

Отже аналіз десорбції вологи з колагенової волокнистої структури дав змогу ефективніше виконувати сушіння шкіряного напівфабрикату зі збереженням його капілярно-пористої структури, сформованої на попередніх технологічних стадіях обробки. Розроблена маловідхідна технологія формування шкіри для верху взуття з сировини великої рогатої худоби дала можливість зменшити витрати теплової енергії на 23,0 ГДж при сушінні 1 млн. дм<sup>2</sup> шкіри і зростанні виходу площі на 7...8 %. Подальше удосконалення сушіння шкіряного напівфабрикату передбачає його розтягування, вакуумне і конвективне сушіння в об'єднаному устаткуванні без значного перепаду температур при видаленні гігроскопічної вологи із мікрокапілярів та вологи полімолекулярної сорбції із ультрамікропор.

1. *Справочник кожевника (Технология) / Н.А.Балберова, А.Н.Михайлов и др. - М. 1986.*
2. *Луцьк Р.В., Малкин Е.С., Абаржи И.И. Тепломассообмен при обработке текстильных материалов. - К. 1993.*
3. *Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - М. 1984.*
4. *Рапли Дж., Янг П., Толлин Г. Исследование термодинамических и других параметров взаимодействия воды с белками // Вода в полимерах. - М. 1984. - С. 114 - 136.*
5. *Стиллинджер Ф. Термодинамические свойства диспергированной воды // Вода в полимерах. - М. 1984. - С. 18 - 31.*
6. *Vaculik J. Verfolgung der Einlagerung von in Fett in die Struktur des Leders wahrend des Fettlickerns und Trocknens // Das Leder. - 1995. - № 2. - S. 28 - 35*

УДК 662.612+662.74

Л. Гапонич

Научно-технический центр угольных энерготехнологий НАН  
и Минтопэнерго Украины, г.Киев

## ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМОКОНТАКТНОМ ПИРОЛИЗЕ КАМЕННОГО УГЛЯ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ В СРЕДЕ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

© Гапонич Л., 2002

Досліджено закономірності газовиділення при ТК піролізі кам'яного вугілля у КШ у середовищі продуктів згоряння. Встановлено, що основні закономірності газовиділення при ТК піролізі вугілля ГСШ в інертному середовищі та середовищі продуктів горіння в діапазоні режимних параметрів, які були досліджені, аналогічні. Нижчі значення питомих виходів та констант швидкостей виходу H<sub>2</sub> та CH<sub>4</sub>, які спостерігалися у середовищі CO<sub>2</sub>, порівняно з інертним середовищем пов'язані з проходженням проміжних гомогенних реакцій.

We study the laws of gas liberation in the course of thermocontact pyrolysis of bituminous coal in a fluidized bed, in the medium of combustion products. We established that the principal laws of gas liberation in the course of thermocontact pyrolysis of GSSH coal in an inert medium and the medium of combustion products are similar in the investigated range of operating conditions. We suppose that lower values of the specific yields and the rate constants of yield of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, which were observed in the medium of CO<sub>2</sub> as compared with an inert medium, can be explained by the passage of intermediate homogeneous reactions.

Одним из условий выхода энергетики Украины на уровень современных требований является техническое перевооружение ТЭС на основе новых высокоэффективных экологически чистых технологий термической переработки угля, которые характеризуются высоким КПД и не требуют дополнительного сжигания газа и мазута даже при использовании низкокачественного угля украинских месторождений. К таким технологиям относятся технологии сжигания угля в различных модификациях кипящего слоя, в том числе в циркулирующем кипящем слое под повышенным давлением (ЦКСД). Значительный интерес представляют новые технологии с предварительным пиролизом угля на первой ступени за счет тепла циркулирующей золы и дожиганием полукоксового остатка в ЦКСД на второй ступени. Задача экспериментального исследования динамики газовой выделенности при пиролизе угля в среде  $\text{CO}_2$  возникла, в первую очередь, из технологических соображений, поскольку пиролиз угля в технологиях ЦКСД происходит в среде продуктов горения (до 20 %  $\text{CO}_2$ , до 80 %  $\text{N}_2$ ). Исследования в среде  $\text{CO}_2$  без разбавления его  $\text{N}_2$  позволяют более четко выделить эффекты, связанные с присутствием  $\text{CO}_2$  в продуктах горения. В отличие от большинства исследований особенностей пиролиза, направленных на нужды коксо- и углехимии и выполненных в условиях медленного нагрева, эта работа ориентирована на энерготехнологии с скоростным или термоконттактным (ТК) нагревом угольных частиц.

