

УДК 662.764: 662.659

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ТЕПЛООБМЕНА ПРИ КОНВЕРСИИ УГЛЕЙ И ШЛАМОВ В ПОТОКЕ ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА

*Шевырев С.А., Азиханов С.С., Алексеев М.В., Казакин Е.И.,
Прибатурин Н.А., Богомолов А.Р., Сорокин А.Л.*

*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово*

В последнее десятилетие в связи с истощением запасов газообразного и жидкого топлива все более актуальной становится проблема энергетической независимости и безопасности производственных процессов и объектов жизнеобеспечения. Рост темпа добычи и увеличение доли обогащения угля влечет за собой возрастание количества угольных отходов, содержащих органическую составляющую в количестве, экономически целесообразном для использования, но не вполне пригодных для переработки с использованием существующих традиционных технологий. К таким отходам можно отнести высокозольные шламы углеобогащительных фабрик, а также штыб, образующийся при угледобыче. Поэтому важное значение приобретает развитие технологий нетопливного использования органической части отходов угольной промышленности. В частности, исследованию процессов газификации углеродсодержащих веществ в потоке перегретого пара в последнее время уделяется все большее внимание [1]. Преимущество использования газифицирующего агента в виде водяного пара подтверждается недавними зарубежными исследованиями, представленными, в частности, в работах [3–7]. Исследования направлены на реализацию технологий конверсии органического сырья на основе использования перегретого водяного пара с целью получения высококалорийного продуктового газа или синтез-газа для химических производств. Создание промышленной технологии переработки требует большого объема экспериментальных исследований, который может быть значительно сокращен при сочетании модельных экспериментальных исследований конверсии перегретым паром с численным моделированием процесса.

В данной работе исследования процесса паровой газификации углеродсодержащих отходов проводились на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис. 1. Внутренний диаметр реактора составлял 21 мм. Конверсия образцов осуществлялась в плотном слое частиц в среде перегретого (до 1200 °С) водяного пара без доступа кислорода при давлении, незначительно превышающем атмосферное. Перегретый пар получался при сгорании стехиометрической водородно-кислородной смеси в потоке насыщенного водяного пара [2]. Расходы насыщенного пара и горючей смеси составляли соответственно 5...10 л/мин ($T = 120\text{--}130^\circ\text{C}$) и 2...5 л/мин. В качестве исходного материала использовались отходы угля (штыб) шахты «Березовская» с влажностью $W^a = 1,08\%$, содержанием летучих веществ $V^d = 19,27\%$, зольностью $A^d = 9,59\%$ и элементным составом $N = 1,51\%$, $C = 77,27\%$ и $H = 3,94\%$. Материал предварительно карбонизировали (удаление летучих веществ) путем прогрева при температуре 600 °С в течении 30 минут. Фракционный состав частиц колебался в пределах 3–4 мм; масса образца около 2,5 г. Измерения концентраций продуктов реакций (CO , H_2 , CO_2 , O_2 , CH_4) осуществлялись на поточном газоанализаторе Тест-1.

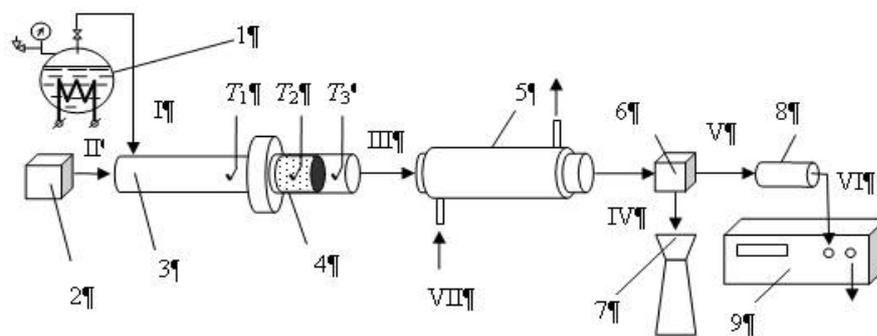


Рис. 1. Схема экспериментального стенда I – вход низкотемпературного пара; II – вход высокотемпературного пара; III – выход паро-газовой смеси; IV – выход конденсата; V – выход влажного газа; VI – выход сухого газа; VII – охлаждающая вода 1 – парогенератор; 2 – генератор горючей смеси; 3 – зона смешения рабочего участка; 4 – реакционная зона рабочего участка; 5 – конденсатор; 6 – емкость разделения; 7 – емкость сбора конденсата; 8 – емкость осушения газа; 9 – газоанализатор; T_1 , T_2 , T_3 – соответственно измерение температуры перед реакционной зоной, в реакционной зоне и после нее

