

СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ГАЗИФИКАЦИИ УГОЛЬНОГО КОКСА В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

А.Г. Коротких¹, К.В. Слюсарский¹, И.В. Сорокин²

^{1,2}Томский политехнический университет
ЭНИН, АТЭС, ²группа 5БМ51

Термохимический процесс газификации твердого угольного топлива, проводимый с целью получения горючих газов (H_2 , CO , C_nH_m) и уменьшения вредных выбросов в окружающую среду на тепловых электростанциях [1], осуществляется при взаимодействии углерода топлива с различными газообразными окислителями. В газогенерирующей установке протекают основные гетерогенные химические реакции углерода с кислородом и водяным паром с образованием моно- и диоксида углерода, а также реакция углерода с углекислым газом [2]:



В данной работе представлены данные термического анализа в среде CO_2 для трех образцов угольного топлива с различным содержанием углерода, размер частиц которых составлял менее 80 мкм. Содержание углерода в исходных образцах твердого топлива определялось по методике, изложенной в ИСО 1171-97. Удельная и насыпная плотности исследуемых образцов топлив, измеренные пикнометрическим методом, представлены в табл. 1.

Табл. 1. Плотность и содержание углерода исследуемых образцов
твердого топлива

Образец твердого топлива	Удельная плотность, $кг/м^3$	Насыпная плотность, $кг/м^3$	Содержание углерода в исходном угле, масс. %
Антрацит	1753±56	339±2	89
Каменный уголь	1927±15	340±6	74
Бурый уголь	1425±10	347±13	66

Образцы кокса получали путем нагрева исходного угольного топлива в аргоне [2]. Термический анализ полученных образцов угольного кокса массой ~20 мг проводился с использованием совместного ТГ-ДСК анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Исследуемые образцы угольного кокса сначала нагревались в печи со скоростью 50 °С/мин до температуры 900, 1000, 1100 или 1200 °С в аргоне. При достижении заданной температуры нагрева инертная газовая среда менялась на смесь диоксида углерода с аргонном в соотношении 24/1.

Проведено три параллельных измерения ДТА анализа для каждого образца угольного кокса при различных значениях температур нагрева в печи. Типичный вид ТГ-кривых исследуемых образцов твердых топлив представлен на рис. 1а. По измеренным данным ДТА определена скорость реакции газификации исследуемых образцов в углекислом газе (рис. 1б).

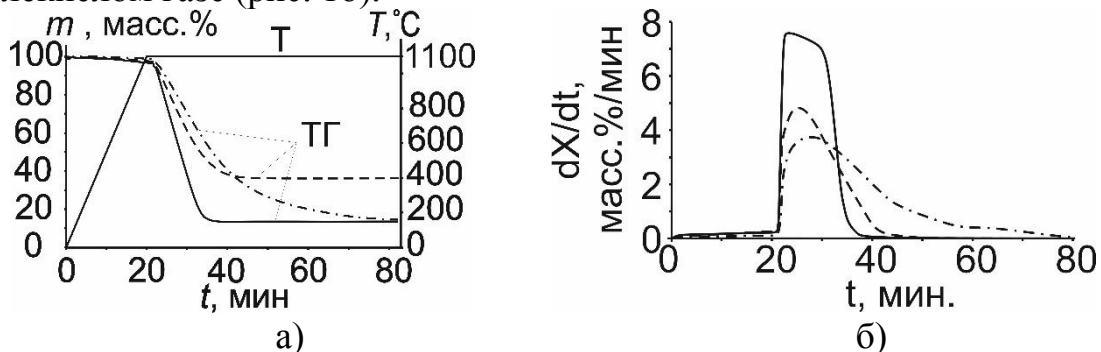


Рис. 1. Данные ДТА (а) и скорость газификации от времени (б) образцов угольного кокса в CO_2 при температуре 1100°C

При подаче углекислого газа в нагретую до 1100°C печь скорость реакции окисления кокса антрацита резко увеличивается до $7,6$ масс. %/мин., затем наблюдается плавное уменьшение скорости реакции до $7,3$ масс. %/мин. Для образцов кокса каменного и бурого углей максимальная скорость реакции составляет $4,8$ и $3,7$ масс. %/мин., соответственно. При температуре печи 1200°C максимальная скорость реакции для образцов кокса антрацита, каменного и бурового углей составляет $16,6$, $7,3$ и $5,4$ масс. %/мин., при 900°C – $2,4$, $0,4$ и $0,3$ соответственно.

