

# ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

## Лекция 4. Гетерогенные реакции газификации твердых топлив.

Лектор:

Доцент НОЦ И.Н. Бутакова

Слюсарский Константин Витальевич

# Входной контроль

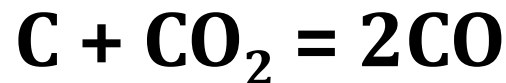
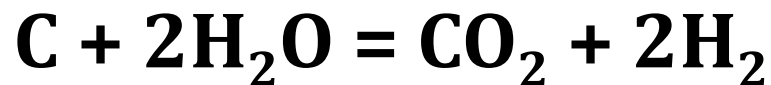
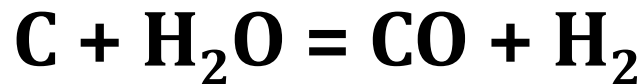
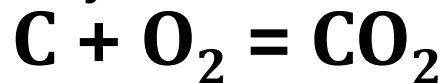
- Что такое гетерогенная реакция?
- Как скорость реакции зависит от температуры?
- Как скорость реакции зависит от степени конверсии?
- Какие режимы гетерогенных реакций существуют?
- Какие существуют методы определения характеристик гетерогенных химических реакций?

# Гетерогенные реакции газификации

**Гетерогенные реакции** – это химические реакции, действующие вещества в которых находятся в различной фазе.

При газификации твердых топлив основными гетерогенными химическими реакциями являются процессы пиролиза и реакции углерода топлива с компонентами газообразной окислительно-восстановительной среды.

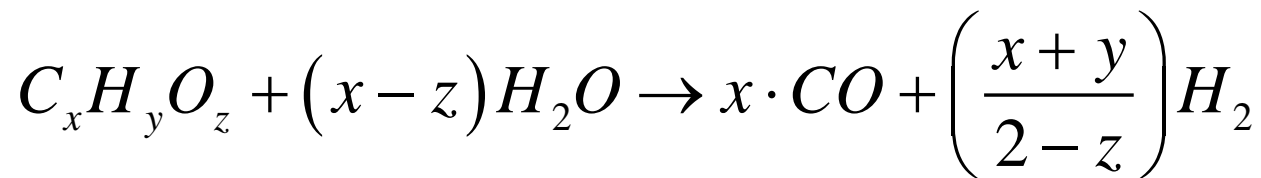
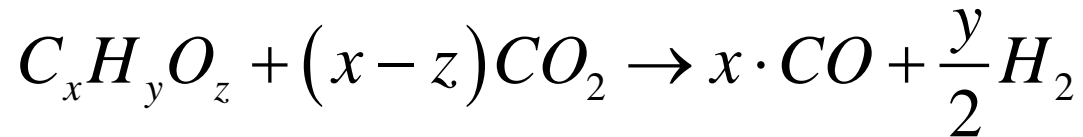
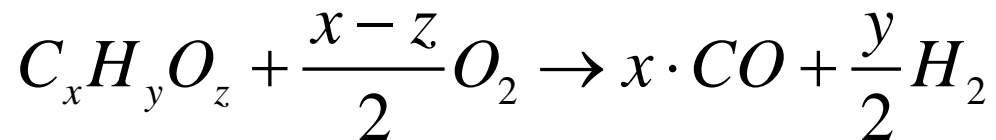
Основные гетерогенные реакции газификации следующие:



