

СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

Г. Ю. Григорьев, С. Б. Дорофеев, Б. Н. Кувшинов, В. М. Смирнов
(Новосибирск)

Горение пористых угольных частиц широко используется в современных промышленных установках. Для понимания механизма и расчета теплового режима таких процессов необходима информация о скоростях протекающих химических реакций. В литературе имеется ограниченное число данных по кинетике гетерогенной реакции [1]. В еще большей степени это относится к пористым частицам, обладающим большой внутренней поверхностью, поскольку в большинстве исследований скорость реакции лимитируется диффузией кислорода в порах.

Наиболее удобным параметром для расчета условий воспламенения частиц, изучения режима распространения пламени по аэрозвеси и в других случаях является скорость тепловыделения в ходе химической реакции. Методическая постановка большинства работ, посвященных горению угля, направлена на определение массовой скорости горения [1]. В [2] предложена методика и получены данные по скорости тепловыделения при горении древесного активированного угля. Возможности этой методики ограничены температурами $T \leq 900$ К, при которых скорости реакций относительно невелики.

Цель настоящей работы — разработка методик измерения скорости тепловыделения в гетерогенных процессах и получение данных для горения древесного активированного угля в воздухе в широкой области температур. Древесный активированный уголь по свойствам близок к коксу различных типов углей и традиционно используется как модельный материал при исследовании горения пористых углей. Согласно [1, 3], каталитическое ускорение реакции минеральными примесями несущественно при $T > 700$ К, поэтому полученные данные могут быть использованы для коксовых частиц подобного типа (для предэкспоненциального множителя необходим перерасчет в соответствии с площадью внутренней поверхности). В работе использовался березовый уголь типа БАУ с удельной поверхностью ~ 700 м²/г.

Скорость тепловыделения при горении угля в воздухе при атмосферном давлении определена по граничной температуре воздуха, при которой происходит тепловой взрыв угольных частиц (воспламенение в горячем воздухе). Для двух областей температур эта величина найдена на разных установках с использованием разных экспериментальных методик.

Для определения скорости тепловыделения при горении угля в области температур 550—900 К исследовали возгорание отдельных угольных частиц, аэродинамически взвешанных в горячем воздухе. Для этой цели отдельные угольные частицы радиусом $r_0 = 0,1 \div 1,4$ мм вводили в вертикальную цилиндрическую кварцевую печь, где они зависали в восходящем потоке в узкой части цилиндрической трубки. Конструкция печи обеспечивала постоянную температуру воздуха (которая измерялась платина-платинородиевой термопарой с относительной точностью $\pm 1\%$) в конической части трубки.

Таблица 1

Тепловой взрыв летучих		Тепловой взрыв углеродного остатка			
r_0 , мм	T^* , К	r_0 , мм	T^* , К	r_0 , мкм*	T^* , К
1,25	550	1,40	770	1,37	1360
1,05	585	1,25	770	0,82	1430
0,65	590	1,05	800	0,70	1460
0,50	620	0,65	820	0,60	1500
0,40	680	0,50	820	0,50	1520
0,25	705	0,40	850	0,38	1560
0,20	720	0,25	875		
0,125	750	0,20	885		
0,10	810	0,125	900		
		0,10	900		

* Эксперименты с угольной горелкой.

Проведены эксперименты двух типов. В первом случае температуру воздуха, в котором находилась частица, медленно повышали до момента возгорания. При этом содержащиеся в образце летучие испарялись и частично окислялись кислородом, а критическая температура T^* воздуха соответствовала воспламенению углеродного остатка. Температуру возгорания определяли с точностью ± 20 К. В других опытах частицу вводили в заранее подогретый воздух с известной температурой, которая в случае воспламенения соответствовала температуре теплового взрыва летучих. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Для определения скорости тепловыделения в области температур до 1800 К экспериментально изучали горение аэрозвеси угольных частиц размером 4—20 мкм. Опыты проводили с использованием устройства, аналогичного газовой горелке Бунзена. Подготовленная аэрозвесь выходила из вертикальной цилиндрической трубки и поджигалась горячим кольцом, расположенным над ее торцом. Максимальную температуру газа во фронте пламени измеряли при содержании частиц 0,1—0,4 грамма углерода на грамм воздуха с помощью микротермопары хромель — алюмель, показания которой пересчитывались с учетом радиационных потерь тепла от прогретой зоны термопары. Точность определения температуры воздуха составляла в этом случае ± 30 К.