В результате экспериментальных исследований были получены зависимости образования основных продуктов процесса паровой газификации от времени процесса при постоянных расходах пара, его температуры и исходного сырья. Уменьшение массы образца при конверсии за время эксперимента составляло от 12 % при температуре 735 °С до 58 % при температуре 1000 °С.

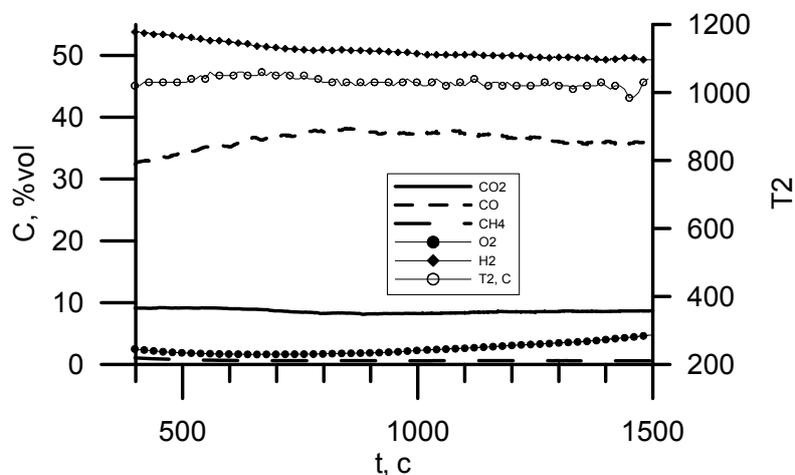
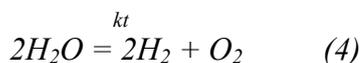


Рис. 2. Зависимости образования характерных продуктов реакций при газификации отходов шахты «Березовская» (стационарные условия); температура в слое материала 1000°С

На рис. 2 представлены типичные результаты изменения объемных концентраций продуктов и температуры в плотном слое материала. Обращает на себя внимание снижение концентрации водорода при одновременном увеличении содержания в смеси кислорода. Появление кислорода объясняется разложением пара на кислород и водород при каталитическом действии зольного скелета. В данном случае рассматривается модель прочного зольного каркаса. По этой модели предполагается, что размер частицы остается постоянной величиной вплоть до полной конверсии кокса, но плотность частицы меняется за счет уменьшения доли кокса и увеличения доли зольного остатка к общей массе частицы.

Так как содержание метана незначительное (оценка показала, что массовая доля выхода углерода в метан не превышает 3%), то при анализе кинетики паровой конверсии учитывались следующие реакции



Приведенные реакции являются стехиометрическими, т.е. характеризуют суммарные количественные соотношения исходных и конечных продуктов газификации углерода. Они не отражают реальной последовательности реакций материала с паром, которые проходят в определенной последовательности и с образованием промежуточных продуктов.

Для получения количественных данных по скоростям реакций, необходимых для численного моделирования процесса, была разработана методика обработки экспериментальных данных. При разработке этой методики предполагалось, что на этапе конверсии объемный выход продуктов конверсии постоянен. Для определения массового выхода компонент численным интегрированием произведений экспериментальных объемных концентраций CO и CO_2 на плотности этих компонент и объемный расход (неизвестный) вычислялся относительный массовый выход углерода M_C в этих компонентах. Отношение изменения массы образца ΔM_C к относительному выходу углерода M_C позволяет определить нормировку временной зависимости выхода углерода $\Delta m_C(t)$ (кг/с), а также абсолютные временные зависимости массового выхода $\Delta m_{O_2}(t)$, $\Delta m_{CO}(t)$ и $\Delta m_{CO_2}(t)$, (кг/с).

