

УДК 662.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГОРЕНИЯ КОКСОВ СМЕСЕЙ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Бесценный И.В., Дунаевская Н.И., Топал А.И.

Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, г. Киев

Одним из методов улучшения полноты выгорания угля в выработавших ресурс пылеугольных котлоагрегатах ТЭС Украины и повышения стабильности горения факела, а также уменьшения расхода природного газа как вспомогательного топлива, является сжигание смесей угля разной степени метаморфизма, которые имели бы реакционную способность выше проектного топлива.

Ранее были опубликованы результаты исследований сжигания в потоке смесей антрацита с тощим и газовым углём которые показали, что добавление более реакционного угля к менее реакционному улучшает стабильность факела и уменьшает расход газа на «подсветку». Была доказана возможность улучшить выгорание углерода смеси выше, чем рассчитанное значение при условии независимого горения компонентов смеси, что подтверждает существование синергического эффекта в процессах горения смесей угля разной степени метаморфизма [1].

Из-за того, что при экспериментальном сжигании невозможно выделить и проверить отдельные факторы, обуславливающие наличие синергического эффекта, необходимо провести исследования по изучению каждого фактора. Кроме теплового эффекта в зарубежной литературе были описаны эксперименты по изучению каталитического эффекта влияния золы на горение смеси угля и биомассы в факеле [2]. Задачей текущих исследований является изучение кинетики взаимодействия коксов углей различной степени метаморфизма и их смесей в установке, исключаяющей влияние теплового эффекта. Кинетические характеристики взаимодействия угольных смесей с кислородом воздуха также необходимы для разработки инженерных методов расчётов горелочных устройств и топок котлоагрегатов.

Исследования по изучению кинетики взаимодействия смесей коксов углей различной степени метаморфизма были проведены на лабораторной установке РСК-1Д. В основе установки лежит импульсный безградиентный реактор кипящего слоя атмосферного типа, помещённый в вертикальную трубчатую печь [3]. Исследуемый образец помещается в центральную часть реактора на решетку, под которую подаётся инертный газ или воздух.

На протяжении всего времени эксперимента кокс находится в кипящем слое, что обеспечивает условия, близкие к безградиентности процесса реагирования по температуре, давлению и концентрации кислорода в зоне взаимодействия. Продукты сгорания после окисления из установки поступают в газоанализатор, в котором измеряется концентрация CO , CO_2 и O_2 .

Расчет удельной скорости выгорания и степени конверсии проводился на основе измерения массовых расходов CO и CO_2 по брутто-реакции $\text{C} + \text{O}_2$ по следующим выражениям [4]:

$$R_m = (\Delta m / \Delta t) / m,$$

$$R_{m0} = (\Delta m / \Delta t) / m_0,$$

$$(\Delta m / \Delta t) = M_c G_{\text{gas}} ([\text{CO}] + [\text{CO}_2]) / 22.4,$$

где R_m , R_{m0} – удельные (на текущую m и начальную m_0 массу углерода) скорости выгорания углерода, кг/(кг·с);

Δm – убыль массы углерода, кг;

Δt – время импульса, с;

$(\Delta m / \Delta t)$ – общая скорость выгорания углерода в навеске, кг/с;

$M_c = 12$ – молярная масса углерода, кг/кмоль;

G_{gas} – суммарный расход продуктов сгорания на выходе из реактора, $\text{нм}^3/\text{с}$;

$[\text{CO}]$, $[\text{CO}_2]$ – средние за время импульса концентрации CO и CO₂, доли (об.).

Степень конверсии углерода в импульсе находится из выражения:

$$x_i = R_{m0} \Delta t.$$

Экспериментальные данные сводились в таблицу, основными расчётными элементами которой среди прочих были (для i -го импульса $(\Delta m/\Delta t)_i$, $\Delta m_i = \Delta t (\Delta m/\Delta t)_i$; m_i – текущая масса непрореагировавшего углерода в навеске на начало импульса $m_i = m_0 - (\Delta m_1 + \Delta m_2 + \dots + \Delta m_{N-1})$ (N – номер импульса, $m_1 = m_0$); степень конверсии образца $X_i = 1 - (m_i / m_0)$; удельные скорости выгорания углерода $(R_m)_i = (\Delta m / \Delta t)_i / m_i$ и $(R_{m0})_i = (\Delta m / \Delta t)_i / m_0$. Начальная масса m_0 углерода в навеске определялась на основании технического анализа кокса.

