

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования

КУЗБАССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Т.Ф. Горбачева

УДК 662.7; 66-977; 536.66

№ 01201064387

Инв. № 609к-2010

УТВЕРЖДАЮ

Ректор КузГТУ

д-р техн. наук

_____ В. А. Ковалев

«__» _____ 2011 г.

Государственный контракт от 08.сентября.2010 г. № 14.740.11.0101

Шифр «2010-1.1-229-093-003»

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры
инновационной России» на 2009-2013 годы

по теме:

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В СРЕДЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОДЯНОГО ПАРА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С
ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОКАЛОРИЙНОГО ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА, СИНТЕЗ-
ГАЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ И КОКСА
(промежуточный, этап № 3)

Наименование этапа: «Разработка объемной модели процесса газификации органического
сырья в среде водяного пара при рассмотрении гомогенных реакций, происходящих во всем
объеме частиц горючей массы»

Руководитель НИР, д-р техн. наук, ст.н.с.

А. Р. Богомолов

Москва 2011

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, д-р техн. наук, ст.н.с. ИТ СО РАН	_____	А. Р. Богомолов (введение, заключение)
Исполнители темы:		
Д-р техн. наук, гл.н.с. ИТ СО РАН	_____	Н. А. Прибатурин (раздел 1, заклучение)
Д-р хим. наук, профессор КузГТУ	_____	Е. И. Кагакин (разделы 1, 3, заклучение)
Д-р физ.-мат. наук, профессор НИ ТПУ	_____	В. С. Логинов (разделы 2, 4, 5)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	Ю. О. Афанасьев (раздел 3)
Канд. техн. наук, ст.н.с. ИТ СО РАН	_____	М. В. Алексеев (раздел 1)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	С. С. Азиханов (раздел 3)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	Е. Ю. Темникова (раздел 3)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	Т.С. Котельникова (раздел 1)
Ст. препод. КузГТУ	_____	Н. В. Тиунова (раздел 3)
Ст. препод. КузГТУ (аспирант)	_____	Р. Н. Воронов (раздел 4)
Аспирант КузГТУ	_____	С. А. Шевырев (разделы 1, 3)
Аспирант НИ ТПУ	_____	Д. В. Феоктистов (разделы 2, 4, 5)
Магистрант НИ ТПУ	_____	А. В. Казаков (раздел 4)
Магистрант НГУ	_____	И. С. Вожаков (раздел 1)
Магистрант НИ ТПУ	_____	А. А. Юнусов (разделы 2, 4, 5)
Студент КузГТУ	_____	М. А. Кривоносова (разделы 1, 3)
Инженер КузГТУ	_____	А. Н. Гулев (разделы 1, 3)
Нормоконтроллер	_____	Вяч. А. Плотников

УДК 001.891[047]:006.354

МКС 01.140.20

T62

ОКСТУ 0007

Ключевые слова: научно-технический документ, отчет, научно-исследовательская работа, промежуточный отчет

РЕФЕРАТ

Отчет 91 с., 1 ч., 29 рис., 18 табл., 52 источника

ФИЗИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЖИМЫ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ, АНАЛИЗ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, СОСТАВ ПРОДУКТОВОГО ГАЗА НЕКОНДЕНСИРУЕМЫЕ ГАЗЫ

Объектом исследования являются процессы: конверсии органического сырья и влияние определяющих параметров водяного пара и состава органического сырья на кинетические закономерности образования газообразных, летучих веществ и твердого остатка; горения водородно-кислородной смеси и горючей смеси в потоке водяного пара; физическое и математическое описание взаимодействия высокотемпературного водяного пара атмосферного давления на твердое органическое сырье.

Цель работы – исследование влияния определяющих параметров водяного пара на кинетические закономерности процесса конверсии органического сырья с образованием газообразных, летучих веществ и твердого остатка; экспериментальные исследования влияния состава углей, древесины, шламов на состав продуктового газа и характеристики коксового остатка.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования кинетических закономерностей образования газообразных продуктов и твердого остатка в процессе конверсии различных углей и смеси древесных отходов при различных температурах и расходах водяного пара, физическое и математическое моделирование процесса конверсии, приближенная оценка начальной стадии процесса газификации органического сырья, численное моделирование горения стехиометрической смеси водорода и кислорода в потоке пара в стационарной осесимметричной постановке, экспериментальные исследования полноты сгорания водородно-кислородной смеси, горючей смеси с водяным паром и доли неконденсируемых газов водяных паров парогенератора.

При выполнении экспериментальных работ использовались термодинамические методы измерения расхода водяного пара и водородно-кислородной смеси, методы контактного и бесконтактного измерения температуры в перегревателе, проницаемом слое органического сырья, отработанные стандартные методики анализа продуктового газа. При математическом моделировании использованы апробированные математические модели и проверенные надежные методы.

В результате исследования предложена физическая и математическая модель процесса конверсии органического сырья на примере древесины и угля, установлена зависимость влияния температуры водяного пара на скорость и степень конверсии, а также состав продуктового газа, оценена закономерность влияния состава углей на качественный состав получаемого газа, рассчитаны константы скорости реакций для углей и древесины и на их основе в указанном диапазоне температур – энергия активации процесса газификации. Осуществлен пиролиз углей и древесины в инертной среде азота и по результатам полученных дериватограмм рассчитаны энергии активации процесса пиролиза стадии выхода летучих. Проведенный количественный анализ несгоревшей части смеси газов водорода и кислорода, горючей смеси в потоке водяного пара и неконденсируемой части низкопотенциального водяного пара показал, что их доля относительно общего расхода водяного пара составляет незначительную величину, что позволяет утверждать о достоверности измеренного состава продуктового газа. Проведен анализ эффективности паровой газификации карбонизированных и не подготовленных образцов углеродсодержащих материалов, который показал высокую скорость конверсии на стадии выхода летучих веществ.

Одной из основных областей применения результатов НИР может быть создание оригинальной технологии для переработки органического сырья (древесины, древесных отходов, угольных шламов и их смесей) в мобильных реакторах-газификаторах на высокотемпературном перегретом водяном паре

атмосферного давления с целью получения высококалорийного топлива, синтез-газа, синтетических жидких топлив и кокса.

Выводы

1. С увеличением температуры водяного пара происходит возрастание степени и скорости конверсии углеродсодержащих материалов, причем при температуре выше 980°C наиболее реакционноактивным является углеродсодержащий материал, имеющий большую долю минеральной составляющей.

2. Оценка констант скорости и энергии активации процесса конверсии углей показала близость значений констант скорости, но различие в энергии активации, обусловленной разным содержанием минеральной части.

3. Количество неконденсируемых веществ, выделяемых от несгоревшей водородно-кислородной смеси в потоке водяного пара и низкочастотного пара из парогенератора относительно суммарного расхода получаемого водяного пара не превышает 0,04 %, что практически не оказывает влияния на состав продуктового синтез-газа в процессе конверсии различных углей и древесины.

4. На основе физической модели нагревания и пиролиза пористой структуры древесных отходов в потоке высокотемпературного водяного пара, предложенной математической формулировки процесса конверсии и проведенной оценки показано, что влиянием гетерогенных реакций горения кокса и гомогенных реакций окисления водорода и метана можно пренебречь.

5. Предложенный простой приближенный метод расчета температурного поля в элементе органической массы для малых чисел $Fo < 0,02$ позволяет оценивать температуру пористого массива органического сырья на начальной стадии процесса газификации с погрешностью 0,1%.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 Исследование кинетических закономерностей образования газообразных, летучих веществ и твердого остатка при газификации угля.....	11
1.1 Характеристики сырья для проведенных и перспективных экспериментальных исследований.....	11
1.2 Исследование кинетики процесса газификации угля	15
1.3 Оценка констант скорости и энергии активации процесса газификации	17
1.4 Термогравиметрическое определение энергии активации	22
1.5 Водородно-кислородный перегрев пара для высокотемпературной паровой газификации твердого топлива	31
2 Разработка математического описания процесса на основе объемной модели процесса газификации органического сырья	39
2.1 Нестационарное исследование свойств продукта пиролиза отходов деревообработки.....	39
2.2 Программа численного расчета паровой обработки древесных отходов	50
3 Исследование кинетических закономерностей образования газообразных, летучих веществ и твердого остатка при газификации древесных отходов	55
3.1 Кинетика паровой газификации древесины	55
3.2 Оценка кинетических констант и энергии активации процесса газификации древесины.....	58
4 Проверка достоверности модели численным исследованием процесса газификации и с помощью коммерческого пакета прикладных программ OpenFoam.....	62
4.1 Нагревание и пиролиз пористого продуваемого высокотемпературным водяным паром слоя отходов деревообработки при различных условиях теплообмена	62
4.2. Численное моделирование горения стехиометрической смеси водорода и кислорода в потоке пара в стационарной осесимметричной постановке с использованием пакета OpenFoam и FLUENT	65
5 Приближенные оценки начальной стадии процесса газификации органического сырья в среде водяного пара.....	72
5.1 Приближенные методы оценки теплового состояния элемента органической массы при малых ($Fo < 0,02$) и больших ($Fo > 0,1$) числах Фурье.....	72
5.2 Оценка эффективности паровой газификации подготовленных и не подготовленных углеродсодержащих материалов в высокотемпературном потоке пара	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	86

ВВЕДЕНИЕ

Быстрое технологическое развитие промышленности в XX веке повлекло образование комплекса проблем, связанных с нарастающими темпами потребления природных энергоносителей. Ограниченность традиционно используемых полезных ископаемых (нефти и газа), а также повсеместное загрязнение окружающей среды, приводит к необходимости поиска новых технических решений данных проблем. В связи с этим в последнее время возобновился и расширился интерес к применению нетрадиционных методов переработки углей и углеродсодержащих материалов. Это связано с тем, что значительный прирост будет в добыче и переработке угля [1]. Перспективным методом нетрадиционной переработки является паровая бескислородная газификация. К основным преимуществам данного метода можно отнести экономию топлива [2], снижение нагрузки на окружающую среду, получение синтез-газа ($H_2 + CO$), используемого в качестве топлива и исходного продукта в синтезе химических веществ.

Прогноз использования топливно-энергетических ресурсов в России показывает, что значительный прирост будет в добыче и переработке угля [3, 4]. Однако, один из основных факторов, сдерживающий развитие рынка угля – его отрицательное воздействие на окружающую среду. Преодолеть существующую проблему возможно при использовании нетрадиционных методов по переработке данного вида топлива, в частности, технология газификации угля, которая является более разработанной, чем другие технологии. Однако газифицировать можно не только традиционные природные ископаемые, но и любые органические вещества. Данная возможность открывает весьма широкие перспективы применения: переработка низкосортного топлива, обезвреживание опасных и токсичных отходов, переработка сточных вод городов и безопасная утилизация твердых бытовых отходов (ТБО).

Универсальность метода газификации обусловлена рядом причин. Во-первых, методам газификации подвергаются любые органические вещества независимо от их химического состава, состава зольной части, примесей серы, крупности, влажности и других свойств. Во-вторых, методами газификации можно получать горючие газы любого состава, начиная от чистых водорода (H), оксида углерода (CO), метана (CH₄), их смесей в различных пропорциях, пригодных для синтеза аммиака, метанола, и кончая генераторным газом, который можно использовать для энергетических установок любых типов и любого назначения. В-третьих, немаловажной особенностью методов газификации являются их масштабные применения. Газогенераторные установки могут обслуживать крупнейшие химические комбинаты, выпускающие миллионы тонн аммиака или метанола в год, снабжать горючим газом крупнейшие ТЭЦ и в то же время могут обеспечивать газом небольшие автономные энергетические и химические установки (например, газогенераторные установки для автомобилей), поселки и деревни, небольшие химические, машиностроительные или другие заводы. Наконец, газификация угля является чистой технологией с низким выбросом вредных веществ в атмосферу по сравнению с традиционным сжиганием угля для получения тепла и электроэнергии.

Авторы [3-14] провели полупромышленные испытания на газогенераторных установках с целью получения дешевого газообразного высококалорийного топлива на различных углеродсодержащих материалах и в большей части на паровоздушном дутье.

Преимущество газифицирующего агента в виде водяного пара можно увидеть по представленным результатам работы [15], в которой газификацию проводили при температуре 1800-2000°C. Обогащенный водородом газ в присутствии водяного пара имел состав CO 42 %, H₂ 22% и др., а без пара – CO 51 %, H₂ 16% и др.

Твердый остаток после карбонизации угля при температуре 800-1000°C подвергают газификации, например в [16], смесью водяного пара и кислорода с

получением топливного газа и синтез-газа, который не содержит азота и смол, удаляемых в процессе карбонизации. Авторы отмечают, что наиболее приемлемый температурный диапазон карбонизации составляет 800-1000°C и установка обеспечивает совместное получение топливного газа и синтез-газа.

Группой исследователей [17] представлен способ получения газообразного топлива путем газификации древесного сырья при температуре 900-1100°C водяным паром. Способ позволяет получить горючий газ с теплотворной способностью 11-12 МДж/м³ и энергосвыходом не менее 80 % от теплотворной способности исходной древесины.

Необходимо отметить, что газификация углеродсодержащих материалов в среде водяного пара при температурах выше 800°C позволяет получить разнообразный газ по составу, в основном это синтез-газ или газ, обогащенный в большей степени водородом, а при определенных условиях можно достигать соотношение $H_2/CO \geq 2$. Кроме того, использование перегретого водяного пара не требует высоких давлений для ведения процесса.

Наиболее полно энергетической стратегии при этом соответствуют технологии с газификацией угля, в частности, с использованием исключительно перегретого водяного пара атмосферного давления, оптимизация процессов сжигания углей и их смесей с биомассой и бытовыми отходами. Использование в качестве газифицируемого сырья смеси угля с биомассой, остатков переработки нефти и других отходов обеспечивают технологии газификации этого сырья в среде водяного пара минимальную стоимость.

Перегретый высокотемпературный водяной пар по отработанной нами методики достаточно просто получают сжиганием водородно-кислородной смеси. Продуктом полного сгорания водородно-кислородной смеси является высокоэнтальпийный пар воды, взаимодействующий с поступающим низкоэнтальпийным водяным паром. Полученный высокотемпературный пар, являющийся в большей степени хорошим окислителем можно использовать в качестве газифицирующего агента. Исследования направлены на реализацию программы по разработке технологий конверсии органического сырья на

основе использования перегретого водяного пара с целью получения высококалорийного продуктового газа или синтез-газа для химических производств.

Целью исследования данного 3 этапа НИР является разработка объемной модели процесса газификации органического сырья в среде водяного пара при рассмотрении гомогенных реакций, происходящих во всем объеме частиц горючей массы.

Для достижения цели были поставлены задачи:

- исследование кинетических закономерностей образования газообразных, летучих веществ и твердого остатка при газификации угля;
- разработка математического описания процесса на основе объемной модели процесса газификации органического сырья;
- исследование кинетических закономерностей образования газообразных, летучих веществ и твердого остатка при газификации древесных отходов;
- осуществить проверку достоверности модели численным исследованием процесса газификации и с помощью коммерческого пакета прикладных программ OpenFoam;
- провести приближенные оценки начальной стадии процесса газификации органического сырья в среде водяного пара.

