

**ФИЗИЧЕСКОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ****А. Д. Махаев<sup>1</sup>, Н. В. Вальцев<sup>1</sup>, А. Ф. Рыжков<sup>1,2</sup>, Н. А. Абаймов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*<sup>2</sup>*ООО «Универсальная энергия»*

Согласно прогнозам международного энергетического агентства ожидается увеличение доли твердых топлив в мировом энергетическом балансе. Однако использоваться на тепловых электростанциях они должны уже на основе современных технологий и с учетом все ужесточающихся экологических требований. Необходимость модернизации и повышения эффективности энергетической отрасли, в том числе и угольной энергетики, – важная задача, без успешного решения которой невозможно развитие России. Актуальность данной тематики подтверждается утвержденными Правительством РФ Технологическими Платформами («Экологически чистая тепловая энергетика высокой эффективности», «Технологическая платформа твердых полезных ископаемых»).

В силу вышесказанного, важным направлением в рамках «чистых» угольных технологий становится создание эффективных газификаторов, как энергетического, так и технологического назначения. Для обеспечения конкурентоспособности технологии и возможности ее реализации силами отечественного машиностроения перспективным представляется разработать реактор на дешевом воздушном дутье с равномерным профилем температур по всей длине газификатора, в отличие от современных кислородных аналогов. Температурный уровень у стенок в нем желательно ограничить средними значениями, лежащими ниже температуры шлакования ( $t < 1100-1200$  °С), с другой стороны температура должна быть достаточной для протекания реакций газификации ( $t > 750$  °С). Кроме того, превышение температуры плавления золы может не только привести к шлакованию поверхностей аппарата, но и негативно скажется на реакционной способности топлива, т.к. расплавы минеральной части забивают поры угольных частиц и препятствуют доступу реагента вглубь [1]. В свою очередь, температура плавления золы зависит от характера среды – окислительная или восстановительная (разница может составить  $\sim 100$  °С) и свойств самой золы угля, данный вопрос недостаточно хорошо изучен и требует серьезных исследований.

В результате, работа газификатора должным образом возможна лишь при организации тонкого управления его режимами и точного поддержания оптимальных параметров в различных зонах. Это сложная комплексная задача для реализации которой в мировой практике отработаны различные инженерные решения [2] (рис. 1):

- организация нескольких входных потоков ( $X_j$  – газовые (воздух, водяной пар, пиролизный и дымовые газы),  $X_i$  – топливные)  $i, j > 1$ ;
- организация нескольких выходных потоков: пиролизный, генераторный и дымовые газы ( $Y_k$  ( $k > 1$ )); кокс, зола ( $Y_m$ ); физ. тепло пара ( $Y_1$ );
- рециркуляция газовой или дисперсной среды – обратная связь ( $\pm Y_{oc}$ ) в узел смешения (выносные или встроенные камеры сгорания, рекуперативные теплообменники, воздухоподогреватели)
  - их различные комбинации;
  - различные схемы взаимодействия парогазового и твердофазного потоков (их разделение, чередование и взаимное проникновение).

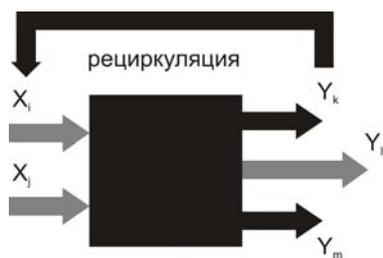


Рисунок 1 - Газогенератор как объект с многомерной структурой

Введение данных мероприятий приводит к тому, что процесс газификации протекает в несколько стадий, изменение соотношения между которыми позволяет регулировать состав конечных продуктов в соответствии с предъявляемыми требованиями.

