УДК 662.76; 622.7.002.82

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СЖИГАНИЯ ВОДОРОД-ВОДОУГОЛЬНОЙ ПУЛЬПЫ

Трошенькин Б.А., Трошенькин В.Б.

Институт проблем машиностроения им.А.Н.Подгорного НАН Украины, Харьков, Украина

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены закономерности горения распыленной водоугольной суспензии в воздухе с кислородом и паром. Отмечено, что вода активно содействует интенсивному горению угля, выполняя роль промежуточного окислителя, что увеличивает суммарную скорость сгорания. Кратко изложены этапы развития теории гетерогенных реакций. Раскрыты особенности сжигания водород-водоугольного топлива. Показано, что подача определенного количества водорода, получаемого при электролизе водоугольной пульпы, улучшает условия горения топлива.

Предложены зависимости для расчета процесса сжигания водород-водоугольного топлива.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, при использовании на ТЭС низкокалорийного топлива необходимо подавать газ на «подсветку» факела в топке. Вместе с тем, не всегда удается обеспечить станцию плановыми поставками газа. Так, например, на Змиевской КЭС, располагающей восемью мощными парогенераторами, однажды возникли затруднения с получением газа. Котлы начали останавливать один за другим. Если бы был остановлен последний котел, то возникли бы значительные проблемы с пуском в работу всей КЭС. Причина заключается в том, что от одного работающего котла разогреваются все остальные. К счастью, в тот период до остановки последнего котла дело не дошло.

Данный инцидент послужил толчком к поиску более устойчивых способов снабжения электростанций газом. Несомненно наиболее оптимальным вариантом является выработка горючего газа самой станцией. Такая возможность появилась в связи с намечаемым переводом пылеугольных топок на сжигание водоугольных суспензий. Достаточно лишь предварительно подвергнуть суспензию электролизу с тем, чтобы получить необходимое для сжигания количество водорода. Причем стоимость этого водорода примерно в два раза ниже, чем в случае его генерирования электролизом воды. Открывается также перспектива стабилизации работы электростанций на оптимальном по мощности уровне. Последнее достигается накоплением водорода в баллонах высокого давления в ночной период с последующим использованием его в утренние и дневные часы, когда нагрузка электросетей резко возрастает [1].

В связи с вышеизложенным появилась необходимость в разработке теории сжигания водород-водоугольных топлив. Но вначале рассмотрим некоторые закономерности сжигания водоугольных суспензий [2].

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Модель горения частицы твердого топлива, в т. ч. капли водоугольной суспензии (ВУС), включает ряд стадий (рис.1).

При вводе частицы в высокотемпературную окислительную среду она вначале проходит стадию прогрева I при определяющем влиянии внешнего теплообмена и массопереноса на изменение массы и температуры частицы. При выгорании частицы высоковлажного топлива или капли водоугольной суспензии

вслед за стадией прогрева наблюдается стадия поверхностного испарения влаги (на рисунке не показана), протекающая при постоянной температуре частицы. Собственно процесс горения частицы начинается со стадии II - стадии дальнейшего прогрева частицы и начала низкотемпературных экзотермических реакций внутри объема частицы, что приводит к достаточно резкому увеличению ее температуры и потере массы.

Стадия III характерна уменьшением скорости роста температур в связи с началом эндотермических реакций деструкции угольного вещества с выходом летучих продуктов. Стадия завершается воспламенением летучих вокруг частицы, что приводит к интенсификации процессов деструкции внутри частицы. Эти процессы продолжаются во время IV стадии - горения летучих; V - параллельное протекание процессов горения летучих вокруг объема частицы и начало поверхностного гетерогенного горения углерода, о чем свидетельствует резкое возрастание температуры поверхности частицы; VI - стадия активного поверхностного горе-ния с догоранием вокруг поверхности еще выделяющихся летучих. На этой стадии достигается максимальная температура поверхности частицы.