Область использования результатов исследований определяется конкретными условиями ведения процесса конверсии в зависимости от вида сырья и параметров ведения процесса. При частичной газификации в зависимости от условий процесса может быть получен газ для использования в качестве высококалорийного топлива, либо как сырье для получения углеводородов, а также получения твердого углеродсодержащего остатка. Полная газификация направлена на получение газа различного состава для использования в производстве химических продуктов или энергии. Зольный мелкодисперсный остаток используют, в частности, в строительном производстве.

1 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ, ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ И ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

Быстрое технологическое развитие промышленности в XX веке повлекло образование комплекса проблем, связанных с нарастающими темпами потребления природных энергоносителей. Ограниченность традиционно используемых полезных ископаемых (нефти и газа), а также повсеместное загрязнение окружающей среды, приводит к необходимости поиска новых технических решений данных проблем. В связи с этим в последнее время возобновился и расширился интерес к применению нетрадиционных методов переработки углей и углеродсодержащих материалов. Это связано с тем, что значительный прирост будет в добыче и переработке угля [1]. Перспективным методом нетрадиционной переработки является паровая бескислородная газификация. К основным преимуществам данного метода можно отнести экономию топлива [2], снижение нагрузки на окружающую среду, получение синтез-газа ($H_2 + CO$), используемого в качестве топлива и исходного продукта в синтезе химических веществ.

1.1 ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения экспериментальных исследований и анализа получаемых результатов необходимо знание характеристик исходного сырья, подвергаемого газификации. В связи с этим были выполнены работы по определению состава различных углей и древесины.

Определение влажности (долю влаги аналитической пробы) осуществляли по методике [18]. Произвели отбор шести проб с размером частиц менее 500 мкм весом около 2 г и пробу с древесиной весом около 1 г при атмосферных условиях. Затем определили вес семи проб при помощи весов

с точностью до 1 мг. Открытые пробы поместили в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105 °С, и выдержали в течении 60 мин. После сушки образцы вынули из сушильного шкафа, охладили 2-3 мин на металлической подставке, затем поместили в эксикатор для охлаждения до комнатной температуры. Затем взвесили высушенные пробы и рассчитали долю влаги аналитической пробы по следующей формуле

$$W^a = \frac{m_v}{m} 100\%,$$

где m_v – потеря массы при сушке образцов, г; m – масса навески пробы, г.

В таблице 1.1 сведены данные измерений массы и расчета влаги для семи образцов.

Таблица 1.1 – Данные измерений

Образцы	Масса образца, г	Масса образца после сушки, г	Количество влаги, г	Доля влаги, г/г	Доля влаги, %
1 «Междуреченский»	2,0606	2,0385	0,0221	0,0107	1,07
2 «Распадская»	2,3194	2,2871	0,0323	0,0139	1,39
3 «Коксовый»	2,2348	2,2134	0,0214	0,0096	0,96
4 «Березовская»	2,5262	2,499	0,0272	0,0108	1,08
5 «ТопПром»	2,5933	2,5425	0,0508	0,0196	1,96
6 Шлам «Березовская»	2,3514	2,3066	0,0448	0,0191	1,91
7 Древесина	0,8503	0,807	0,0433	0,0509	5,09

Определение летучих веществ проводили по [19]. Для определения выхода летучих веществ твердого минерального топлива отобрали шесть проб с размером частиц менее 500 мкм и пробу с древесиной весом около 2 г при атмосферных условиях. Определили массу проб при помощи весов с точностью до 1 мг. Поместили образцы в тиглях с закрытой крышкой в предварительно нагретую до 900 °С для углей и шлама или до 600 °С для древесины муфельную печь на 7 мин, при открытии температура в печи уменьшилась, и затем за 4 мин опять достигла значения 900 или 600 °С, соответственно. По прошествии 7 мин твердые остатки образцов вынули из муфельной печи, охладили в течение 5 мин на металлической подставке, затем поместили в эксикатор для охлаждения

до комнатной температуры. Затем твердые остатки проб взвесили и определили выход летучих веществ образцов

$$V = \frac{m_m}{m} 100\% - W^a,$$

где m_m – потеря массы образцов в процессе, г; m – масса навески пробы, г; W^a – доля влаги аналитической пробы, %.

В таблице 1.2 сведены данные измерений масс пробы и твердого остатка и расчета выхода летучих веществ шести образцов.

Таблица 1.2 – Данные измерений

Образцы		Масса образца, г	Масса твердого остатка, г	Выход летучих веществ, г/г	Выход летучих веществ, %
1	«Междуреченский»	2,3257	1,8465	0,1976	19,76
2	«Распадская»	2,4719	1,6541	0,3216	32,16
3	«Коксовый»	2,5090	1,9685	0,2080	20,80
4	«Березовская»	2,4889	1,9825	0,1927	19,27
5	«ТопПром»	2,2194	1,4674	0,3255	32,55
6	Шлам «Березовская»	2,5267	2,1019	0,1543	15,43
7	Древесина	1,9367	0,3315	0,7779	77,79

Определение зольности образцов осуществляли по методу медленного озоления [20]. Отобрали шесть проб с размером частиц менее 500 мкм весом около 2 г и пробу с древесиной весом около 1 г при атмосферных условиях. Измерили массу проб при помощи весов с точностью до 1 мг. Поместили образцы в тиглях в муфельную печь для сжигания при комнатной температуре. Нагрели в течении 60 мин образцы до температуры 500 °С и затем поддерживали эту температуру в течении 60 мин. Далее продолжили нагрев до температуры 815 °С и выдержали образцы при этой температуре не менее 60 мин. После охлаждения до комнатной температуры взвесили пробы и рассчитали зольность [20]:

$$A = \frac{m_z}{m} 100\%,$$

где m_z – масса золы, полученная в процессе горения образцов, г; m – масса навески пробы, г.

В таблице 1.3 сведены данные измерений массы образцов и золы и расчета зольности семи образцов.

Таблица 1.3 – Данные измерений

Образцы	Масса образца, г	Масса золы, г	Зольность, г/г	Зольность, %
1 «Междуреченский»	2,0507	0,1633	0,080	7,96
2 «Распадская»	2,3226	0,2058	0,089	8,86
3 «Коксовый»	2,237	0,1567	0,070	7,00
4 «Березовская»	2,5316	0,2427	0,096	9,59
5 «ТопПром»	2,5981	0,3686	0,142	14,19
6 Шлам «Березовская»	2,3171	1,0766	0,465	46,46
7 Древесина	2,4009	0,0064	0,003	0,27

В таблице 1.4 сведены полученные свойства образцов: влажность, выход летучих, зольность.

Таблица 1.4 – Свойства образцов

Образцы	Доля влаги аналитической пробы W^a , %	Выход летучих веществ V , %	Зольность A , %
1 «Междуреченский»	1,07	19,76	7,96
2 «Распадская»	1,39	32,16	8,86
3 «Коксовый»	0,96	20,80	7,00
4 «Березовская»	1,08	19,27	9,59
5 «ТопПром»	1,96	32,55	14,19
6 Шлам «Березовская»	1,91	15,43	46,46
7 Древесина	5,09	77,79	0,27

Кроме того с использованием прибора «ThermoFlash 2000» был установлен элементный состав сырья, который приведен в табл. 1.5.

Таблица 1.5 – Элементарный состав сырья

Образец	Элементарный состав, %		
	Азот	Углерод	Водород
Распадская	1,93±0,16	75,27±1,21	5,11±0,46
Топ Пром	2,49±0,05	70,47±0,69	5,17±0,24
Уч Коксовый	2,19±0,29	80,12±0,42	4,46±0,42
Березовская	1,51±0,21	77,27±0,86	3,94±0,42
Междуреченский	1,89±0,04	80,04±2,8	3,94±0,4
Древесина	0,16±0,014	46,69±0,44	5,76±0,27
ЦОФ «Березовская»*		83,8	4,84

* - анализ выполнен по классической методике

1.2 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

Исследование процесса бескислородной паровой газификации органических веществ осуществлялось на лабораторном стенде, схема которого описана в [21]. Основные параметры процесса были следующие: расход горючей смеси до 5 л/мин, расход водяного пара до 23 л/мин, температура 700-1100°С. Масса образцов, загружаемых в газификатор, до 1,5 г, фракционный состав частиц 3-4 мм. В качестве исследуемых образцов использовали угли шахты «Березовская», разреза «Междуреченский», шламы ЦОФ «Березовская».

Следует отметить, что высокая спекаемость углей приводила к гидродинамическим затруднениям для используемой конструкции реактора и делала невозможным получение воспроизводимых и сопоставимых результатов. В связи с этим угли перед использованием их для газификации подвергались предварительной карбонизации. Шламы обогащения использовались без какой-либо предварительной обработки.

В результате проведенных экспериментальных исследований были получены зависимости скорости конверсии и степени конверсии образцов углеродсодержащих материалов от температуры пара:

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0}, \quad (1.1)$$

где m_0 – начальная масса образца; m – масса образца, оставшаяся после газификации;

$$k = \frac{m_0 - m}{t}, \quad (1.2)$$

где τ – время процесса газификации.

По представленным данным можно сказать, что с увеличением температуры водяного пара происходит возрастание степени (рисунок 1.1) и скорости конверсии (рисунок 1.2) образцов. Причем, среди представленных образцов при температуре выше 980°С наиболее реакционноспособным оказался угольный шлам.

Экспериментально определено количество получаемого газа из шлама ЦОФ «Березовская», которое составило 0,92 л. Данный результат получен для следующих параметров процесса конверсии: температура – 940°C, расход горючей смеси – 3,5 л/мин, расход водяного пара – 19 л/мин, время процесса 900 с.

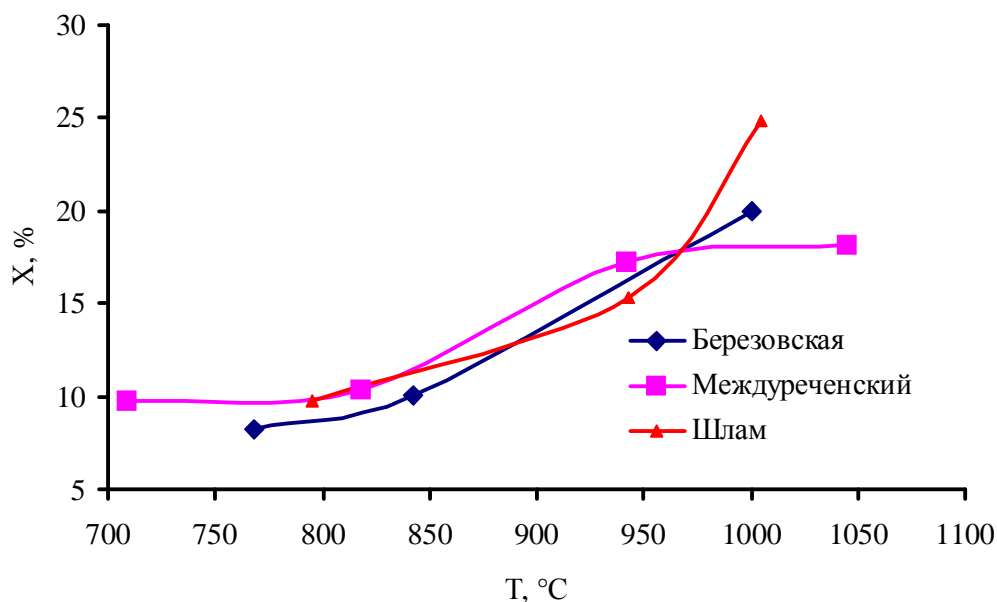


Рисунок 1.1 – Зависимость степени конверсии образцов от температуры пара

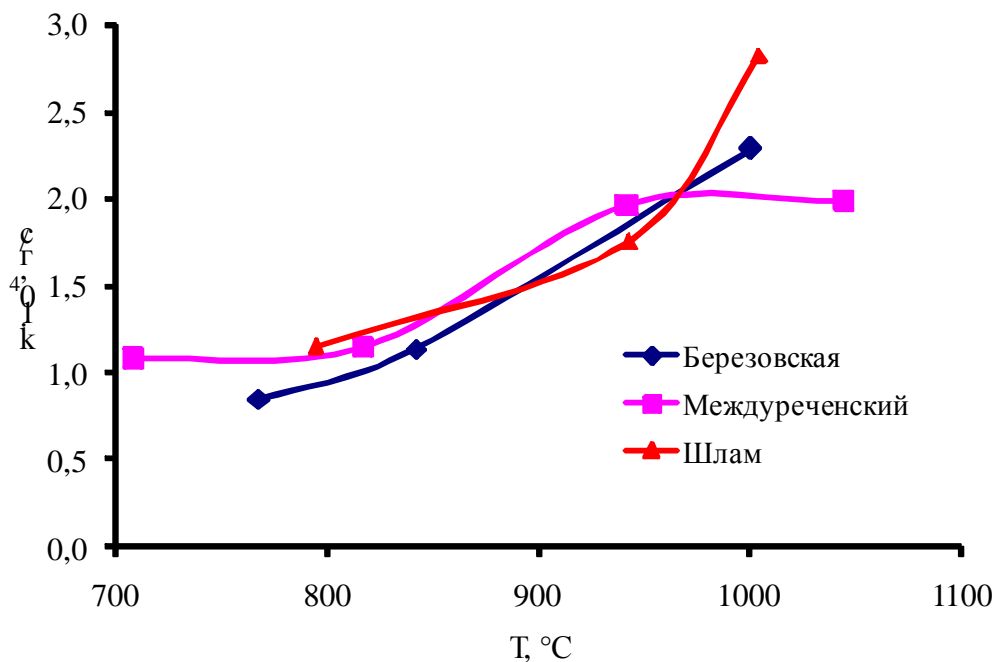
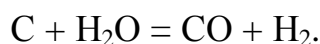


Рисунок 1.2 – Зависимость скорости конверсии образцов от температуры пара

1.3 ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТИ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ

Для более полной оценки скорости и энергетики процесса необходимо произвести оценку констант скорости и энергию активации химических реакций протекающих при взаимодействии водяного пара с углем. Учитывая то, что уголь перед помещением в реактор подвергался карбонизации, можно считать его углеродом с минеральными примесями. Тогда вполне правомерным представить как основной, процесс взаимодействия углерода с водяным паром:



Для оценки констант скоростей и, следовательно, энергии активации процесса необходимо определиться с порядком реакции. Мы приняли, что эта реакция может рассматриваться как реакция первого порядка и описываться соответствующим кинетическим уравнением. Причиной такого допущения является то, что избыток водяного пара по сравнению со стехиометрическим составляет от 70 до 150 раз (конструктивные особенности используемой установки). В этом случае можно считать его концентрацию (или количество) константой и рассматривать кинетическое уравнение второго порядка как кинетическое уравнение первого порядка [22]. Константы скорости и энергия активации рассчитывались по экспериментальным данным, приведенным в таблице 1.2 по методике, изложенной в [23].

Таблица 1.6 – Экспериментальные данные

Уголь	T, К	τ , с	m_0 , г	m , г
Уголь разреза «Междуреченский»	973	900	1,0128	0,9138
	1213	900	1,0390	0,8595
Уголь шахты «Березовская»	1033	900	1,0156	0,9324
	1273	900	1,0551	0,8444
Шлам ЦОФ «Березовская»	1073	900	1,0915	0,9852
	1273	900	1,348	0,7774

Уравнение скорости реакции первого порядка:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)$$

Расчеты констант скорости осуществлялись по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{m_0}{m}. \quad (1.3)$$

Расчет энергии активации выполнялись по уравнению:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (1.4)$$

Расчет констант скорости и энергии активации химической реакции.

Для угля разреза «Междуреченский».