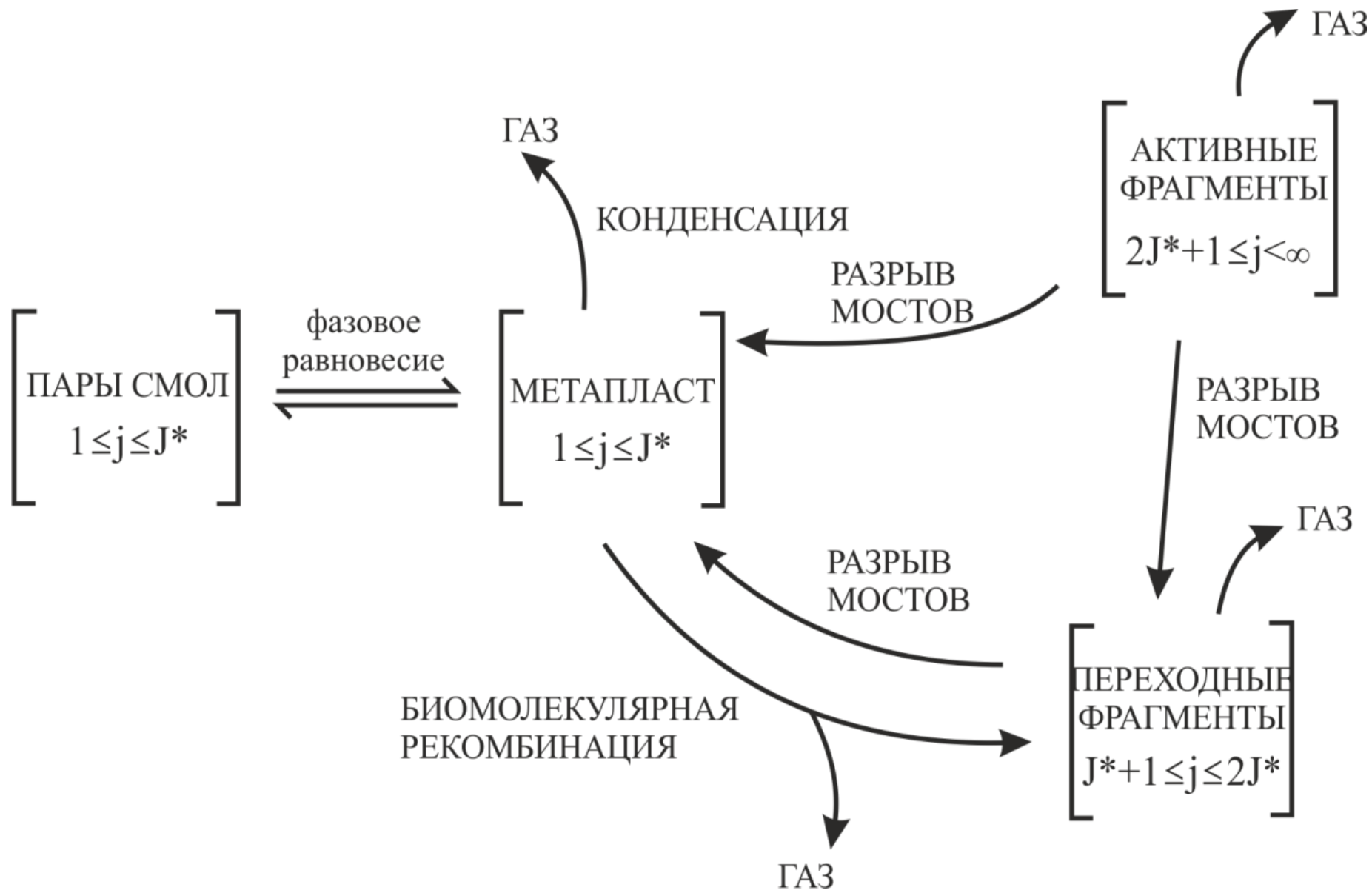
# Механизм реакций пиролиза

**Пиролиз** – процесс термического разложения органической части топлива при нагреве.

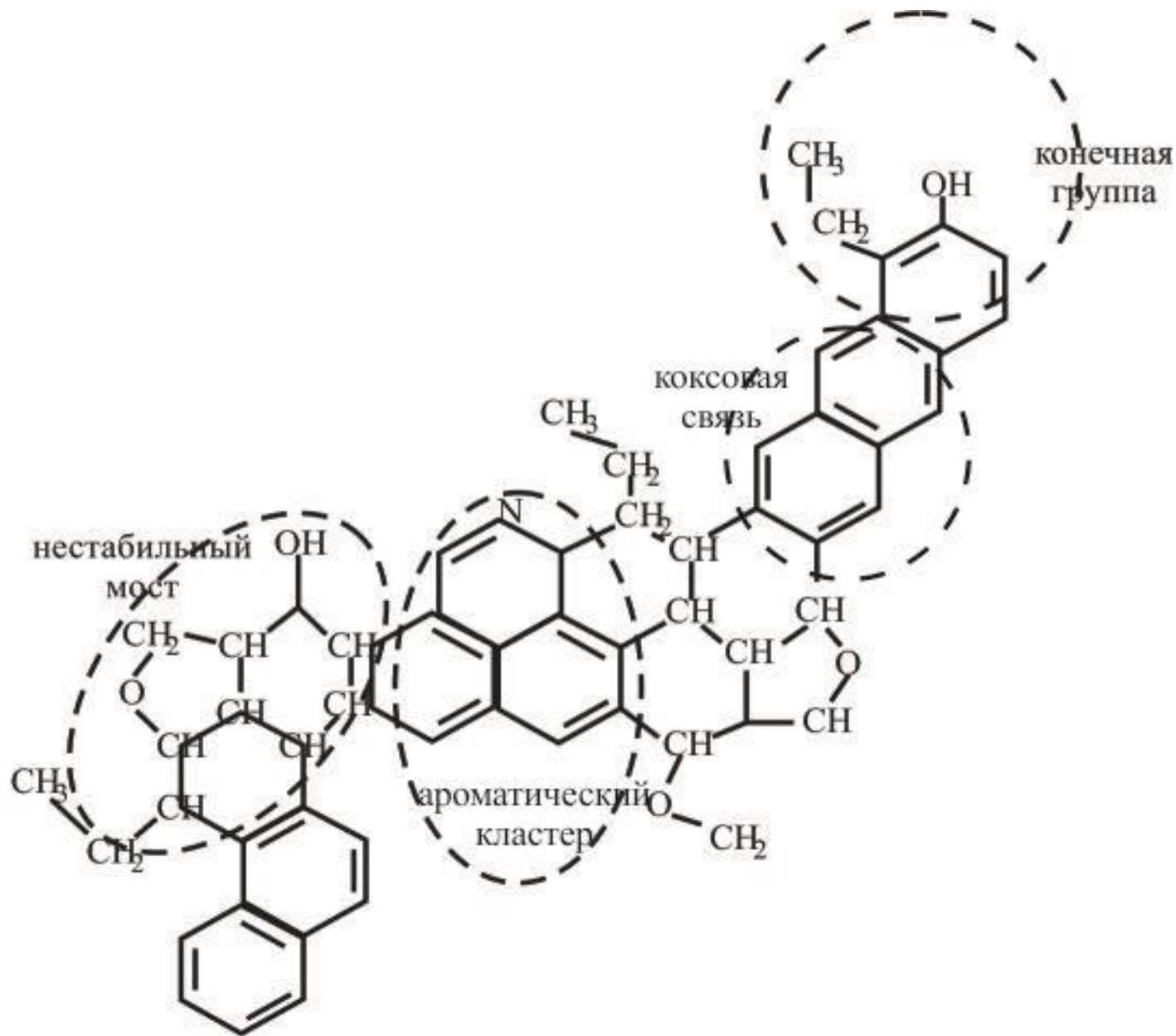
Пиролизом обычно называют широкий спектр процессов, включающих возгонку летучих, процессы термодеструкции органической части топлива и пр., а не только процессы разложения топлива в условиях отсутствия и/или недостатка кислорода.



