

УДК 621

РАВНОВЕСНАЯ МОДЕЛЬ СЛОЕВОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Донской И.Г., Шаманский В.А., Кейко А.В., Козлов А.Н., Свищев Д.А.

Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, Иркутск

Введение

При проектировании аппаратов газификации твердого топлива возникают затруднения, связанные с отсутствием надежных методик расчета процессов неполного горения. Это связано с тем, что не существует достаточно простых и одновременно реалистичных физико-химических моделей процессов неполного окисления реальных топлив [1]. Кинетические модели требуют информации о механизме реакции, который практически неизвестен, например, для термического разложения органической массы топлива. Термодинамические модели (в постановке конечного равновесия) описывают системы с полностью завершившимися реакциями, поэтому позволяют полностью отказаться от знаний о механизме реакции. Однако термодинамические расчеты не могут дать важных величин для проектирования газификаторов, таких как интенсивность процесса по топливу, потери тепла в окружающую среду, расположение зон подготовки и газификации топлива в аппарате и т.д. Прогнозная способность и для кинетических, и для термодинамических моделей ограничена.

Настоящая работа посвящена разработке гибридной модели, которая сочетает положительные стороны кинетического и термодинамического подходов. Такая модель может быть сформулирована в виде модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС) [2]. МЭПС уже применялись для моделирования процессов полного сгорания топлив. Однако применение к задачам неполного горения до сих пор было представлено только работой [3], в которой было эмпирически задано распределение степени конверсии топлива по высоте слоя.

В данной работе развивается одномерная модель обращенного процесса газификации твердого топлива, в которой используется ряд ограничений на макрокинетику гетерогенного горения. Скорость реакций топлива с окислителями рассчитывается по данным термического анализа. В результате на основе полученной модели создан вычислительный алгоритм, позволяющий рассчитать скорость срабатывания топлива в реакторе. В работе приведены расчеты газификации угля, однако при соответствующих исходных данных модель может быть применена для анализа процессов газификации других твердых топлив.

Структура модели

Теплообмен в реакторе описывается разностной схемой. Для этого реактор представляет в виде последовательности элементарных объемов, в каждом из которых температура каждой фазы (топлива, стенки и газа) считается постоянной. Формулы для расчета теплообмена взяты из [4, 5].

Сушка топлива описывается в модели уравнением:

$$j_w = k_w S (C_g^w - C_{eq}^w) \quad (1)$$

где J_w – поток влаги из топлива в газовую фазу, кг/с; S – площадь внешней поверхности частиц топлива, м²; C_g^w – текущая концентрация паров воды в газе, кг/м³; C_{eq}^w – равновесная концентрация паров воды в газе, кг/м³; k_w – эффективный коэффициент массообмена, м/с, который рассчитывается по формуле [6]:

$$k_w = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{d_f}{6D_w}} \quad (2)$$

Здесь $\beta = Nu_D D / d_f$ – коэффициент внешнего массообмена, м/с; D_w – коэффициент диффузии влаги в частице топлива, м²/с; D – коэффициент диффузии водяного пара в воздухе, м²/с; d_f – эквивалентный диаметр частицы, м; Nu_D – диффузионное число Нуссельта (число Шервуда), которое может быть найдено по формуле [7]:

$$Nu_D = 2 + 0.16 Re^{0.66} \quad (3)$$

где Re – число Рейнольдса.

Поскольку в каждом элементарном объеме разностной схемы принимается однородность температур газа, топлива и стенки, уравнения макрокинетики химических реакций сильно упрощаются. Потеря топливом массы при пиролизе в предположении о первом порядке реакции описывается следующим образом:

$$\Delta m^{pyr} = m_f (1 - \exp(-k_{pyr} \tau)) \quad (4)$$

где Δm^{pyr} – убыль массы топлива при пиролизе; m_f – исходная масса топлива; k_{pyr} – константа скорости пиролиза, с⁻¹; τ – время реакции, с. Константа скорости пиролиза имеет аррениусовский вид зависимости от температуры.