Константы скорости:

$$T_2 = 1213 \text{ К}$$

$$k_2 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,039}{0,8595} = 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0824 = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

$$T_1 = 973 \text{ К}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,0128}{0,9138} = 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot 0,045 = 1,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Энергия активации:

$$\lg \frac{2,11 \cdot 10^{-4}}{1,14 \cdot 10^{-4}} = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,314} \cdot \frac{240}{1,24 \cdot 10^6};$$

$$\lg 1,85 = \frac{E_a \cdot 240}{19,15 \cdot 1,24 \cdot 10^6} = 0,267$$

$$E_a = \frac{0,267 \cdot 19,15 \cdot 1,24 \cdot 10^6}{240} = 26,9 \text{ кДж/моль.}$$

Для угля шахты «Березовская».

Константы скорости:

$$T_1 = 1033 \text{ К}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,0156}{0,9324} = 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0374 = 9,58 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

$$T_2 = 1273 \text{ К}$$

$$k_2 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,0551}{0,8444} = 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0967 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Энергия активации:

$$E_a = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1} \cdot 2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

$$E_a = \frac{\lg \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{0,958 \cdot 10^{-4}} \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 1273 \cdot 1033}{1273 - 1033} = \frac{0,416 \cdot 9,15}{1,825 \cdot 10^{-4}}$$

$$= 43,6 \text{ кДж/моль}.$$

Шлам ЦОФ «Березовская».

Константы скорости:

$$T_1 = 1073 \text{ К}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,0915}{0,9852} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

$$T_2 = 1273 \text{ К}$$

$$k_2 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,0348}{0,7774} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Энергия активации:

$$E_a = \frac{0,477 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 1273 \cdot 1073}{200} = 62,4 \text{ кДж/моль}.$$

Анализ рассчитанных значений констант скоростей и энергий активации показывает, что при практически одинаковых значениях констант скоростей для всех образцов, энергии активации значительно различаются. Учитывая то, что газификации подвергались карбонизированные образцы, близость значений констант становится понятной – определялись константы для одной реакции, не осложненной протеканием параллельных. Различия в значениях энергии активации могут объясняться разным содержанием минеральной части. Действительно, сопоставление зольности исходных углей (табл. 1.3) и энергий активации для соответствующих образцов указывает на прямые корреляции этих величин. Это предполагает, что часть энергии расходуемой в процессе идет на поддержание температуры минеральной части, не участвующей в образовании продуктов реакции. И чем больше доля этого компонента в составе образца, тем больше энергии затрачивается на его нагрев.

При оценке и расчетах кинетических и термодинамических параметров следует, вероятно, учитывать и зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Поэтому был рассчитан тепловой эффект реакции в зависимости от температуры.

Рассмотрим следующую основную реакцию получения синтез-газа:



По закону Гесса тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ. Стоит также учесть, что теплота образования простых веществ равняется 0. Поэтому для реакции (1.5) тепловой эффект реакции при стандартных условиях рассчитывается как:

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{CO}^{обp} - \Delta H_{H_2O}^{обp}$$

По данным [24] стандартные теплоты образования CO и H₂O составляют соответственно -110,53 кДж/моль и -241,826 кДж/моль. Исходя из приведенных данных $\Delta H_{298}^{x.p.} = 131,296$ кДж/моль (298 К, 1,013 бар).

Для реакции (5.1) найдем зависимость теплового эффекта от температуры в диапазоне 700-1200°С. Изменение теплового эффекта реакции с изменением температуры определяется уравнением Кирхгофа [25, 26]:

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_P = \Delta \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \sum (C_P)_{prod} - \sum (C_P)_{исx} = \Delta C_P$$

Учитывая что:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2,$$

где a , b , c – постоянные, характерные для данного вещества [25, 26].

Определяем ΔH как:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \Delta c'/T, \quad (1.6)$$

где ΔH_0 – экстраполяционная константа. Тогда, используя данные [26]:

$$(C_p)_C = a + bT + c'/T^2 = 17.15 + (4.27 \cdot 10^{-3})T - (8.79 \cdot 10^5)/T^2 \text{ (графит)}$$

$$(C_p)_{H_2O} = a + bT + c'/T^2 = 30.00 + (10.71 \cdot 10^{-3})T + 0.33 \cdot 10^5/T^2 \text{ (газ)}$$

$$(C_p)_{CO} = a + bT + c'/T^2 = 28.41 + (4.1 \cdot 10^{-3})T - 0.46 \cdot 10^5/T^2 \text{ (газ)}$$

$$(C_p)_{H_2} = a + bT + c'/T^2 = 27.28 + (3.26 \cdot 10^{-3})T + (0.502 \cdot 10^5)/T^2 \text{ (газ)}$$

Размерность коэффициентов Дж/(моль·К). На основании выше приведенных уравнений зависимости теплоемкости от температуры для продуктов и исходных веществ реакции (1.5):

$$\Delta a = a_{CO} + a_{H_2} - a_C - a_{H_2O} = 8.54$$

$$\Delta b = -7.62 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = 8.502 \cdot 10^5$$

Тогда, согласно уравнению (1.6):

$$\Delta H = \Delta H_0^o + 8.54 \cdot T - \frac{1}{2} \cdot (7.62 \cdot 10^{-3}) \cdot T^2 - (8.502 \cdot 10^5) \cdot T^{-1} \quad (1.7)$$

Пользуясь значением $\Delta H_{298}^{x.p.}$, вычисляем по уравнению (1.7) $\Delta H_0^o = 131942,443$ Дж/моль. Тогда уравнение для расчета теплового эффекта реакции имеет вид:

$$\Delta H = 131942,443 + 8.54 \cdot T - \frac{1}{2} \cdot (7.62 \cdot 10^{-3}) \cdot T^2 - (8.502 \cdot 10^5) \cdot T^{-1}$$

В данном уравнении температура выражена в [К], а тепловой эффект имеет размерность [Дж/(моль·К)]. Чтобы перейти к Дж/кг нужно учесть, что 1 моль (по химической реакции) соответствует 12 г углерода.

На рисунке 1.3. показано влияние температуры на тепловой эффект реакции.

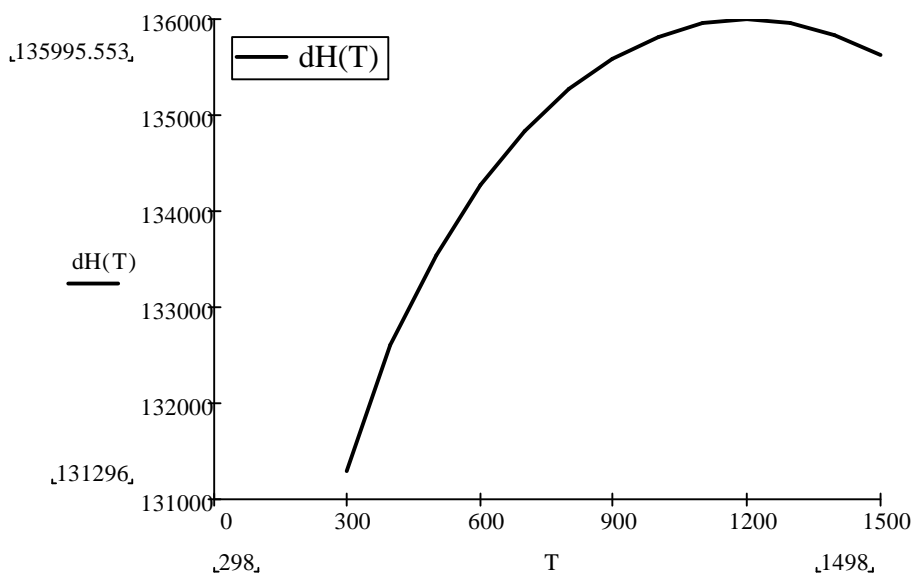


Рисунок 1.3 – Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

1.4 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Термогравиметрические исследования углей и шлама проводились в среде азота. Методика обработки дериватограмм и расчета энергии активации приводится ниже.

На рисунке 1.4 приведена дериватограмма, отражающая процесс диссоциации.

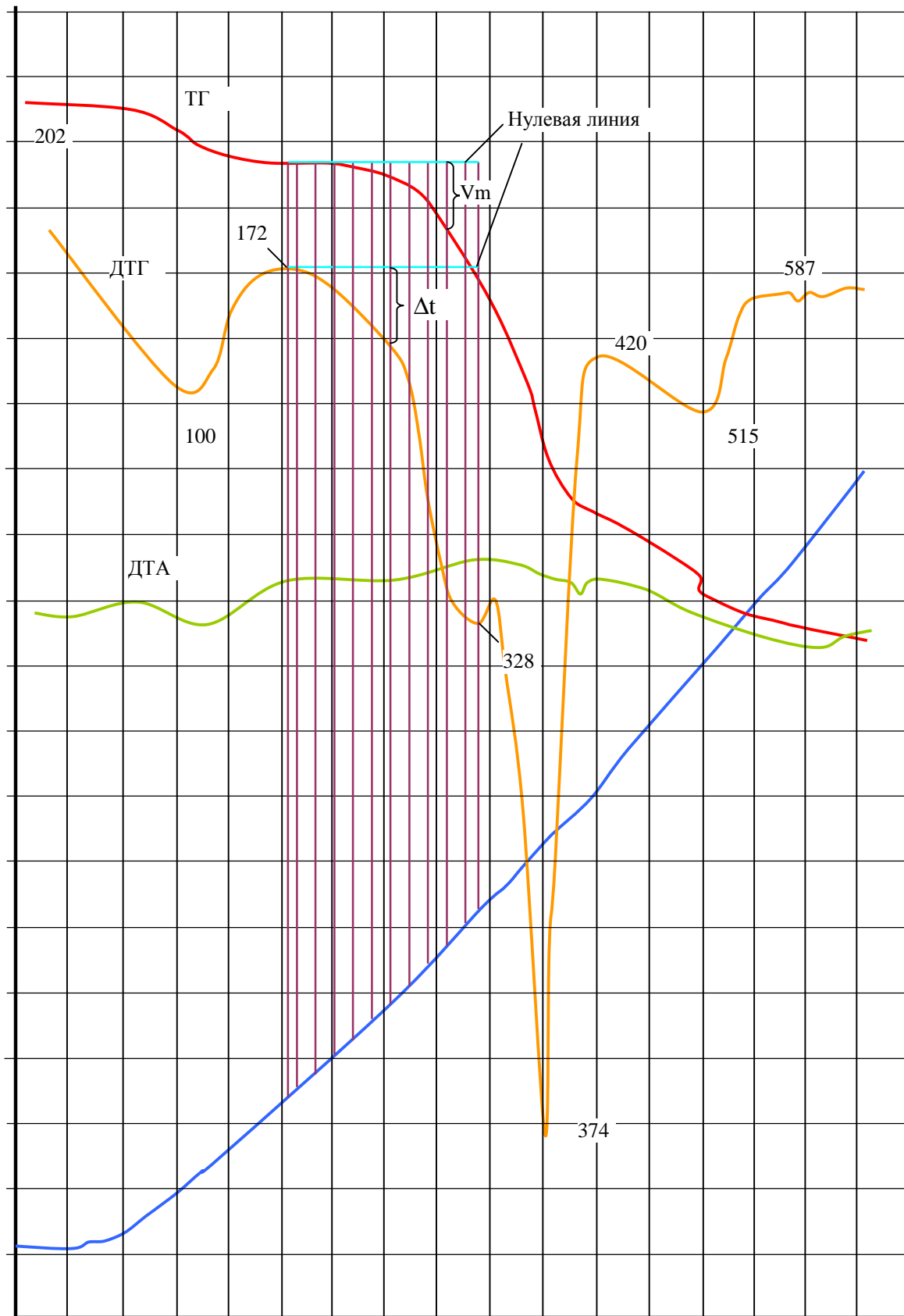
1. Из дериватограммы следует, что диссоциация вещества начинается при 172°C (определяется по кривой ДТГ). Эта температуру берут в качестве исходной точки. Далее через определённые интервалы температуры на кривой ТГ отмечают ряд точек. Последняя точка соответствует 328°C . С температурной кривой точки переносят на кривые: ДТА, ТГ и ДТГ.

2. Далее переводят $^{\circ}\text{C}$ в K ($T = t^{\circ}\text{C} + 273$) и определяют для каждой точки величина $1/(T \cdot 10^{-3})$.

3. Находят величины, необходимые для расчёта энергии активации по кривой ДТА: а) Δt замеряют с помощью циркуля и линейки (выражают в мм); б) находят $\lg \Delta t$ и по этим данным строят график в координатах $\lg \Delta t - 1/(T \cdot 10^{-3})$. График представляет собой прямую линию, тангенс угла

наклона показывает величину энергии активации процесса. Для расчёта энергии активации по дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) определяют величины: а) m – измеряют с помощью циркуля и линейки (выражают в мм); б) определяют $\lg m$; в) по полученным данным строят график в координатах $\lg m$ (ось ординат) – $1/(T \cdot 10^{-3})$ (ось абсцисс). Полученный график представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии активации. По термогравиметрической кривой (ТГ) энергию активации определяют из следующих величин: а) m – измеряют с помощью циркуля и линейки (выражают в мм); б) находят $\lg m$; в) определяют $2\lg T$; г) находят разность $(\lg m - 2\lg T)$. По расчётным данным строят график в координатах $(\lg m - 2\lg T) - 1/(T \cdot 10^{-3})$. Тангенс угла наклона полученной линии отвечает величине энергии активации $E = -R \cdot \text{tg} \alpha$.

На рисунках 1.5-1.10 приведены дериватограммы и результирующие графики их обработки для использованных в настоящем исследовании углей.