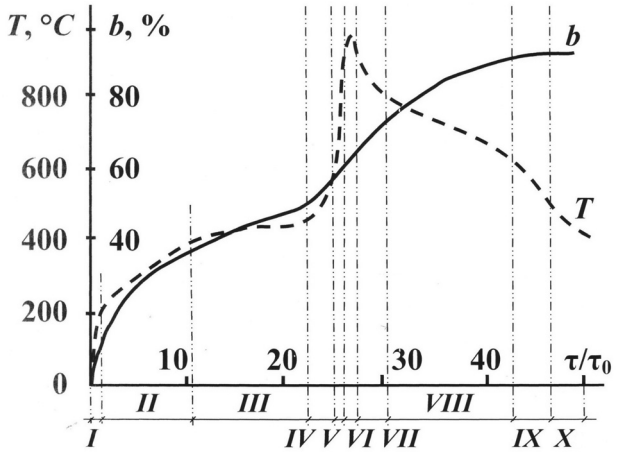

Рис.1 Изменение массы частицы b и температуры ее поверхности T в зависимости от времени выгорания τ/τ_0.

Во время I - V стадий происходит изменение структуры реагирующей частицы с резким увеличением ее пористости и активации открывающейся поверхности. На стадии VII наблюдается активное горение коксового (углеродного) остатка частицы с догоранием еще выделяющихся летучих на ее поверхности. Эта стадия характеризуется резким падением температуры на поверхности частицы. VIII стадия - горение коксового остатка, как правило, самая продолжительная стадия, протекающая при плавном снижении температуры поверхности и развитии реакций внутри объема частицы. Процесс горения заканчивается стадией IX, в основе которой лежит внутреннее реагирование углерода частицы с диффундирующими внутрь ее газами, и стадией X - охлаждение зольного остатка частицы до температуры среды. Важно, что практически все стадии протекают при разных режимах горения от чисто диффузионных (стадии I, II, IV, VII - IX) до кинетических (стадии III, VI).

При термической деструкции угольного вещества (стадии II - V) происходит выделение продуктов деструкции в виде газа, кислоты, воды и смолы. Относительная доля выделяющихся газа и жидкости зависит от скорости нагрева частицы: чем выше скорость нагрева, тем выход этих веществ больше. По мере продвижения к поверхности частицы вода и кислоты испаряются, а смола и газообразные углеводороды подвергаются вторичному разложению. Водяной пар, проходя через раскаленную углеродную поверхность, на стадиях IV и V может вступать в реакцию с углеродом и интенсифицировать процесс.

В конце III стадии процесса происходит воспламенение частицы топлива, которое практически во всех случаях начинается с воспламенения выделившихся из нее горючих летучих, имеющих более низкую температуру воспламенения, чем углеродный ее остаток. В связи с этим роль летучих в процессе воспламенения во многом является решающей. Выход летучих является следствием деструкции угольного вещества; чем выше интенсивность их выхода, тем больше глубина деструкции, прямым следствием которой является активация образующейся новой реакционной поверхности твердого остатка за счет повышения пористости частицы. Образование летучих в объеме частицы приводит к повышению ее внутреннего давления и к разрыхлению поверхности твердого остатка, что способствует существенной интенсификации процесса горения в целом, особенно на заключительной его стадии.

© Трошенькин Б.А., Трошенькин В.Б.

Распыленные капли водоугольной суспензии в потоке воздуха, попадая в высокотемпературную окислительную среду, сначала подсыхают с поверхности (стадия поверхностного испарения влаги), затем зона испарения влаги проходит внутрь капель, образуя на поверхности высокопористый прочный конгломерат частиц угля с высоким термическим сопротивлением. Это приводит к тому, что уже в начальный период испарения влаги в массе капли суспензии в зоне испарения происходят процессы на поверхности угольных частиц, снижающие энергию активации их реакции с кислородом. Задолго до завершения испарения влаги температура образовавшегося на поверхности капли агломерата угольных частиц достигает температуры воспламенения, что приводит к воспламенению угольных частиц в агломерате.

Влага суспензии из центральных районов капли, диффундируя к поверхности, переносит частицы угля к ее периферии так, что к концу процесса испарения вместо капель образуется ксеносфера (полая сфера) процесс горения которой завершается образованием аналогичной ксеносферы, но состоящей только из частиц золы угля суспензии. Влага топлива, проходя сквозь зону горения, активно участвует в реакции с углеродом:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 ,$$

а образующиеся продукты реакции в присутствии водяного пара полностью догорают вокруг поверхности образовавшегося агломерата капли.