Убыль массы топлива при горении выражается немногим сложнее:

$$\Delta m^{gasif} = M_r \sum_i x_i^0 \left(1 - \exp\left(-\frac{S k_i}{V} \tau\right) \right) \quad (5)$$

Здесь Δm^{gasif} – убыль массы топлива, связанная с газификацией газообразными реагентами, кг; S – площадь внешней поверхности топлива, м²; V – объем газа в порозном объеме, м³; M_r – молярная масса топлива, кг/моль; x_i^0 – начальное количество i -ого окислителя в элементарном объеме, моль; k_i – эффективная константа скорости i -ой гетерогенной реакции, м/с. Эффективную константу скорости, следуя [8], можно записать через сумму диффузионного и химического сопротивлений реакции:

$$k_i = \frac{1}{\frac{\exp(E_i/RT)}{A_i} + \frac{d_f}{Nu_D D_i}} \quad (6)$$

Здесь A_i – предэкспоненциальный множитель константы скорости i -ой гетерогенной реакции, определенной в кинетическом режиме, м/с; E_i – энергия активации этой реакции, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/моль/К; D_i – коэффициент диффузии окислителя i -ой реакции, м²/с.

Зная расход топлива, можно найти степень конверсии топлива на выходе из каждого элементарного объема:

$$\xi_k^f = \frac{\sum_j^k \frac{\Delta m_j^f}{\Delta \tau_j}}{0.01 Q_f (100 - A - W)} \quad (7)$$

где ξ_k^f – степень конверсии топлива на выходе из k элементарного объема; $\Delta m_j^f = \Delta m_j^{pyr} + \Delta m_j^{gasif}$ – масса топлива, перешедшая в газовую фазу в j -том элементарном объеме, кг; $\Delta \tau_j$ – время реакции в j -том элементарном объеме, сек; Q_f – расход топлива на входе в реактор, кг/с; A – зольность, W – влажность топлива, % масс.

Для того чтобы найти количество химических элементов, перешедшее в газовую фазу, необходимо иметь зависимость между элементным составом топлива и степенью конверсии. Для азейского угля такая зависимость была построена в результате измерений со сжиганием топлива в приборе синхронного термического анализа. Количество перешедших в газовую фазу элементов находилось по разнице потоков элементов.

Расчет химического равновесия производится в каждом элементарном объеме. Поскольку давление и температура считаются постоянными в каждом объеме, в качестве минимизируемой термодинамической функции была принята свободная энергия Гиббса. Математически задача записывается следующим образом:

Найти $\min G(x)$ при условиях:

$$G(x) = \sum_j^{n_{gas}} \mu_j x_j \quad (8)$$

$$Ax = b \quad (9)$$

$$x_j \geq 0 \quad \forall j \quad (10)$$

где $G(x)$ – свободная энергия Гиббса газовой фазы, x_j – количество j -го компонента, моль, μ_j – химический потенциал j -го компонента, Дж/моль, A – молекулярная матрица, b – вектор количеств элементов в системе, n_{gas} – множество газообразных компонентов.

Макрокинетика в этой модели учитывается добавлением в вектор b количеств элементов, которые перешли в газовую фазу из топлива согласно кинетическому расчету. Таким образом, модель равновесия является гомофазной. Этот факт имеет важное значение в связи с тем, что использование гетерофазных моделей требует знания оценок термодинамических свойств твердого топлива. Такие оценки существуют [9], однако сложно проверить их экспериментально. Таким образом, устраняется еще одна неопределенность, связанная с термодинамическими свойствами органической массы топлива.

Тепловые эффекты химических превращений рассчитываются как разность входящих и выходящих потоков энтальпий газовой и твердой фазы.

Расчет профилей температуры и концентрации в стационарном состоянии происходит итеративно. На каждой итерации при известном температурном профиле рассчитывается кинетика гетерофазных реакций и равновесие в газовой фазе, для каждого объема рассчитывается мощность внутренних источников теплоты, после чего решается задача стационарного теплообмена. Для этого сис-

тема нелинейных уравнений, выражающих энергетический баланс реактора, решается методом Ньютона-Якоби. Полученный температурный профиль используется как начальное приближение на следующей итерации. Итерации продолжаются до тех пор, пока изменение температуры по длине реактора не становится меньше заданной величины.

Одна из целей моделирования состояла в поиске расхода топлива в условиях естественного проседания слоя. Для этого расход топлива на входе варьировали таким образом, чтобы достигалась заданная степень конверсии на выходе из реактора.

Константы скорости гетерофазных реакций азейского угля были получены в результате обработки экспериментов А.Н. Козлова на приборе Netzsch STA-449 C Jupiter [10] (табл. 1).