Полученные данные обрабатывались в виде зависимости скорости реакции от степени конверсии при заданной температуре ($R_m = f(X)$ при $T = \text{const}$) и зависимости скорости реакции от температуры ($R_m = f(T)$)

Исследования по определению особенностей взаимодействия коксов углей разной степени метаморфизма с кислородом воздуха осуществлялись на коксах антрацита, тощего и газового углей. Эксперименты проводились на отдельных образцах и на смесях коксов антрацита с коксами тощего и газового углей в массовом соотношении 1:1. Размер частиц $\delta = 0,09-0,2$ мм. Коксы готовились в потоке газа-инерта при температуре $T = 1123$ К в течении 60 мин. Зольность образцов представлена в таблице 1. Все эксперименты по определению зависимостей $R_m = f(X)$ при $T = \text{const}$ и $R_m = f(T)$ проводились на одних и тех же образцах.

Таблица 1 – Зольность образцов коксов

Кокс	Зольность
	A^d , %
Антрацит	10,59
Тощий уголь	16,88
Газовый уголь	33,64

Смесь коксов получалась путём смешивания их частей равных по массе. При подготовке каждой части смеси кокс предварительно высушивался, а затем взвешивался. Для расчетов зольность смеси задавалась как средневзвешенная исходя из зольности компонентов.

Беря во внимание то, что компоненты смеси имеют различную зольность, при смешивании с массовым соотношением 1:1 соотношение по содержанию углерода изменяется. Для смеси коксов антрацита и тощего угля оно составит 0,52:0,48, а для смеси коксов антрацита и газового угля – 0,57:0,43 соответственно.

Кинетический эксперимент проводился следующим образом. Взвешенная навеска кокса массой 0,1 г размещалась на перфорированной решетке реактора, установленного в холодную печь. Затем его продували газом-инертном (Ar), и нагревали печь до требуемой температуры T_c . После стабилизации температуры в реактор подавались импульсы газа-реагента (воздух). За время прохождения импульса происходило взаимодействие газа-реагента с навеской кокса, сопровождавшееся образованием продуктов реакции. Компонентный состав последних определялся на выходе из реактора газоанализатором. При получении зависимостей скорости реакции от степени конверсии и температуры величина импульса газа-реагента выбиралась так, чтобы убыль массы углерода Δm в навеске за время импульса Δt была много меньше ее начального значения m_0 , а также исходя из предельной чувствительности используемого газоанализатора и соблюдения условий изотермичности в зоне реакции. В ходе кинетических исследований величина импульса газа-реагента задавалась объемом петли и составляла $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$.

Зависимость $R_m = f(T)$ снимали ступенчато с шагом 10°C , начиная с минимальной температуры. На каждом температурном уровне ввод импульсов осуществлялся один раз.

На рис.1 представлены кривые скорости взаимодействия коксов антрацита и тощего угля, а также их смеси в массовом соотношении 1:1 (A50T50).

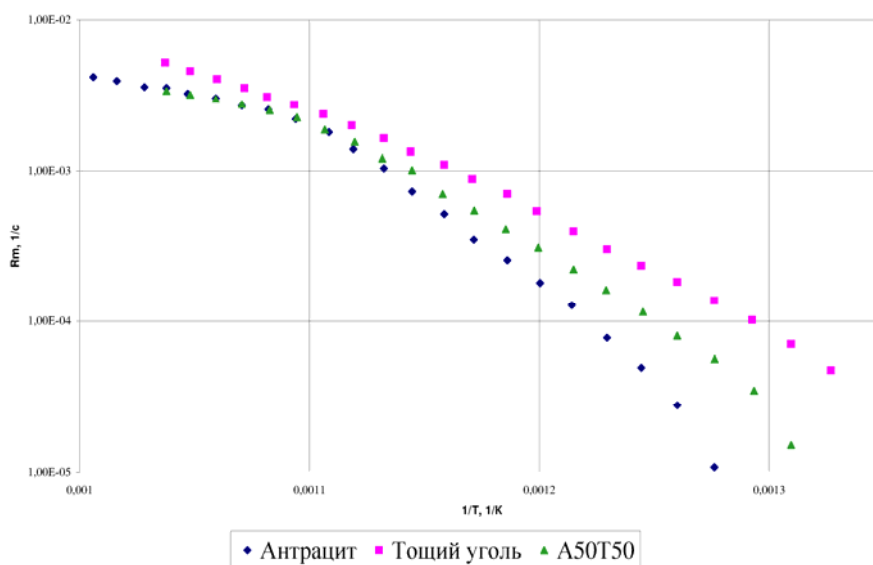


Рисунок 1 – Зависимость скорости взаимодействия коксов антрацита, тощего угля и их смеси (A50T50) с кислородом воздуха от обратной температуры

