УДК 621.311

МЕТОДИКА ИНЖЕНЕРНОГО РАСЧЕТА ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ КИПЯЩЕГО СЛОЯ НА ВОЗДУШНОМ ДУТЬЕ С УЧЕТОМ РЕЗУЛЬТАТОВ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РЕАКЦИИ $C+CO_2$

Рохман Б.Б., Монастырева Т.Н., Чернявский Н.В.

Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев, Украина

АННОТАЦИЯ

Предложена методика инженерного расчета параметров рабочего процесса воздушной газификации угля в реакторе с кипящим слоем (КС), основанная на уравнениях теплового и материального балансов зон горения и газификации углерода, изменения мольных расходов компонентов газа O_2 и CO_2 из-за реакций $C + O_2 = CO_2$ и $C + CO_2 = 2CO$ по высоте слоя, аэродинамики полидисперсной системы, кондуктивно-конвективного и лучистого теплообмена частиц с КС, с применением результатов кинетических исследований реакций $C+O_2$ и $C+CO_2$ для расчета высот зон горения и газификации. Использование в расчетах полученных в Институте угольных энерготехнологий кинетических констант реакции $C+CO_2$ в приближении Аррениуса (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, химическая константа, порядок реакции) и Ленгмюра-Хиншельвуда (предэкспоненциальные множители и энергии активации элементарных стадий), а также значений реагирующей поверхности коксозольных частиц для реакции $C+CO_2$, позволяет существенно уточнить некоторые важные закономерности рабочего процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс воздушной газификации твердого топлива характеризуется превращением его горючей части в CO-содержащий генераторный газ при взаимодействии кислорода с углеродом. В соответствии с превалированием процессов газификации либо горения по высоте реакционной камеры, газогенератор может быть разделен на две зоны: окислительную и восстановительную (рис.1).

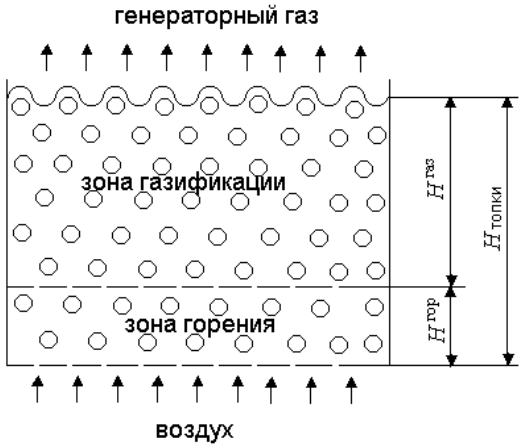

Рис.1 Расположение зон горения и газификации в газогенераторе с КС.

Первая, расположенная в нижней части КС, характеризуется быстрым возрастанием по высоте содержания углекислоты в дымовых газах за счет протекания гетерогенной реакции $C + O_2 = CO_2$. Во второй зоне, расположенной над первой, происходит уменьшение количества CO_2 из-за протекания реакции восстановления $C + CO_2 = 2CO$.

На сегодняшний день надежные инженерные методы расчета рабочего процесса в КС-газогенераторах пока не разработаны. Это объясняется, в первую очередь, недостатком экспериментальных данных о кинетике, динамике и технологических показателях процесса газификации коксовых остатков углей разной степени метаморфизма. В связи с этим представляется актуальным использование установленных в Институте угольных энерготехнологий кинетических характеристик реакции $C+CO_2$ [1] для развития этих методов.

При разработке методики ряд уравнений переноса (уравнений неразрывности) удалось решить аналитически (с учетом полученного в [1] показателя степени n) и получить новые выражения для расчета изменения мольных расходов компонентов O_2 и CO_2 по высоте слоя. С использованием полученных в в [1] кинетических характеристик реакции $C + CO_2 = 2CO$ методика позволяет рассчитать необходимую высоту восстановительной зоны.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА

Предлагаемая методика базируется на следующих предпосылках:

− твердая фаза распределена равномерно по всему слою, а газ движется в режиме идеального вытеснения;

− процесс стационарный;