Таблица 1. Кинетические параметры гетерофазных реакций газификации углерода

Окислитель	Предэкспоненциальный множитель	Энергия активации, Дж/моль
O ₂	4.88×10^6 м/с	177000
CO ₂	2.48×10^{11} м/с	265600
H ₂ O	1.76×10^6 м/с	180000
Пиролиз	3.38×10^5 с ⁻¹	113300

Результаты расчетов

С помощью модели рассчитаны профили температур и концентраций в стационарном состоянии работы газификатора, а также интенсивность процесса по топливу.

Параметры расчета: начальная температура газа и топлива 300 К; расход воздуха 4.5 нм³/ч; длина реактора 0.5 м, диаметр 0.1 м; степень конверсии топлива на выходе из реактора 97%; топливо – азейский уголь, зольность 20%, влажность 5%, средний размер частиц 5 мм. Расчетный расход топлива при его срабатывании до степени конверсии 97% составил 1.9 кг/ч.

На рис. 1а показаны профили температур по высоте реактора. Как видно, на расстоянии 20 см от фурменного пояса выделение теплоты уже практически заканчивается.

На рис. 1б приведены стационарные профили концентраций компонентов газовой фазы. Как видно, зона реакции имеет небольшую ширину, порядка нескольких сантиметров. После прохождения ядра горения в газе протекают реакции образования метана. Степень участия топлива в этих реакциях видна из рис. 1в – после зоны интенсивных реакций наступает зона медленной газификации кокса, которая, видимо, в основном соответствует реакциям топлива с CO₂ и H₂O.

На рис. 1г показано относительное выделение теплоты при газификации угля. Поскольку в процессе расходуется 16% исходной теплотворной способности топлива, а теплопотери составляют ок. 1%, то можно сказать, что химическая эффективность процесса (т.е. относительная часть теплоты твердого топлива, перешедшая в химическую энергию газов) составляет 83%. Столь высокое значение объясняется тем, что расчет проводился без учета основных факторов, снижающих эффективность процесса, таких как образование смолы, сажи, плавление золы и т.д.