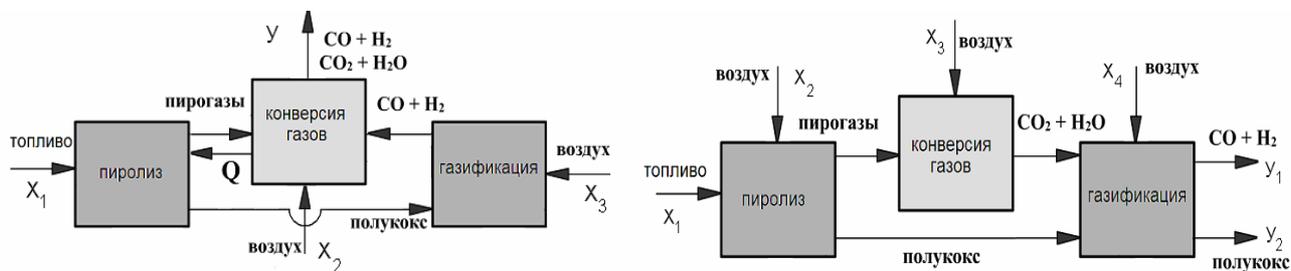


Рисунок 2 - Структурная схема прямого и обратного процесса

Поскольку процесс должен протекать в автотермическом режиме, необходимая температура в каждом элементе реактора поддерживается путем горения. Для этого в каждый элемент подается воздух с определенным расходом.

Для выбора оптимальных зон ввода управляющих воздействий большое значение имеет сравнительный анализ скоростей гетерогенных и гомогенных реакций, протекающих в реакторе. В связи с этим проанализируем ряд известных феноменов.

Рассмотрим результаты экспериментов, проведенных в прямоточных газификаторах с различным способом ведения процесса. В однозонной поточной полувальмовой установке на торфе [3] был получен газ следующего состава:  $\text{CO}=17\text{-}20\%$ ,  $\text{H}_2=13\text{-}15\%$ ,  $\text{CO}_2=10\text{-}12\%$ ,  $\text{CH}_4=1,5\text{-}3,5\%$ . В однозонном обратном процессе [4] также был получен газ с высоким содержанием водорода, диоксида углерода и метана ( $\text{H}_2=11\text{-}13\%$ ,  $\text{CO}_2=10\text{-}12\%$ ,  $\text{CH}_4=2,5\text{-}3,0\%$ ). Высокое содержание  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  в газе в подобных случаях объясняется тем, что реакция газификации при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}$  происходит быстрее, чем с  $\text{CO}_2$ , и проходит в области максимальных температур, а взаимодействие с углекислым газом, и так значительно менее активным, в области пониженных.

Наличие метана, образующегося при пиролизе топлива, в продуктах газификации указывает на присутствие в них и более тяжелых углеводородов (смола), которые являются вредной примесью при использовании газа в энергетических целях. Для снижения содержания метана до нуля необходимо организовать подачу относительно небольшого расхода воздуха в среднюю зону для его выжигания, переводя реактор в режим двухзонной работы ( $\text{H}_2=12\text{-}13\%$ ,  $\text{CO}_2=10\text{-}12\%$ ,  $\text{CH}_4=0\%$ ) [4].

При работе реактора [4] по трехзонной схеме увеличение расхода воздуха, подаваемого в третью зону, приводит к уменьшению содержания водорода в получаемом газе практически до нуля, против обычного состава продуктов паровоздушной газификации. Поскольку скорость горения  $\text{H}_2$  значительно выше скорости горения  $\text{CO}$ , не говоря уже об углероде, то увеличение расхода воздуха приводит к выжиганию преимущественно водорода, что в свою очередь обеспечивает поддержание температурного уровня достаточного для завершения углекислотной газификации полукокса.

Для создания установки большой мощности и определения оптимальных мест ввода управляющих воздействий в настоящий момент в пакете программ ANSYS 12.1 CFX выполняется численное моделирование процесса ТХК.

Частица модельного угля состоит из негорючей минеральной части (золы) и горючей массы. В результате выхода летучих веществ из горючей массы образуется коксовый остаток. Скорость разложения горючей массы находится по формуле:

$$\frac{dC_o}{dt} = -k_v \cdot C_o,$$

где  $C_o$  – доля (массовая) горючей массы;  $k_v$  – константа скорости реакции [1/с], равная

$$A_v \cdot \exp\left(\frac{E_v}{R \cdot T_p}\right),$$

здесь  $A_v$  – предэкспоненциальный множитель, [1/с];  $E_v$  – энергия активации реакции, [Дж/моль],  $R$  – универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль К)];  $T_p$  – температура частицы, [К].