$\tau = 10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$

Рисунок 1.4 – Пример дериватограммы в среде азота

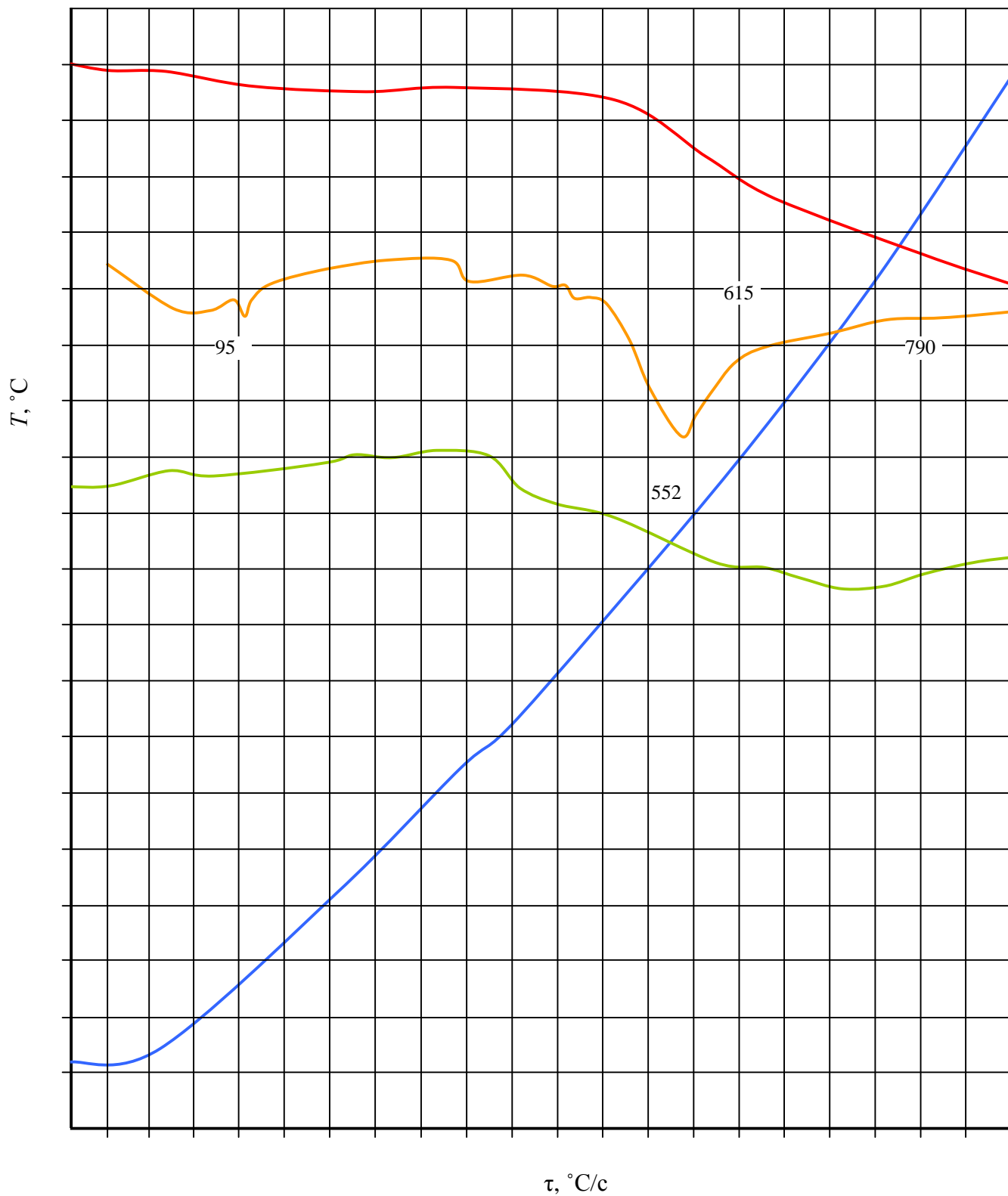


Рисунок 1.5 – Дериватограмма для угля разреза «Междуреченский» в среде азота, начальная масса образца 504 мг, масса конечная 407 мг, $t_0=28$.

Таблица 1.7 – Исходные параметры для расчета энергии активации

расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t, °C	418	432,9	447,8	462,7	477,6	492,5	507,4	522,3	537,2	552
T, K	691	705,9	720,8	735,7	750,6	765,5	780,4	795,3	810,2	825
1/T·10 ⁻³	1,447	1,417	1,387	1,359	1,332	1,306	1,281	1,257	1,234	1,212
V _m		1	2	4	9	16	22	28	33	35
по ДТГ										
lgV _m			0,301	0,602	0,954	1,204	1,342	1,447	1,519	1,544
m				2	3	4	6	7	10	12
lgm				0,30103	0,477121	0,60206	0,778151	0,845098	1	1,079181
по ТГ										
2lgT				5,733	5,751	5,768	5,785	5,801	5,817	5,833
lgm-2lgT				-5,432	-5,274	-5,166	-5,006	-4,956	-4,817	-4,754

В таблице 1.7 представлены исходные параметры для расчета энергии активации.

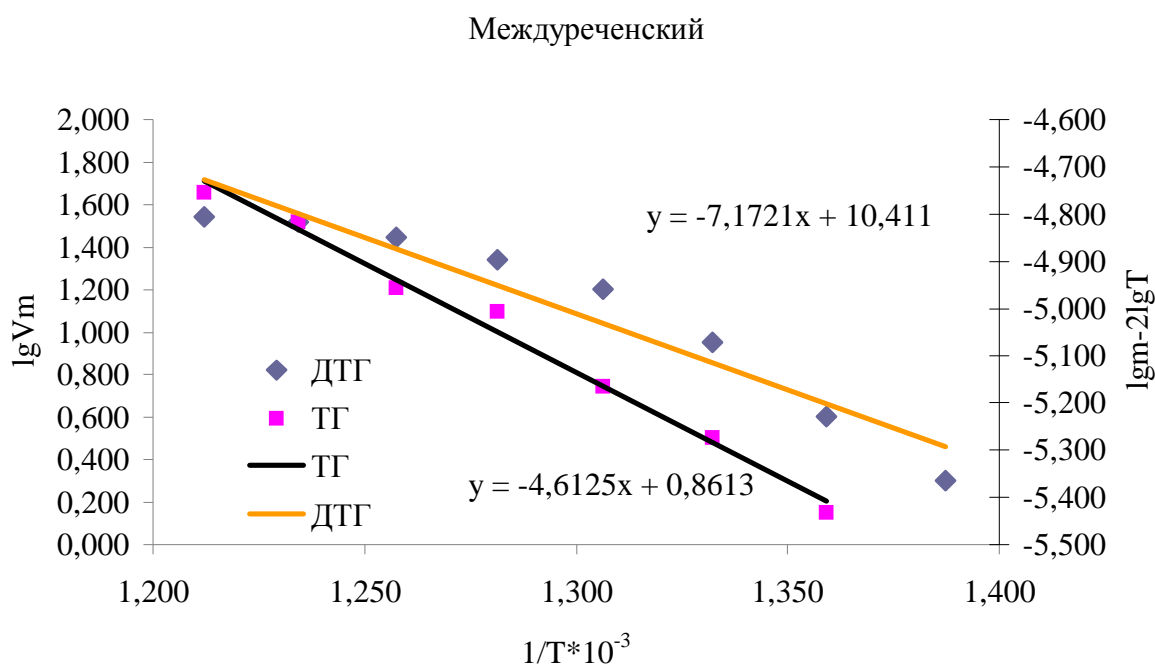


Рисунок 1.6 – График для расчета энергии активации

Расчет энергии активации по кривой ТГ и ДТГ соответственно:

$$E = -8,314 \cdot (-4,6125) = 38,348 \text{ кДж/моль}$$

$$E = -8,314 \cdot (-7,1721) = 59,629 \text{ кДж/моль}$$

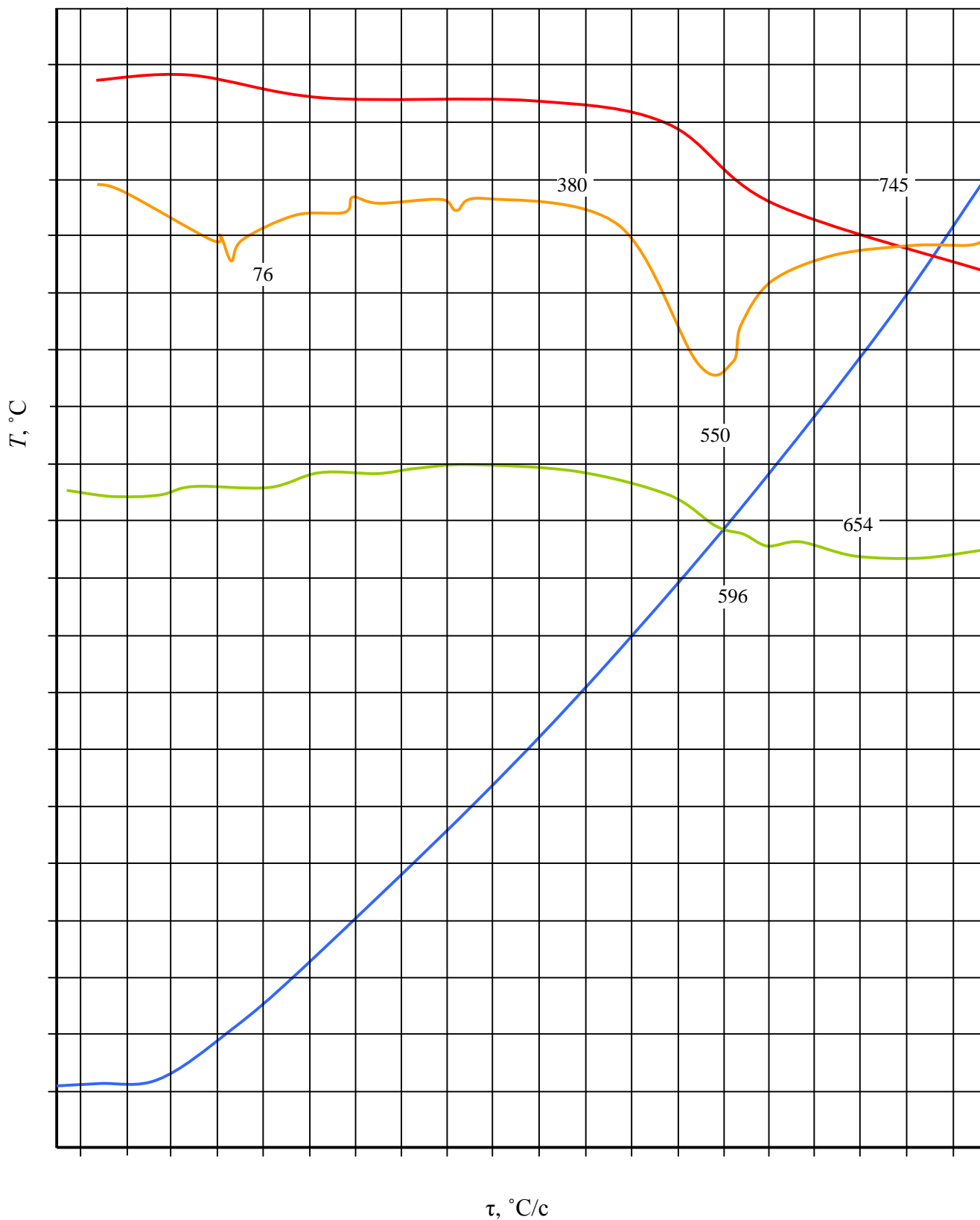


Рисунок 1.7 – Дериватограмма для угля шахты «Березовская» в среде азота, начальная масса образца 504 мг, масса конечная 408 мг, $t_0=27$.

Таблица 1.8 – Исходные параметры для расчета энергии активации

Расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
t, °C	380	395,45	410,9	426,4	441,8	457,3	472,7	488,2	503,6	519,1	534,5	550
T, К	653	668,45	683,9	699,4	714,8	730,3	745,7	761,2	776,6	792,1	807,5	823
1/T·10 ⁻³	1,531	1,496	1,462	1,430	1,399	1,369	1,341	1,314	1,288	1,262	1,238	1,215
по ДТГ												
V _m	1	1,5	2	3	5	6	10	14	21	28	35	39
lgV _m		0,176	0,301	0,477	0,699	0,778	1,000	1,146	1,322	1,447	1,544	1,591
по ТГ												
m	5	6	6	6,5	7	8	8	9	10	12	14	18
lgm	0,699	0,778	0,778	0,813	0,845	0,903	0,903	0,954	1,000	1,079	1,146	1,255
2lgT	5,630	5,650	5,670	5,689	5,708	5,727	5,745	5,763	5,780	5,798	5,814	5,831
lgm-2lgT	-4,931	-4,872	-4,892	-4,877	-4,863	-4,824	-4,842	-4,809	-4,780	-4,718	-4,668	-4,576

В таблице 1.8 представлены исходные параметры для расчета энергии активации.

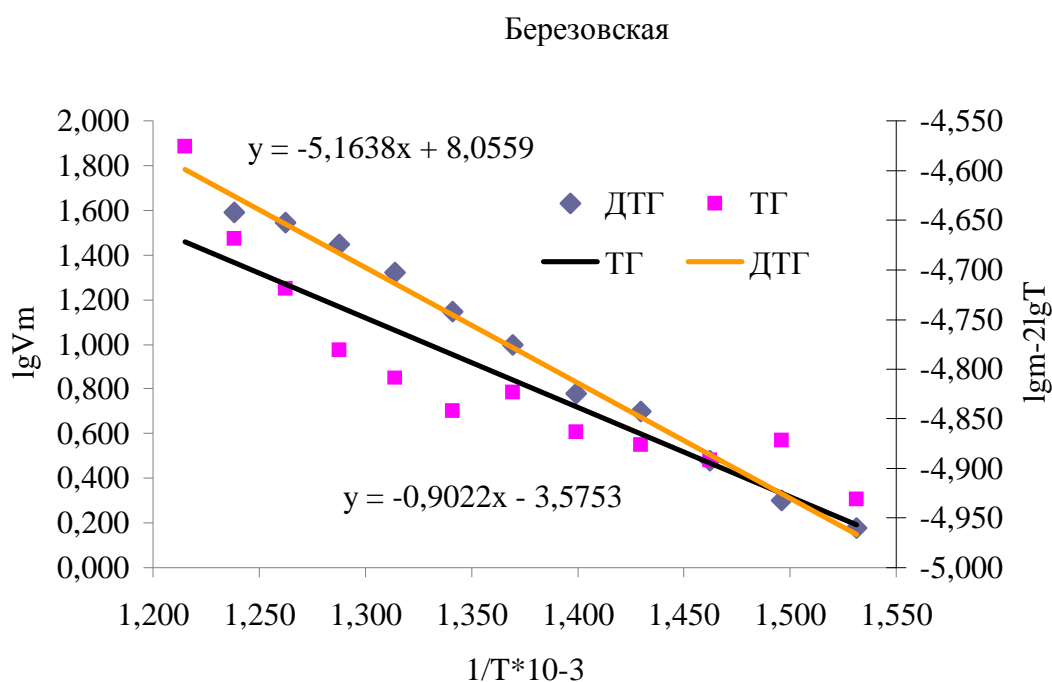


Рисунок 1.8 – График для расчета энергии активации

Расчет энергии активации по кривой ТГ и ДТГ соответственно:

$$E = -R \cdot tga = -8,314 \cdot (-0,9022) = 7,501 \text{ кДж/моль}$$

$$E = -8,314 \cdot (-5,1638) = 42,932 \text{ кДж/моль}$$

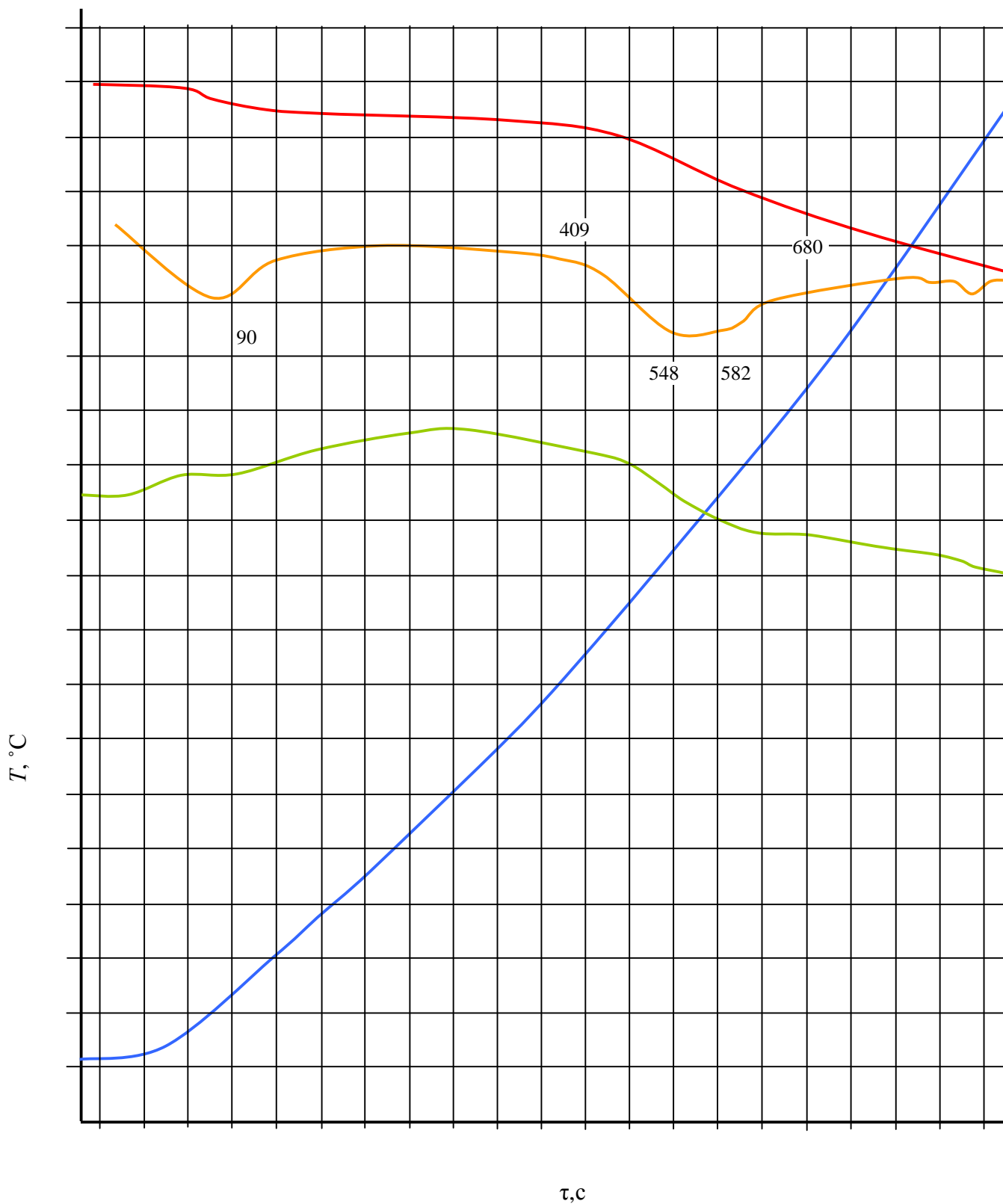


Рисунок 1.9 – Дериватограмма для угольного шлама в среде азота, начальная масса 500 мг, масса конечная 415 мг, $t_0=29$.

Таблица 1.9 – Исходные параметры для расчета энергии активации

расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t, °C	404	420	436	452	468	484	500	516	532	548
T, K	677	693	709	725	741	757	773	789	805	821
1/T·10 ⁻³	1,477	1,443	1,410	1,379	1,350	1,321	1,294	1,267	1,242	1,218
V _m	1	2	3	4	6	8	11	15	18	20
по ДТГ										
lgV _m		0,301	0,477	0,602	0,778	0,903	1,041	1,176	1,255	1,301
m	8	8,5	9	9,5	10	11	12	13	15	17
lgm	0,903	0,929	0,954	0,978	1,000	1,041	1,079	1,114	1,176	1,230
по ТГ										
2lgT	5,661	5,681	5,701	5,721	5,740	5,758	5,776	5,794	5,812	5,829
lgm-2lgT	-4,758	-4,752	-4,747	-4,743	-4,740	-4,717	-4,697	-4,680	-4,636	-4,598

В таблице 1.9 представлены исходные параметры для расчета энергии активации.

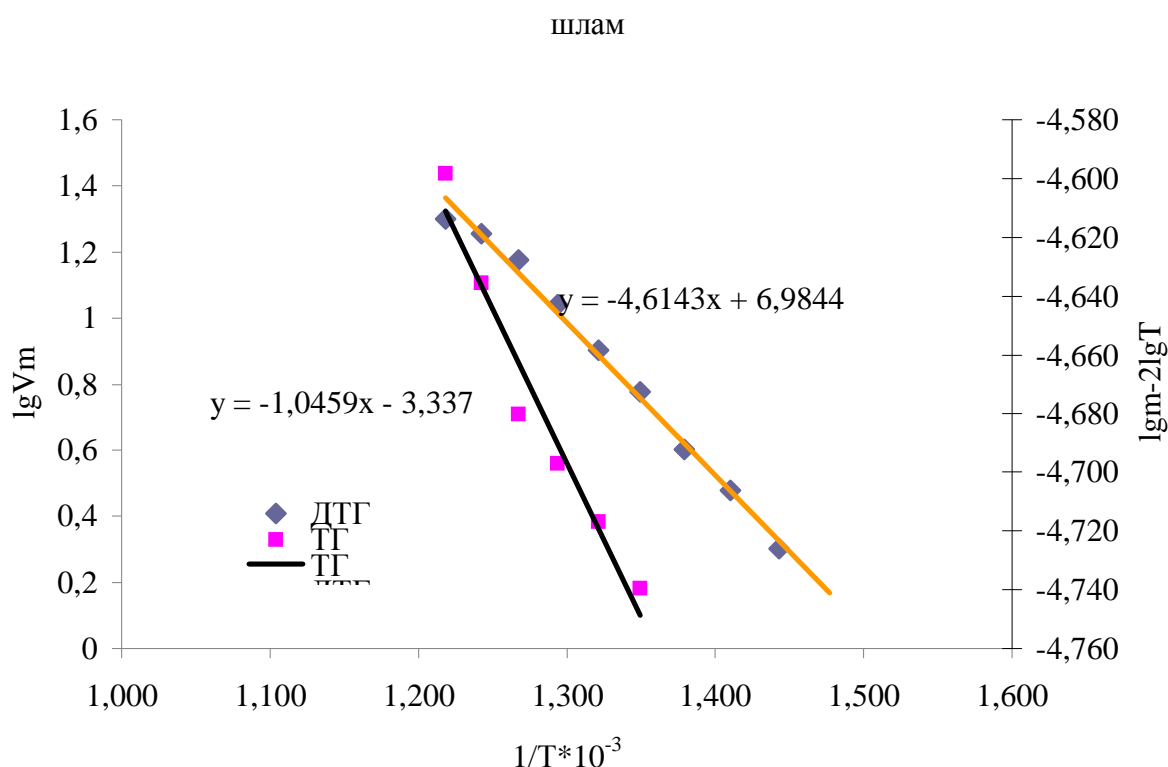


Рисунок 1.10 – График для расчета энергии активации

Расчет энергии активации по кривой ТГ и ДТГ соответственно:

$$E = -8,314 \cdot (-1,0459) = 8,696 \text{ кДж/моль}$$

$$E = -8,314 \cdot (-4,6143) = 38,363 \text{ кДж/моль}$$

Определенные по результатам термогравиметрического исследования энергии активации нельзя сопоставлять с полученными в результате расчета по данным газификации. Во-первых, эксперименты проведены в разных условиях, во-вторых, в термогравиметрическом исследовании использовались не карбонизированные исходные угли. Поэтому в результате этого исследования получены энергии активации процесса выхода летучих соединений, т.е. фактически процесса карбонизации в бескислородной среде. Этот процесс можно рассматривать как модель начальной стадии процесса бескислородной паровой газификации реальных углей. Представленные результаты указывают на различия в составе и строении органических соединений углей разных месторождений, что, скорее всего, необходимо учитывать при проведении их газификации.

Полученные результаты будут использованы в дальнейших исследованиях для оценки энергетического вклада процесса карбонизации при исследовании газификации не карбонизированных углей.

1.5 ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫЙ ПЕРЕГРЕВ ПАРА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Применение в энергетическом пароводяном оборудовании высокотемпературных водородно-кислородных перегревателей пара позволило существенно увеличить КПД паровых турбинных установок [27]. Основное достоинство технологии водородно-кислородного нагрева пара – это высокотемпературный перегрев пара (1000-1700°C), смешанный способ теплообмена, большая удельная мощность топочной камеры (более 500 МВт/м³), малая материалоемкость (менее 2 кг/МВт). Данные преимущества позволяют использовать данный вид перегревателей пара в химических технологиях, например, для высокотемпературной паровой газификации твердого топлива [21]. Главная задача при проектировании водородно-

кислородных перегревателей пара для высокотемпературных паровых газификаторов твердого топлива поиск оптимальных режимных параметров температуры и расхода пара подаваемого в газификатор. Для выполнения данной задачи было проведено экспериментальное исследование и численный эксперимент.

На рисунке 1.11 представлена конструкция пароперегревателя и рабочего участка для газификации твердого топлива. Рабочий участок 3 пароперегревателя выполнен из нержавеющей трубы, внутренний диаметр которой 20 мм. Стехиометрическая водородно-кислородная смесь подается через медное сопло 1 диаметром 1,3 мм либо 1,1 мм в жаровую трубу 2 внутренним диаметром 10 мм. Жаровая труба и медное сопло осесимметрично устанавливались внутри рабочего участка 3. Пар подавался в зазор между жаровой трубой и трубой рабочего участка через ввод 8. Расход пара менялся от 10 до 23 л/мин, расход горючей смеси составлял до 5 л/мин, температура горючей смеси 20°C, температура пара 100°C. Температура на выходе из пароперегревателя, внутри реакционной зоны участка газификации и на выходе из участка измерялось термопарами 7. Контроль устойчивости горения горючей смеси на выходе из жаровой трубы производилось с помощью смотрового окна 4.

Рисунок 1.11 – Конструкция пароперегревателя и участка для газификации твердого топлива: 1 – сопло для подачи горючей смеси, 2 — жаровая труба, 3 – труба рабочего участка, 4 – смотровое окно, 5 – участок для газификации, 6 – реакционная зона участка газификации, 7 – термопара, 8 – труба для подвода пара.

Достоинствами данного типа конструкции пароперегревателя является простота изготовления и малое гидравлическое сопротивление для потока пара. К недостаткам можно отнести напряженный высокотемпературный режим работы конструкции. Из выше сказанного возникла задача экспериментального исследования температурного профиля потока пара на выходе из пароперегревателя и профиля температуры стенки пароперегревателя при разном диаметре сопла подачи горючей смеси.

Измерение профиля температур по сечению осуществлялось термопарой хромель-алюмель через штуцер, расположенный перед реакционной зоной. Термопара равномерно подавалась в трубу рабочего участка при помощи микрометрического винта. При достижении максимальной температуры для заданных характеристик расхода пара и горючей смеси, происходило смещение от центра трубы рабочего участка к стенке. Измерение температуры стенки осуществлялось хромель-копелевой термопарой. На поверхности трубы рабочего участка через определенное расстояние были сделаны углубления, в которые помещались термопары.

В дополнение к экспериментальным исследованиям было проведено численное моделирование горения стехиометрической смеси водорода и кислорода в потоке пара в стационарной осесимметричной постановке с использованием пакета Fluent. Решалась система уравнений турбулентного течения идеального вязкого газа с учетом химических реакций. Моделирование турбулентности осуществлялось на основе рейнольдсовых напряжений RSM (Reynolds Stress Model) [28]. Для учета влияния турбулентности на процесс горения использовалась обобщенная модель диссипации вихрей EDC (Eddy Dissipation Concept) [29, 30]. В описании кинетики горения применялась схема реакций, предложенная в [31].

Расчеты проводились на сетке, воспроизводящей в осесимметричном приближении геометрию пароперегревателя. Предполагалось, что пар подается через кольцевую щель, расположенную в начале внешней трубы. На границах подачи в зону реакций горючей смеси и водяного пара задавались равномерные

профили всех переменных. На стенках сопла подачи смеси, жаровой трубе и внутренней стенке рабочего участка задавались условия прилипания для скорости течения смеси. Граничные условия для энергии турбулентности и диссипации энергии турбулентности ставились с использованием «функций стенки», в выходном сечении задавалось давление. Учитывался кондуктивный перенос тепла в стенках сопла жаровой и внешней трубы. На внешней стенке трубы учитывался теплообмен с внешней средой в сопряженной постановке: внутри стенки рассчитывался теплоперенос, на внешней стороне ставилось условие радиационно-конвективного теплообмена. Коэффициент конвективного теплообмена с внешней средой принимался равным $5,6 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, температура внешней среды 288 К . Излучательная способность стенки и внешней среды полагались равными 1, т.е. стенка и среда рассматривались в приближении черного тела.

На рисунке 1.12 представлены фотографии перегревателя пара с видом на смотровое окно – (а, б) и видом с торца – (в, г) при режиме горения с разным диаметром сопла, но при одинаковых расходах пара и горючей смеси. Как можно заметить при режиме горения с диаметром сопла 1,3 мм жаровая труба накаляется до красного состояния (рисунок 1.12.а). На фотографии с торца (рисунок 1.12.в) видно, что пламя занимает полностью жаровую трубу, что и приводит к её разогреву до красного состояния. При этом излучение от жаровой трубы распространяется в зазоре между жаровой трубой и основной трубой пароперегревателя. На рисунках 1.12.б, 1.12.г представлен режим горения с диаметром сопла 1,1 мм. На рисунке 1.12.б видно, что жаровая труба слабо накалена. Если рассмотреть данный режим работы перегревателя с торца (рисунок 1.12.г), то можно заметить, что пламя находится внутри жаровой трубы и не касается стенок. Так же отсутствует излучение от жаровой трубы в зазоре между жаровой трубой и основной трубой пароперегревателя.

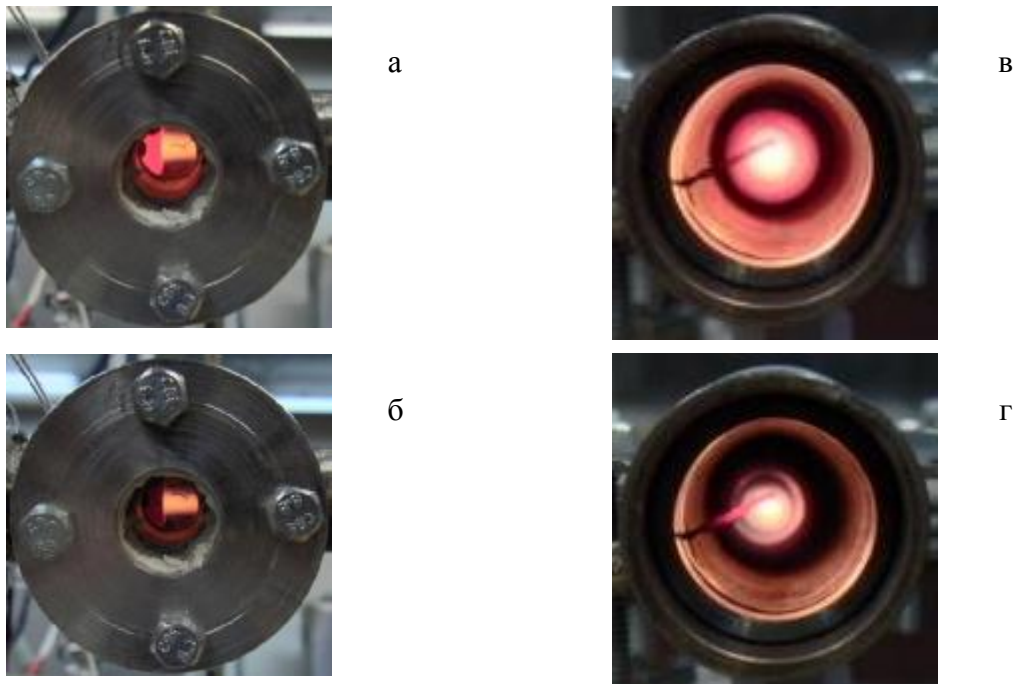


Рисунок 1.12 – Фотографии перегревателя пара: а, б – вид на смотровое окно и в, г- вид с торца; а, в — диаметр сопла 1,3 мм; в, г — диаметр сопла 1,1 мм, расход пара 12,1 л/мин, расход горючей смеси 3,46 л/мин

На рисунке 1.13 представлен осевой профиль температуры стенки пароперегревателя при диаметрах сопла 1,3 мм и 1.1 мм. Можно заметить, что осевой профиль температуры для диаметра 1,3 мм имеет пик на уровне 370°C при осевой координате 50 мм. Далее температура стенки падает до 280°C. Осевой профиль температуры при диаметре 1,1 мм не имеет пика температуры. Температура возрастает с увеличением координаты от 130°C до 300°C.