− площадь сечения реакционной камеры постоянна по высоте, а КС условно разбивается на две зоны: в нижней части происходит горение, а в верхней – газификация;

− пазовая смесь состоит из кислорода, окиси и двуокиси углерода, азота;

− дисперсная фаза в КС − монодисперсные сферические коксозольные частицы;

− стехиометрическая схема реакций в окислительной зоне включает в себя гетерогенную реакцию $C + O_2 = CO_2$, а в восстановительной − $C + CO_2 = 2CO$;

− процесс горения угольных частиц происходит на их внешней поверхности, процесс газификации – на всей их поверхности, включая внутреннюю;

− лимитирующей стадией процесса газификации является химическая кинетика;

− температура частиц в зоне газификации равна температуре газа;

− на верхней границе зоны восстановления происходит мгновенный прогрев и выход летучих из частиц исходного угля, твердый коксозольный остаток участвует в процессах горения в окислительной и газификации в восстановительной зоне, при этом летучие вещества не участвуют в процессе газификации;

− в надслоевом пространстве реактора-газификатора происходит смешение газообразных продуктов газификации с летучими веществами.

Для расчета газогенератора задавались следующие исходные данные:

− влажность, зольность, выход летучих веществ и элементный состав угля на его рабочую массу;

− расход воздуха под решетку B_{air} (размерности – в табл.4.3);

− порозность КС ϵ;

− средний диаметр частиц δ и их кажущаяся плотность ρ_p;

− кинетические константы реакций $C+O_2$ в приближении Аррениуса [2];

− полученные в [1] кинетические константы реакции $C+CO_2$ в приближении Аррениуса (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, химическая константа, порядок реакции) и Ленгмюра-Хиншельвуда (предэкспоненциальные множители и энергии активации элементарных стадий);

− реагирующая поверхность, для реакции $C+O_2$ определяемая как наружная поверхность эквивалентного частице шара S_p [2], для реакции $C+ CO_2$ - как полная, включая внутреннюю, удельная поверхность коксозольных частиц S'_p [1];

− средняя температура газа в КС t_g;

− тепловые эффекты реакций $C + O_2 = CO_2$ и $C + CO_2 = 2CO$;

− массовые доли кислорода и углекислого газа $r_{O_2,e}^{гор}$, $r_{CO_2,e}^{газ}$ на выходе из окислительной и восстановительной зон, соответственно, определяющие целевой состав продуктов газификации.

МЕТОДИКА ИНЖЕНЕРНОГО РАСЧЕТА

Первый этап расчета газогенератора связан с определением расходов газовых компонентов на входе и выходе из окислительной зоны. По известному расходу воздуха, подаваемого под решетку, вычисляются расходы кислорода и азота на входе в КС, что позволяет по заданному значению массовой доли непрореагировавшего кислорода $r_{O_2,e}^{гор}$ найти расходы кислорода и CO_2 в выходном сечении окислительной зоны и расход углерода, подаваемого в зону горения.

На втором этапе расчета определяются расходные характеристики на выходе из восстановительной зоны. По заданному значению массовой доли непрореагировавшего CO_2 $r_{CO_2,e}^{газ}$ вычисляются расходы CO_2 и CO. Это дает возможность определить массовый расход углерода в зоне газификации, а также суммарный расход газообразных продуктов на выходе из восстановительной зоны и средний расход газа в КС.

На третьем этапе вычисляются аэродинамические и конструктивные характеристики реакционной камеры. По заданному значению порозности слоя ϵ с использованием известной формулы Тодеса рассчитываются средняя скорость газа в КС [3]:

$$u_g = \frac{\eta_g \, Ar \, \epsilon^{4,75}}{\delta(18 + 0{,}61\sqrt{Ar \, \epsilon^{4,75}})}, \quad (1)$$

площадь сечения реактора:

$$f = B_{g,m} / (3600 u_g \rho_{g,m}), \quad (2)$$

и диаметр реакционной камеры:

$$D_b = \sqrt{\frac{4f}{\pi}}, \quad (3)$$

где Ar − критерий Архимеда; η_g, $\eta_{g,m}$ − вязкость и средняя плотность газа в объеме слоя; $B_{g,m}$ – средний по объему слоя расход газа в КС.