Диффузионно-кинетическая теория рассматривает процесс горения или газификации частицы, как совокупность последовательных физико-химических стадий. Первая стадия – диффузия реакционно-активного газа в пограничном слое частицы к ее поверхности. Плотность диффузионного потока приведенного к площади поверхности частицы равна:

$$k_D \cdot (X_G - X_S),$$

где  $X_G$  – молярная доля реакционно-активного газа в объеме;  $X_S$  – молярная доля реакционно-активного газа у поверхности частицы.

Коэффициент  $k_D$  можно определить следующим образом:

$$k_D = \frac{Nu_D \cdot D}{d_p},$$

где  $Nu_D$  – диффузионное число Нуссельта;  $D$  – коэффициент динамической диффузии реакционно-активного газа в пограничном слое частицы, [kg/(m s)];  $d_p$  – диаметр частицы, [m].

$$D = D_0 \cdot \left(\frac{T_G + T_p}{2 \cdot T_0}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{P_A}{P}\right),$$

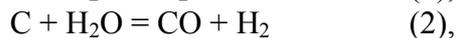
здесь  $D_0$  – коэффициент динамической диффузии реакционно-активного газа, [kg/(m s)], при температуре  $T_0$ , [К];  $T_G$  – температура газа в объеме, [К];  $T_p$  – температура частицы, [К];  $\alpha$  – показатель степени температурной зависимости;  $P_A$  – атмосферное давление,  $P$  – полное местное давление, [Pa].

Вторая стадия – протекание химической реакции на поверхности частицы. Скорость протекания поверхностной химической реакции вычисляется по формуле:

$$k_C = A_C \cdot \exp\left(-\frac{T_C}{T_p}\right),$$

где  $A_C$  – предэкспоненциальный множитель, [kg/(m<sup>2</sup> s)];  $T_C$  – температура активации химической реакции [К];  $T_p$  – температура частицы, [К].

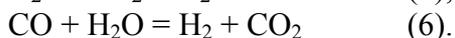
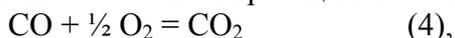
Химические уравнения основных гетерогенных реакций имеют следующий вид:



Скорость протекания суммарного процесса (убыль массы частицы) описывается уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = -\pi \cdot d_p^2 \cdot X_G \cdot \frac{k_D \cdot k_C}{k_D + k_C}.$$

Третья стадия – протекание в газовом объеме вторичных химических реакций, догорания угарного газа и водорода, равновесия водяного газа. Химические уравнения основных гомогенных реакций имеют следующий вид:



Протекание гомогенных химических реакций определяется совместным действием механизмов турбулентного перемешивания и межмолекулярного взаимодействия реагентов.

Скорость протекания гомогенной химической реакции определяемой только интенсивностью турбулентного перемешивания находится по следующей формуле:

$$R = \frac{\varepsilon}{k} \cdot \min \left( \frac{[I]}{v_I'} \right),$$

где  $\varepsilon$  – скорость диссипации кинетической энергии турбулентных пульсаций,  $[\text{m}^2/\text{s}^3]$ ;  $k$  – кинетическая энергия турбулентных пульсаций скорости,  $[\text{m}^2/\text{s}^2]$ ;  $[I]$  – молярная концентрация реакционно-активного газа,  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ ;  $v_I'$  – коэффициент, стоящий в химическом уравнении реакции перед соответствующим реагентом.

Скорость межмолекулярного взаимодействия реагентов равна:

$$F \cdot \prod_{I=A,B,\dots}^N [I]^{r_i} - B \cdot \prod_{I=A,B,\dots}^N [I]^{r_i'}$$

где  $[I]$  – молярная концентрация реакционно-активного газа,  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ ;  $r_i'$  – порядок реакции;  $F$  и  $B$  – константы скорости соответственно прямой и обратной реакции.