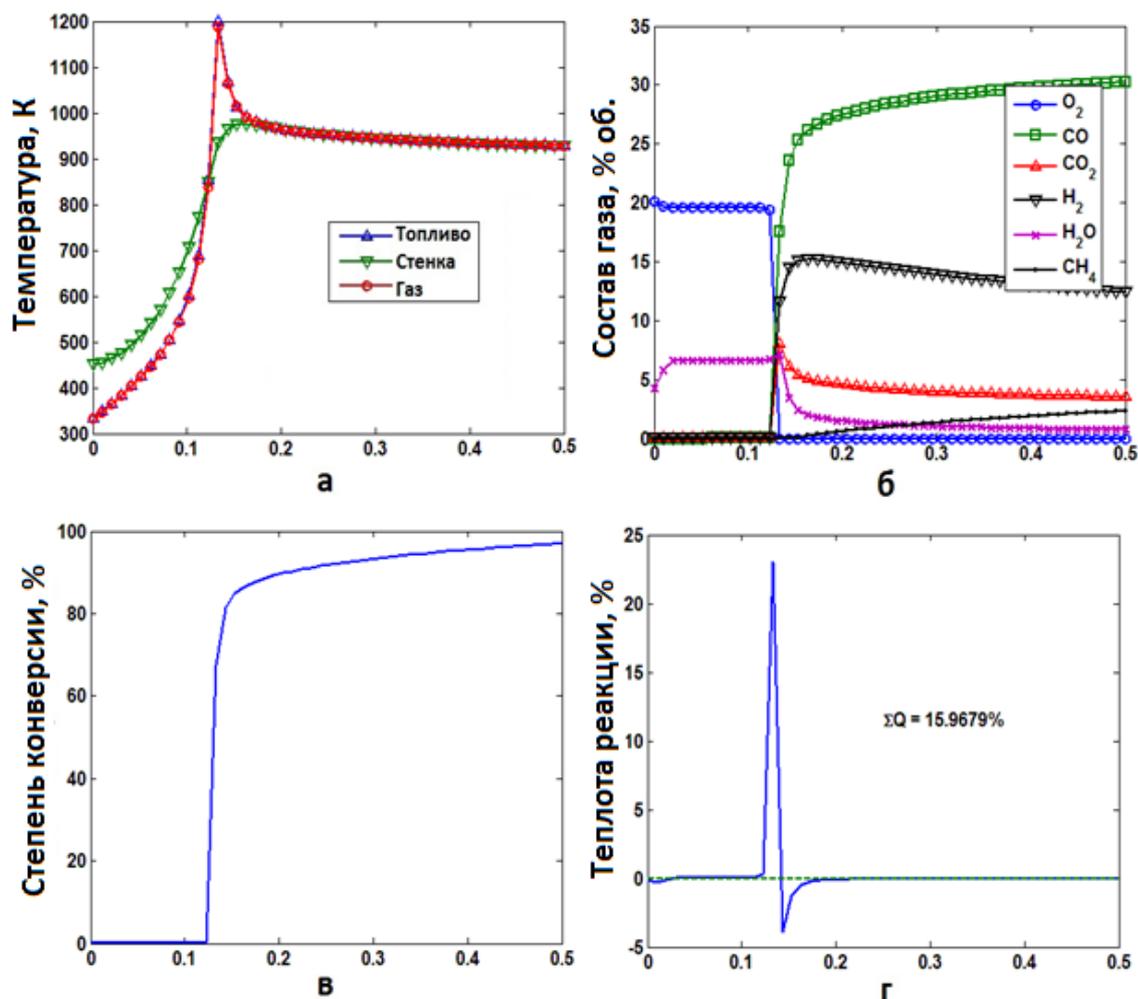


Рис. 1. Расчетные кривые, характеризующие стационарное состояние процесса газификации: а – температурные профили, б – состав газа (% об.), в – степень конверсии топлива, г – источники теплоты (в % от теплотворной способности топлива). По оси абсцисс – расстояние от фурм.

Картина газификации, даваемая моделью, вполне логична. Подаваемое на входе топливо прогревается и сушится благодаря отводу теплоты из зоны реакции, затем выделяет летучие и газифицируется, достигая высоких степеней конверсии (ок. 80-90%). При этом высокие температуры и наличие продуктов сгорания летучих способствует протеканию реакций газификации с CO₂ и H₂O, в которых газификация доходит до конца (до 97%). Образование метана на хвосте реактора – следствие предположения о равновесности состава газовой фазы, т.е. переоценки степени завершенности реакций. Использование подходящих макрокINETических ограничений может устранить такой дефект в решении. Переоценка степени завершенности также приводит к полному отсутствию неравновесных форм в зоне пиролиза топлива. Таким образом, основные недостатки модели связаны, судя по всему, с кинетикой газофазных реакций.

Дальнейшие усовершенствования модели

Представленная в работе модель является каркасом, который послужит для более общей модели процесса газификации. Дальнейшие уточнения модели будут связаны, в первую очередь, с учетом неоднородности реакций в кусках уг-

ля. Известно, что даже для небольших кусков топлива, сжигаемых в слоевых топках, характерны высокие градиенты температур (300-400 градусов между поверхностью и внутренней частью [11]). Такая температурная неоднородность приводит к неоднородности химической, т.е. кусок топлива на разной глубине реагирует по-разному: когда поверхность уже горит, в ядре куска только начинается термическое разложение.

Для того, чтобы учесть неоднородность реакции в кусках угля, была использована вспомогательная модель, которая позволяет рассчитать массу выделившихся летучих по мере прогрева частицы. Для этого была использована простая модель первого порядка для расчета кинетики пиролиза угля с учетом решения задачи о распределении температуры в сферической частице [12]. Если считать теплоту пиролиза пренебрежимо малой, то распределение температуры в куске угля в регулярном режиме нагрева описывается формулой [5]:

$$T = T_0 + \left\{ 1 - A \frac{\sin \mu x}{\mu x} \exp(-\mu^2 Fo) \right\} (T_g - T_0) \quad (11)$$

где T_0 – начальная температура частицы, К; T_g – температура газа, К; $A = A(Bi)$ – коэффициент, зависящий от числа Био, $Bi = \alpha R / \lambda$; $\mu = \mu(Bi)$ – первый корень характеристического уравнения; x – относительное расстояние от центра частицы; Fo – число Фурье, $Fo = a\tau / R^2$; α – коэффициент теплоотдачи газа к частице, Вт/м²/К; R – эквивалентный радиус частицы, м; λ – коэффициент теплопроводности топлива, Вт/м/К; a – коэффициент температуропроводности топлива, м²/с; τ – время пребывания топлива в реакторе.

