

Результаты дериватографических исследований МФЦ, полученных различными способами

Образец	Комплексо-образователь	Способ синтеза	Потеря массы образцов, мг, в процессе нагрева при температуре, °С									Максимальная потеря массы, мг, в температурных интервалах, °С
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	
Пигмент МФЦ – Cu Д7060* (Голландия)	CuCl ₂ (I)	В растворителе	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{16,1}{16,1}$	$\frac{46,0}{29,9}$	$\frac{66,7}{20,7}$	$\frac{124,7}{57,5}$	$\frac{162,0}{37,8}$	–	29,9 (300 – 500)
МФЦ – Cu технический	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	Сухое запекание	$\frac{0,45}{0,45}$	$\frac{0,90}{0,45}$	$\frac{10,4}{8,5}$	$\frac{55,8}{45,4}$	$\frac{85,0}{39,2}$	$\frac{122,9}{27,9}$	$\frac{159,3}{36,4}$	$\frac{181,4}{22,1}$	$\frac{206,0}{24,6}$	54,9 (200 – 400)
МФЦ – Cu очищенный	CuCl ₂ ·2H ₂ O	Сухое запекание	$\frac{9,9}{9,9}$	$\frac{30,8}{20,9}$	$\frac{116,6}{85,8}$	$\frac{136,4}{19,8}$	$\frac{154,0}{17,6}$	$\frac{167,2}{13,2}$	$\frac{200,2}{33,0}$	$\frac{287,1}{86,9}$	$\frac{442,2}{155,1}$	105,6 (170 – 370)
МФЦ – Cu очищенный	CuSO ₄ ·5H ₂ O	В трансформаторном масле	$\frac{1,8}{1,8}$	$\frac{18,9}{17,1}$	$\frac{48,2}{29,3}$	$\frac{23,8}{25,6}$	$\frac{106,2}{32,4}$	$\frac{130,5}{24,3}$	$\frac{137,5}{27,0}$	$\frac{174,6}{17,1}$	$\frac{200,0}{25,4}$	27,5 (100 – 300)
МФЦ – Co технический	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Сухое запекание	$\frac{1,65}{1,70}$	$\frac{14,3}{13,7}$	$\frac{39,6}{25,3}$	$\frac{59,6}{10,0}$	$\frac{98,5}{42,9}$	$\frac{126,5}{28,0}$	$\frac{14,8}{21,5}$	–	–	32,5 (360 – 460)
МФЦ – Co очищенный	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Сухое запекание	$\frac{0,9}{0,9}$	$\frac{30,8}{20,9}$	$\frac{116,6}{85,8}$	$\frac{136,4}{19,8}$	$\frac{184,0}{17,6}$	$\frac{87,8}{8,4}$	$\frac{100,8}{18,0}$	$\frac{114,0}{13,2}$	$\frac{117,0}{3,0}$	87,9 (290 – 390)

Примечание. Числитель – интегральная потеря массы; знаменатель – потеря массы в интервале 100 °С; * эталонный образец.

- Пахомов Г.Л., Пряхин Д.А., Травкин В.В., Лучников П.А. – В кн.: Матер. междунар. науч.-техн. конференции. г. Москва. 14–17 ноября 2011 г. – М.: МИРЭА, 2011. С. 190 – 195.
- Пат. 1803409 РФ. Способ получения активного компонента катализатора процесса очистки отходящих газов от оксидов азота / А.В. Величко, Ф.П. Снегирева, Г.П. Шапошников и др. // Изобретения. Полезные модели. 1993. № 1.
- Салтанов А.В., Самигулина Л.А., Павлович Л.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 89 – 96.

© 2012 г. Л.А. Самигулина, А.В. Величко, Л.Б. Павлович
Поступила 27 января 2012 г.

УДК 669.046:519.876.5:662.61

С.П. Мочалов, И.А. Рыбенко, П.С. Мочалов, С.Н. Калашников

Сибирский государственный индустриальный университет

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ В ВИХРЕВОЙ ТОПКЕ СУСПЕНЗИОННОГО ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ*

Каменный уголь является одним из главных и наиболее дешевых энергоносителей, используемых для сжигания в теплогенерирующих агрегатах различных отраслей промышленности и в жилищно-коммунальном

хозяйстве страны. Высокие требования потребителей к качеству угля способствуют развитию углеобогащения, что влечет за собой накопление тонкодисперсных отходов, которые не реализуются и сбрасываются в отвалы.