Эти важные особенности закономерностей процесса горения водоугольных суспензий приводят к высокой теплоте выгорания топлива (98-99,5 % при полном отсутствии химической неполноты сгорания); возможности снижения избытка воздуха с 25 % (для угля) до 3-7 % (для суспензии); резкому уменьшению образования летучей золы и устранению необходимости периодической чистки поверхностей нагрева котла от загрязнений; уменьшению образования вредных выбросов (пыли, окислов серы и азота) в связи с отсутствием летучей золы и угольной пыли, снижением температуры горения (оксиды азота) и возможности введения в массу суспензии необходимых присадок, которые позволяют связать до 70-85 % оксидов серы.

ОСОБЕННОСТИ СЖИГАНИЯ ВОДОРОД-ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Ранее было показано, что при температурах выше 250 °С реакция взаимодействия углерода с водяным паром должна идти самопроизвольно [3]. Исходя из этого количество генерируемого при электролизе пульпы водорода должно быть таким, чтобы при его сжигании в кислороде воздуха температура смеси поднялась выше 250 °С.

Очевидно, что математические модели сжигания легколетучих и водорода разработаны достаточно подробно и поэтому на них нет смысла останавливаться. Априори можно утверждать, что основное сопротивление процессу сжигания водород-водоугольной суспензии создает стадия взаимодействия водяного пара с кристаллическим углеродом, т.е. гетерогенная реакция. В связи с этим ниже кратко рассмотрены этапы развития теории гетерогенных реакций.

Модели топохимических реакций разрабатывались с учетом геометрических и энергетических характеристик системы.

Основными факторами, определяющими место образования зародышей на поверхности частиц, являются вероятность захвата и возможность выделения газообразных продуктов. Выражение доли прореагировавшего вещества учитывает оба этих фактора и может быть решено только приближенно. Однако для случайного распределения Аврами [4] решил уравнение, используя понятие о расширенном объеме прореагировавшего вещества. Принятое допущение оказалось справедливым лишь для умеренных превращений. Мампель [5] рассмотрел процесс образования ядер и их рост в системах, состоящих из шарообразных микрокристаллов. Влияние предложенной модели на развитие теории процесса оказалось незначительным ввиду трудностей приготовления образцов, на которых возможна ее проверка. Праут и Томпкинс [6] учли возможность образования зародышей в цепном процессе и предложили свое обобщающее уравнение. Болдырев [7] объяснил влияние примесей на кинетику процесса зародышеобразования, во-первых, деформационным действием решетки включения на пограничный слой ос-

новного вещества и, во-вторых, изменением характера электронных и ионных процессов, протекающих на границе раздела примесь-исходное вещество. Янг [8] разделил реакции разложения на два подкласса. В одном подклассе цепная разветвленная реакция проходит только на поверхности кристалла, при этом в точках разветвления образуются компактные объемные ядра, в другом - характерно растрескивание кристалла, вызванное проникновением реакции в объем исходного вещества. Дельмон [9] развил подход, предложенный Мампелем, и рассмотрел кинетические характеристики взаимодействия газа с твердым телом, включая последующую диффузию. Для многих важных кинетических задач Дельмон дал численные решения и привел табличные данные. Барре [10] сделал обзор работ по кинетике гетерогенных реакций, уделяя особое внимание физическому смыслу констант, входящих в математические зависимости. Розовский [11] построил ряд теоретических моделей и дал численные решения применительно к конкретным реакциям. Браун и др. [12] рекомендовали интервалы применимости и корректности известных кинетических уравнений реакций взаимодействия и термического разложения. Отмечено, что большинство зависимостей неудовлетворительно описывает конечную стадию процесса. Это связывают с одновременным влиянием таких факторов, как размер частиц, фрагментация кристаллитов, хемосорбция газообразных продуктов на твердом остатке, отравление и т.д. Ерофеев, анализируя вероятность взаимодействия молекул данной системы, получил уравнение [13]

$$V_\tau / V_{max} = 1 - \exp(-k\tau^n) \qquad (1)$$

где V_τ - текущий объем газообразных продуктов реакции; V_{max} - максимальный объем газообразных продуктов по окончании реакции; k - константа скорости реакции, зависящая от температуры и природы вещества; τ - время; n - постоянная, учитывающая на каких элементах поверхности развивается реакция.