Для изучения закономерностей газовой выделенности при термическом разложении угля в кипящем слое (КС) в лабораторной установке (рис. 1) моделировались условия псевдооживления и режимные параметры, характерные для технологий с ЦКСД (интервал температур слоя 1123 – 1263 К, давлений в реакторе 0.1 – 2.5 МПа, скоростей газа-носителя 0.01 – 0.25 м/с, начальных масс навесок 0.1 – 1.2 г, фракций угля 0.63 – 1.0, 1.6 – 2.5 мм). Условия ТК нагрева в КС в реакторе моделировались введением холодных дискретных навесок угля в предварительно нагретый псевдооживленный восходящим потоком газа-носителя слой инертного материала значительно большей массы. Выделившиеся в результате термической деструкции угля летучие потоком газа-носителя увлекаются вверх и через боковой отвод реактора, барботер, конденсаторосборник и набивной фильтр тонкой очистки поступают на вход масс-спектрометра MX-1215. Последний сопряжен через аналого-цифровой преобразователь с ПЭВМ, где получаемая информация обрабатывается по специальным методикам [1]. Анализ газовых продуктов на выходе из реактора осуществляли масс-спектрометром. Использование постоянной инертной примеси меточного газа  $\text{Ag}$  известного расхода позволяло, кроме концентрации газов, измерять также и скорость их выхода из реактора. Реактор КС является элементом, в котором вытеснение газа потоком газа-носителя сочетается с перемешиванием. Поэтому наблюдаемая по данным газового анализа динамика газовой выделенности является искаженной за счет процессов перемешивания газов в реакторе. В предварительной серии экспериментов в реактор вводились  $\delta$ -импульсы меточного газа  $\text{CO}_2$  с варьируемыми значениями объема, температуры, давления и скорости газа-носителя. Они показали, что влияние этих параметров на наблюдаемую динамику газовой выделенности состоит прежде всего во внесении временной погрешности перемешивания при газотранспорте, которая обратно пропорциональна линейной скорости газа-носителя в реакторе.

В исследованном диапазоне режимных параметров изучался количественный состав легких водородсодержащих компонентов пиролизного газа –  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Полученные результаты сопоставлялись с данными для инертной среды при одних и тех же режимных условиях эксперимента [1]. Четко прослеживаются такие закономерности:

- с увеличением температуры слоя наблюдаемые удельные выходы  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  растут до температуры 1233 К, после которой наблюдается уменьшение регистрируемого количества  $\text{H}_2$  в среде  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  – в обоих средах;

- наблюдаемые удельные выходы  $H_2$  и  $CH_4$  снижаются при использовании среды  $CO_2$  по сравнению с инертной во всем диапазоне температур.

Во всем температурном диапазоне исследовалась зависимость наблюдаемых удельных выходов  $H_2$  и  $CH_4$  при ТК пиролизе в среде  $CO_2$  навесок частиц ГСШ в диапазоне масс 0.1 - 1.2 г, фракций 0.63 - 1.0 мм и 1.6 - 2.5 мм от скорости газа-носителя. Анализ результатов показал, что для всего исследованного диапазона температур, скоростей газа-носителя, размеров частиц и масс навесок характерны:

- независимость наблюдаемого удельного выхода  $CH_4$  от скорости газа-носителя и рост наблюдаемого удельного выхода  $H_2$  с повышением скорости газа-носителя;
- независимость наблюдаемых удельных выходов  $H_2$  и  $CH_4$  от размера угольной частицы (аналогично инертной среде [1]).

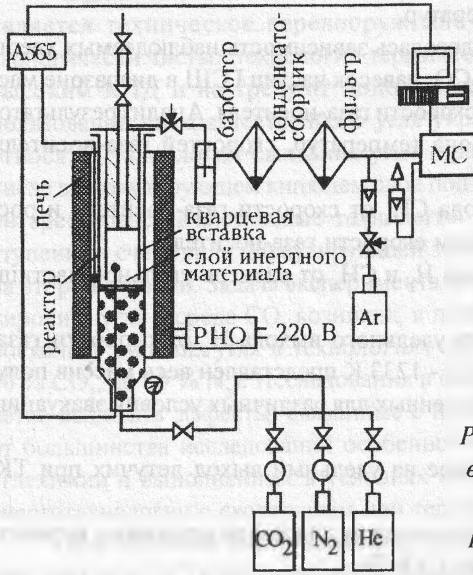
Для иллюстрации вывода о зависимости удельного выхода  $H_2$  от скорости газа-носителя на рис.2 для диапазона температур 1123 - 1233 К представлен весь массив полученных наблюдаемых удельных выходов  $H_2$ , разделенных для различных условий эвакуации, определяемых скоростями газа-носителя.