Обозначая массовые скорости реакций (1–4) ΔM_j (кг/с), где j – номер реакции, для системы реакций получим следующую систему линейных уравнений для суммарных скоростей выхода компонент:

$$\Delta m_C = \frac{\mu_C}{\mu_C + \mu_{H_2O}} \Delta M_1 + \frac{\mu_C}{\mu_C + \mu_{CO_2}} \Delta M_3, \quad \Delta m_{CO} = \frac{\mu_{CO}}{\mu_{CO} + \mu_{H_2}} \Delta M_1 + \Delta M_3$$

$$\Delta m_{CO_2} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{CO_2} + \mu_{H_2}} \Delta M_2 - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{CO_2} + \mu_C} \Delta M_3, \quad \Delta m_{O_2} = \frac{\mu_{O_2}}{2\mu_{H_2} + \mu_{O_2}} \Delta M_4.$$

Из этой системы линейных уравнений для каждого измерения по известным зависимостям выхода компонент вычисляются массовые скорости реакций (1–4).

Для проверки методики проводился расчет массового выхода H_2 по рассчитанным скоростям реакций (1-4) по следующей формуле:

$$\Delta m_{H_2} = \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{CO} + \mu_{H_2}} \Delta M_1 + \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{CO_2} + \mu_{H_2}} \Delta M_2 + \frac{2\mu_{H_2}}{2\mu_{H_2} + \mu_{O_2}} \Delta M_4.$$

Сравнение типичных результатов проверки с экспериментальными данными представлено на рис. 3. Наибольшее расхождение составляет около 15 %, что показывает работоспособность примененной методики. На рис. 4 представлены графики массовых скоростей $R1 - R4$ для реакций 1–4 соответственно при обработке экспериментальных данных для карбонизированных отходов угля шахты «Березовская».