# Механизм реакций пиролиза



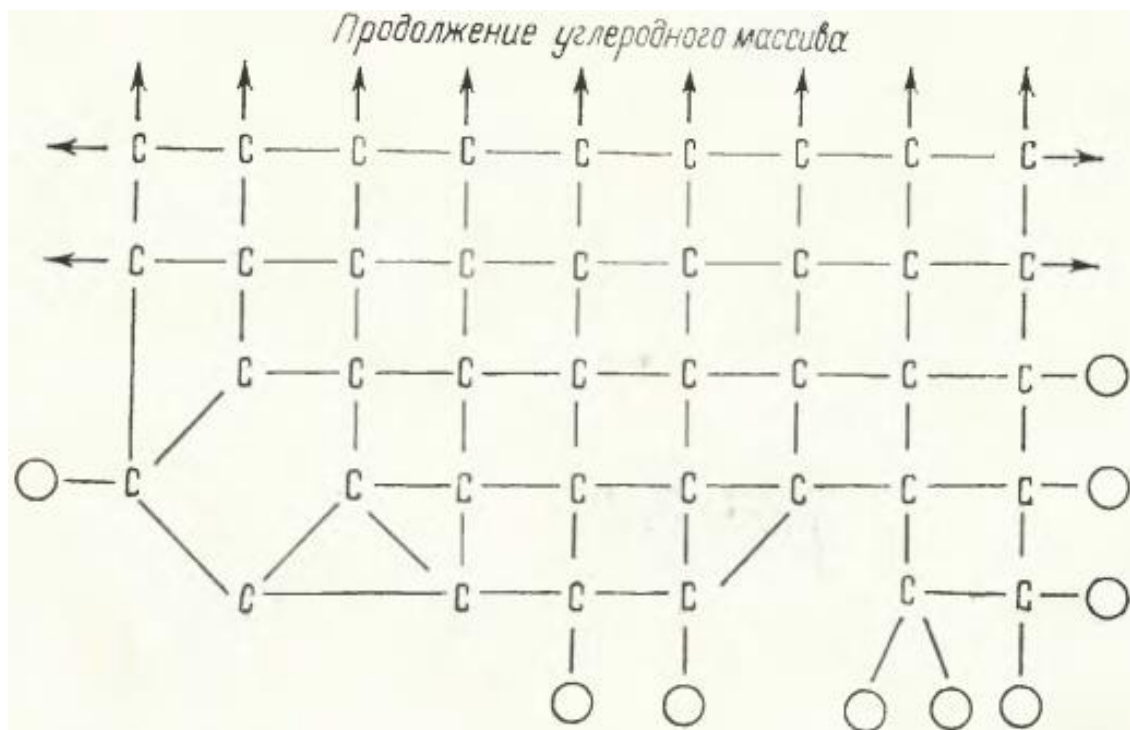
# Механизм реакций пиролиза



# Механизм окисления углерода

Горение углерода протекает в несколько ступеней:

1. Адсорбция кислорода:  $C + 0,5 O_2 = C(O)$
2. Химические реакции углерода с кислородом:  
 $C(O) = C_xO_y$
3. Десорбция продуктов реакции:  $C_xO_y = CO + CO_2$



# Температурная зависимость скорости гетерогенных реакций

В общем виде, уравнение для зависимости скорости гетерогенной химической реакции от температуры может быть записано как:

$$r = A_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot p_a \cdot f(\alpha)$$

$$k_i = k^* \exp \left[ -\frac{E_i}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T^*} \right) \right]$$

В зависимости от количества одновременно учитываемых реакций, выделяют три метода расчета:

$$\frac{dY}{dt} = (Y_0 - Y) A_k T^b \exp \left( -\frac{E_k}{RT} \right) \begin{array}{l} \text{уголь} \xrightarrow{k_1} (1 - Y_1) \text{ кокс} + Y_1 \text{ летучие} \\ \text{уголь} \xrightarrow{k_2} (1 - Y_2) \text{ кокс} + Y_2 \text{ летучие} \end{array}$$

$$1 - \frac{V}{V^*} = \int_0^\infty \exp \left( -k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt \right) f(E) dE$$