Исследование влияния давления в реакторе на удельный выход летучих при ТК-пиролизе в среде  $CO_2$  показало:

- наблюдаемый удельный выход  $H_2$  во всем исследованном диапазоне режимных параметров не зависит от давления в реакторе вплоть до 2.5 МПа;
- наблюдаемый удельный выход  $CH_4$  в диапазоне температур слоя 1123 - 1153 К не зависит от давления в реакторе, при температурах выше 1153 К с увеличением давления в реакторе наблюдаемый удельный выход метана растет, причем эта зависимость становится более выраженной с ростом температуры слоя.

На рис.3 для диапазона температур слоя 1123 - 1233 К показана зависимость наблюдаемого удельного выхода  $CH_4$  от температуры слоя для трех областей давления: 0.1 – 0.3 МПа, 1.0 – 1.1 МПа, 2.0 – 2.5 МПа.

Закономерности динамики газовой выделенности при ТК-пиролизе навесок частиц ГСШ в КС в среде  $CO_2$  во всем исследованном диапазоне режимных параметров аналогичны закономерностям динамики газовой выделенности в КС в инертной среде [1]. На рис. 4 показана временная зависимость скорости выхода  $H_2$  при ТК-пиролизе навесок массой  $M_0 = 0.3$  г частиц ГСШ размером 0.63 – 1.0 мм в среде  $CO_2$  при температуре слоя 1223 К и давлении в реакторе  $p_r = 0.2$  МПа для различных скоростей газа-носителя. Аналогично результатам подобных экспериментов в инертной среде, понижение скорости газа-носителя при пиролизе в КС в среде  $CO_2$  приводит к увеличению времен выхода газов и уменьшению скоростей выхода компонентов. При скоростях газа-носителя менее 0.03 м/с характер зависимостей динамических кривых становится полочным. Для каждой рассмотренной температуры слоя с увеличением скорости газа-носителя полученные константы скоростей газовой выделенности  $k_i$  растут до максимального значения. Константы скоростей газовой выделенности  $H_2$  и  $CH_4$  при ТК-пиролизе в среде  $CO_2$  не зависят от давления во всем диапазоне температур и растут с повышением температуры до 1233 К. Дальнейшее повышение температуры слоя до 1248 К приводит к снижению констант скоростей газовой выделенности. Рост констант скоростей газовой выделенности  $H_2$  и  $CH_4$  при ТК пиролизе в среде  $CO_2$  с ростом температуры слоя происходит значительно медленнее, чем в инертной среде [1], а при повышении температуры слоя до 1248 К снижаются константы скоростей газовой выделенности.



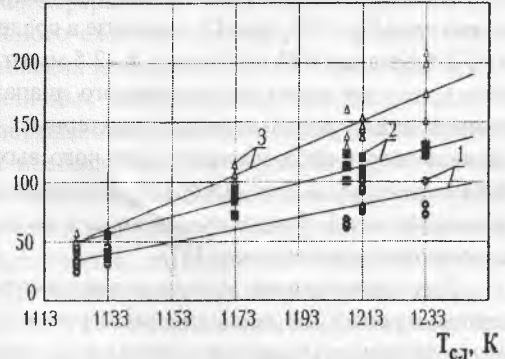
$$W_{H_2} \cdot 10^3, \text{ нм}^3/\text{кг (daf)}$$


Рис. 2. Температурные зависимости удельного выхода  $H_2$  на органическую массу угля при ТК пиролизе в среде  $CO_2$  частиц ГСШ при различных условиях эвакуации, определяемых скоростями газа-носителя: 1- $w_{гн} < 0.05 \text{ м/с}$ , 2- $0.05 < w_{гн} < 0.1 \text{ м/с}$ , 3- $w_{гн} < 0.12 \text{ м/с}$ .

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования термоконттактного пиролиза угля в кипящем слое при давлении до 2.5 МПа.

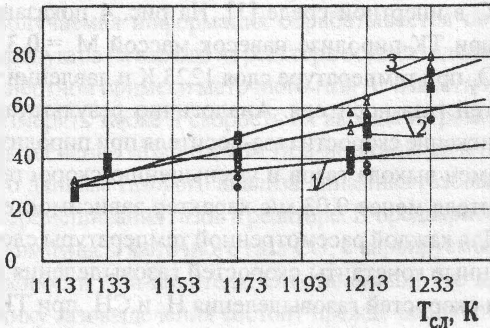
$$W_{CH_4} \cdot 10^3, \text{ нм}^3/\text{кг (daf)}$$


Рис. 3. Температурные зависимости удельных выходов  $CH_4$  на органическую массу угля при ТК пиролизе в среде  $CO_2$  частиц ГСШ при различных добавлениях в реакторе:

- 1-  $p_r = 0.1-0.3 \text{ МПа}$ ,
- 2-  $p_r = 1.0-1.1 \text{ МПа}$ ,
- 3-  $p_r = 2.0-2.5 \text{ МПа}$ .

