторов позволили определить осредненные кинетические константы суммарной реакции разложения органической массы различных видов топлива.

4. Значения кинетических констант обобщились в зависимости от величины топливного коэффициента летучих $\beta_{\text{лет}}$, что свидетельствует о тесной связи кинетики выхода летучих со структурой топлива. Виды топлива, более богатые кислородом разлагаются интенсивнее.

5. Знание суммарных констант выхода летучих позволило решить вопрос о глубине термолиза древесины в зависимости от размера куска для случая ее разложения при комплексном энергетическом использовании в топке-генераторе ЦКТИ. Примененный метод анализа может служить для исследования процессов, происходящих при других схемах энерго-химического использования топлива, сухой перегонке и т. п.

6. Расчеты, проведенные по высокотемпературному окислению единичной частицы и аэровзвеси торфа, позволили выявить роль летучих в процессе и разработать метод анализа, который в сочетании с анализом аэродинамики и теплообмена может быть использован для расчета воспламенения пылеугольного факела.

7. Дальнейшее исследование в области кинетики разложения натурального топлива следует проводить в направлении изучения влияния на скорость выхода летучих вторичных факторов — давления, состава окружающей среды и крупности куска, что позволит детально выяснить не только суммарные характеристики, но и глубже изучить истинный механизм процесса.

Технический редактор *А. Я. Брук*

Корректор *Т. А. Каткова*

М 36593. Сдано в пр-во 18/IV 1955 г. Подписано к печати 7/V 1955 г.
Ф-т бумаги 60x84^{1/16}. Печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 1085

Типография Гослесбумиздата, Ленинград