При понижении температуры поджигающего кольца или при уменьшении содержания пыли температура газа во фронте уменьшается до некоторой критической величины T^* , после чего горение прекращается. Эксперименты показали, что T^* не зависит от содержания пыли 0,1—0,4 г/г и определяется только размером используемых частиц. Критическая температура для частиц с предварительно удаленными летучими соответствует величинам T^* для неотожженного угля, следовательно, летучие сгорают до фронта пламени и не влияют на режим воспламенения. В такой ситуации величина T^* есть критическая характеристика теплового режима горения коксовой частицы заданного размера и интерпретируется как температура воздуха, соответствующая тепловому взрыву частицы.

Описанный способ изучения процессов при высокой температуре, которая достигается с использованием химической энергии самого угля, позволяет избежать больших технических трудностей нагрева воздуха до $T^* = 2000$ К, с которыми сталкиваются в традиционных проточных системах [1, 4, 5].

Эксперименты проводили с угольной пылью, разделенной на фракции, в восходящем потоке воздуха с переменной скоростью. Отобранные фракции анализировали измерительным микроскопом. Состав фракции представлен в табл. 2. Как показано в работах [4, 5], плотность частиц различных размеров для пористых угольных материалов различается из-за большого количества пор крупного размера. Относительную плот-

Таблица 2

Номер фракции	d , мкм	Состав, %	\bar{d} , мкм	ρ , г/см ³	Номер фракции	d , мкм	Состав, %	\bar{d} , мкм	ρ , г/см ³
1	18—25	32	25	0,7	4	2—5	19	8,8	1,3
	25—35	40				5—10	50		
	35—40	24				10—15	21		
2	5—10	27	15	0,9	5	1—3	32	5,5	1,3
	10—15	28				3—7	45		
	15—20	23				7—13	23		
3	3—7	25	10	1,3	6	1—2	36	3,7	1,5
	7—13	50				2—5	44		
	13—18	24				5—10	17		

Примечание. Частицы по форме близки к параллелепипеду с отношением большей грани к меньшей 1,5. d — длина меньшей грани, \bar{d} — средняя длина меньшей грани. 2, 4, 6 — соответствуют фракциям с предварительно удаленными летучими.

ность частиц в других фракциях определяли по скорости осаждения в восходящем воздухе. Абсолютные значения плотности, представленные в табл. 2, изменялись от 0,7 (для частиц миллиметрового размера) до 1,9 г/см³ (пикнометрическая плотность используемого угля). Погрешность такого определения плотности менее 30%.

Экспериментальные данные для T^* , соответствующей радиусу r_0 эквивалентной сферической частицы, представлены в табл. 1.

Рассматриваемый способ определения параметров тепловыделения содержит тот же основной элемент, что и методы нахождения параметров тепловыделения при горении жидкой капли [6, 7]. Существенно, что температура теплового взрыва критична к параметрам тепловыделения, что позволяет надежно определить энергию активации процесса. Для обработки результатов эксперимента необходимо использовать соотношения, связывающие параметры тепловыделения при температуре, отвечающей тепловому взрыву. Эти соотношения, представленные в общем виде Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким [8, 9], для условий данной задачи установлены в работах [10, 11]. Они учитывают равенство скоростей тепловыделения и теплоотвода и их производных и имеют вид

$$\frac{\kappa(T-T')}{r_0} + a\sigma T^4 - b\sigma T'^4 = \frac{r_0 q(T)}{3}, \quad (1)$$

$$\frac{\kappa}{r_0} + 4a\sigma T^3 = \frac{E}{T^2} \frac{r_0 q(T)}{3}. \quad (2)$$