По найденным значениям расходов CO2 на входе $B_{CO_2,e}^{гор}$ и на выходе $B_{CO_2,e}^{газ}$ из восстановительной зоны, средней скорости газа и площади сечения КС f, с использованием уравнений не-

разрывности вычисляется концентрация CO_2 на входе:

$$C^{\text{газ}}_{CO_2,0} = B^{\text{гор}}_{CO_2,e}/(3600 u_g f) \quad (4)$$

и на выходе из зоны газификации:

$$C^{\text{газ}}_{CO_2,e} = B^{\text{газ}}_{CO_2,e}/(3600 u_g f) \quad (5)$$

Подобным же образом рассчитываются значения концентрации кислорода на входе и выходе из окислительной зоны $C^{\text{гор}}_{O_2,0}$ и $C^{\text{гор}}_{O_2,e}$.

На четвертом этапе расчета по заданной температуре газа и полученных в [1] кинетическим характеристикам рассчитывается константа скорости газификации

$$k_{C+CO_2} = k''_{0(C+CO_2)} \exp\left[- E_{C+CO_2} / \left(R_g (t_g + 273)\right)\right]. \quad (6)$$

Далее, используя найденные на предыдущих этапах концентрации газообразных компонентов на входе и выходе зон горения и газификации и среднюю скорость газа, определяются высоты зон горения и газификации при помощи аналитических выражений, полученных из уравнений неразрывности для кислорода и углекислого газа. Интегрирование уравнения неразрывности для двуокиси углерода

$$u_g \frac{d\rho_{CO_2}}{dz} = -\rho^{n}_{CO_2} \rho^{1-n}_{ф(C+CO_2)} k_{C+CO_2} S_p (1-\epsilon)\rho_p \quad (7)$$

где n – порядок реакции $C+CO_2$, приводит к следующему соотношению для изменения плотности CO_2 по высоте зоны восстановления (8):

$$\rho^{\text{газ}}_{CO_2} = \left[(\rho^{\text{газ}}_{CO_2 0})^{1-n} - 0{,}65 \rho^{1-n}_{ф(C+CO_2)} k_{C+CO_2} (1-\epsilon)\rho_p \frac{S_p (z + H^{\text{гор}})}{u_g} \right]^{1/(1-n)}.$$

Преобразование выражения (8) позволяет определить высоту зоны газификации:

$$H^{\text{газ}} = \frac{\left[(C^{\text{газ}}_{CO_2,0})^{1-n} - (C^{\text{газ}}_{CO_2,e})^{1-n} \right] u_g}{(1-n) C^{1-n}_{ф(C+CO_2)} k_{C+CO_2} S'_p (1-\epsilon)\rho_p}. \quad (9)$$

Для определения высоты зоны горения вначале рассчитывается температура горящих частиц $t^{\text{гор}}_p$. Для этого используется известное уравнение для «равновесной» температуры [3], основанное на равенстве тепловыделения на поверхности частицы из-за протекания гетерогенной реакции и теплообмена (лучистого и кондуктивно-конвективного) между частицей и КС:

$$t^{\text{гор}}_p = t_g + \frac{\alpha^{\text{гор}}_D (\rho^{w}_{O_2})^{\text{гор}} Q_{C+O_2}}{\mu_{O_2} (\alpha^{\text{гор}}_{con} + \alpha^{\text{гор}}_{rad})}, \quad (10)$$

где коэффициенты лучистого и кондуктивно-конвективного теплообмена между частицей и слоем находяться по рекомендациям [3].

