

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ
ГАЗИФИКАЦИИ УГОЛЬНОГО КОКСА**

Слюсарский К.В., Короких А.Г.

Научный руководитель: Короких А.Г., доцент, д.ф-м.н.

Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: konstantinsv@tpu.ru

**EFFECT OF OXIDIZING MEDIUM TEMPERATURE ON THE GASIFICATION RATE
OF COAL CHAR**

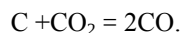
Slyusarskiy K.V., Korotkikh A.G

Scientific Supervisor: Ass.Prof., Dr. Korotkikh A.G.

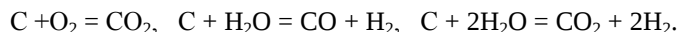
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050 E-mail: konstantinsv@tpu.ru

В настоящее время особое внимание уделяется вопросам газификации твердых топлив, в частности каменного угля и антрацита, с целью замещения традиционных органических топлив для сжигания на электростанциях в процессе производства тепловой и электрической энергии, а также получения синтез-газа и водорода для нужд химической и металлургической промышленности [1, 2]. Применение технологии газификации твердого топлива на тепловой электростанции позволяет решить проблему загрязнения окружающей среды и утилизации дымовых газов.

Процесс газификации твердого топлива осуществляется в газогенерирующих установках при подаче газообразного окислителя, в которых протекают основные гетерогенные химические реакции углерода с кислородом и водяным паром с образованием моно- и диоксида углерода, а также углерода с углекислым газом [3]:



Экспериментальное исследование процесса газификации твердого топлива и гетерогенных реакций углерода с диоксидом углерода является важным, т. к. данные реакции тесно связаны с гетерогенными реакциями углерода с кислородом и водяным паром [3]:



В данной работе представлены значения скорости изменения массы угольного кокса в зависимости от температуры окислительной среды и сорта твердого топлива, а также значения энергии активации гетерогенной реакции окисления углерода на основе обработки экспериментальных данных термического анализа образцов кокса для трех марок топлив Кузнецкого и Канско-Ачинского угольных бассейнов в среде диоксида углерода в диапазоне температур 900–1200°C.

В экспериментальном исследовании использовались образцы углей Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений с размером частиц менее 80 мкм. Содержание углерода в образцах антрацита составило 89 масс. %, каменного угля – 74 масс. % и бурого угля – 66 масс. %.

Перед проведением термического анализа исследуемые образцы твердого топлива сначала подвергались пиролизу в среде аргона при нагреве в печи SNOL 30/1100 со скоростью 50 °C/мин до температуры 1000 °C с целью получения угольного кокса, удаления влаги и легколетучих компонентов из исходного топлива. Образцы топлив помещались в керамические тигли и выдерживались в печи в течение одного часа, затем охлаждались до температуры 400 °C.

Термический анализ полученных образцов угольного кокса массой ~ 20 мг проводился с использованием совмещенного ТГ-ДСК анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Исследуемые образцы угольного кокса нагревались в печи при подачи сначала аргона со скоростью 50 °C/мин до температуры

900, 1000, 1100 или 1200 °С. Объемный расход аргона был равен 10 мл/мин. При достижении заданной температуры нагрева в печи инертная газовая среда изменялась на смесь диоксида углерода с аргоном в соотношении 24/1, при этом объемный расход составлял 250 мл/мин. Время изотермической выдержки образцов угольного кокса при исследовании процесса окисления углерода составляло от 60 до 120 мин. в зависимости от температуры нагрева печи.

Проведено три параллельных измерения синхронного ТГ-ДСК анализа для каждого образца угольного кокса при различных значениях температур нагрева в печи. В период нагрева образцов угольного кокса до заданной температуры в аргоне уменьшение массы навески составляло от 2 до 4 % от начальной массы в зависимости от марки топлива. При подаче диоксида углерода в нагретую печь наблюдались эндотермические реакции окисления углерода с уменьшением массы навески образцов на 60 % – каменноугольного кокса и 82–83 % – кокса антрацита и бурого угля. С увеличением температуры диоксида углерода в печи время процесса газификации исследуемых образцов уменьшается, скорость изменения массы и химических реакций окисления углерода возрастает.

Согласно уравнению Аррениуса [4] скорость изменения массы топлива при гетерогенной реакции окисления углерода описывается выражением:

$$v = A_0 \exp(-E_a / RT), \quad (1)$$

где v – скорость изменения массы, кг/с; A_0 – предэкспонент, кг/с; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кг К); T – температура, К.

На основе полученных данных ТГ-анализа определены зависимости скорости изменения массы исследуемых образцов угольного кокса от температуры диоксида углерода (рис. 1а).