Первое соотношение — это равенство тепловых потоков с поверхности угольной частицы, которая считается сферической с радиусом r_0 , второе — равенство их производных. В (1), (2) T — температура угольной частицы; T' — температура воздуха вдали от нее; κ — коэффициент теплопроводности воздуха; $a < 1$ — коэффициент серости угольной частицы; $b = 0,7$ [6] — коэффициент серости кварцевой стенки (для экспериментов с печью); σ — постоянная Стефана — Больцмана; $q(T)$ — мощность тепловыделения, приходящаяся на единицу объема угольной частицы. Последняя величина аппроксимируется зависимостью Аррениуса

$$q(T) = q_0 \exp(-E/T), \quad (3)$$

где E — энергия активации процесса.

Соотношения (1), (2) позволяют на основании измеренной температуры воздуха, при которой происходит воспламенение угольных частиц,

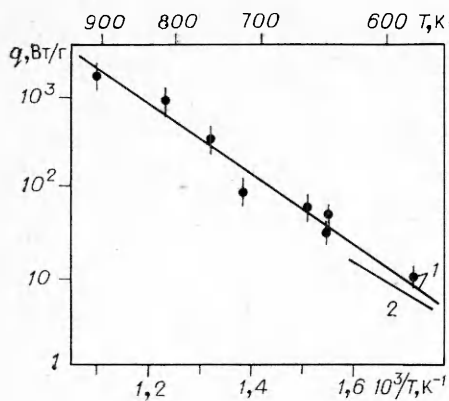


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения при горении летучей фракции древесного угля от температуры. 1 — данные настоящей работы; 2 — результаты [2].

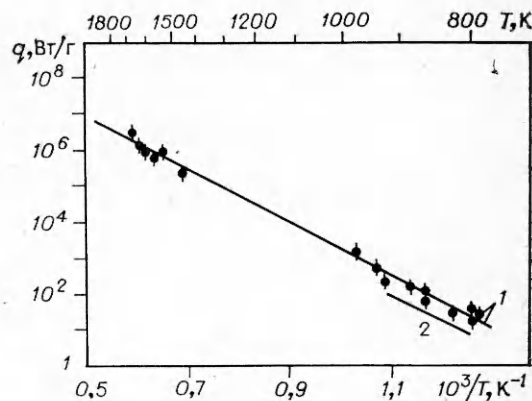


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения при горении углеродного остатка древесного угля от температуры (обозначения аналогичны рис. 1).

найти температуру частиц и скорость тепловыделения

$$T - T' = \frac{T^2}{E} - \frac{r_0}{\kappa} a \sigma T^4 \left(1 - \frac{4T'}{E} \right) + \frac{r_0}{\kappa} b \sigma T'^4, \quad (4)$$

$$q(T) = \frac{3}{r_0} \frac{T^2}{E} \left(\frac{\kappa}{r_0} + 4a \sigma T^3 \right). \quad (5)$$

Формулы (4) и (5) использовались для определения скоростей тепловыделения при горении активированного угля в воздухе при атмосферном давлении (рис. 1). Параметры горения летучей фракции (3), определенные по (4), (5): $E = 18 \pm 1$ ккал/моль, $q_0 = \left(5,5 \begin{smallmatrix} + 2,5 \\ - 1,5 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^7$ Вт/г при $T = 580 \div 900$ К.

Погрешности связаны с неточностью измерения температуры и разбросом результатов измерения для разных температур. Указанная погрешность определения предэкспоненциального множителя q_0 здесь и далее соответствует фиксированному значению E .

В работе [2] другим методом, основанным на измерении тепловых потоков в угольном образце, находящемся в термостатированной азотокислородной смеси, для горения летучих в области температур 570—630 К получено $E = 16 \pm 1$ ккал/моль, $q_0 = (8 \pm 1) \cdot 10^6$ Вт/г. Соответствующие этим данным скорости тепловыделения в указанной области температур совпадают с определенными в данной работе с точностью до погрешностей эксперимента. Отметим, что представленная здесь методика позволяет исследовать более широкую область температур.