Видно, что во всём диапазоне исследуемых температур скорость выгорания частиц кокса тощего угля при прочих равных условиях выше скорости выгорания частиц антрацита. Скорость горения смеси находится непосредственно между отдельно антрацитом и тощим углём в диапазоне температур от 470 °С до 560 °С. В диапазоне от 560 °С до 630 °С скорость реагирования смеси постепенно приближается к скорости реагирования антрацита, что можно объяснить более быстрым выгоранием кокса тощего угля в навеске. Начиная с температуры 630 °С и выше, кривая выгорания смеси повторяет кривую выгорания антрацита, это означает, что к тому моменту кокс тощего угля в смеси полностью выгорел и остался лишь кокс антрацита.

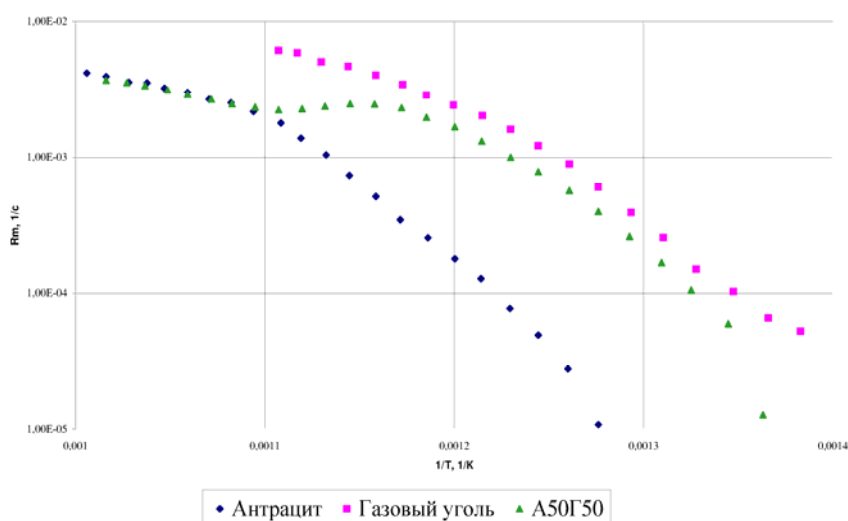


Рисунок 2 –Зависимость скорости взаимодействия коксов антрацита, газового угля и их смеси (A50Г50) с кислородом воздуха от обратной температуры

На рис. 2 представлена зависимость скорости взаимодействия коксов антрацита и газового угля, а также их смеси в массовом соотношении 1:1 (смесь A50Г50) с кислородом воздуха от температуры.

Из графика видно, что скорость горения смеси в диапазоне температур от 470 °С до 580 °С приближена к скорости более реакционного компонента смеси (кокс газового угля). В диапазоне от 580 °С до 630 °С скорость реагирования смеси не изменялась и приближалась к скорости антрацита. С температуры 630 °С скорость реагирования смеси соответствовала скорости горения антрацита, это свидетельствует о том, что кокс газового угля уже выгорел в навеске.

Зависимости скорости выгорания от степени конверсии образца при постоянной температуре получалась в результате проведения эксперимента описанного выше за исключением того, что температура на протяжении всего эксперимента оставалась постоянной.

Зависимости удельной скорости взаимодействия коксов антрацита, тощего угля и их смеси в массовом соотношении 1:1 с кислородом воздуха от степени конверсии $R_m = f(X)$ при атмосферном давлении представлены на рис. 3 для температуры $T_c = 575$ °С (848 К).