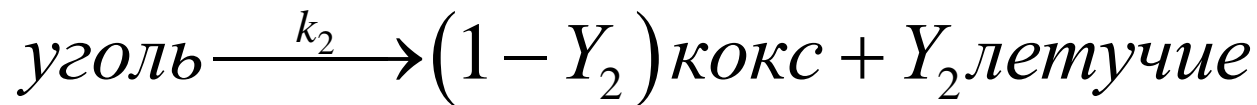
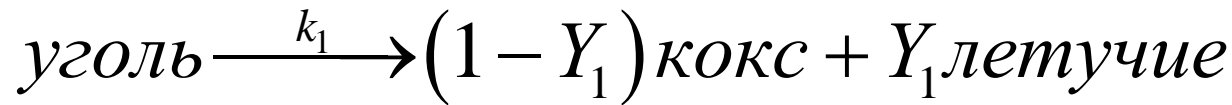
# Методы расчета скорости реакции

Методы расчета:

1. Простой реакции:

$$\frac{dY}{dt} = (Y_0 - Y) A_k T^b \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)$$

2. Двух параллельных реакций:



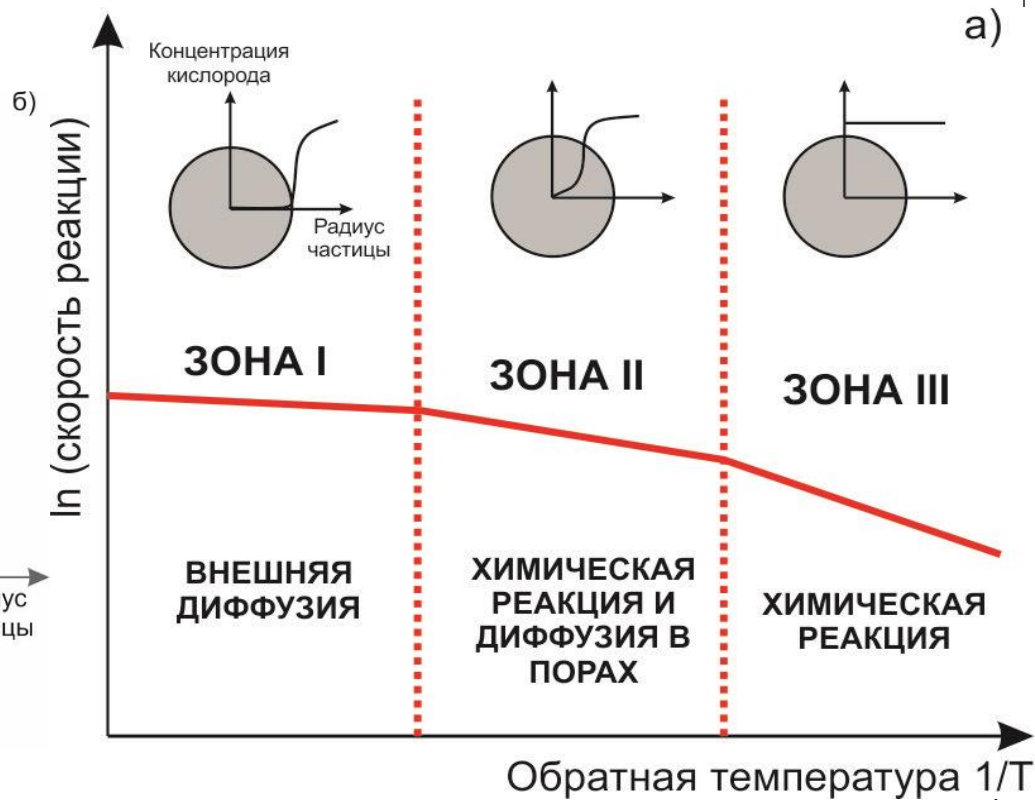
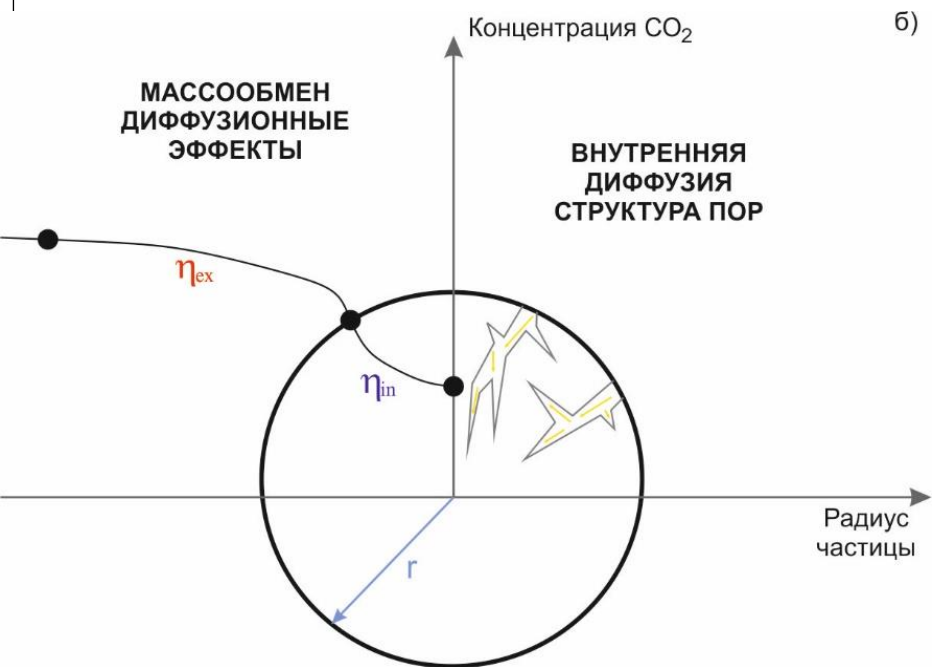
3. Распределенной энергии активации;