Константы скорости прямой и обратной объемной химической реакции выражаются в виде зависимости Аррениуса:

$$F = A_F \cdot \exp\left(-\frac{E_F}{R \cdot T}\right), \quad B = A_B \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{R \cdot T}\right),$$

здесь  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации химической реакции,  $[\text{J}/\text{mol}]$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ ;  $T$  – температура смеси газов,  $[\text{K}]$ . Размерность предэкспоненциального множителя и констант скорости прямой и обратной реакций зависит от суммарного порядка реакции равного сумме порядков каждого реагента.

В общем случае скорость процесса гомогенного реагирования определяется как интенсивностью турбулентного перемешивания, так и межмолекулярным взаимодействием реагентов, и находится как минимальная из скоростей в отдельности.

Состав модельного угля приведен в таблицах 1-2.

Таблица 1

Химический состав модельного угля				
A <sup>c</sup> , %	C <sup>r</sup> , %	H <sup>r</sup> , %	O <sup>r</sup> , %	V <sup>r</sup> , %
2.5	75.0	5.0	20.0	40.0

Таблица 2

Фракционный состав модельного угля				
Массовая доля фракции, %	0.18	0.25	0.21	0.36
Диаметр частиц, мкм	12.0	38.0	62.0	88.0

Форма камеры сгорания цилиндрическая, длина равна 5 м, диаметр – 0.8 м. С одного торца камера снабжена горелочным аппаратом с двумя подводами. Через один из подводов в камеру поступает пылевоздушная смесь, через другой чистый воздух.

На первом этапе моделировалась работа камеры при прямоточном подводе пылевоздушной смеси и воздуха. Такая организация ввода признана неудовлетворительной,

так как плохое перемешивание потоков привело к тому, что реакции начинались лишь на значительном удалении от начала реактора. Скорости реагирования приведены на рис. 3.