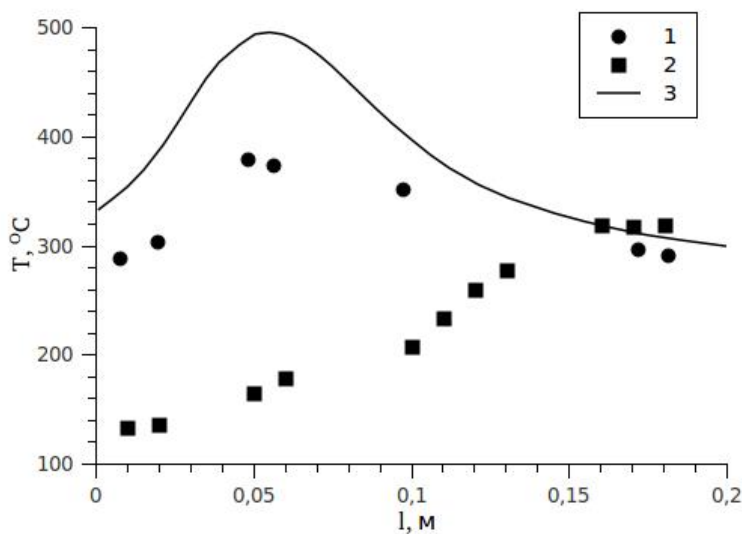


Рисунок 1.13 – Профиль осевой температуры стенки пароперегревателя расход пара 12,1 л/мин, расход горючей смеси 3,46 л/мин, 1 – эксперимент, диаметр сопла 1,3 мм, 2 – эксперимент, диаметр сопла 1,1 мм, 3 – численное моделирование, диаметр сопла 1,3 мм.

Для сравнения на графике представлено численное моделирование осевого профиля температуры для режима работы пароперегревателя с соплом 1,3 мм. Как можно заметить результаты расчета показывают качественное совпадение с экспериментальными данными.

На рисунке 1.14 представлен результат эксперимента и численного моделирования профиля температуры пара на выходе из пароперегревателя при диаметре сопла 1,3 мм. Можно заметить, что экспериментальные значения температуры пара уменьшаются с значения 930°C на оси до 590°C около радиуса трубы. Линией 2 показан расчет профиля температуры пара на выходе.

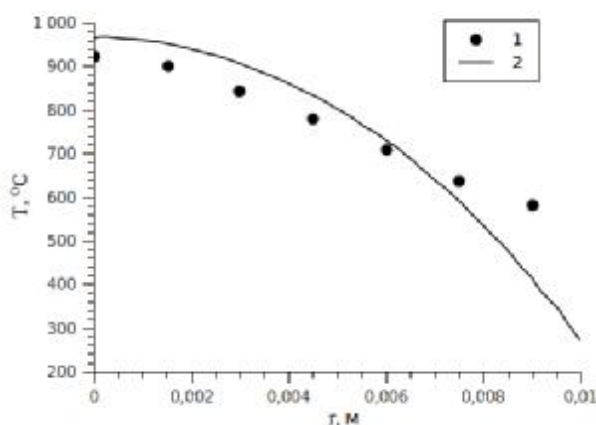


Рисунок 1.14 – Профиль температуры пара на выходе из пароперегревателя. Диаметр сопла 1,3 мм, расход пара 12,1 л/мин, расход горючей смеси 3,46 л/мин, 1 – эксперимент 2 – численное моделирование

В работе зафиксировано существенное изменение в режиме работы пароперегревателя при изменении диаметра сопла с 1,3 мм на 1,1 мм при одинаковых расходах пара и горючей смеси. Показано, что горение горючей смеси для сопла 1,1 мм локализовано на оси и не приводит к значительному нагреву жаровой трубы. При горении горючей смеси для сопла 1,3 мм пламя заполняет всю жаровую трубу, что приводит к ее заметному нагреву.

Выявлено, что осевой профиль температуры стенки также зависит от режима горения горючей смеси. Для сопла с диаметром 1,3 мм осевой профиль температуры имеет локализованный пик температуры лежащий в районе раскаленной жаровой трубы. Для режима горения с соплом диаметром 1,1 мм в осевом профиле температуры стенки пик отсутствует. Проведено численное

моделирование для режима с соплом 1,3 мм, результаты расчета показывают качественное совпадение с экспериментальными данными.

В работе получен профиль температуры пара на выходе из пароперегревателя для режима работы с соплом 1,3 мм; результаты численного моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

С целью адекватного и точного определения выхода основных продуктов

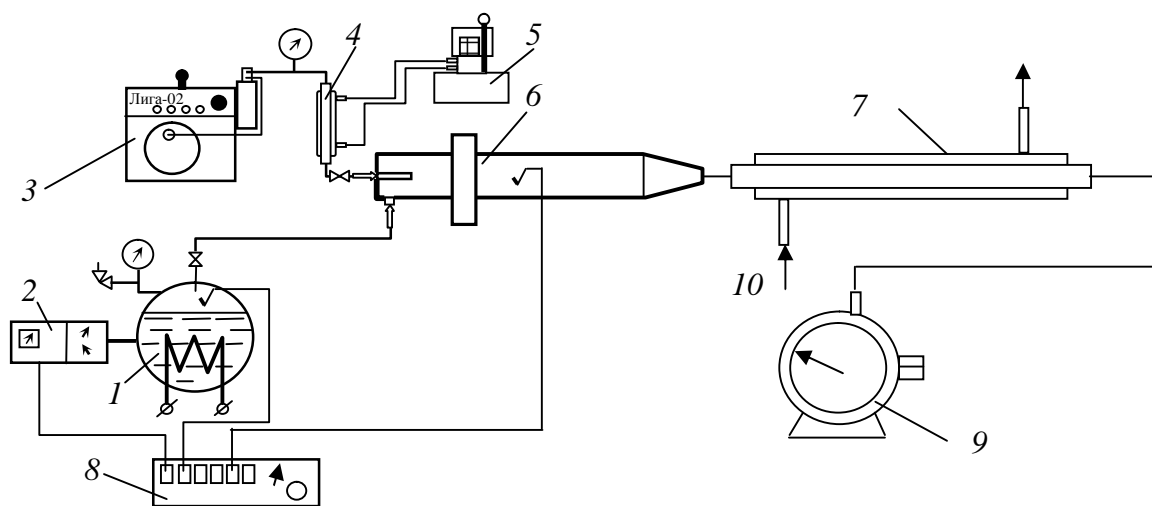


Рисунок 1.15 –Схема экспериментального определения количества неконденсируемых газов

1 – парогенератор; 2 – система термостабилизации генератора; 3 – генератор водород–кислородной горючей смеси «Лига-02» (электролизер); 4-система термостабилизации и огнезащиты горючей смеси; 5-термостат; 6-высокотемпературный водородный пароперегреватель (ВВП); 7-конденсатор-сепаратор; 8-система термопар с АЦП (аналогово-цифровая система сбора регистрации параметров); 9-газосчетчик барабанный (ГСБ); 10-магистраль обратной воды;

реакции получения синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) необходимо знать количество неконденсируемых газов поступающих в газификатор вместе с водяным паром. В связи с этим стоит учитывать количество несгоревшего водорода, образующегося при недожоге горючей смеси, а также количество неконденсируемых газов, поступающих в рабочий участок вместе с низкопотенциальным водяным паром из парогенератора. Для решения поставленной задачи были проведены экспериментальные исследования по схеме представленной на рисунке 1.15.

Экспериментальные исследования проводились для следующих условий:

1. В высокотемпературный водородный пароперегреватель (ВВП) подавался (рабочий участок) водяной пар только из парогенератора

2. В ВВП подавался водяной пар, образованный только сгоранием горючей смеси

3. В ВВП подавался водяной пар из парогенератора и пар, образованный при сгорании горючей смеси. Температура смеси составляла 750°С

4. В ВВП подавался водяной пар из парогенератора и пар при сгорании горючей смеси. Температура смеси составляла 920°С

Для вышеприведенных условий были получены следующие результаты [32]. За 420 с при расходе водяного пара из парогенератора 14 л/мин и расходе горючей смеси 3 л/мин из генератора горючей смеси для температуры высокотемпературного водяного пара 920°С образуется 140 мл газа, что составляет приблизительно 0,04% от расхода пара, поступающего в реакционную зону рабочего участка. При температуре 750°С объем несгоревшей горючей смеси за 420 с составляет 200 мл при расходе водяного пара 13 л/мин и расходе горючей смеси 2,5 л/мин, что составляет приблизительно 0,5% от расхода пара, поступающего в реакционную зону рабочего участка. Эксперименты при горении только горючей смеси для различных расходов и образованных из нее паров воды не выявили образования несгоревших газов. В процессе подачи только водяного пара из парогенератора в рабочий участок в количестве 15 л/мин в течение 420 с выявлено образование 20 мл неконденсируемых газов, что свидетельствует о содержании незначительного количества растворенных газов в водяном паре. Выше перечисленные результаты говорят о том, что количество несгорающей горючей смеси возрастает с понижением температуры водяного пара, образованного при сгорании горючей смеси в спутном потоке низкопотенциального водяного пара и затем поступающего в реакционную зону рабочего участка. Данные экспериментальные результаты хорошо согласуются с [33].

2 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА НА ОСНОВЕ ОБЪЕМНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Натуральное твердое топливо состоит из органической и минеральной частей. В состав органической части входит углерод, водород, кислород, сера и азот. Эти вещества принимают непосредственное участие в процессе горения и определяют горючую массу топлива. Минеральная часть включает в основном такие элементы как кремний, кальций, магний, натрий, железо, серу (обычно в виде серного колчедана). Важнейшей характеристикой твердого топлива является его элементный состав, указывающий массовое содержание различных химических веществ.

Горение и газификация природного твердого топлива представляет собой комплекс сложных физико-химических процессов, определяющими стадиями которого является термическое разложение главным образом органической массы топлива и взаимодействия твердого углерода с кислородом, двуокисью углерода, водяным паром, водородом или другими газами. В процессе термического разложения из твердого топлива происходит выделение так называемых летучих веществ в виде газообразных и жидких продуктов: углеводородов, окислов углерода, смол, пирогенетической воды, кислот, азото- и серосодержащих соединений.

2.1. НЕСТАЦИОНАРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ

С точки зрения физико-химических превращений выходу летучих может предшествовать испарение воды из влажного топлива. Минеральная часть топлива так же может испытывать физико-химические изменения при нагреве, однако при не высоких температурах, и, как правило, эти изменения существенно меньше по сравнению с деструкцией органической массы.

Оставшаяся после испарения воды и выхода летучих часть топлива называется коксовым остатком (коксом). Коксовый остаток образуется из горючей массы, состоящей в основном из углерода и небольшого количества водорода, кислорода, азота и серы, а также золы, включающей минеральные примеси. Таким образом, наиболее простым способом представления характеристик исходного твердого топлива является задание массовых содержаний влаги W , летучих продуктов V , твердого углерода и золы C_f . Конечно, изначально подразделение горючей массы на твердый углерод и летучие условно, так как летучие в исходном топливе не содержатся, а образуются в процессе термического разложения. Такой прием удобен с расчетной точки зрения. Между этими величинами имеет место соотношение

$$W + V + C_f + A = 1.$$

При таком определении характеристик угля текущая плотность частицы ρ_p связана с плотностью исходного топлива $\rho_p = \rho_{p0}(W + V + C_f + A)$.

Теплоемкость угля может быть вычислена на основании выражения

$$C_{Pp} = \frac{C_{Pw}W + C_{Pv}V + C_{Pc}C_f + C_{PA}}{W + V + C_f + A},$$

где $C_{Pw}, C_{Pv}, C_{Pc}, C_{PA}$ – теплоемкости воды, летучих продуктов, твердого углерода и золы.

При высоких температурах для вычисления теплоемкости твердых веществ можно воспользоваться законом Дюлонга и Пти.

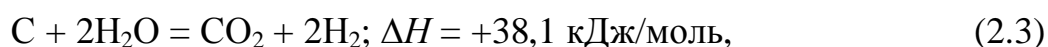
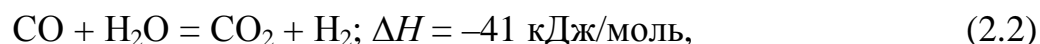
Процесс горения твердого топлива с целью схематизации принято подразделять на следующие стадии: прогрев частиц, выход и горение летучих, прогрев коксового остатка, выгорание коксового остатка.

Прогрев частиц до воспламенения летучих осуществляется главным образом путем лучистого теплообмена и занимает небольшую часть времени по отношению к длительности протекания процесса выгорания частиц в целом. Выход и горение летучих занимают также не более 10% от общего времени выгорания частиц. Однако эта стадия вследствие выделения большого

количества тепла оказывается очень важной с точки зрения формирования условий воспламенения коксового остатка.

При математическом описании горения частиц все перечисленные процессы могут учитываться одновременно, т.е. с самого начала включаться в уравнение баланса массы и энергии.

Основные реакции паровой газификации выглядят следующим образом:



Рассмотрим экономические показатели комплексной технологии переработки природного газа и древесных отходов с получением водорода и чистых углеродных материалов. Разрабатываемая технология комплексной переработки природного газа и отходов растительного происхождения (в рассматриваемом случае древесных) позволит осуществить безотходное производство водорода для энергетического использования одновременно с получением углеродного композита, состоящего из углерода древесных отходов и углерода природного газа. Перспективы ее внедрения определяются, в первую очередь, технико-экономическими показателями.

Для определения сферы возможного использования новой технологии необходимо проведение маркетингового анализа уже на начальных стадиях разработки. Первым шагом такого анализа является выяснение ситуации с затратами на планируемую к производству продукцию для определения потенциального сегмента рынка, на котором эта технология должна быть конкурентоспособна. Определение суммарных затрат на будущую продукцию является решающим фактором при рассмотрении экономической целесообразности разработки и создания новых технологий.

Рассматриваемая технология рассчитана на выпуск продукции двух видов: углеродного композита и водорода. При экономической оценке совместного производства продукции нескольких видов ее обычно разделяют на основную и побочную. При этом принимается, что побочная продукция отпускается по средним ценам, сложившимся в отрасли, а все преимущества новой технологии относятся к основной продукции. Такой подход целесообразен в случае, когда суммарная стоимость побочной продукции значительно ниже, чем основной, и возможные колебания в цене и объемах реализации побочной продукции слабо сказываются на общей эффективности производства.