Скорость реакции горения рассчитывается по известным кинетическим характеристикам реакции $C + O_2$ для угля данной марки, зольности и размера частиц [2] с учетом внешнедиффузионного торможения, определяемого коэффициентом массообмена $\alpha^{\text{гор}}_D$ [4]. Окончательно высота зоны горения определяется из выражения (11), которое получается путем интегрирования дифференциального уравнения неразрывности для кислорода в интервале $0<z< H^{\text{гор}}$:

$$H^{\text{гор}} = \frac{6((C^{\text{гор}}_{O_2 0})^{1-m} - (C^{\text{гор}}_{O_2,e})^{1-m})(\alpha^{\text{гор}}_D + k_{C+O_2})\delta u_g}{(1-m)\alpha^{\text{гор}}_D k_{C+O_2} C^{1-m}_{ф(C+O_2)} (1-\epsilon)}, \quad (11)$$

где m – порядок реакции $C + O_2$.

Завершающий этап расчета газогенератора связан с построением уравнения теплового баланса КС, которое может быть записано в виде:

$$B_f c_f t_f + B_{air} c_{air} t_{air} + B^{\text{гор}}_C Q_{C+O_2} / \mu_C = B^{\text{газ}}_{g,e} c^{\text{газ}}_{g,e} t_g + \\ + B_{ash} c_{ash} t^{\text{гор}}_p + B^{\text{газ}}_C Q_{C+CO_2} / \mu_C + Q_{wat} + \Delta Q, \quad (12)$$

где B_f, B_{ash} – расходы топлива и золы;

$c_f, c_{air}, c_{ash}, c^{\text{газ}}_{g,e}$, – теплоемкости угля, воздуха, золы и газа;

t_f, t_{air} – температуры топлива и воздуха;

Q_{C+O_2}, Q_{C+CO_2} – тепловые эффекты реакций $C + O_2 = CO_2$ и $C + CO_2 = 2CO$;

μ=12 кг/кмоль – молекулярная масса углерода.

Левая часть уравнения (12) включает в себя физическую теплоту исходного угля и воздуха, тепловыделение за счет реакции $C + O_2 = CO_2$. Правая – учитывает теплоту уходящих генераторных газов и сливной золы, поглощение теплоты из-за реакции $C + CO_2 = 2CO$, теплоту, затраченную на подогрев и испарение влаги топлива Q_{wat}, теплоту, воспринятую газораспределительной решеткой, и потери тепла в окружающую среду ΔQ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основании системы уравнений (1)–(12) рассчитаны четыре варианта воздушных газогенераторов кипящего слоя. Начальные условия и результаты расчетов приведены в табл.1 и табл.2, соответственно. Варианты отличаются маркой угля: львовско-волынский газовый – ЛВГ (варианты 1, 3, 4) и донецкий газовый – ДГ (вариант 2). В вариантах 1, 2 использованы кинетические константы реакции $C + CO_2$ в приближении Аррениуса, в 3, 4 – в приближении Ленгмюра-Хиншельвуда, учитывающие химическое торможение реакции ее продуктом CO. Для упрощения расчетов по вариантам 3, 4 кинетические константы приведены к аррениусовскому виду выражения для скорости газификации с учетом снижения эффективного значения предэкспоненциального множителя при средней по высоте зоны концентрации CO.

Таблица 1.

Исходные данные для расчета процесса воздушной газификации в КС.