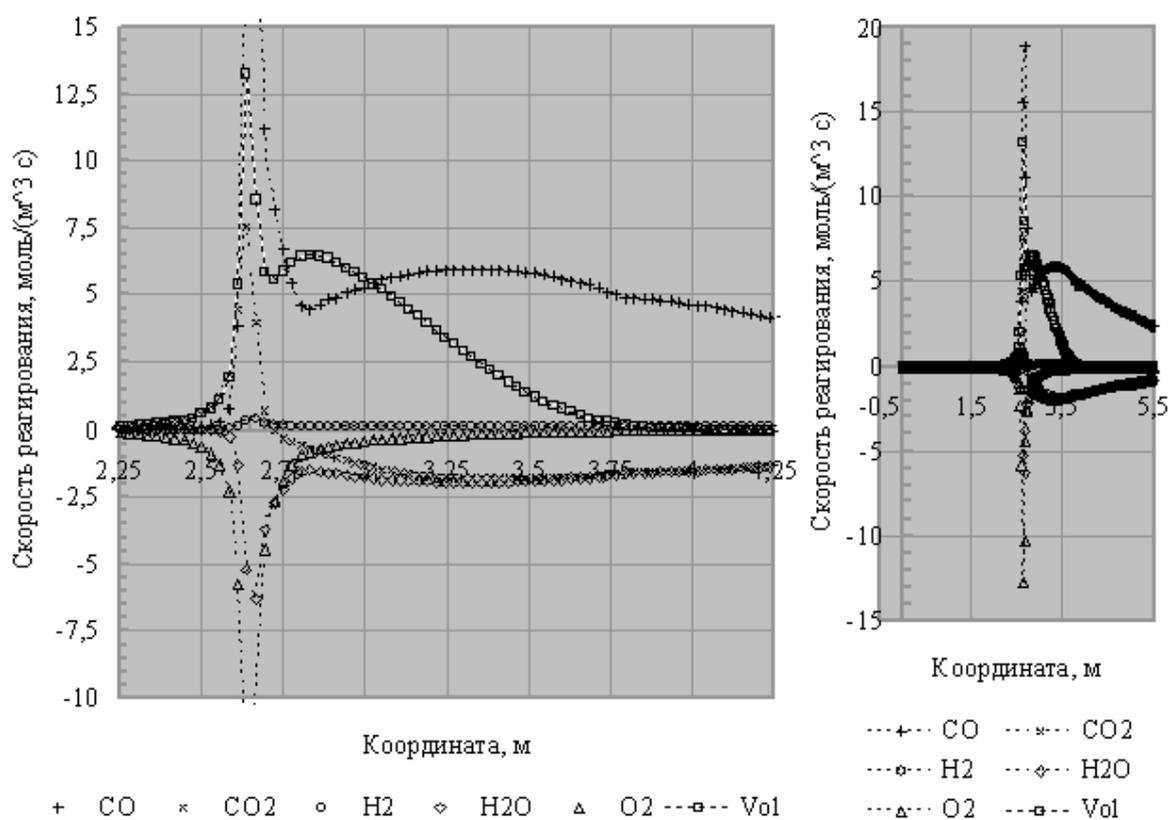


Рисунок 3. Средние по сечению молярная скорость процессов гетерогенного реагирования, описываемых уравнениями (1) – (3), в зависимости от положения сечения по длине камеры. Прямоточный режим.

Для интенсификации процессов переноса тепла и массы в камере и сокращения длины начального реакционно-неактивного участка сделан переход к моделированию камеры с вихревым подводом воздуха. Результаты моделирования для коэффициента избытка воздуха равного 0.87 представлены на рисунках 4–7.

Как известно, скорость реакции равновесия водяного газа (WGS) во много раз меньше скорости реакций дожигания водорода и угарного газа, поэтому, как обычно и полагают, в первом приближении можно не учитывать эту реакцию при расчетах.

Согласно рис.4, массовая скорость дожигания угарного газа, в отличие от удельных скоростей, выше скорости дожигания водорода, что объясняется различием молярных концентраций, а именно более высокой концентрацией CO (рис. 5).

Как известно, процессы взаимодействия углеродной частицы с водяным паром и углекислым газом (газификация) протекают медленнее процесса взаимодействия углеродной частицы с кислородом (горение), скорости процессов гетерогенного реагирования приведены на (рис. 6).

На рис.7 показано изменение температуры частиц по длине камеры, хорошо видны различия между фракциями частиц. Следует отметить, что за время пребывания частиц в камере для фракции 88.0 мкм процесс горения и газификации не проходит полностью, не смотря на то, что на выходе из камеры частицы имеют высокую температуру, около 1350 К, ситуация характерная для диффузионного режима горения и газификации. Для фракции 12.0 мкм диффузионный режим не наступает, процесс проходит полностью в кинетическом режиме. Остальные фракции находятся в промежуточном положении.