$$1 - \frac{V}{V^*} = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt\right) f(E) dE$$

# Режимы протекания химических реакций

Режим реакции определяется соотношением скорости диффузии  $w_d$  исходных веществ к реакционной поверхности и скоростью реакции  $w_k$ :

1. Внешнедиффузионный:  $w_d < w_k$
2. Смешанный (внутреннедиффузионный):  $w_d \approx w_k$
3. Кинетический:  $w_d > w_k$



# Кинетические функции

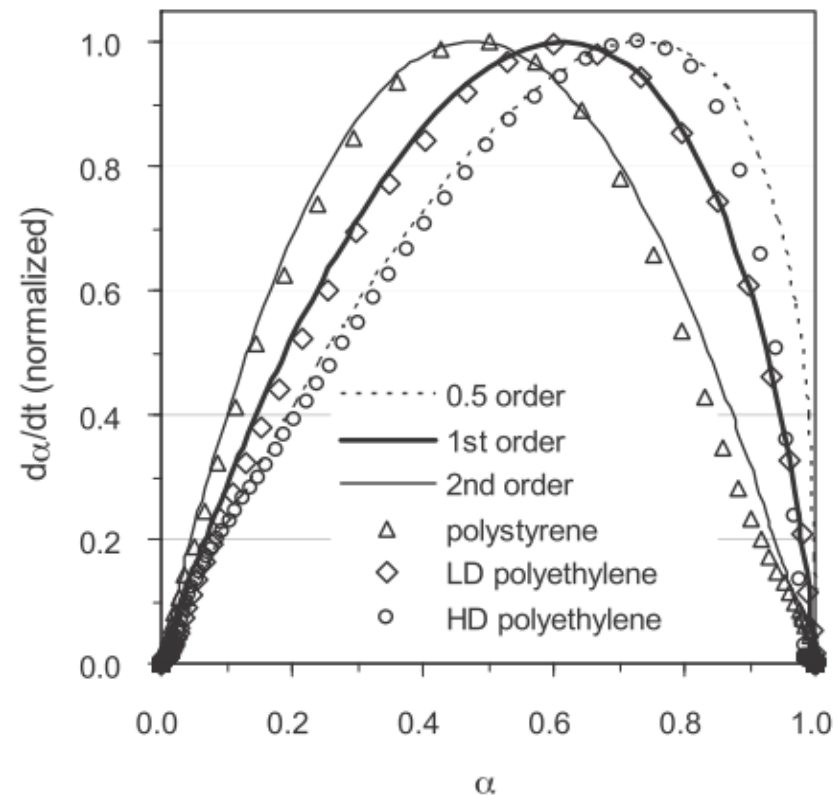
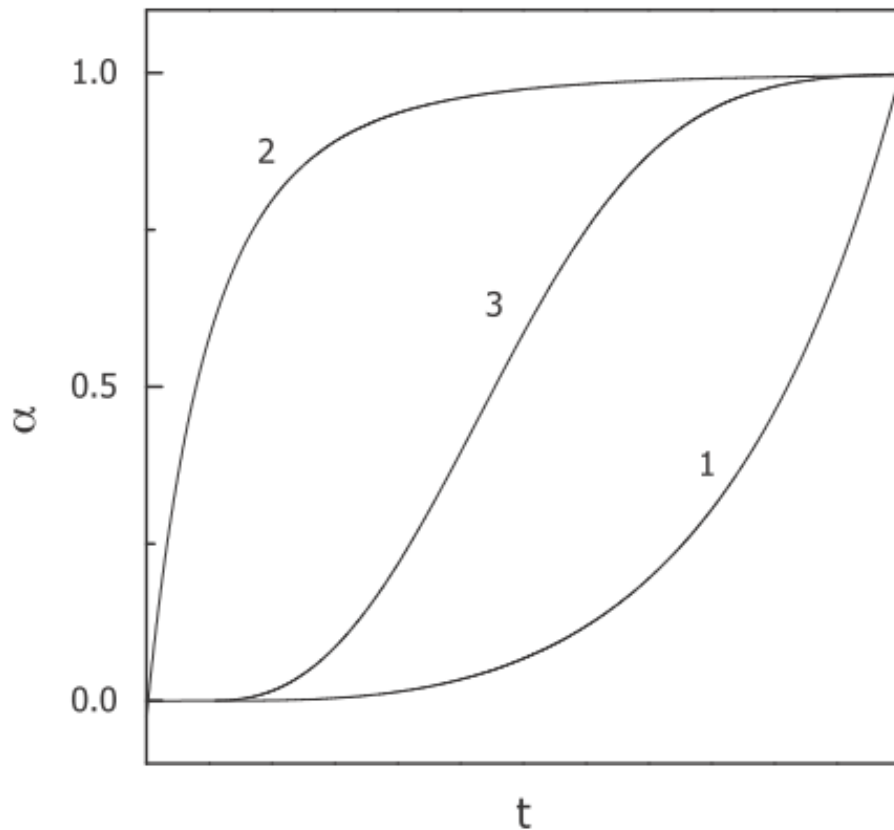
Вид кинетической функции определяется физико-химическими особенностями процесса газификации. Определяется режимом протекания процесса.