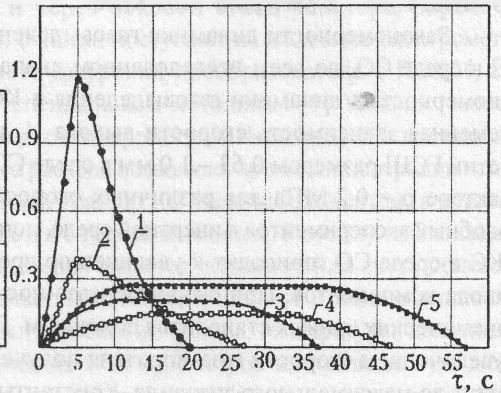
$$dW_{H_2}/d\tau \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{с}$$


Рис. 4. Временные зависимости скоростей выхода  $H_2$  при ТК пиролизе в среде  $CO_2$  навесок частиц ГСШ ( $T_{cл} = 1123 \text{ К}$ ,  $p_r = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 0.63-1.0 \text{ мм}$ ) для различных скоростей газа-носителя и масс навесок:  $w_{гн} \text{ м/с}$ : 1 - 0.15, 2 - 0.054, 3 - 0.037, 4 - 0.022, 5 - 0.022;  $M_{гн} \text{ г}$ : 1, 2, 3, 4 - 0.3; 5 - 0.6.

В таблице приведены константы максимальных скоростей газовой выделения  $H_2$  и  $CH_4$  при ТК-пиролизе в среде  $CO_2$  для частиц ГСШ для различных температур слоя.

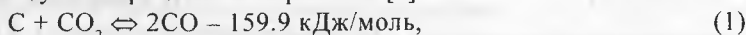
**Константы скоростей выхода  $H_2$  и  $CH_4$  при ТК пиролизе частиц ГСШ в среде  $CO_2$  для различных температур слоя ( $p = 0.1-2.5$  МПа)**

$T_{сл}, K$	$k_{H_2}, c^{-1}$	$k_{CH_4}, c^{-1}$
1123	0.26	0.53
1173	0.32	0.77
1203	0.36	1.27
1233	0.67	1.26
1248	0.65	1.10

Для температур слоя 1123, 1173, 1203 К были выполнены контрольные опыты с частицами ГСШ размером 1.6 – 2.5 мм. Влияние размера частиц на динамику выхода  $H_2$  и  $CH_4$  при ТК-пиролизе ГСШ в среде  $CO_2$  аналогично ТК-пиролизу в инертной среде [1], т.е. размер частицы влияет на время нагрева угольной частицы до температуры слоя и не влияет на константу скорости выхода пиролизных газов.

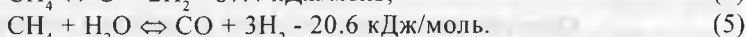
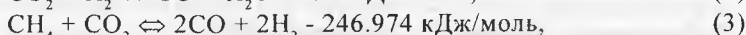
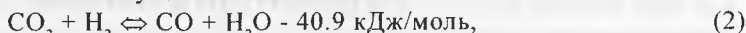
Полученные результаты можно объяснить так. Область температур исследования допускает параллельно с пиролизом в среде  $CO_2$  прохождения газификации угля и реакций газообразных продуктов пиролиза с  $CO_2$ . На закономерности газовой выделения при ТК-нагреве угля в среде  $CO_2$ , помимо температуры слоя и условий эвакуации летучих, влияют:

- эндотермичность реакции реагирования углерода угля с  $CO_2$  и связанное с этим понижение температуры частиц угля в процессе эксперимента [2]



- вторичные реакции первичных продуктов пиролиза с  $CO_2$  [2].