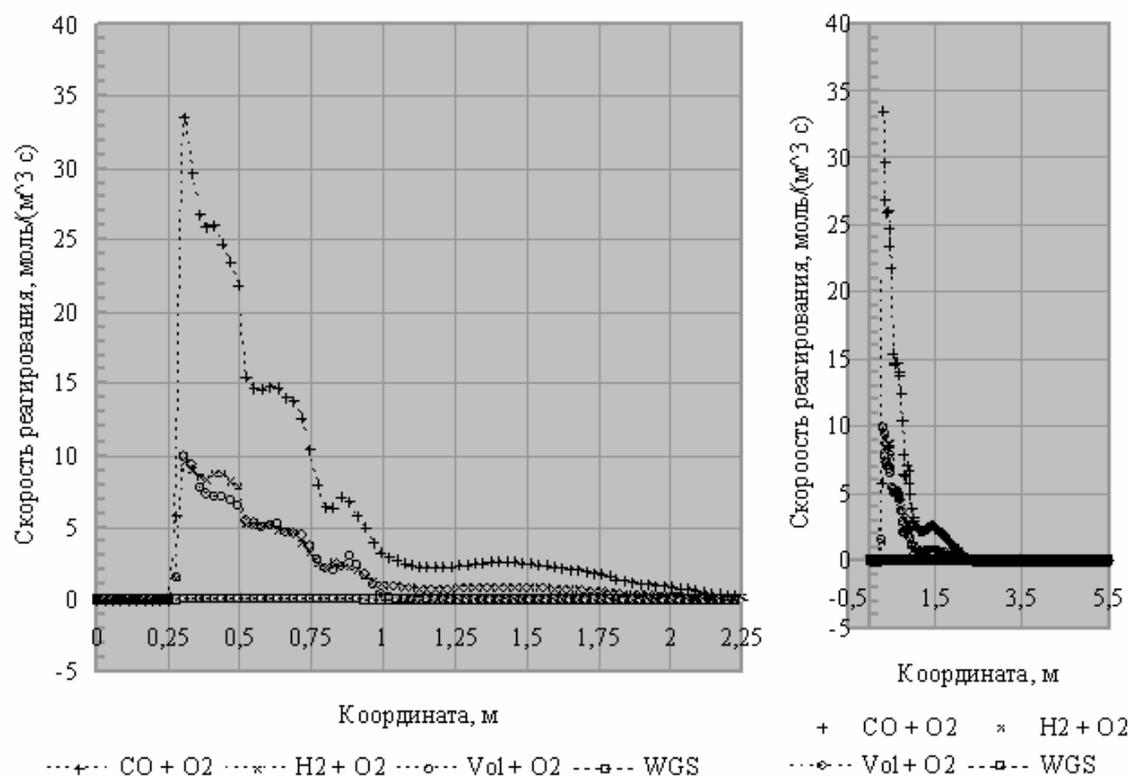


Рисунок 4. Средняя по сечению молярная скорость процессов гомогенного реагирования, описываемых уравнениями (4) – (6), в зависимости от положения сечения по длине камеры. Вихревой режим, коэффициент избытка воздуха 0.87