На рис. 2 представлена температурная зависимость для удельной скорости тепловыделения при горении угольного остатка в воздухе при атмосферном давлении. Значения в области температур 740—900 К восстановлены по порогу возгорания отдельной угольной частицы по (4), (5). Для определения удельной скорости тепловыделения при $T = 1460 \div 1700$ К использованы предельные температуры воздуха, при которых поддерживается интенсивный режим горения угольной пыли в воздухе, связанный с тепловым взрывом пылинки.

Полученные результаты для удельной скорости тепловыделения приводятся в табл. 3, где сравниваются с данными для горения пористых углей, когда процесс горения идет по всему объему. Погрешность для искомой величины в табл. 3 внесена в предэкспоненциальный множитель и обусловлена неточностью измерения плотности частиц для предельных температур, а также разбросом отдельных измерений. Если

Таблица 3

Тип угля	Параметры тепловыделения		Т, К	p_{O_2} , атм	S, м ² /г	Литература
	E, ккал/моль	$q_0 \cdot 10^{-10}$, Вт/г				
Кокс полуантрацита	40	20*	1400—2200	0,1—0,2	200	[4]
Кокс лигнита	33	8*	630—1810	0,1—0,2	700	[5]
Активированный березовый уголь	35	2	800—920	0,05—0,2	700	[2]
	34	4^{+2}_{-1}	800—970	0,2	700	—
			1460—1700			

* Параметры пересчитаны в предположении, что продукт реакции — CO.

погрешность отнести к энергии активации, то по результатам данных измерений $E = 34 \pm 2$ ккал/моль.

Анализируя табл. 3, находим, что полученные в настоящей работе значения скорости тепловыделения при горении угля в рассмотренной области температур отличаются от данных других работ менее чем в 2 раза. Отличие значений для кокса полуантрацита от типов угля кажущееся, так как в указанной области температур величина $E = 40$ ккал/моль компенсируется большим значением предэкспонента в формуле для тепловыделения. Например, при $T = 1500$ К данные настоящей работы дают в 1,5 раза большую скорость тепловыделения, чем при использовании параметров для кокса полуантрацита. Расхождение между данными этой и других работ для разного типа углей менее чем в 2 раза, видимо, не выходит за пределы точности результатов, если наряду с погрешностями экспериментов учитывать ошибки, связанные с допущениями при пересчете результатов к одинаковым характеристикам. Таким образом, скорости горения для разных типов пористых углей, у которых горение идет по всему объему образца, одного порядка. Это подтверждает вывод работы [1], что процесс горения в основном определяется химическими реакциями углерода с кислородом, которые одинаковы для разных типов угля, а не структурой угля.

Поступила в редакцию 21/VI 1983,
после доработки — 12/IX 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Normand M. Laurendeau. Prog. Energy and Comb. Sci., 1978, 4, 4, 221.
2. Г. Ю. Григорьев, С. Б. Дорофеев, Б. М. Смирнов. Препринт ИАЭ, № 3579. М., 1982.
3. M. F. Mulcahy, I. W. Smith. Rev. Pure Appl. Chem., 1969, 19, 81.
4. I. W. Smith, R. J. Tayler. Fuel, 1972, 51, 312.
5. I. W. Smith, R. J. Tayler. Comb. Sci. Technol., 1974, 9, 87.
6. Ю. М. Григорьев.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
7. У. И. Гольдшлегер, С. Д. Амосов. ФГВ, 1977, 13, 6, 813.
8. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 100.
9. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблат, В. Б. Либрович и др. Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
10. Ю. М. Григорьев, В. Т. Гонтковская, Б. И. Хайкин и др. ФГВ, 1968, 4, 4, 526.
11. В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов, П. И. Перегудов и др.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
12. Л. З. Криксунов. Справочник по основам инфракрасной техники. М.: Сов. радио, 1978.