Рассмотрим термические методы переработки древесины в энергетических целях. Разработка технологий, позволяющих применять различные виды биомассы в энергетических целях – актуальная задача, как для рационального использования природных ресурсов, так и для создания автономных источников тепло- и электроснабжения, работающих на местных видах топлива. В этом смысле весьма привлекательным сырьем являются древесина и торф, которые относятся к возобновляемым углеводородным ресурсам. В нашей стране сосредоточено около 47 % мировых запасов торфа и 24 % древесины. Запасы торфа в России в пересчете на условное топливо составляют 68,3 млрд. т и превосходят суммарные запасы нефти (31 млрд. т.) и газа (22 млрд. т), уступая лишь запасам угля (97 млрд. т). Немаловажным обстоятельством, способствующим более широкому использованию торфа в энергетических целях, можно считать достаточно равномерное распределение торфяных ресурсов по территории страны. Несмотря на это, в настоящее время доля торфа в энергобалансе России не превышает 0,05 %. Что касается древесины, то достаточно сказать, что 70 % территории России покрыто лесами. При этом поиск эффективных методов переработки отходов лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности является важной экологической задачей. Только в Москве ежегодно образуется около 200 тыс. т древесных отходов. Их утилизация связана со значительными

затратами. Внедрение новых технических решений в переработку древесных отходов позволит вырабатывать примерно 17 МВт·ч электрической и 26 МВт·ч тепловой энергии в год.

Основным способом применения древесины и торфа в энергетических целях по-прежнему остается их сжигание, совершенствуются лишь методы подготовки исходного сырья. Так в последнее десятилетие широкое распространение получило производство древесных и торфяных пеллет, представляющих собой гранулы цилиндрической формы с характерным размером порядка нескольких сантиметров. Кажущаяся плотность пеллет составляет около $1,2 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность – $0,6 \div 0,75 \text{ г/см}^3$, влажность – примерно 10 %, низшая теплота сгорания древесных пеллет – $17 \div 18 \text{ МДж/кг}$, торфяных – $15 \div 20 \text{ МДж/кг}$. При пиролизе нагрев исходного сырья происходит без доступа окислителя. В результате из торфа можно получать газовые смеси с низшей теплотой сгорания вплоть до 20 МДж/м^3 . Основными недостатками данного метода являются наличие в пиролизных газах значительной доли диоксида углерода (до 30 % объемных) и относительно низкий удельный выход пиролизных газов, который в лучшем случае достигает $0,3 \div 0,4 \text{ м}^3$ на 1 кг исходного сырья. В результате эффективность энергетической конверсии исходного сырья, выраженная как отношение теплоты сгорания полученного газа к теплоте сгорания исходного сырья, не превышает 30 %. Таким образом, основной задачей при совершенствовании методов термической переработки, основанных на процессе пиролиза, становится увеличение степени конверсии исходного сырья в газ при сохранении достаточно высокой калорийности генерируемых газовых смесей.

Что же представляет собой предельная эффективность пиролизической переработки. Продуктами пиролиза являются твердый угольный остаток, газообразная смесь, состоящая из CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_nH_m и N_2 , а также жидкая фракция, представляющая собой смесь пирогенетической воды и смол. Массовая доля угольного остатка относительно сухой массы

сырья составляет 20÷30% для древесины и 30÷40 % для торфа и зависит в основном от температуры, до которой осуществляется нагрев. Соотношение между массами жидкой и газообразной фракций составляет примерно 1,5 и наиболее существенно зависит от темпа нагрева. Переработка жидкой фракции в газообразное состояние, естественно, приведет к увеличению степени конверсии исходного сырья в газ.

Характеристики древесной биомассы применяемой в топливных целях. Насыпная плотность отходов в виде различных измельченных отходов древесины колеблется в широких пределах. Для сухой стружки 100÷350 кг/м³ и более у влажной щепы.

Рассмотрим теплотехнические характеристики древесины.

Содержание в ней отдельных элементов, характеризуется следующим уравнением:

$$C_p + H_p + O_p + N_p + A_p + W_p = 100\%,$$

где C_p , H_p , O_p , N_p – содержание в древесной массе соответственно углерода, водорода, кислорода и азота, %; A_p , W_p – содержание в топливе соответственно золы и влаги, %; индекс u знаков компонентов означает содержание компонента в рабочей массе топлива.

Удельная теплота сгорания различных пород древесины практически не отличается.

Элементарный состав горючей массы ствольной древесины практически одинаков для всех пород. Как правило, варьирование содержания отдельных компонентов горючей массы ствольной древесины находится в пределах погрешности технических измерений. На основании этого при теплотехнических расчетах, наладке топочных устройств, сжигающих ствольную древесину и т. п., можно без большой погрешности принимать следующий состав ствольной древесины на горючую массу: $C_{\Gamma} = 51$ %, $H_{\Gamma} = 6,1$ %, $O_{\Gamma} = 42,3$ %, $N_{\Gamma} = 0,6$ %.

Теплотой сгорания биомассы называется количество тепла, выделяемое при сгорании 1 кг вещества. Различают высшую и низшую теплоту сгорания.

Высшая теплота сгорания – это количество тепла, выделившееся при сгорании 1 кг биомассы при полной конденсации всех паров воды, образовавшихся при горении, с отдачей ими тепла, израсходованного на их испарение (так называемой скрытой теплоты парообразования). Высшая теплота сгорания Q_B определяется по формуле Д. И. Менделеева (кДж/кг):

$$Q_B = 340C_p + 1260H_p - 109O_p.$$

Низшая теплота сгорания (НТС) – количество тепла, выделившееся при сгорании 1 кг биомассы, без учета тепла, израсходованного на испарение влаги, образовавшейся при сгорании этого топлива. Ее значение определяется по формуле (кДж/кг):

$$Q_p = 340C_p + 1030H_p - 109O_p - 25W_p.$$

Теплота сгорания стволовой древесины зависит только от двух величин: зольности и влажности. Низшая теплота сгорания горючей массы (сухой беззольной!) стволовой древесины практически постоянна и равна 18,9 МДж/кг (или 4510 ккал/кг).

Виды древесных отходов. В зависимости от производства, при котором образуются древесные отходы, их можно подразделить на два вида: отходы лесозаготовок и отходы деревообработки.

В своем естественном виде отходы лесозаготовок малотранспортабельны, при энергетическом использовании они предварительно измельчаются в щепу.

Отходы деревообработки – это отходы, образующиеся в деревообрабатывающем производстве. К ним относятся: горбыль, рейки, срезки, короткомер, стружка, опилки, отходы производства технологической щепы, древесная пыль, кора.

По характеру биомассы древесные отходы могут быть подразделены на следующие виды: отходы из элементов кроны; отходы из стволовой древесины; отходы из коры; древесная гниль. В зависимости от формы и размера частиц древесные отходы обычно подразделяются на следующие группы: кусковые древесные отходы и мягкие древесные отходы.

Кусковые древесные отходы – это откомлевки, козырьки, фаутные вырезки, горбыль, рейка, срезки, короткомеры. К мягким древесным отходам относятся опилки и стружки.

Важнейшей характеристикой измельченной древесины является ее фракционный состав. Фракционный состав есть количественное соотношение частиц определенных размеров в общей массе измельченной древесины. Фракцией измельченной древесины называют процентное содержание частиц определенного размера в общей массе.

Измельченную древесину по размерам частиц можно подразделить на следующие виды: 1) древесную пыль, образующуюся при шлифовании древесины, фанеры и древесных плит, основная часть частиц проходит через сито с отверстием 0,5 мм; 2) опилки, образующиеся при продольной и поперечной распиловке древесины, они проходят через сито с отверстиями 5÷6 мм; 3) щепу, получаемую при измельчении древесины и древесных отходов в рубительных машинах, основная часть щепы проходит через сито с отверстиями 30 мм и остается на сите с отверстиями 5÷6 мм; 4) крупную щепу, размеры частиц которой больше 30 мм.

Древесно-шлифовальная пыль представляет собой смесь древесных частиц размером в среднем 250 мкм с абразивным порошком, отделившимся от шлифовальной шкурки в процессе шлифования древесного материала. Содержание абразивного материала в древесной пыли может достигать до 1 % по массе.

Рассмотрим особенности сжигания древесной биомассы. Важной особенностью древесной биомассы как топлива является отсутствие в ней серы и фосфора. Как известно, основной потерей тепла в любом котлоагрегате является потеря тепловой энергии с уходящими газами. Величина этой потери определяется температурой отходящих газов. Эта температура при сжигании топлив, содержащих серу, во избежание серно-кислотной коррозии хвостовых поверхностей нагрева поддерживается не ниже 200-250 °С. При сжигании же древесных отходов, не содержащих серу, эта температура может быть

понижена до 100-120 °С, что позволит существенно повысить КПД котлоагрегатов.

Влажность древесного топлива может изменяться в очень широких пределах. В мебельном и деревообрабатывающем производствах влажность некоторых видов отходов составляет 10-12 %, в лесозаготовительных предприятиях влажность основной части отходов составляет 45-55 %, влажность коры при окорке отходов после сплава или сортировки в водных бассейнах достигает 80 %. Повышение влажности древесного топлива снижает производительность и КПД котлоагрегатов. Выход летучих при сжигании древесного топлива очень высок и достигает 85 %. Это является также одной из особенностей древесной биомассы как топлива и требует иметь большую протяженность факела, в котором осуществляется сгорание выходящих из слоя горючих компонентов.

Продукт коксования древесной биомассы – древесный уголь, который отличается высокой реакционной способностью по сравнению с ископаемыми углями. Высокая реакционная способность древесного угля обеспечивает возможность работы топочных устройств при низких значениях коэффициента избытка воздуха, что положительно влияет на эффективность работы котельных установок при сжигании в них древесной биомассы.

Однако наряду с этими положительными свойствами древесина имеет особенности, влияющие на работу котлоагрегатов отрицательно. К таким особенностям, в частности, относится способность поглощения влаги, т. е. увеличение влажности в водной среде. С ростом влажности быстро падает низшая теплота сгорания, растет расход топлива, затрудняется горение, что требует принятия специальных конструктивных решений в котельно-топочном оборудовании. При влажности 10 % и зольности 0,7 % НТС составит 16,85 МДж/кг, а при влажности 50 % всего 8,2 МДж/кг. Таким образом, расход топлива котлом при одинаковой мощности изменится более чем в 2 раза при переходе с сухого топлива на влажное.

Характерной особенностью древесины как топлива является незначительное содержание внутренней золы (не превышает 1 %). В то же время внешние минеральные включения у отходов лесозаготовок иногда достигают 20 %. Зола, образующаяся при сгорании чистой древесины тугоплавка, и удаление ее из зоны горения топки не представляет особой технической сложности. Минеральные включения в древесной биомассе легкоплавки. При сгорании древесины со значительным их содержанием образуется спекшийся шлак, удаление которого из высокотемпературной зоны топочного устройства затруднено и требует для обеспечения эффективной работы топки особых технических решений. Спекшийся шлак, образующийся при сжигании высокозольной древесной биомассы, имеет химическое сродство с кирпичом, и при высоких температурах в топочном устройстве спекается с поверхностью кирпичной кладки стенок топки, что затрудняет шлакоудаление.

Реакция водяного пара с углеродом топлива с образованием CO_2 и H_2



описывается уравнением

$$w \frac{dr_n}{dz} = -K_1 C_T r_n. \quad (2.8)$$

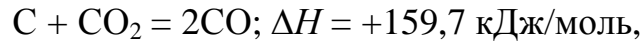
Граничное условие $z=0$; $r_n|_{z=0}^0 = 1$.

Решение

$$r_n = \exp\left(-\frac{K_1 C_T z}{w}\right), \quad (2.9)$$

где r_n – концентрация водяного пара, $\text{м}^3/\text{м}^3$; w – скорость парогазовой смеси при реальных параметрах с учетом порозности слоя, рассчитанная по составу продуктов реакции (2.7), $\text{м}/\text{с}$; z – расстояние до газораспределительной решетки, м ; $K_1 = 7,2 \cdot 10^3 \exp(-9093/T)$ – константа скорости взаимодействия водяного пара с углеродом древесины, $\text{м}^3/(\text{с} \cdot \text{кг})$; T – температура кипящего слоя, К ; $C_T = (1-\varepsilon)\rho_y C_C/100$ – концентрация углерода топлива в слое, $\text{кг}/\text{м}^3$; ε – порозность слоя, $\text{м}^3/\text{м}^3$; ρ_y – плотность полукокка, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_C – содержание углерода в полукокке на сухую массу, %.

Образование CO_2 и реагирование его с углеродом топлива



описывается уравнением:

$$w \frac{dr_{\text{CO}_2}}{dz} = -0,5K_1 C_T r_n - K_2 C_T r_{\text{CO}_2}, \quad (2.10)$$

граничное условие $z=0$; $r_{\text{CO}_2}|_{z=0} = 0$,

где r_{CO_2} – концентрация углекислого газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$; $K_2 = 5317 \exp(-7980/T)$ – константа скорости реагирования CO_2 с углеродом бородинского угля, $\text{м}^3/(\text{с} \cdot \text{кг})$.

Подставим уравнение (2.9) в (2.10) проинтегрируем его и получим:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{0,5K_1}{K_2 - K_1} \left[\exp\left(-\frac{K_1 C_T z}{w}\right) - \exp\left(-\frac{K_2 C_T z}{w}\right) \right]. \quad (2.11)$$

Образование CO и CO_2 описывается уравнением

$$w \frac{dr_{\text{CO}}}{dz} = 2K_2 C_T r_{\text{CO}_2}, \quad (2.12)$$

граничное условие $z=0$; $r_{\text{CO}}|_{z=0} = 0$, (2.13)

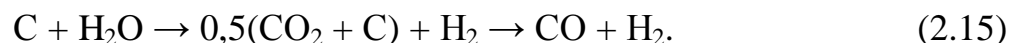
где r_{CO} – концентрация оксида углерода, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Подставляя уравнение (2.11) в (2.12) и интегрируя его, получаем:

$$r_{\text{CO}} = \frac{K_1 K_2}{2(K_2 - K_1)} \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{K_1 C_T z}{w}\right)}{K_1} - \frac{1 - \exp\left(-\frac{K_2 C_T z}{w}\right)}{K_2} \right], \quad (2.14)$$

где коэффициент 2 в знаменателе учитывает уменьшение концентрации CO за счет увеличения объема продуктов реакции (2.7) в 2 раза.

Образование водорода из углерода и водяного пара осуществляется по реакции:



$$r_{\text{H}_2} = 0,5(1 - r_n), \quad (2.16)$$

где r_{H_2} – концентрация водорода, m^3/m^3 ; коэффициент 0,5 учитывает уменьшение концентрации водорода за счет увеличения объема продуктов реакции (2.15) в 2 раза.

Проверка показала, что $r_{H_2} + r_{CO_2} + r_{CO} + r_n = 1$.

Таким образом, паровая газификация углерода протекает в две стадии: первая – образование из углерода топлива и водяного пара $C + H_2O = 0,5(CO_2 + C) + H_2$; вторая – реакция углерода топлива и диоксида углерода $0,5(CO_2 + C) + H_2 = CO + H_2$.

2.2. ПРОГРАММА ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА ПАРОВОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

В табл. 2.1 приведена плотность древесных отходов. Максимальная температура для расчета взята из экспериментальных данных и равна 850 °С.