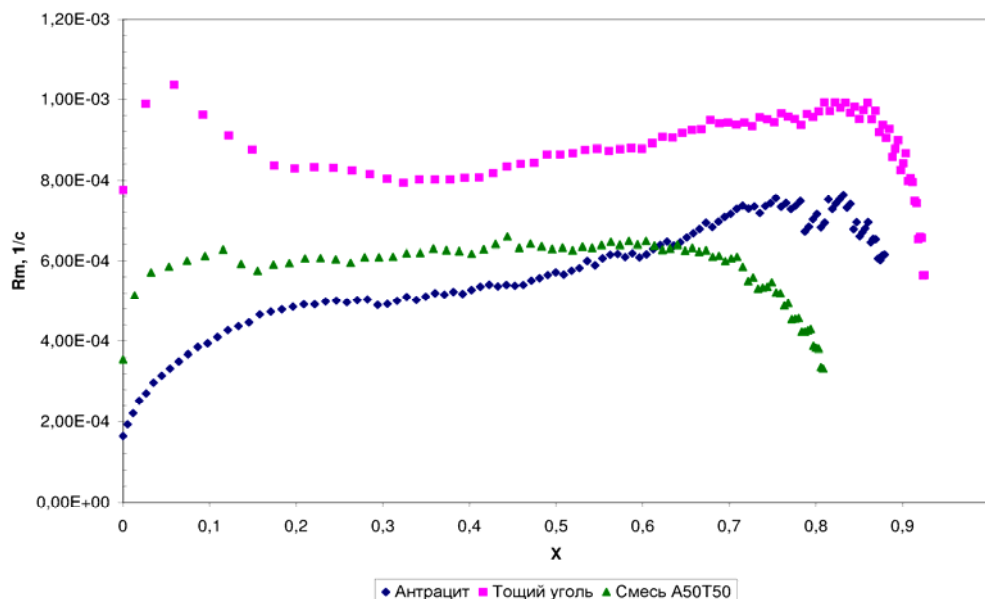


Рисунок 3 – Зависимость скорости взаимодействия коксов антрацита, тощего угля и их смеси в массовом соотношении 1:1 от степени конверсии X при $T_c=575\text{ }^\circ\text{C}$ (848 K)

Квазистационарный участок кривых конверсии был выбран в пределах от $X_{\min}=0,2$ до $X_{\max}=0,6$ для всех кривых и характеризовался практически постоянной ($\pm 10\%$) скоростью выгорания R_m .

Средняя скорость взаимодействия на квазистационарном участке для данных зависимостей представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Средняя скорость взаимодействия коксов антрацита, тощего угля и смеси A50T50 с кислородом воздуха

Температура в реакторе, $^\circ\text{C}$	$R_m, 1/\text{с}$		
	Антрацит	Тощий уголь	Смесь A50T50
575	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$6,27 \cdot 10^{-4}$

Скорость реакции для смеси A50T50 на квазистационарном участке находится между скоростями составляющих её компонент но ниже средневзвешенной на 9,4% для $T_c=575\text{ }^\circ\text{C}$. Такое снижение скорости можно объяснить тем, что доля углерода более реакционного кокса в смеси на 7% меньше относительно углерода антрацита.

Из рисунка видно, что скорость горения коксов близких по степени метаморфизма углей равна средневзвешенной по углероду скорости, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между компонентами смеси, т.е. каждый кокс выгорает независимо.

Подобные эксперименты были проведены и на смесях коксов углей существенно отличающихся по степени метаморфизма. На рис. 4 представлены кривые удельной скорости взаимодействия смеси коксов антрацита и газового угля и их смеси A50T50 при $T_c=575\text{ }^\circ\text{C}$.