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p$$

$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
$1/2\alpha^{-1}$	$\alpha^2$
$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
$3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$

# Зависимость скорости реакции от кинетической функции

Code	$f(\alpha)$	Parameters of equation: $c(1-\alpha)^n\alpha^m$
R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$(1-\alpha)^{1/2}$
R3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$(1-\alpha)^{2/3}$
F1	$(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2.079(1-\alpha)^{0.806}\alpha^{0.515}$
A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3.192(1-\alpha)^{0.748}\alpha^{0.693}$
D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$0.973(1-\alpha)^{0.425}\alpha^{-1.008}$
D3	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$4.431(1-\alpha)^{0.951}\alpha^{-1.004}$



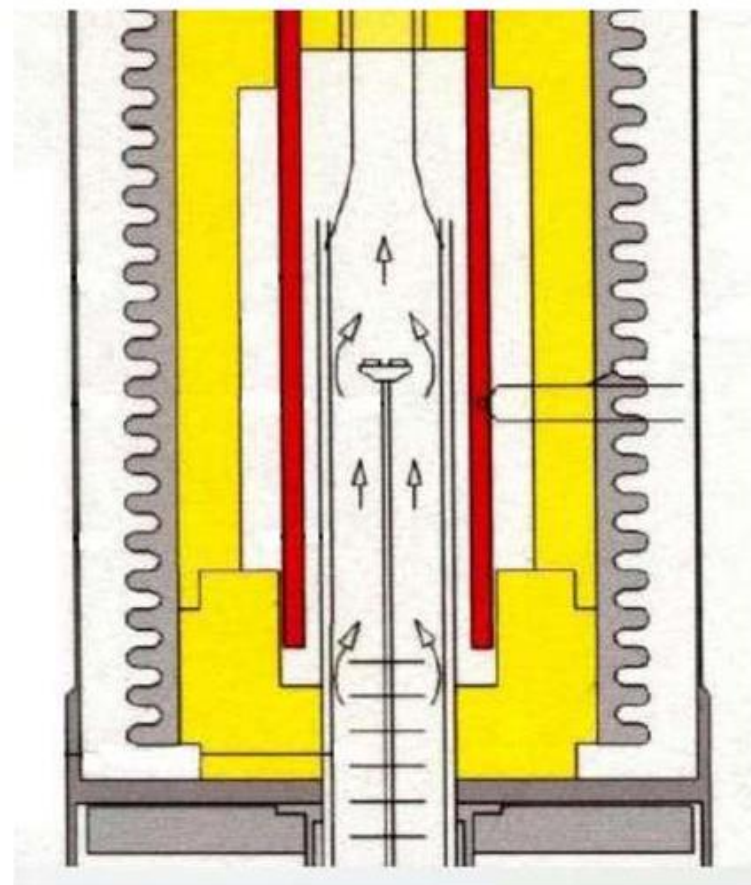
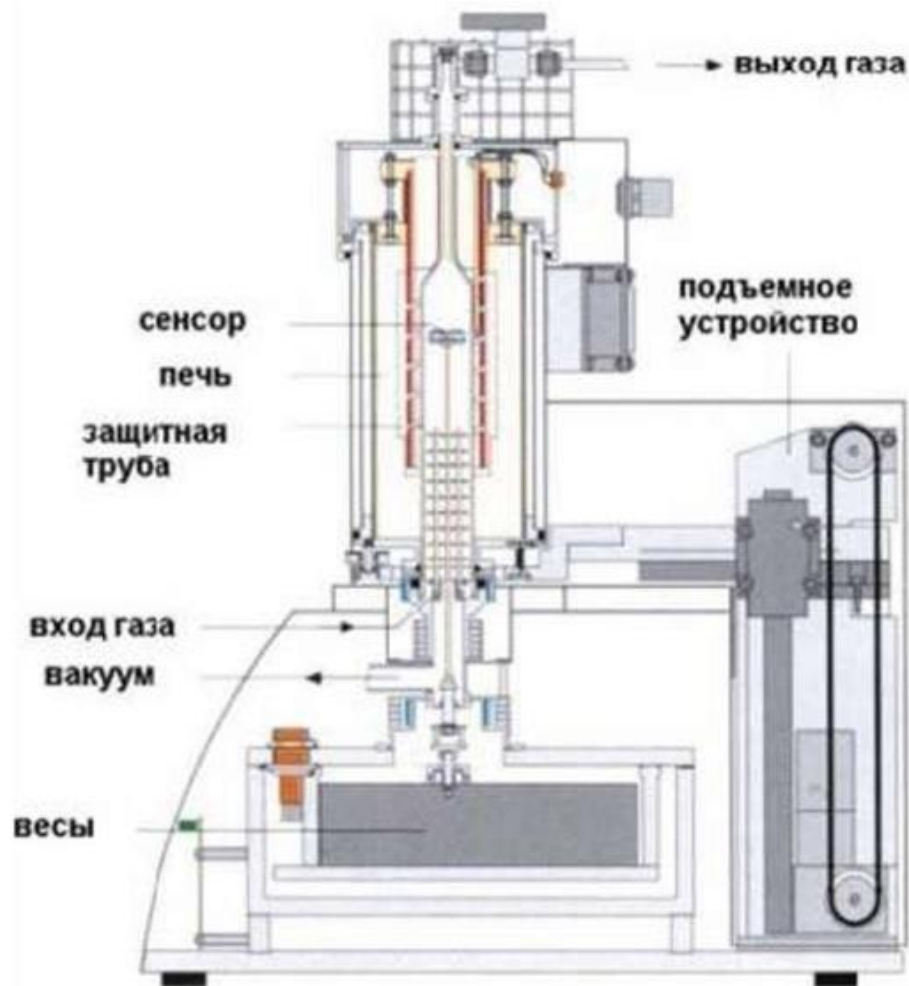
# Вид частицы топлива