* Работа выполнялась в соответствии с реализацией Минобрнаукой России комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства «Разработка технологии и создание пилотного образца автоматизированного энергогенерирующего комплекса, работающего на отходах углеобогащения», шифр 2010-218-02-174.

Наиболее эффективным направлением утилизации отходов углеобогащения является их сжигание в виде водоугольных суспензий [1]. В этом случае обеспечивается использование всего добытого угля по его прямому назначению, а образующаяся при сжигании зола

является хорошим строительным материалом. Одним из перспективных направлений в этой области является технология сжигания суспензионного водоугольного топлива (ВУТ) в вихревой топке.

При построении динамической математической модели физико-химических процессов, происходящих в вихревой топке при сжигании суспензионного угольного топлива, топочная камера и процесс горения рассматривались в следующем приближении. В топку подаются два входных потока: с первым поступает суспензионное угольное топливо, состоящее из органической части, золы, влаги и летучих компонентов, со вторым поступает воздух; гетерогенная смесь в топочном пространстве состоит из двух фаз: конденсированной и газовой.

Физико-химические процессы, протекающие при горении ВУТ, можно представить в виде следующих реакций [2]:

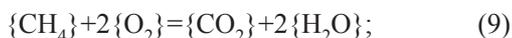
выделения летучих



испарения влаги



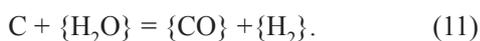
горения летучих



горения органического углерода



взаимодействия углерода с водяным паром



При формировании дифференциальных уравнений динамики изменения состава газовой фазы в топочной камере принято, что изменение объемной концентрации i -го вещества внутри топочного пространства определяется скоростью поступления данного вещества в агрегат, изменением концентрации внутри объема в результате протекания химических реакций

и скоростью отвода вещества из топки с отходящими газами:

$$\frac{dn_i^{об}}{d\tau} = \dot{n}_i^{вх} / V - \sum_{j=1}^K W_j - \nu_i n_i^{об} / V,$$

где $n_i^{об}$ – объемная концентрация i -го вещества внутри топочной камеры, моль/м³; $\dot{n}_i^{вх}$ – приход i -го вещества с входным потоком, моль/с; V – объем топочной камеры, м³; $\sum_{j=1}^K W_j$ – суммарная скорость всех химических превращений i -го вещества в единице объема, моль/(м³·с); K – количество химических реакций с участием i -го вещества; ν_i – объемная скорость выходного газового потока, м³/с.

Изменение концентраций веществ в объеме топки в единицу времени в результате химических превращений определяется разностью скоростей образования и расходования этих веществ в результате протекания всех химических реакций (1) – (11):

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = -W_6; \quad \frac{dn_{\{\text{CO}\}}}{d\tau} = W_1 + W_{10} - W_7 + W_{11};$$

$$\frac{dn_{\{\text{H}_2\}}}{d\tau} = W_4 - W_8 + W_{11}; \quad \frac{dn_{\{\text{CH}_4\}}}{d\tau} = W_3 - W_9;$$

$$\frac{dn_{\{\text{CO}_2\}}}{d\tau} = W_2 + W_7 + W_9; \quad \frac{dn_{\{\text{H}_2\text{O}\}}}{d\tau} = W_6 + W_8 + 2W_9 - W_{11};$$

$$\frac{dn_{\{\text{N}_2\}}}{d\tau} = W_5; \quad \frac{dn_{\text{C}}}{d\tau} = -W_{10} - W_{11};$$

$$\frac{dn_{\{\text{O}_2\}}}{d\tau} = -0,5W_7 - 0,5W_8 - 2W_9 - 0,5W_{10};$$

здесь $W_1 - W_{11}$ – скорости химических реакций (1) – (11).

Для произвольной реакции $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$ скорость находится так [3]:

$$W = kn_A^{\nu_A} n_B^{\nu_B};$$

здесь ν_A, ν_B – стехиометрические коэффициенты; n_A, n_B – объемные концентрации реагирующих веществ, моль/(м³·с); k – константа скорости химической реакции, с⁻¹, определяется из соотношения

$$k = k_0 e^{E/(RT)},$$

где k_0 – коэффициент, зависящий только от природы реагирующих веществ, с⁻¹; E – энергия активации для реакции, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T – температура, К.