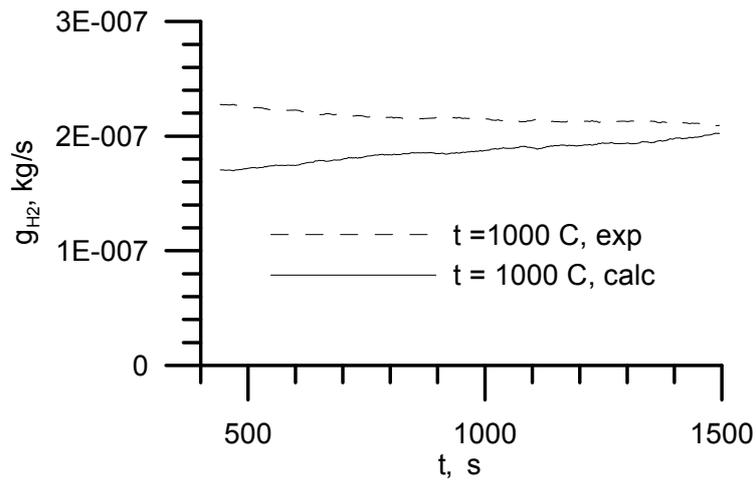


Рис. 3. Экспериментальная и расчетная зависимости массового выхода H_2

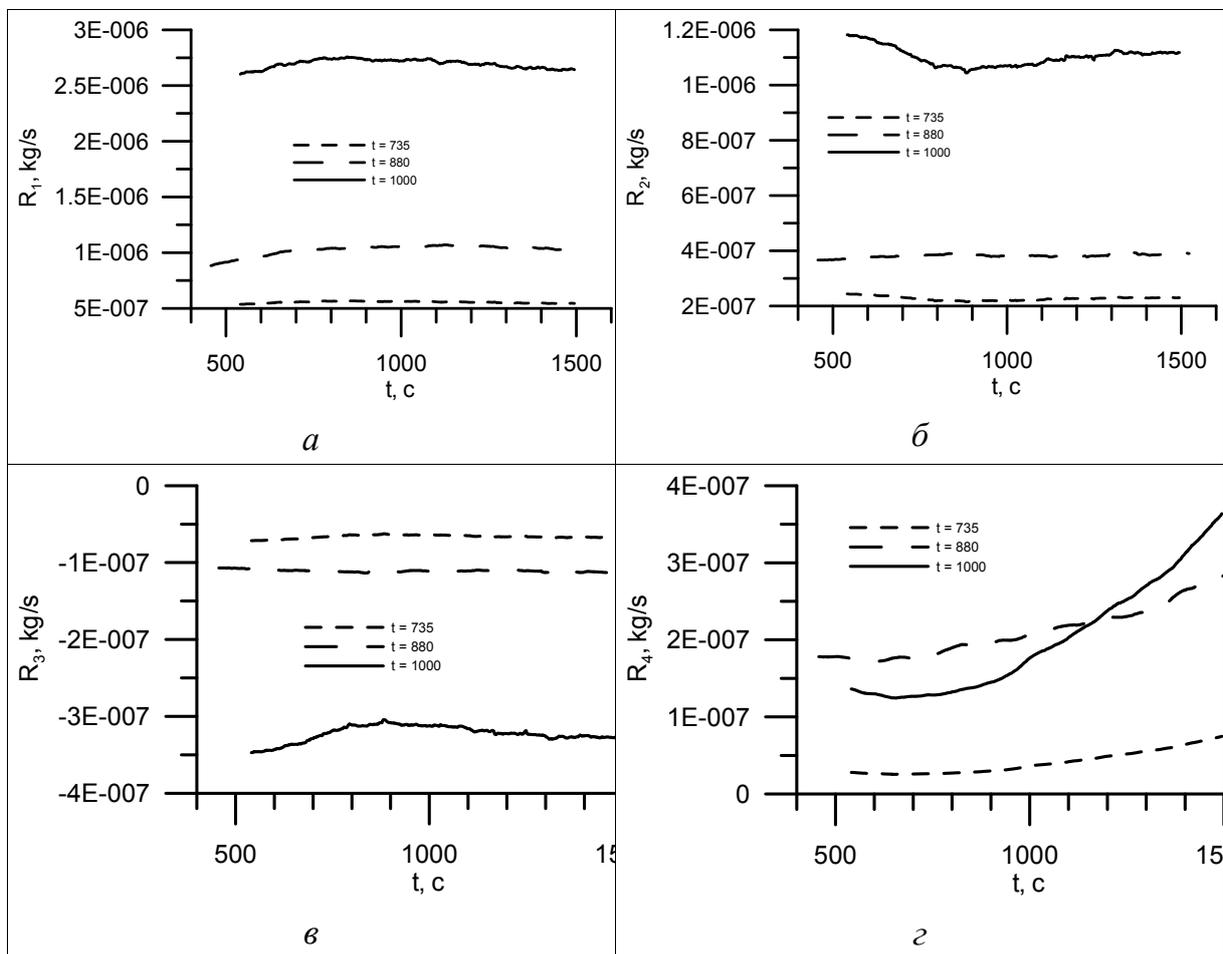


Рис. 4. Зависимость массовой скорости для реакций 1 – 4 (а–г, соответственно) от времени для карбонизированных отходов угля шахты «Березовская» при температуре перегретого пара 735, 880, 1000 °С.

На этапе конверсии скорости реакций 1, 2 и 3 практически постоянны, причем скорость реакции 3 смещена в сторону образования исходных веществ, т.е. происходит образование CO_2 из CO . Для проверки методики проводился расчет выхода углерода по рассчитанным скоростям реакций. Результаты совпали с результатом расчета по исходным данным с погрешностью менее 1%.

По результатам обработки экспериментальных данных была определена зависимость скорости конверсии углерода от температуры. Параметры режимов и скорость конверсии представлены в таблице.

Таблица. Скорость массового выхода углерода при конверсии для карбонизированных отходов угля шахты «Березовская»

T, °C	dM/M ₀	G, л/мин	k(T), г/с
800	0.19	6.787	0.0001364098652
880	0.226	6.7	0.0001656542365
1000	0.581	6.509	0.0004386102158

Аппроксимация по Аррениусу зависимости скорости конверсии от температуры дает $k(T) = 1.8 \cdot \exp(-10638.7/T)$ г/с. Эта формула может быть использована для оценки скорости конверсии в условиях, близких к условиям проведения эксперимента, т.е. при значительном стехиометрическом избытке пара.