Группы КОКСОВЫХ ОСТАТКОВ	Группа 1	Группа 2	Группа 3
Схематичное изображение			
Тип структуры	Ценосфера	Мезосфера	Инертоид
Форма коксового остатка	Сферическая	Сфероидальная неправильная	Прямоугольная неправильная
Пористость	> 80 %	> 50 %	< 50 %
Форма пор	Сферическая	Произвольная	Сферическая растянутая
Толщина стенки	< 5 мкм	Произвольная	> 5 мкм
Доминирующий структура в угле	Витринит	Смесь витринита и инертинита	Инертинит
Степень набухания	> 1,3	< 1,0	< 0,9

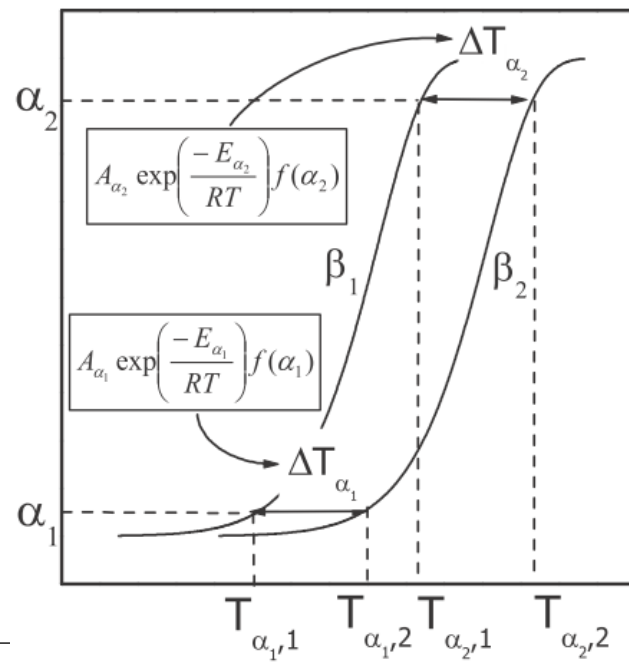
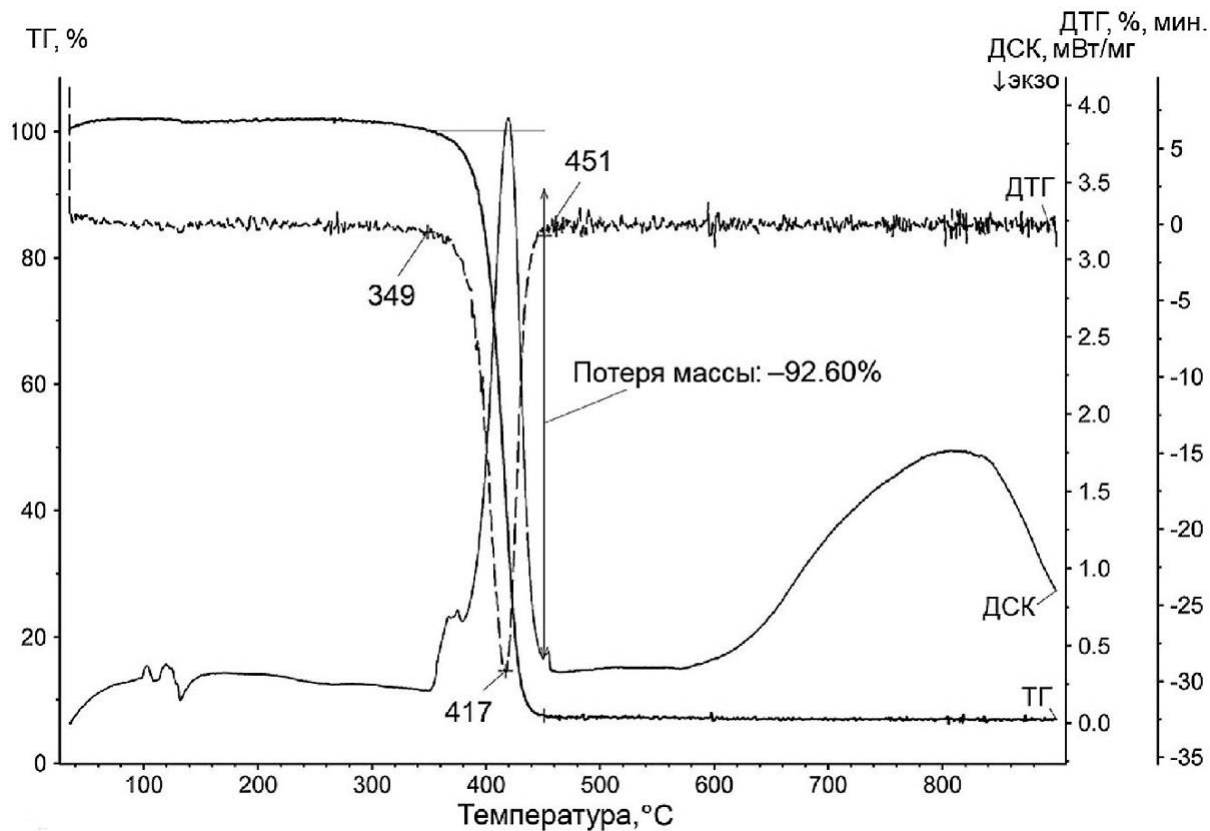
# Экспериментальные методы исследования кинетики химических реакций