Обозначив константы скоростей реакций (1) – (11) через k_1, \dots, k_{11} соответственно, получаем систему дифференциальных уравнений изменения состава

газовой фазы во времени внутри топочной камеры в результате сжигания суспензионного водоугольного топлива:

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}}}{d\tau} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}} / V - k_{\text{rot}} k_6 \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}};$$

$$\frac{dn_{\text{CO}}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_r \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_1 \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{об}} - k_7 \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_{10} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_r \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_2 \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{об}} - k_7 \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_r \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_4 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} - k_8 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} + k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}}}{d\tau} = -\frac{v_r \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (-k_5 \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}} + 2k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}} + k_8 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

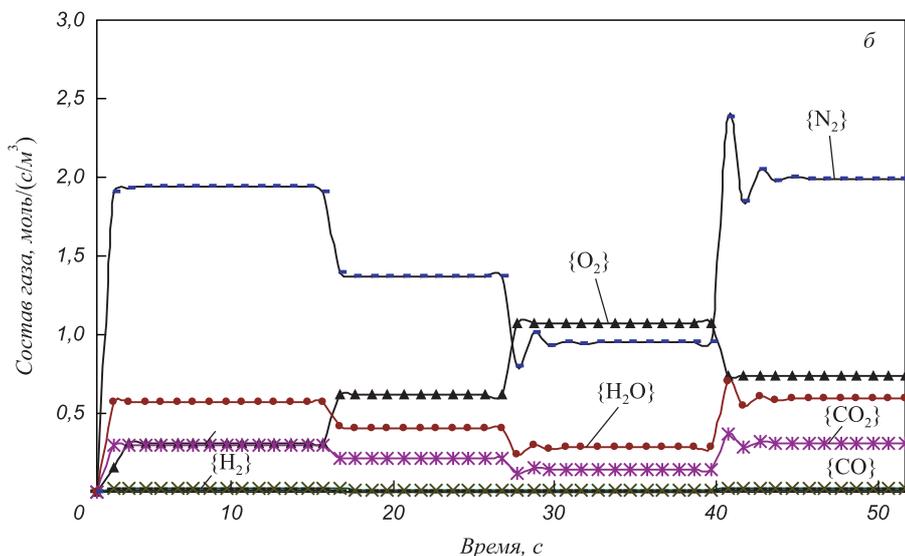
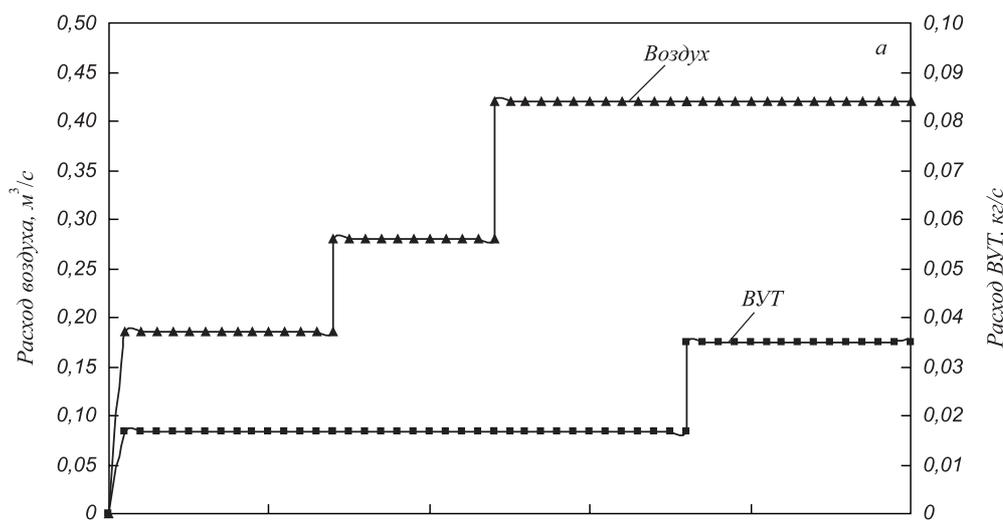
$$\frac{dn_{\text{CH}_4}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{вх}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_3 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} - k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{C}}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{C}}^{\text{вх}}}{V} + k_{\text{rot}} (-k_{10} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - k_{11} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{O}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_r \dot{n}_{\text{O}_2}^{\text{об}}}{V} + k_{\text{rot}} (-0,5k_6 \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - 0,5k_7 \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}} - 2k_9 \dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{2\text{об}} - 0,5k_{10} \dot{n}_{\text{C}}^{\text{об}} \dot{n}_{\text{O}_2}^{0,5\text{об}});$$