При обработке результатов исследования и определении кинетических констант реакции окисления углерода было принято, что при подаче углекислого газа в нагретую печь имеет место единственная химическая реакция (1). В таком случае, общее кинетическое уравнение может быть записано в следующем виде [3]:

$$dX/dt = k(T) \cdot f(X), \quad (2)$$

где X – степень конверсии угольного кокса, масс.%; t – время, с; T – температура протекания процесса, К; $k(T)$ – эффективная скорость реакции, $1/\text{с}$; $f(X)$ – функция распределения скорости реакции, учитывающая изменение свойств и структуры частиц топлива в процессе газификации (зависит от X).

Степень конверсии угольного кокса в произвольный момент времени определяется выражением:

$$X(t) = (m(0) - m(t)) / (m(0) - m_g) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $m(0)$, $m(t)$ и m_g – масса образца в начальный момент времени, в момент времени t и после окончания процесса газификации,

соответственно. Для упрощения записи, в будущем $X(t)$ будем обозначать символом X .

Функция изменения скорости реакции в процессе газификации частиц топлива может быть описана с помощью трех наиболее распространенных моделей: объемной VM (Volumetric Model, уравнение (4)), сжимающегося ядра SCM (Shrinking Core Model, уравнение (5)) и произвольного расположения пор RPM (Random Pore Model, уравнение (6)):

$$f(X) = (1 - X), \quad (4)$$

$$f(X) = (1 - X)^{2/3}, \quad (5)$$

$$f(X) = (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - X)}. \quad (6)$$

где Ψ – параметр, связанный со структурой пор частиц, б/р.

Для определения энергии активации, использовалось уравнение Аррениуса первого порядка:

$$k(T) = A_0 \exp(-E_a/(R \cdot T)) \quad (7)$$

где A_0 – предэкспонент, 1/с; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(кмоль К).

Расчетные значения кинетических констант уравнений (4)–(7) представлены в табл. 2.

Табл. 2. Значения кинетических констант реакции окисления образцов угольного кокса в CO_2

Образец топлива	Использованная модель		Эффективная скорость реакции, масс. % /с при температуре, °С				E_a , кДж/моль	A_0 , 1/с
			1200	1100	1000	900		
Антрацит	VM	$k(t)$	23,4	11,1	6,4	2,5	104	1862
	SCM		21,4	10,2	5,7	2,1	108	2291
	RP		16,3	8,2	4,5	2,2	96	632
	M	Ψ	1,2	1,2	1,2	0,4		
Каменный уголь	VM	$k(t)$	9,3	6,4	2,1	0,4	156	7062
	SCM		8,2	5,7	1,8	0,4	155	55418
	RP		6,7	4,5	1,7	0,4	140	12452
	M	Ψ	1,3	1,1	0,6	0		
Бурый уголь	VM	$k(t)$	7,9	6,2	1,6	–	126	4446
	SCM		6,6	4,5	1,4	–	124	3174
	RP		5,8	5,1	1,6	–	105	597
	M	Ψ	0,7	0,3	0,1	–		

ВЫВОДЫ:

1. В результате проведенных исследований процессов газификации образцов кокса антрацита, каменного и бурого углей в среде углекислого газа в диапазоне температур от 900 до 1200 °С установлено, что максимальная скорость реакции окисления образцов кокса антрацита составляет 16,6 масс. %/мин., каменного угля – 7,3 масс. %/мин., бурого угля – 5,4 масс. %/мин. при температуре углекислого газа 1200 °С.
2. Определены кинетические константы реакции окисления углерода в углекислом газе с использованием трех пространственных моделей изменения скорости реакции частиц топлива: объемной модели VM, моделей сжимающегося ядра SCM и произвольного расположения пор RPM. Полученные значения констант хорошо согласуются с данными представленными в литературе для близких по содержанию углерода твердых топлив. Наилучшую сходимость расчетных данных с экспериментальными результатами по скорости реакции показывает произвольного расположения пор RPM для исследуемых образцов топлив с коэффициентом корреляции 0,90–0,99.

Работа выполнена за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ

ЛИТЕРАТУРА:

1. Siefert N.S., Chang B.Y., Litster S. Exergy and economic analysis of a CaO-looping gasifier for IGFC-CCS and IGCC-CCS // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 128. – P. 230–245.
2. Korotkikh A.G., Slyusarskiy K.V. Kinetic study of coals gasification into carbon dioxide atmosphere // *MATEC Web of Conferences – EDP Sciences*. – 2015. – Vol. 23. – P. 01020-1–6.
3. López-González D., Fernandez-Lopez M., Valverde J.L., Sanchez-Silva L. Comparison of the steam gasification performance of three species of microalgae by thermogravimetric–mass spectrometric analysis // *Fuel*. – 2014. – Vol. 134. – P. 1–10.

Научный руководитель: А.Г. Коротких, д.ф.-м.н., доцент, кафедры АТЭС ЭНИН ТПУ