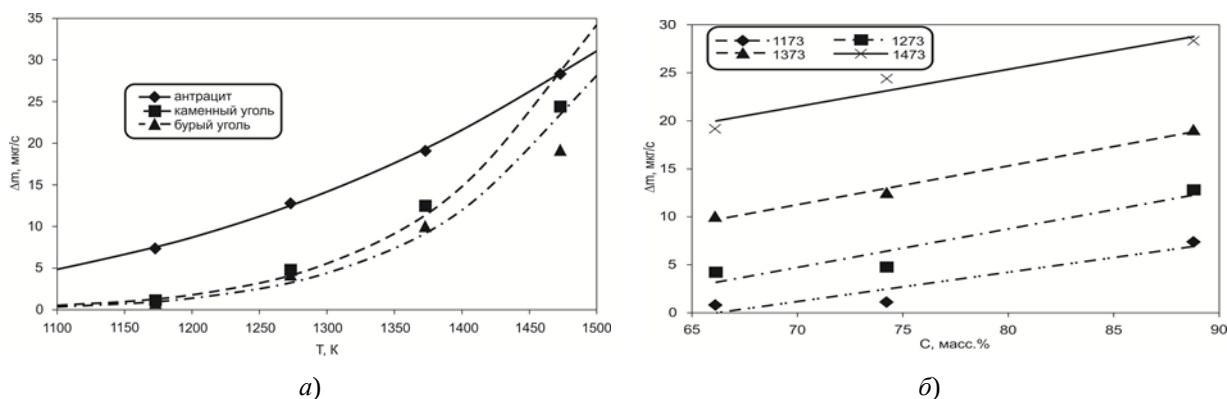


Рис. 1. Скорость изменения массы исследуемых образцов угольного кокса от температуры окислительной среды (а) и содержания углерода в образцах твердого топлива (б)

С увеличением содержания углерода в составе исходного образца твердого топлива скорость изменения массы угольного кокса увеличивается, за счет увеличения концентрации углерода на реакционной поверхности образца. Причем для угольного кокса антрацита с 89 масс. % содержанием углерода скорость изменения массы образца на 4–5 мкг/с больше, чем для коксов бурого и каменного углей, содержащих 66 и 74 масс. % углерода при температуре окружающей среды 1100 °С. Отметим, что с увеличением температуры диоксида углерода в печи характер зависимости изменения массы образцов изменяется (рис. 1б). Определены значения энергии активации и предэкспоненты реакции окисления углерода для исследуемых образцов угольного кокса в среде диоксида углерода в диапазоне температур 900–1200 °С. Полученные значения констант уравнения (1) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия активации и предэкспонент реакции окисления углерода для исследуемых образцов кокса

Параметр	Значения констант кинетики реакции для образцов угольного кокса		
	антрацита	каменного угля	бурого угля
E_a , кДж/моль	64	148	151
A_0 , кг/с	0.0052	4.9324	5.1801

Полученные значения энергии активации и предэкспоненты исследуемых образцов твердых топлив соответствуют диапазону справочных данных для высокосортных и низкосортных марок углей [2]. Анализ полученных значений констант реакции показал, что с увеличением содержания углерода в составе твердого топлива и угольном коксе энергия активации и предэкспонент реакции уменьшаются, что свидетельствует о том, что скорость газификации высокосортных углей сильнее зависит от температуры газовой среды. С увеличением содержания золы в составе топлива, зависимость скорости изменения массы и газификации от температуры газовой среды снижается.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс окисления углерода для трех различных марок угольного кокса в среде диоксида углерода при различных значениях температур, с целью определения скорости химических реакций, энергии активации для расчета и оптимизации режимов работы газогенератора. В качестве образцов твердого топлива использованы каменный и бурый угли, антрацит Кузнецкого и Канско-Ачинского угольных бассейнов с различным содержанием углерода.

2. Получены данные термогравиметрического анализа при газификации образцов угольного кокса в среде диоксида углерода в диапазоне температур 900–1200 °С, по которым определены зависимости скорости изменения массы образцов угольного кокса от температуры окислительной среды и содержания углерода в исходном твердом топливе. Рассчитаны значения предэкспоненты и энергии активации гетерогенной реакции окисления углерода в среде диоксида углерода. С увеличением содержания углерода в составе твердого топлива и угольном коксе энергия активации и предэкспонент реакции уменьшаются, что свидетельствует о том, что скорость газификации высокосортных углей сильнее зависит от температуры окислительной среды. С увеличением содержания золы в составе твердого топлива, зависимость скорости изменения массы и газификации от температуры газовой среды снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Сулимов Д.Д. Газотурбинные установки ОАО «Авиадвигатель» для работы на синтез-газе, полученном в результате газификации угля // Теплоэнергетика. – 2010. – № 2. – С. 27–29.
2. Roberts D.G., Hodge E.M., Harris D.J., Stubington J.F. Kinetics of char gasification with CO₂ under regime II conditions: effects of temperature, reactant, and total pressure // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – P. 5300–5308.
3. Kim S.K., Park C.Y., Park J.Y., Lee S., Rhu J.H., Han M.H., Yoon S.K., Rhee Y.W. The kinetic study of catalytic low-rank coal gasification under CO₂ atmosphere using MVRM // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – Vol. 20. – P. 356–361.
4. Померанцев В.В. Основы практической теории горения. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.