Наименование, обозначение	Размерность	Варианты расчета			
		Без учета химторможения		С учетом химторможения	
		1	2	3	4
Уголь	–	ЛВГ	ДГ	ЛВГ	ЛВГ
Расход воздуха под решетку B_{air}	кг/ч	9000	9000	9000	9000
Порозность КС є	–	0,7	0,7	0,7	0,643
Средний диаметр частиц δ	мм	1,6	1,6	1,6	1,6
Кажущаяся плотность частиц ρ_p	кг/м^3	1150	1150	1150	1150
Энергия активации E_{C+O_2}	кДж/кмоль	$115\cdot10^3$	$114\cdot10^3$	$115\cdot10^3$	$115\cdot10^3$
Химическая константа $k''_{0(C+O_2)}$	м/с	$36{,}1\cdot10^3$	$30{,}0\cdot10^3$	$36{,}1\cdot10^3$	$36{,}1\cdot10^3$
Удельная наружная пов-ть S_p	м^2/кг	3,26	3,26	3,26	3,26
Стехиометрический коэффициент β (C + O_2)	–	0,4	0,4	0,4	0,4
Порядок реакции *m* (C + O_2)	–	0,85	0,85	0,85	0,85
Фикс.концентрация O_2 $C_{ф(C+O_2)}$	кг/м^3	0,3	0,3	0,3	0,3
Энергия активации E_{C+CO_2}	кДж/кмоль	$204\cdot10^3$	$201\cdot10^3$	$204\cdot10^3$	$204\cdot10^3$
Химическая константа $k''_{0(C+CO_2)}$	м/с	16,94	14,60	10,50	10,50
Удельная полная пов-ть S'_p	м^2/кг	$186\cdot10^3$	$179\cdot10^3$	$186\cdot10^3$	$186\cdot10^3$
Стехиометрический коэффициент β (C + CO_2)	–	0,272	0,272	0,272	0,272
Порядок реакции *n* (C + CO_2)	–	0,33	0,35	0,33	0,33
Фикс.концентрация CO_2 $C_{ф(C+CO_2)}$	кг/нм^3	1,96	1,96	1,96	1,96
Температура газов в КС t_g	К	1123	1123	1123	1123
Состав исходного топлива:					
C^r		0,45	0,45	0,45	0,45
W^r		0,10	0,10	0,10	0,10
A^r		0,45	0,45	0,45	0,45

Таблица 2.

Результаты расчетов рабочего процесса в газогенераторе с КС.

Наименование	Размерность	Варианты расчета			
		1	2	3	4
Высота слоя в рабочем состоянии	м	2,04	2,09	2,04	1,87
Высота зоны газификации	м	1,5	1,5	1,5	1,5
Высота зоны горения	м	0,54	0,59	0,53	0,37
Диаметр КС	м	2,05	2,05	2,05	2,38
Средняя температура частицы в зоне горения	К	1285,6	1274,8	1285,6	1272,8
Скорость газа (на полное сечение КС)	м/с	2,64	2,64	2,64	1,96
Сечение КС	м^2	3,3	3,3	3,3	4,4
Средний коэф. массообмена газ-частица $\alpha_D^{гор}$	м/с	0,614	0,614	0,614	0,560
Константа скорости гетерогенной реакции C + O_2	м/с	0,77	0,64	0,77	0,68
Константа скорости гетерогенной реакции C + CO_2	м/с	$5{,}5\cdot10^{-9}$	$6{,}5\cdot10^{-9}$	$3{,}4\cdot10^{-9}$	$3{,}4\cdot10^{-9}$
Расход углерода в зоне горения	кг/ч	760,5	760,5	760,5	760,5
Расход углерода в зоне газификации	кг/ч	732,5	742,5	539,9	731,0
Расходы на выходе из зоны газификации, кг/ч:					
O_2		62,2	62,1	62,2	62,2
CO_2		47,3	10,7	753,2	53,0
CO		3453,5	3500,2	2555,1	3446,6
N_2		6930	6930	6930	6930
Газовой смеси		10493,0	10503,0	10300,5	10491,8
Состав генераторного газа на выходе из КС, % об. сух.:					
O_2		0,52	0,52	0,54	0,52
N_2		66,1	66,0	69,2	66,1
CO_2		0,29	0,07	4,79	0,32
CO		33,1	33,4	25,5	33,1

В целом результаты расчетов по таким основным показателям, как высоты зон горения и газификации, близки к известным литературным данным по воздушным КС-газогенераторам на газовых (битуминозных) углях [5]. Вместе с тем использование, наряду с диффузионными, и кинетических характеристик реагирования коксового остатка с газами, в том числе полученных автором в различных приближениях, позволяет существенно уточнить некоторые важные закономерности рабочего процесса.

Из табл.2 видно, что при равных значениях высот зоны газификации и порозности КС в ва-

риантах 1, 2 составы генераторных газов оказываются близкими, хотя отношение произведений

$$(S'_p k_{C+CO_2})_2 / (S'_p k_{C+CO_2})_1 = 1{,}14$$

для различных углей. Это можно объяснить тем, что без учета химического торможения в вариантах 1, 2 концентрация CO_2 на выходе из КС снижается до менее 0,3%, т.е. практически до исчерпания газообразного реагента. В этих условиях несколько большая реакционная способность угля ДГ по сравнению с ЛВГ нивелируется.