$$\frac{dn_{\text{N}_2}^{\text{об}}}{d\tau} = \frac{\dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{вх}}}{V} + k_{\text{rot}} (k_5 \dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{об}}) - \frac{v_r \dot{n}_{\text{N}_2}^{\text{об}}}{V};$$

$$\frac{dG_3}{d\tau} = \frac{\dot{G}_3^{\text{вх}}}{V} - \frac{v_r m G_3}{V},$$



Динамика изменения режимов горения ВУТ

где k_{tot} – коэффициент, учитывающий вихревую составляющую в процессе горения топлива; G – масса золы; индексами «л» и «з» обозначены летучие и зола.

Уравнение теплового баланса процесса горения суспензионного водоугольного топлива имеет вид

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\Delta H_6 k_6 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}} - \Delta H_7 k_7 n_{\text{CO}}^{\text{об}} - \Delta H_8 k_8 n_{\text{H}_2}^{\text{об}} - \Delta H_9 k_9 n_{\text{CH}_4}^{\text{об}} - \Delta H_{10} k_{10} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \Delta H_{11} k_{11} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \dot{Q}_{\text{пот}} - \dot{Q}_{\text{r}},$$

где $\Delta H_6 - \Delta H_{11}$ – тепловые эффекты химических реакций (6) – (11), кДж/моль; $\dot{Q}_{\text{пот}}$ – тепловые потери в окружающую среду, кДж/с; \dot{Q}_{r} – теплосодержание выходного потока, кДж/с.

Левая часть уравнения теплового баланса представляет собой скорость ассимиляции тепла в вихревой топке, правая часть включает суммарное поглощение (выделение) тепла при протекании всех химических реакций, связанных с превращением веществ, скорость тепловых потерь в окружающую среду и скорость уноса тепла с отходящими газами.

Теплосодержание выходного потока определили следующим образом:

$$\dot{Q}_{\text{r}} = v_{\text{r}} \rho_{\text{r}} C_{\text{r}}^{\text{вых}} (t - t_0),$$

тогда уравнение теплового баланса имеет вид

$$\frac{dt}{d\tau} = -k_{\text{r}} t + \left(-\Delta H_6 k_6 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{об}} - \Delta H_7 k_7 n_{\text{CO}}^{\text{об}} - \Delta H_8 k_8 n_{\text{H}_2}^{\text{об}} - \Delta H_9 k_9 n_{\text{CH}_4}^{\text{об}} - \Delta H_{10} k_{10} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \Delta H_{11} k_{11} n_{\text{C}}^{\text{об}} - \dot{Q}_{\text{пот}} - v_{\text{r}} \rho_{\text{r}} C_{\text{r}} (t - t_0) \right) / \rho_{\text{вх}} V C_{\text{Pвх}};$$

здесь ρ_{r} и $\rho_{\text{вх}}$ – плотности отходящего газа и входного потока, кг/м³; $C_{\text{Pг}}$ и $C_{\text{Pвх}}$ – теплоемкости отходящего газа и входного потока, кДж/(моль·К); k_{r} – коэффициент, учитывающий инерционность теплообмена внутри вихревой топки, с⁻¹.

В качестве примера на рисунке представлены результаты расчета изменения состава газовой фазы от времени внутри топочной камеры при различных расходах воздуха и топлива.

Выводы. Представлена математическая модель, которая используется при разработке режимов сжигания и создания систем управления автоматизированными энергогенерирующими комплексами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Забродин А.Г. – В кн.: Современные технологии в машиностроении: Сб. статей XIII междунар. науч.-практ. конф. – Пенза: изд. ПДЗ, 2009. – С. 202.
2. Основы практической теории горения / Под ред. В.В. Померанцева. – Л.: Энергия, 1973. – 264 с.
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 591 с.

© 2012 г. С.П. Мочалов, И.А. Рыбенко,
П.С. Мочалов, С.Н. Калашиников
Поступила 11 апреля 2012 г.