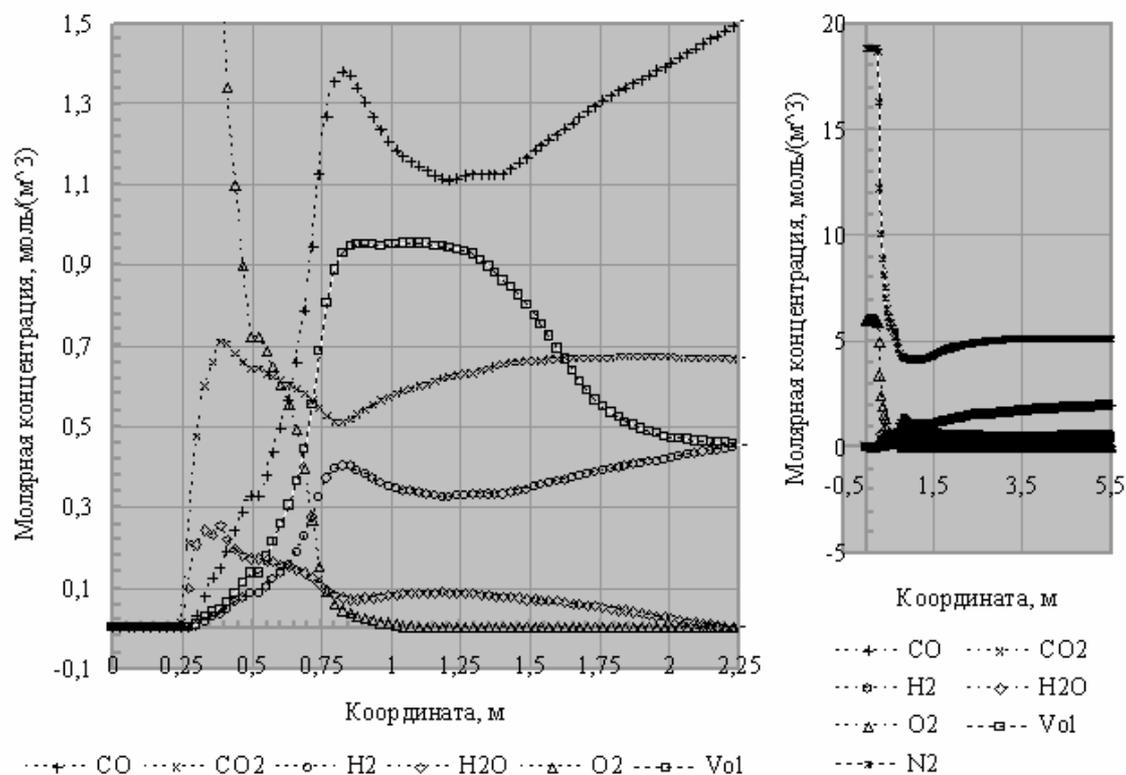


Рисунок 5. Средняя по сечению молярная концентрация газов в зависимости от положения сечения по длине камеры. Вихревой режим, коэффициент избытка воздуха 0.87

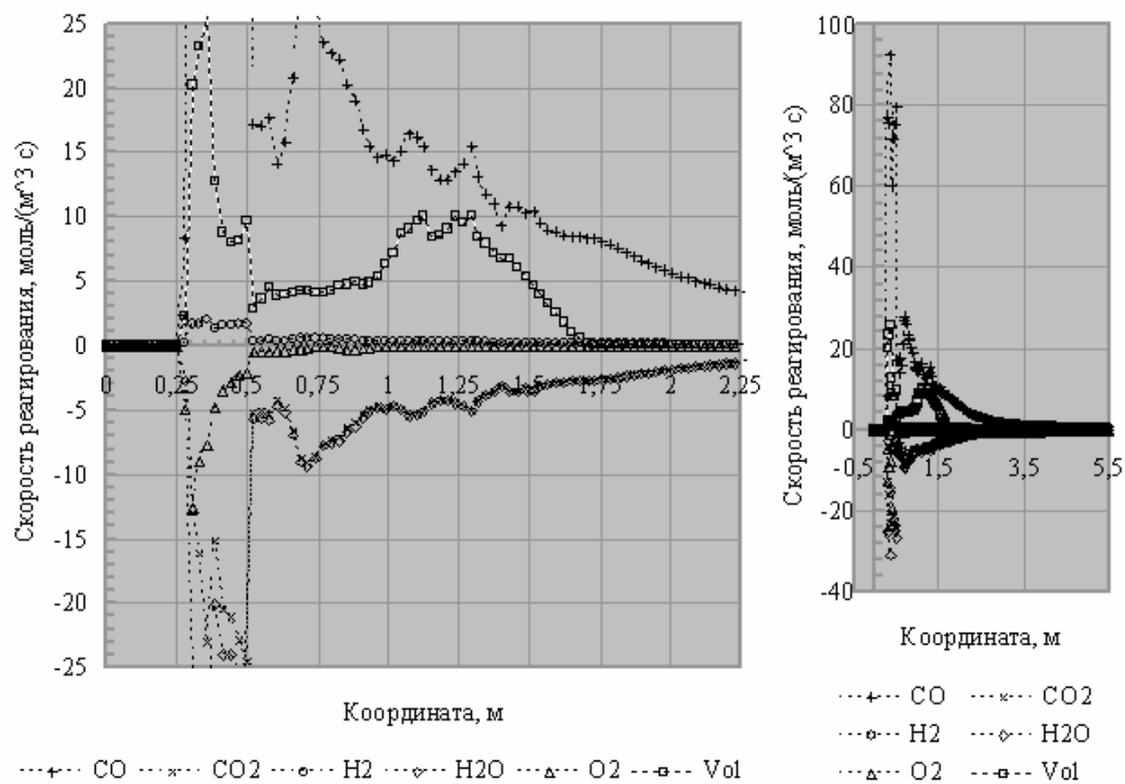


Рисунок 6. Средние по сечению молярная скорость процессов гетерогенного реагирования, описываемых уравнениями (1) – (3), в зависимости от положения сечения по длине камеры. Вихревой режим, коэффициент избытка воздуха 0.87