В работах [8, 12, 14, 15] высказано мнение, что уравнение (1) наиболее полно отражает формальную кинетику процесса.

Таким образом, мы не сделаем большой ошибки, обобщая опытные данные по уравнению Ерофеева.

Можно проследить изменение скорости реакции с помощью графика. Для этого следует на оси ординат отложить отношение V_τ / V_{max} , а на оси абцисс время τ. В итоге для различных типов углей (бурых, каменных и антрацитов) мы получим семейство S-образных кривых. Все кривые характеризуются точкой перегиба, откуда явствует, что скорость реакции в начальной стадии возрастает, достигает максимума, а затем к концу процесса падает. График по сути отражает изменение реакционной поверхности. Вначале очаги реакции возникают локально на каждой частице, затем величина реакционной поверхности достигает максимума при равенстве с внешней поверхностью частиц и далее, по мере того, как частицы уменьшаются в размерах и вплоть до их исчезновения эта поверхность стремится к нулю.

Каждая S-образная кривая представляет две состыкованные между собой экспоненты. При двойном логарифмировании экспоненты преобразуются в прямые, что позволяет найти значения константы k и постоянной n для каждой прямой.

Разумеется, что время τ не должно превышать время прохождения многофазного потока через парогенератор.

С математической точки зрения уравнение формальной кинетики, предложенное Ерофеевым, достаточно корректно описывает процесс. Вместе с тем, остаются неизвестными энергетические характеристики реакций.

Ниже приведены основные этапы становления моделей процесса, учитывающих энергетический фактор.

Онсагер впервые сформулировал общий принцип, а именно, принцип наименьшего рассеяния энергии [16, 17]. Кроме того, Онсагер выдвинул и частный принцип, согласно которому необратимые процессы при небольших отклонениях от термодинамического равновесия могут быть описаны линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами. Де Донде [18] ввел понятия степени протекания, или химической переменной, а также показал возможность использования функции сродства для анализа смещения равновесия в гетерогенных системах. Пригожин [19] предложил новый общий принцип - принцип наименьшего производства энтропии, оказавшийся для решения практических за-

дач более удобным, чем принцип Онсагера. Зубарев [20] рассмотрел статистическую теорию химических реакций как в линейном, так и в нелинейном по термодинамическим силам приближении. Дьярмати [21] установил соотношение между принципами Онсагера и Пригожина и формы уравнений последующих приближений, поскольку уравнения Онсагера являются линейным приближением. Из вариационного принципа наименьшего рассеяния энергии, представленного через силы, Дьярмати вывел уравнения теплопроводности, диффузии и вязких течений. Более подробно сведения по термодинамике необратимых процессов изложены в работах [22-27].

Согласно основным положениям термодинамики необратимых процессов опытные данные рассматриваемой реакции могут быть обобщены уравнением

$$dGi / d\tau = A \cdot d\alpha/d\tau \ ,$$

где dGi - изменение энергии Гиббса;

$$dGi = dH - TdS \ ,$$

где dH - изменение энтальпии реакции; T - температура реакции; dS - изменение энтропии реакции; A - химическое сродство; τ - время;

$$A = \sum_{i,j} \nu_i \mu_i \ , \quad (i = 1, \ldots, I), \ (j = 1, \ldots, J),$$

где ν_i - стехиометрические коэффициенты реакции; μ_i - химический потенциал;

$$\mu_i = (\delta Gi/\delta n_i)P,T,n_i,$$

где P, T, n_i - индексы, означающие постоянство давления, температуры и массовых концентраций компонентов, кроме i - того компонента.

Полнота реакции

$$\alpha = V_\tau / V_{max}$$

Поскольку топохимические факторы ограничивают скорость реакции, то в первом приближении можно принять линейную зависимость

$$d\alpha/d\tau = L \cdot \sum_{i,j} \nu_i \mu_i \ ,$$

где L - кинетический коэффициент,

или если принять за основу скорость образования водорода с единицы поверхности углеродных частиц, то расчетная зависимость примет вид:

$$W = L^* \cdot \sum_{i,j} \nu_i \mu_i \ ,$$

где W - скорость реакции; L* - коэффициент, определяемый экспериментальным путем.