При той же высоте зоны газификации и порозности КС учет влияния химического торможения для угля ЛВГ (вариант 3) заметно уменьшает константу скорости гетерогенной реакции C + CO_2, количество израсходованных в зоне газификации углерода и CO_2. Как следствие, в генераторном газе снижается содержание CO и возрастает содержание CO_2, из-за чего его калорийность падает. Те же закономерности при учете химического торможения проявляются для угля ДГ. Это показывает необходимость учета химического торможения при расчете рабочего процесса в воздушных газогенераторах с КС. Можно ожидать, что в случае применения обогащенного кислородом дутья и, следовательно, повышения средней концентрации CO в зоне газификации, влияние химического торможения на полноту реагирования будет еще более заметным.

Поскольку при данной температуре и концентрации реагентов скорость процесса газификации определяется удельной полной поверхностью, которая слабо зависит от размера частиц, уменьшение размера частиц не даст необходимого повышения скорости газификации. Частично компенсировать влияние химического торможения можно, увеличив массу реагирующего углерода в зоне газификации, например, за счет увеличения площади сечения КС, снижения скорости газа в слое и порозности КС (вариант 4).

ВЫВОДЫ

Разработанная методика инженерного расчета параметров рабочего процесса воздушной газификации угля в реакторе с КС, основанная на уравнениях теплового и материального балансов зон горения и газификации углерода и применении уравнений (9), (11) для расчета высот зон горения и газификации, дает результаты, близкие к характеристикам практически реализованных энергоустановок. Методика расчета требует небольшого объема эмпирической информации, позволяет определить конструктивные характеристики топки, оценить основные параметры тепловых и физико-химических процессов в газификаторе, целесообразность использования данной технологии для газификации того или иного топлива.

Использование полученных в [1] кинетических констант реакции C+CO_2 в приближении Аррениуса (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, химическая константа, порядок реакции) и Ленгмюра-Хиншельвуда (предэкспоненциальные множители и энергии активации элементарных стадий), а также значений реагирующей поверхности коксозольных частиц для реакции C+CO_2, позволяет существенно уточнить некоторые важные закономерности рабочего процесса.

На основании результатов численных исследований рабочего процесса в КС-газогене-раторе для углей ДГ и ЛВГ с использованием полученных в [1] кинетических констант реакции C+CO_2 можно дать следующие рекомендации:

– использование кинетических констант в приближении Ленгмюра-Хиншельвуда, т.е. с учетом химического торможения реакции газификации ее продуктом CO, при заданной высоте и порозности КС приводит к снижению расчетных значений степени газификации углерода и калорийности генераторного газа по сравнению с полученными при использовании традиционного приближения Аррениуса, что подтверждает важность учета химического торможения при расчете и проектировании газогенераторов с КС;

– частично компенсировать влияние хими-ческого торможения реакции C+CO_2 можно, увеличив массу реагирующего углерода в зоне газификации, например, за счет увеличения площади сечения КС, снижения скорости газа в слое и порозности КС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Монастырева Т.Н. Исследование кинетики углекислотной газификации коксов углей разной стадии метаморфизма // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2010. - №4. С.15-21.
2. Майстренко О.Ю. Основні закономірності горіння та газифікації високозольного вугілля в різних модифікаціях киплячого шару: Автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.14.04 – К.: Інститут газу НАНУ, 1999. – 35 с.
3. Баскаков А. П., Лукачевский Б. П.. Мухленов И. П. и др. Расчеты аппаратов кипящего слоя. Справочник. - Л.: Химия, 1986. - 352 с.
4. Померанцев В. В., Арефьев К. И., Ахмедов Д. Б.и др. Основы практической теории горения. - Л.: Энергоатомиздат, 1986. - 312 с.
5. Корчевой Ю.П., Кузьменко Б.В., Майстренко А.Ю. Современные угольные энерготехнологии. – К.: 1998. – 64 с. (Препр. / Об-во “Знание” Украины).