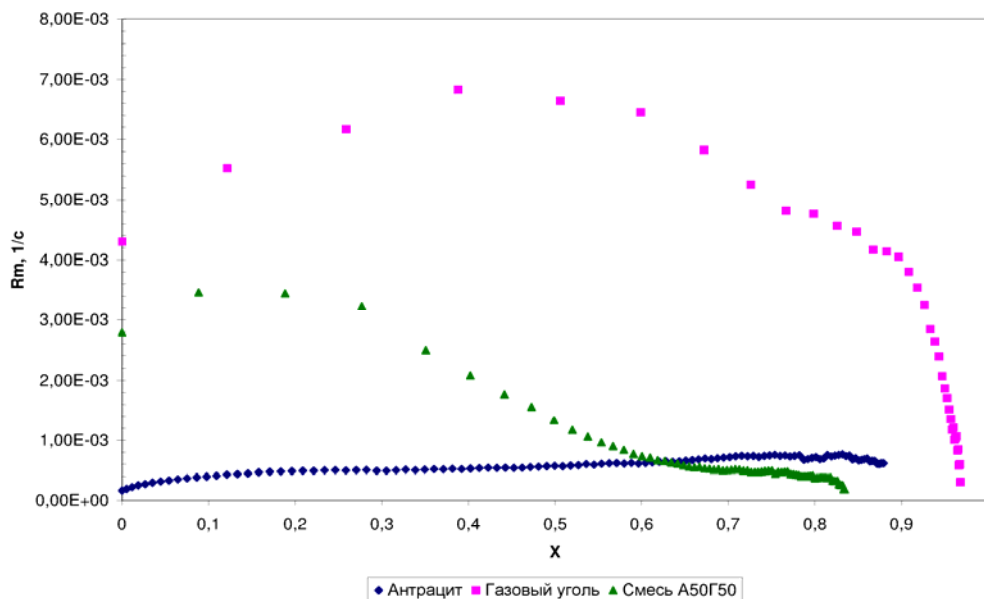


Рисунок 4 – Зависимость скорости взаимодействия коксов антрацита, газового угля и их смеси в массовом соотношении 1:1 от степени конверсии X при $T_c=575\text{ }^\circ\text{C}$ (848 K)

Характер скорости горения смеси коксов антрацита и газового угля отличается от горения смеси коксов антрацита и тощего угля. В начале горения смеси в диапазоне конверсии $X=0\dots0,3$ её скорость приближена к скорости горения кокса газового угля, в диапазоне $X=0,3\dots0,64$ скорость горения снижается и при $X=0,64$ достигает скорости горения антрацита, далее скорость горения смеси приближена к скорости антрацита. Такой характер кривой можно объяснять тем, что вначале в смеси сгорает кокс газового угля, по мере его выгорания соотношение коксов смеси изменяется в сторону увеличения доли кокса антрацита, что и обуславливает снижение скорости горения. При достижении степени конверсии $X=0,64$ кокс газового угля выгорел, что и объясняет пологий участок при $X=0,64\dots0,8$. Зависимость скорости взаимодействия смеси коксов углей существенно различающихся по степени метаморфизма не имеет квазистационарного участка. В таблице 3 представлены средние скорости взаимодействия в диапазоне $X=0,2\dots0,6$.

Таблица 3 – Средняя скорости взаимодействия коксов антрацита, газового угля и смеси A50Г50 с кислородом воздуха

Температура в реакторе, $^\circ\text{C}$	$R_m, 1/\text{с}$		
	Антрацит	Газовый уголь	Смесь A50Г50
575	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$

В указанном диапазоне конверсии скорость горения смеси A50Г50 на 25% ниже средневзвешенной по массе и равна средневзвешенной скорости по углероду. Такой характер зависимости и средняя скорость горения свидетельствуют о том, что как и в случае сжигания смеси A50Г50 взаимодействие между компонентами отсутствует.

Выводы

Из кинетических экспериментов видно, что скорость горения смеси коксов антрацита и тощего угля в массовом соотношении 1:1 равна средневзвешенной по углероду скорости. Скорость горения смеси коксов антрацита и газового угля в массовом соотношении 1:1 находится между скоростями антрацита и газового угля, но приближена к скорости газового угля в начале горения, после его выгорания в навеске смесь горит со скоростью кокса антрацита.

Характер зависимости $R_m = f(X)$ показывает, что при расчётах горелочных устройств и топок котлоагрегатов для сжигания угольных смесей в потоке её нельзя задавать как уголь с усреднёнными характеристиками.

В установке, исключаяющей тепловое взаимное влияние компонентов смеси, выгорание коксов различной степени метаморфизма в смеси носило независимый характер, что свидетельствует об отсутствии иных кроме теплового факторов объясняющих синергический эффект.

Литература

1. Бесценный И.В., Бондзик Д.Л., Щудло Т.С., Дунаевская Н.И. Исследование синергических эффектов при факельном сжигании угольных смесей // Современная наука: идеи, исследования, результаты, технологии. – 2011. – №3(8). – С. 119-124
2. Timipere S. Farrow, Donglin Zhao, Cheng-gong Sun, Colin E. Snape. Impact of biomass on coal combustion under air and oxy-fuel conditions. – 2011.
3. Майстренко А.Ю., Соболев В.С., Голенко И.Л. Установка для исследования кинетики взаимодействия угольных коксов с кислородом и диоксидом углерода в кипящем слое // Высокотемпературное преобразование энергии : Сб. науч. Тр. – Киев : ИПЭ АН УССР, 1989. – С. 102–106.
4. Буляндра А.Ф., Майстренко И.А. Особенности взаимодействия коксов александрийских бурых углей с кислородом воздуха // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – №3. – С. 3–8.