1. Экспериментальное определение скорости реакции.
2. Решение обратной задачи химического реагирования на основе экспериментальных данных.

# Термогравиметрический анализ



# Термогравиметрический анализ





# Обработка результатов термического анализа

Основное уравнение:  $\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha)$

Ур-е кинетической функции:  $g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt$

Дифференциальный метод:  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}$

Интегральный метод:  $\ln t_{\alpha,i} = \ln\left[\frac{g(\alpha)}{A_\alpha}\right] + \frac{E_\alpha}{RT_i}$

Конечная форма интегрального метода:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = \text{Const} - C\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right)$$

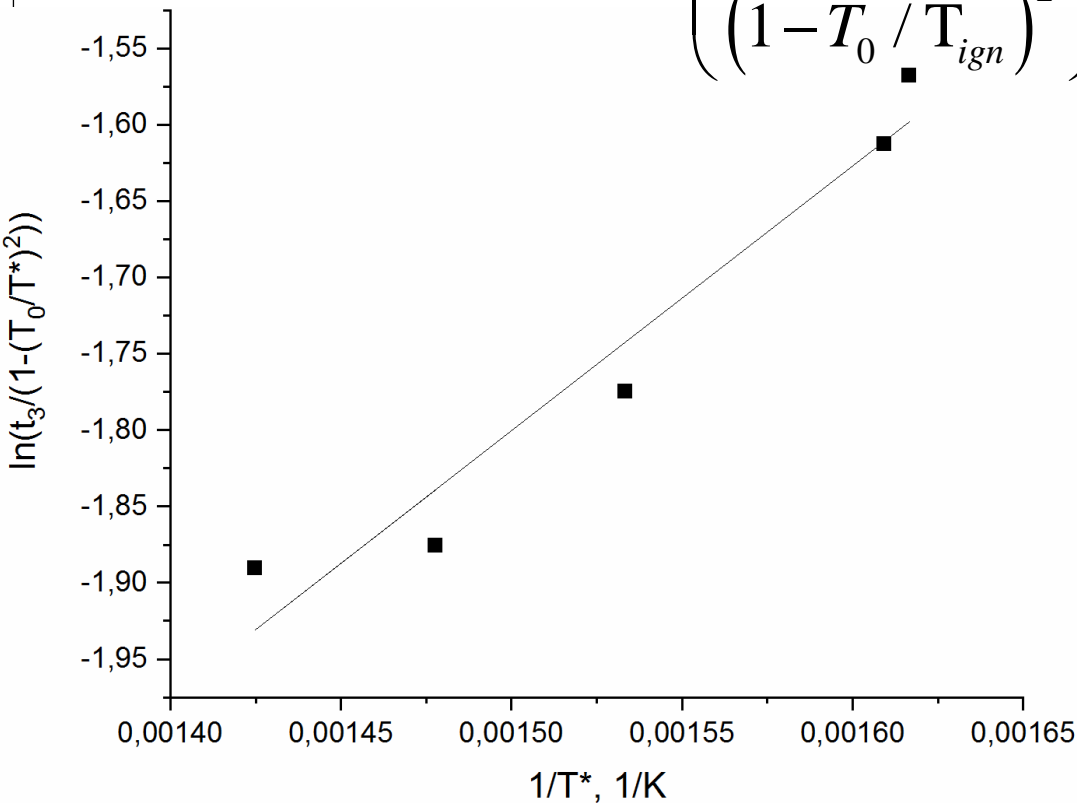
# Решение обратной задачи

## теплопроводности и зажигания

Основные уравнение:  $c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q \cdot A}{c} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

Расчет времени зажигания:

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



Спасибо за  
внимание!