Здесь следует особо обратить внимание на то, что при взаимодействии множества частиц с водяным паром возникают трудности с определением величины реакционной поверхности. Более или менее определенные значения W могут быть найдены лишь для узкого интервала максимальных скоростей образования газов, когда реакционная поверхность примерно равна внешней поверхности угольных частиц.

Можно выделить ряд факторов, влияющих на значение коэффициента L*. В топохимических реакциях лимитировать скорость может не только процесс образования новой фазы, но и процесс разрушения исходного вещества. На деструкцию кристаллической решетки бурых, каменных и антрацитовых углей требуется различное количество энергии.

Другим важным фактором является наличие неорганических соединений в составе угля, которые могут блокировать реакционную поверхность.

Наконец, не последнюю роль играет гидродинамика потоков, возникающих в топочном пространстве.

ВЫВОДЫ

Показано, что уравнение Ерофеева достаточно корректно обобщает опытные данные по сжиганию водород-водоугольных суспензий. Для расчета максимальной скорости реакции следует применять уравнение, учитывающее энергетический фактор процесса. Последнее обстоятельство дает возможность физически более обоснованно оценить сопротивления реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Б. Трошенькин. Закономерности подготовки и сжигания водород-водоугольной пульпы / В.Б. Трошенькин, В.П. Маркосова, Б.А. Трошенькин // Современная наука: иссле-дования, идеи, результаты, технологии. Сб. на-уч. статей. - К.: Изд-во НПВК «Триакон», - № 3(5), 2010. - С. 26-29.
2. Теплогенерирующие установки: Учеб. для вузов / Г.Н. Делягин, В.И. Лебедев, Б.А. Пермяков. - М.: Стройиздат, 1986. - 559 с.
3. Трошенькин В. Б. Электрохимическая газификация угля. 2. Термодинамические расчеты / Трошенькин В.Б., Маркосова В.П., Трошенькин Б.А. // Энерготехнологии и ресурсосбере-жение, 2010. № 2, - С. 8-13.
4. Avrami M. Kinetics of Phase Change // J. Chem. Phys. - 1939. - 7. № 12. - P. 1103-1112.
5. Mampel K.L. Zeitumsatzformeln fûr heterogene Reaktionen an Phasengrenzen fester Körper // Z. Phys. Chem. - 1940. - 187. - 4. - S. 235-249.
6. Prout E.G., Tompkins F.G. The thermal decompo-sition of potassium permanganate // Trans. Faraday Soc. - 1944. - 40. - № 274. - P. 488-498.
7. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. - Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963. - 246 с.
8. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. - М.: Мир, 1969. - 264 с.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М.: Мир, 1972. - 556 с.
10. Баре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир, 1976. - 400 с.
11. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. - М.: Наука, 1980. - 324 с.
12. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. - М.: Мир, 1983. - 360 с.
13. Ерофеев Б.А. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ. - Докл. АН СССР, - 1946. - 12. - №6. - С. 515-518.
14. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы хи-мической кинетики / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга под ред. А.М. Бродского. - М.: Мир, 1983. - 528 с.
15. Общие основы химической технологии / Бретшнайдер С., Кавецкий В., Лейко Я. и др. - Л.: Химия, 1977. - 504 с.
16. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes // Phys. Rev. 1931. - 37. - P. 405-407; - 38. - P. 2265-2267.
17. Onsager L., Fuoss J. Reciprocal relations in irreversible processes // Phys. Chem. 1932. - 36. - P. 2289-2293.
18. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). - М.: Металлургия, 1984. - 136 с.
19. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. - М.: Мир, 1973. - 280 с.
20. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. - М.: Наука, 1971. - 416 с.
21. Дьямарти И. Неравновесная термодинамика (теория поля и вариационные принципы). - М.: Мир, 1974. - 304 с.
22. Кубо Р. Термодинамика. - М.: Наука, 1970. - 304 с.
23. Мюнстер А. Химическая термодинамика. - М.: Мир, 1971. - 296 с.
24. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. - М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. - 536 с.
25. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. - М.: Химия, 1984. - 336 с.
26. Джонсон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. - М.: Мир, 1985. - 328 с.
27. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. - М.: Изд-во Моск. ун-т, 1989. - 240 с.

© Трошенькин Б.А., Трошенькин В.Б.