Анализ литературы показал, что из большого количества принципиально возможных в этих условиях реакций наиболее существенный вклад вносят:



Реакции разложения  $CH_4$  проходят с поглощением тепла и увеличением объема, поэтому с увеличением температуры количество  $CH_4$  быстро уменьшается, а повышение давления в реакторе способствует увеличению количества  $CH_4$ . По реакциям (3) – (5) уменьшение выхода  $CH_4$  с ростом температуры влечет за собой увеличение выхода  $H_2$ , но в среде  $CO_2$  этого не происходит из-за реакции (2). Реакция водяного сдвига (2) идет с поглощением тепла. Реакция не сопровождается изменением объема, поэтому давление не влияет на константу равновесия. Увеличение температуры в реакции водяного сдвига способствует увеличению содержания  $CO$  и  $H_2O$  и уменьшению количества  $H_2$  и  $CO_2$ .

Отметим, что реакции (1) – (5) проходят с поглощением тепла, что снижает температуру угольных частиц по сравнению с измеряемой температурой слоя инертных частиц и является дополнительным фактором снижения констант скоростей газовой выделения  $H_2$  и  $CH_4$ . Кроме того, надо учесть, что в среде  $CO_2$  динамика газовой выделения осложнена, кроме газотранспортного перемешивания, промежуточными гомогенными реакциями (2) – (5) с конечной скоростью. Учет этих факторов позволяет объяснить полученные результаты: уменьшение констант наблюдаемого удельного выхода  $H_2$  и  $CH_4$  в среде  $CO_2$  по сравнению с аналогичными экспериментами в инертной среде, снижение наблюдаемого удельного выхода  $H_2$  и  $CH_4$  с ростом температуры в области выше 1233 К, независимость удельного выхода  $H_2$  от давления в реакторе и повышение количества  $CH_4$  с увеличением давления в реакторе.

На основании изложенного можно сделать такие выводы:

- Закономерности газовой выделения при ТК-пиролизе в КС угля ГСШ в среде  $\text{CO}_2$  аналогичны обнаруженным ранее для ТК-пиролиза в инертной среде в исследованном диапазоне режимных параметров.
- Более низкие значения констант скоростей выхода  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  в среде  $\text{CO}_2$  по сравнению с инертной средой связаны с прохождением промежуточных гомогенных реакций и снижением температуры угольных частиц за счет реакций газификации, протекающих параллельно с пиролизом.
- Снижение наблюдаемых удельных выходов  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  в среде  $\text{CO}_2$  по сравнению с инертной средой, особенно заметное в области температур слоя более 1233 К и времени пребывания летучих в реакционной зоне более 5 с, связано с прохождением гомогенных реакций конверсии метана и водяного сдвига.
- Для среды продуктов горения (до 20 %  $\text{CO}_2$ , до 80 %  $\text{N}_2$ ) следует ожидать, что газовыделение при ТК-пиролизе должно носить некий промежуточный характер между исследованными инертной и  $\text{CO}_2$  средами.

*1. Гапонич Л.С., Тальнова Г.Н., Чернявский Н.В. Термоконтактный пиролиз в "Чистых угольных энерготехнологиях" // Вісн. ДУ "Львівська політехніка": Спец. випуск "Проблеми економії енергії". - Львів. - 1998. - С. 74-78. 2. Шилинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля: Горное дело - сырье - энергия / Перевод с немецкого - М.: Недра. - 1986. - 175 с.*

УДК 621.317.3/4

П. Сопрунюк, В. Юзевич, Я. Підгірняк  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України

## ЕНЕРГООЩАДНИЙ ЕЛЕКТРОПРИВІД МОРСЬКИХ СЕНСОРІВ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ

© Сопрунюк П., Юзевич В., Підгірняк Я., 2002

Описано принципи побудови й роботу гідрокомутаційного морського сенсора електричного поля з енергоощадним електроприводом.

The article is devoted to the problem of the work gear in the deep sea especially for the quasikonstant electric field measurements for the geological and geophysical investigations. The energy saving sea devises for the electric field measuring is described.

Виконуючи морські глибоководні геофізичні та пошукові геологічні дослідження, необхідно забезпечити на морському дні роботу вимірювального комплексу (морської донної станції) протягом тривалого часу. Залежно від розв'язуваних задач термін автономної роботи такої станції може досягати кількох місяців. Оскільки донна станція віддалена від морської поверхні (до 5 км), вона працює від автономних бортових джерел енергії. Питання енергоощадності для таких досліджень відіграють першочергову й принципову роль. В остаточному результаті від них залежить вирішення питання принципового виконання таких досліджень. Одним із компонентів таких досліджень є вимірювання електричного поля на морському дні. Воно має важливе наукове й прикладне значення. Його параметри дають важливу геофізичну та розвідувальну геологічну інформацію. Ефективним засобом його вимірювання є контактні сенсори електричного поля. Для забезпечення необхідних метрологічних параметрів та експлуатаційних характеристик, а також надійної роботи таких сенсорів необхідне періодичне