Исследование конвективного теплообмена между зернистым слоем углеродсодержащего материала и потоком перегретого пара было проведено с целью уточнения существующих зависимостей конвективного теплообмена для дальнейшего численного моделирования. В работе [8] проведен детальный анализ экспериментальных зависимостей $Nu(Re, Pr, \varepsilon)$ для конвективного теплообмена между зернистым слоем и потоком. Анализ показал, что при значительном количестве работ у разных авторов, данные их плохо согласуются между собой. Таким образом, учёт всех обстоятельств, влияющих на конвективный теплообмен в зернистом слое, при воздействии скрытых параметров для каждого конкретного аппарата представляет относительно сложную задачу. Поэтому основная цель данного исследования – это проведение экспериментальной оценки интенсивности конвективного теплообмена из соображений идеальной теоретической оценки, описанной в работе [8]. Общую зависимость $Nu(Re, Pr)$ при порозности засыпки $\varepsilon = 0,4$ можно записать в виде:

$$Nu = cRe^n Pr^{1/3}.$$

Для определения воспользуемся аналогией Рейнольдса для шара, согласно которой $Nu = 0.125\zeta(Re)Re$, где $\zeta(Re)$ – зависимость гидравлического сопротивления. При небольших числах Рейнольдса гидравлическое сопротивление $\zeta(Re)$, по Чечеткину[9], равно $\zeta(Re) \sim Re^{-0.2}$ при $Re \sim 10-100$. В этой области чисел Рейнольдса можно использовать для аппроксимации экспериментальных данных зависимость:

$$Nu \sim Re^{0.8}.$$

Однако данная оценка справедлива лишь при условии: а) $Pr = 1$; б) отсутствует градиент давления; в) обтекание безотрывно.

Методика определения конвективного теплообмена в зернистом слое при внезапном повышении температуры теплоносителя на входе в слой описана в работах [10-12]. Для вычисления коэффициента теплообмена в этой методике использовалась аналитическая аппроксимация временной зависимости температуры тонкого слоя зернистой среды на начальном этапе нагрева. Теплофизические свойства предполагались постоянными. Предполагалось, что при нагреве зерен среды температура однородна по объёму зерна.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные (точки 1), полученные по описанной выше методике для зернистого слоя карбонизированного угля шахты Березовская. Кроме экспериментальных данных на графике нанесена зависимость конвективного теплообмена $Nu(Re)$ (линия 2), которая была построена по зависимости [14]:

$$Nu = \frac{0.3}{Sd_0} Re^{0.8} \varepsilon^{0.75}, \quad (*)$$

где $S = \frac{\varepsilon}{\xi d_0}$ – удельная контурная поверхность частиц, $\varepsilon = 0,4$ – пористость частиц, $\xi = 0.1$ – эмпирический коэффициент, d_0 – диаметр зерна, $Re = \frac{ud_0}{\nu_g}$ – критерий Рейнольдса, u – скорость потока смеси, ν_g – вязкость газа. Данная зависимость конвективного теплообмена использовалась в численном моделировании для автотермических газификаторов [13]. Подставляя в формулу * $\varepsilon = 0.4$ – порозность и $\xi = 0.1$ – эмпирический коэффициент получаем:

$$Nu = 0,03772 Re^{0,8}. \quad (**)$$

Линия 3 на графике 5 построена по данным Чечеткина [9]:

$$Nu = 0,0575 Re^{0,83}. \quad (***)$$

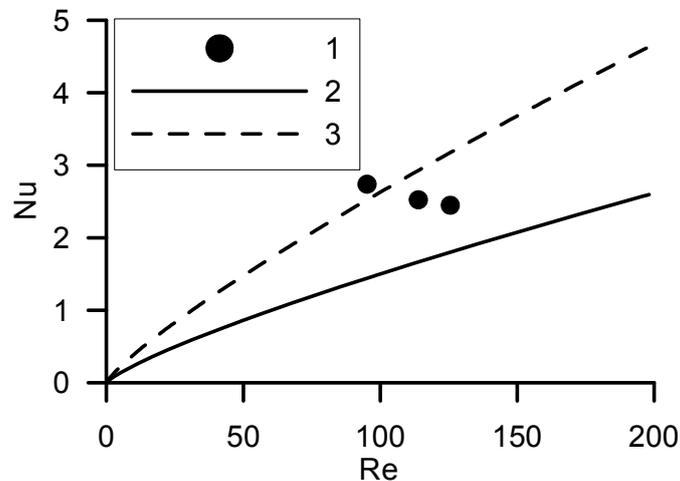


Рис. 5. Зависимость $Nu(Re)$: 1 – экспериментальные данные, 2 – зависимость по данным Виленского и др. [14], 3 – зависимость по данным Чечеткина [9]

Выводы

Представлены результаты экспериментального исследования конверсии отходов угля в потоке перегретого пара. Разработана методика обработки экспериментальных данных, с использованием которой определены кинетические закономерности паровой конверсии. Получены оценки коэффициента конвективного теплообмена слоя зернистого материала с потоком пара.

Литература

1. Прибатурин Н.А., Богомолов А.Р., Алексеев М.В., Шевырёв С.А. Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара. Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2010, № 4. – С. 89-93.
2. Прибатурин Н.А., Федоров В.А., Алексеев М.В., Сорокин А.Л., Изучение горения водород-кислородной смеси в потоке водяного пара низкой температуры// Тепловые процессы в технике.- 2012. – №6
3. Ji, K. H. Steam Gasification of Low Rank Fuel-Biomass Coal and Sludge Mixture in a Small Scale Fluidized Bed / K.H. Ji [et al.] // Proc. Of the European Combustion Meeting, 2009. – P. 1-5.
4. Zhang, L. Gasification reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars with steam and CO₂ / L. Zhang [et al.] // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20. – P. 1201-1210.
5. Liu, H. High-temperature gasification reactivity with steam of coal chars derived under various pyrolysis conditions in a fluidized-bed / H. Liu [et al.] // Energy and Fuels. – 2010, V. 24. – P. 68-75.
6. Chaudhari, S. T. Steam gasification of biomass-derived char for the production of carbon monoxide-rich synthesis gas / S.T. Chaudhari [et al.] // Energy and Fuels. – 2001, V. 15. – P. 736-742.
7. Chaudhari, S. T. Production of hydrogen and/or syngas (H₂+CO) via steam gasification of biomass-derived chars / S.T. Chaudhari [et al.] // Energy and Fuels. – 2003, V. 17. – P. 1062-1067.
8. Гольштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. – 2-е изд. Перераб. и доп. / Отв. Ред. Н.И. Яворский. – Новосибирск: Института теплофизики СО РАН, 2005. – 358 с.
9. Чечеткин А.В. Высокотемпературные теплоносители.-М.; Л.:ГЭИ,1962.- 416 с.
10. Ветров Б.Н., Тодес О.М. Измерение коэффициентов теплоотдачи от потокагаза к шихте в условиях неабатичности процесса // Журнал технической физики.- 1955. -№ 7. – С. 48-56.
11. Короваев Н.М., Майков В.П. Метод определения коэффициентов теплопередачи в слое зернистого материала // Изв. АН СССР. ОТН. -1956. – №6. -С. 89-98.
12. Короваев Н.М., Майков В.П. К определению коэффициентов теплообмена в слое зернистого материала // Изв. АН СССР. ОТН. -1957. – №11. -С. 69-71.
13. Гроо, А.А., Кузоватов И.А., Степанов С.Г. / Численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих тепло- и массообмен с химическими реакциями в слоевом газификаторе // Математические методы и моделирование. – Красноярск: КГТУ, 2004. – вып. 33.-С. 71-78.
14. Виленский, Т.В. Динамика горения пылевидного топлива / Т.В. Виленский, Д.М. Хзмалян. – М.: Энергия, 1977. – 248 с.