Зная распределение температур, можно найти массу топлива, перешедшего в летучие, по формуле:

$$\Delta m^{pyr} = 4\pi \int_0^\tau \int_0^R k_{pyr} (\rho - \rho_\infty) r^2 dr dt \quad (12)$$

где зависимость k_{pyr} от времени и координаты частицы определяется зависимостью от температуры через уравнение (11), ρ , ρ_∞ – плотность угля и кокса, кг/м³.

Следующим шагом в направлении более реалистичного моделирования неоднородности реакции по сечению куска топлива будет учет функции распределения частиц угля по размерам.

Вторым важным направлением совершенствования модели является корректное описание смолообразования. Смолообразование является одним из важных факторов, снижающих эффективность газификации. Для описания кинетики выделения и разложения смолы нужно в первую очередь знать ее примерный элементный и функциональный состав. Обычно состав смол аппроксимируется набором ароматических соединений (бензол, толуол, фенол, крезолы), что отчасти соответствует действительности [13]. Кинетика выделения и разложения смол также может быть определена при помощи термического анализа.

Возможна модификация модели для учета кинетики реакций в газовой фазе. Для этого нужно сформулировать соответствующие макрокинетические ограничения на состав газовой фазы. Поскольку полный учет газофазной кинетики сделает модель громоздкой, можно использовать эмпирические данные по горению летучих или редуцированные схемы горения газовых смесей.

При моделировании газификации топлив с легкоплавкой золой может потребоваться введение новых термодинамических фаз в модели равновесия (8–10). Исследования [14, 15] показали эффективность и плодотворность применения термодинамических моделей при исследованиях фазовых превращений минеральной части топлив в условиях энергетических установок.

Заключение

В работе представлена одномерная модель обращенного процесса газификации угля, которая включает в себя кинетический и термодинамический блоки. Кинетический блок отвечает за расчет массы топлива, переходящего в газовую фазу. Распределение элементов в газовой фазе определяется условиями термодинамического равновесия.

Приведены результаты расчетов газификации азейского угля в условиях небольшой установки. Показано, что модель дает достаточно логичную картину процесса. Указаны основные направления развития модели.

Литература

1. Кейко А.В., Свищев Д.А., Козлов А.Н. Газификация твердого топлива: уровень и направления развития технологий. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2007. – 66 с.
2. Технология термодинамического моделирования. Редукция моделей движения к моделям покоя / Б.М. Каганович, А.В. Кейко, В.А. Шаманский, И.А. Ширкалин, М.С. Зароднюк. – Новосибирск: Наука, 2010. – 236 с.
3. Свищев Д.А., Козлов А.Н., Кейко А.В. Учет макрокинетики в термодинамическом моделировании процессов слоевой газификации // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2008. – №1(53). – С. 18-24.
4. Гельперин Н.И. Теплопередача в химической аппаратуре (справочный материал). 3-е изд., испр. и доп. – М.: Отраслевое бюро технической информации ГИАП, 1969. – 96 с.
5. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Е.В. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; Под общ. ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.
6. Плановский А.Н. Массообмен в системах с твердой фазой // Теоретические основы химической технологии. – 1972. – Т. 6. – № 6. – С. 832-841.
7. Чуханов З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. – М.: Издательство АН СССР, 1961. – 480 с.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
9. Eisermann W., Johnson P., Conger W.L. Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash // Fuel Processing Technology. – 1980. – V. 3. – P. 39-53.
10. Thermal analysis in numerical thermodynamic modeling of solid fuel conversion / A. Kozlov, D. Svishchev, I. Donskoy, A.V. Keiko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – V. 109. – No. 3. – P. 1311-1317.
11. Каменецкий Б.Я. Стадии горения полифракционного топлива в слое // Теплоэнергетика. – 2009. – № 6. – С. 22-25.
12. Pyle D.L., Zaror C.A. Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids // Chemical Engineering Science. – 1984. – V. 39. – No. 1. – P. 147-158.
13. Kandiyoti R., Herod A., Bartle K. Solid fuels and heavy hydrocarbon liquids thermal characterization and analysis. – Elsevier, 2006. – 360 p.

14. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part II: predicting the chemistry of melting ashes and ash-bed material interaction / M. Zevenhoven-Onderwater, R. Backman, B.-J. Skrifvars, M. Hupa, T. Liliendahl, C. Rosen, K. Sjoström, K. Engvall, A. Hallgren // *Fuel*. – 2001. – V. 80. – P. 1503-1512.
15. Шаманский В.А. Термодинамическое моделирование шлакования поверхностей нагрева котлоагрегатов. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2004. – 70 с.