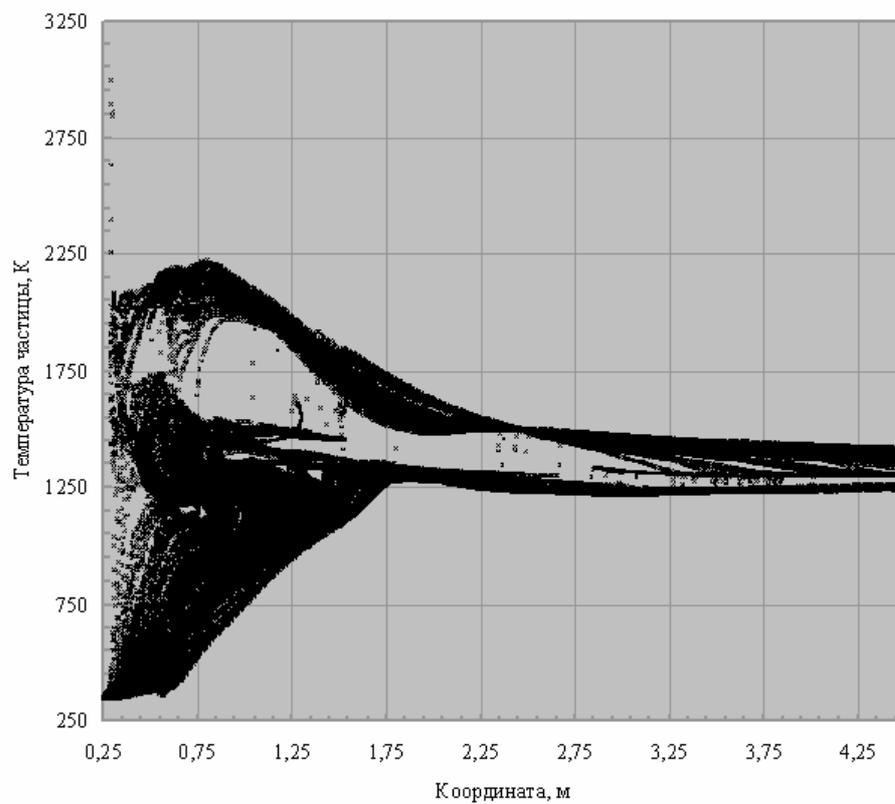


Рисунок 7. Температура частиц по длине камеры (200 траекторий). Вихревой режим, коэффициент избытка воздуха 0.87

В результате моделирования на выходе из реактора получен сухой газ с соотношением CO к CO<sub>2</sub> порядка 3 к 1 и достаточно высоким содержанием водорода, т.к. процесс газификации проходил в одну стадию. Для получения газа лучшего состава требуется переходить к многостадийному процессу газификации, за счет увеличения числа вводов, что и станет предметом следующего этапа моделирования, кроме того будут исследованы возможности управления процессом газификации.

### **Литература**

1. Liu H., Luo C., Uemiyu S., Kojima T. et al. Kinetics of CO<sub>2</sub>/char gasification at elevated temperatures // Fuel Processing Technology 87 (2006). – P. 769–781
2. Загрутдинов Р.Ш., Нагорнов А.Н., Рыжков А.Ф., Сеначин П.К. Технологии газификации в плотном слое. – Барнаул: ОАО «Алтайский дом печати», 2009. 296 с.
3. Богданов Н.Н. Газификация пылевидного торфа // Газификация фрезерного торфа. – М.: Госэнергоиздат, 1959. – С. 31–43.
4. Рыжков А.Ф., Попов А.В., Рыжков И.В., Силин В.Е. Исследование процессов многозонной газификации биомассы // Горение твердого топлива: Сб. докладов VI Всерос. конф. – Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2006. – Ч. 3. – С. 126–136.