Таблица 2.1 – Плотность древесных отходов

Древесные отходы	ρ , т/м ³
Опилки крупные сырые (W=50-70%)	0,15-0,25
Опилки мелкие сухие (W=8-15%)	0,11-0,17
Отходы окорки хвойных пород сухие (W=20-30%)	0,18-0,23
Отходы окорки хвойных пород сырые (W=120-250%)	1,20-2,00
Пыль древесная хвойных пород	0,15-0,20
Пыль древесная твердых лиственных пород	0,40-0,50
Стружка мелкая сухая	0,07-0,10
Стружка мелкая сырая	0,10-0,20
Щепа технологическая хвойных пород полусухая (W=30-40%)	0,60-0,70
Щепа технологическая лиственных пород полусухая	0,70-0,90
Щепа технологическая хвойных пород сырая (W=50-60%)	0,75-1,00
Щепа технологическая лиственных пород сырая	0,85-1,30

Ниже приведен тестовый пример численного расчета для древесных опилок.

$T_w := 850$
 $\varepsilon_w := 0.007$
 $CC := 49.3$
 $w := 10$

$$\begin{aligned}
z &:= 70 \\
\rho &:= 0.00014 \\
K1 &:= 7.2 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-9093}{T}\right) \\
K1 &= 0.163 \\
CT &:= (1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot \frac{CC}{100} \\
CT &= 6.854 \times 10^{-5} \\
K2 &:= 5317 \exp\left(\frac{-7980}{T}\right) \\
K2 &= 0.445 \\
Rp &:= \exp\left(-K1 \cdot CT \cdot \frac{z}{w}\right) \\
Rp &= 1 \\
Rco2 &:= 0.5 \cdot \frac{K1 \cdot \left(\exp\left(-K1 \cdot CT \cdot \frac{z}{w}\right) - \exp\left(-K2 \cdot CT \cdot \frac{z}{w}\right)\right)}{K2 - K1} \\
Rco2 &= 3.902 \times 10^{-5} \\
Rco &:= K1 \cdot \frac{K2}{(K2 - K1) \cdot 2} \cdot \left[\frac{\left(1 - \exp\left(-K1 \cdot CT \cdot \frac{z}{w}\right)\right)}{K1} - \frac{\left(1 - \exp\left(-K2 \cdot CT \cdot \frac{z}{w}\right)\right)}{K2} \right] \\
Rco &= -2.951 \times 10^{-8} \\
Rh2 &:= 0.5(1 - Rp) \\
Rh2 &= 3.903 \times 10^{-5}
\end{aligned}$$

Далее представлены результаты экспериментов. На рисунке 2.1. изображена зависимость температуры перед слоем древесины, в слое и за слоем от времени в ходе эксперимента № 1 и построен экспоненциальный полином по температуре за слоем.

Аппроксимация проводилась по формуле $T(t) = B \exp\left(-\frac{t}{A}\right) + T_0$, где $B = -97,3385$; $A = 64,3283$; $T_0 = 472,3483$.

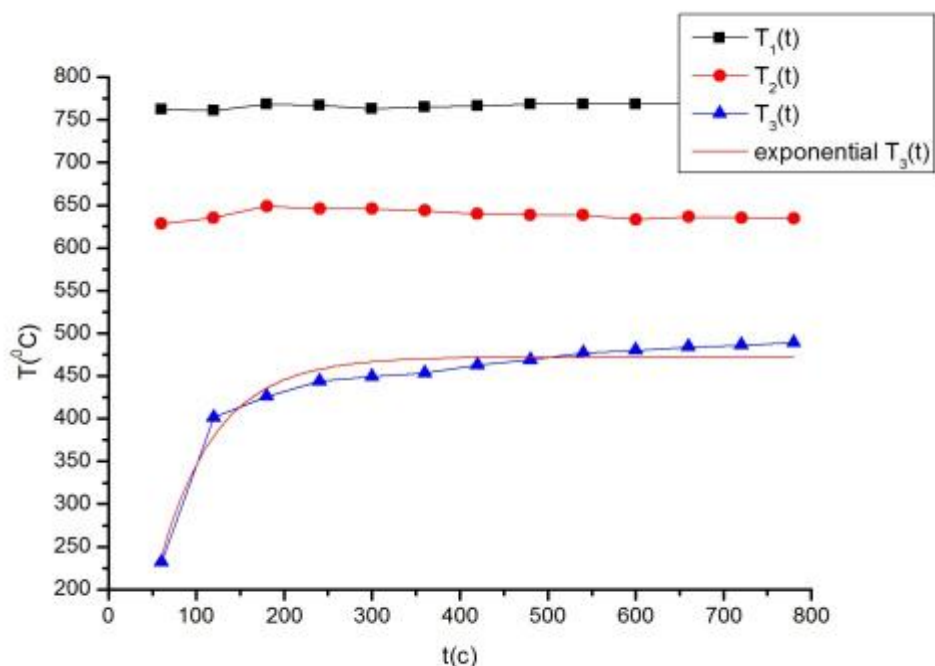


Рисунок 2.1 – Зависимость температуры от времени в ходе эксперимента № 1:

T_1 , T_2 , T_3 – температуры перед слоем древесины, в слое и за слоем

В таблице 2.2 представлены экспериментальные данные по выходу летучих веществ.

Таблица 2.2 – Экспериментальные данные

CO, %	CH, ppm	O ₂ , %	CO ₂ , %
21,5	4310	10,8	-
20	4500	7,6	-
13,8	3000	6,9	43
7,8	1700	8,4	26,8
5,8	1000	8,6	27,6
4,8	780	8,7	28,4
3,4	550	8,7	30,1
3,6	440	8,5	32,8
3,2	350	8,5	32,7
2,9	300	9	32,2
2,5	250	9,4	28,9

В ходе проведенного эксперимента высота засыпки древесины (h) составила 24 мм, а выходной остаток $m = 0,1143$ г из массы древесины $m_0 = 1,0603$ г.

На рисунке 2.2 представлена зависимость температуры перед слоем древесины, в слое и за слоем от времени в ходе эксперимента № 2 и построен экспоненциальный полином по температуре за слоем.

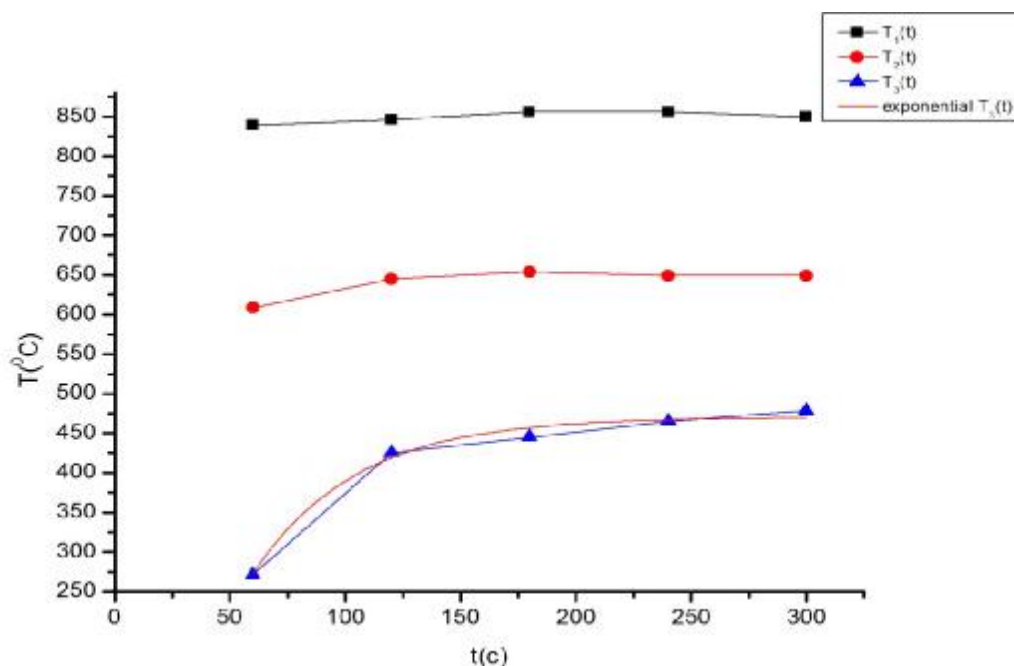


Рисунок 2.2. Зависимость температуры от времени в ходе эксперимента № 2:

T_1, T_2, T_3 – температуры перед слоем древесины, в слое и за слоем

Аппроксимация была проведена по следующей зависимости

$$T(t) = B \exp\left(-\frac{t}{A}\right) + T_0, \text{ где } B = -769,11022; A = 44,29855; T_0 = 470,24923.$$

Время проведения второго эксперимента составило 300 секунд с интервалом в 60 секунд.

В таблице 2.3 представлены концентрации выхода газовой смеси. На рис. 2.3 изображена зависимость температуры остывания от времени процесса для эксперимента № 2. Здесь высота засыпки $h = 26$ мм, масса древесины $m_0 = 1,1269$ г, масса древесного остатка $m = 0,1131$ г.

Таблица 2.3 – Концентрации выхода газовой смеси

CO, %	CH, ppm	O ₂ , %	CO ₂ , %
10	2000	19	7,5
18,1	3600	8,3	17,8
13,5	3200	7,4	14,5
8,1	2300	7,3	10,7

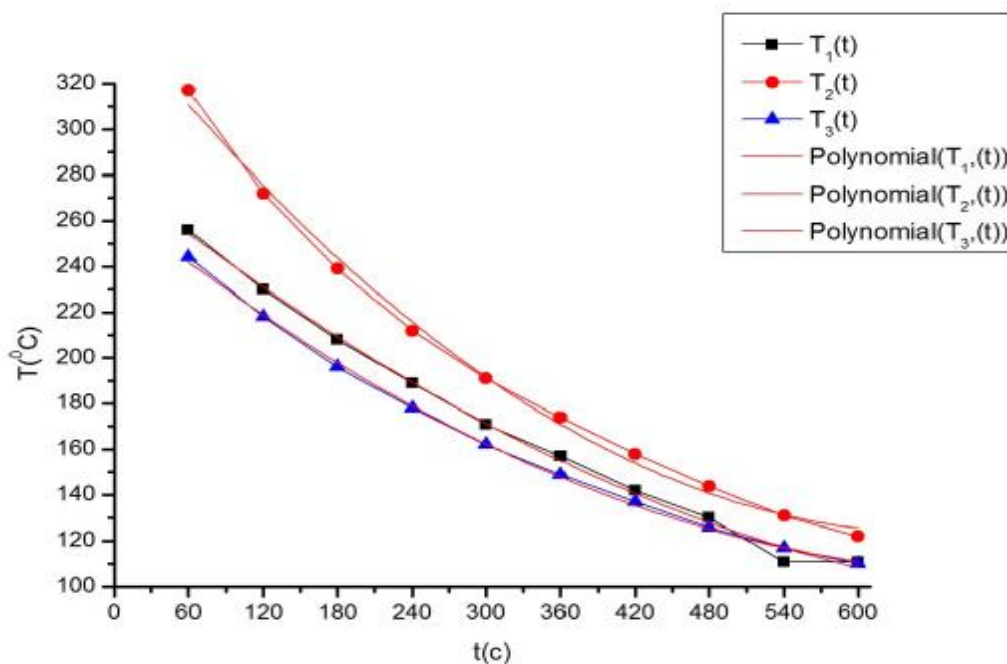


Рисунок 2.3 – Зависимость температуры остывания от времени в эксперименте № 2: T_1 , T_2 , T_3 – температуры перед слоем древесины, в слое и за слоем

На рисунке 2.3 представлена зависимость температуры остывания от времени в ходе эксперимента № 2 и построены экспоненциальные полины.

Аппроксимации были проведены по следующим зависимостям:

$$T_1(t) = C + B_1x + B_2x^2, \text{ где } C = 349,7833; B_1 = -0,68122; B_2 = 5,12416 \cdot 10^{-4};$$

$$T_2(t) = C + B_1x + B_2x^2, \text{ где } C = 280,01667, B_1 = -0,43837, B_2 = 2,53511 \cdot 10^{-4};$$

$$T_3(t) = C + B_1x + B_2x^2, \text{ где } C = 267,25; B_1 = -0,43885; B_2 = 2,97769 \cdot 10^{-4}.$$

3 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ, ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ И ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Вопросам расширения спектра продуктов получаемых из угля и внедрения новых технологий его переработки уделяется все больше внимания, что связывают прежде всего с грядущим истощением месторождений нефти и газа. Однако следует учитывать, что количество месторождений качественных углей, доступных для рентабельной разработки то же ограничено и уголь так же является невозобновимым сырьевым и энергетическим ресурсом.

Древесина же, особенно отходы ее переработки, может рассматриваться как альтернатива в том числе и углю. Конечно, не стоит всерьез рассматривать древесину как энергетический ресурс, учитывая уровень энергопотребления. Однако отходы деревопереработки и лесозаготовок кроме создания экологических проблем могут быть использованы как вспомогательный источник органического сырья для химической промышленности и энергетики.

Одним из перспективных направлений переработки древесины в продукты, которые могут быть использованы в указанных отраслях, представляется газификация, в частности, паровая.

3.1 КИНЕТИКА ПАРОВОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

При изучении процесса паровой газификации древесины (опилки), предварительно был установлен ее элементный состав, зольность и выход летучих веществ (эти данные приведены в разделе 1.1). Газификацию проводили в интервале температур водяного пара 760 – 850 °С и расходе пара 20 л/мин. В этих условиях газификация (по СО) практически заканчивается не более чем за 600 секунд со степенью превращения 90 – 92%. На рисунках 3.1 – 3.3 приведены кинетические кривые выделения продуктов газификации.

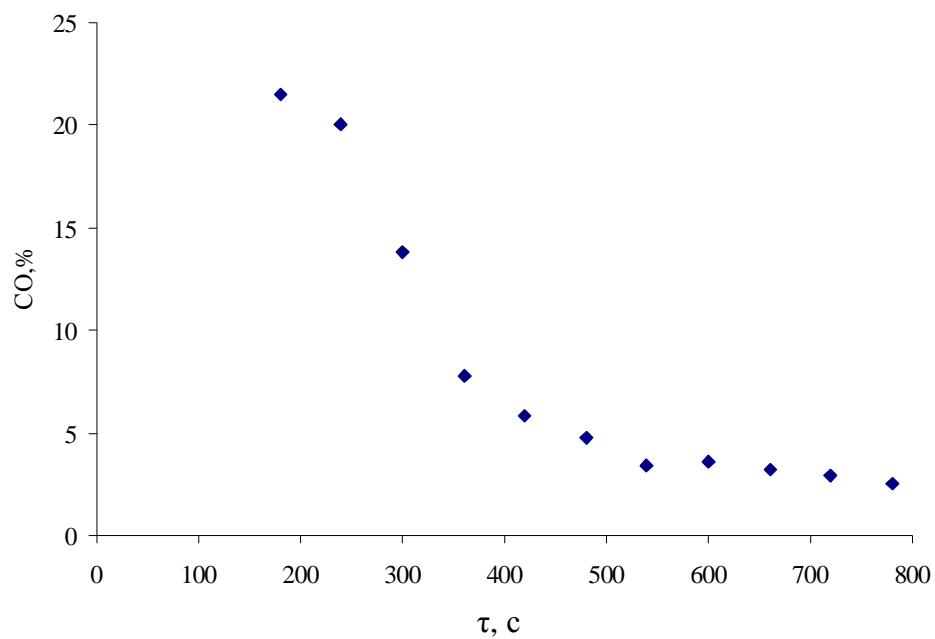


Рисунок 3.1 – Кинетика выхода CO

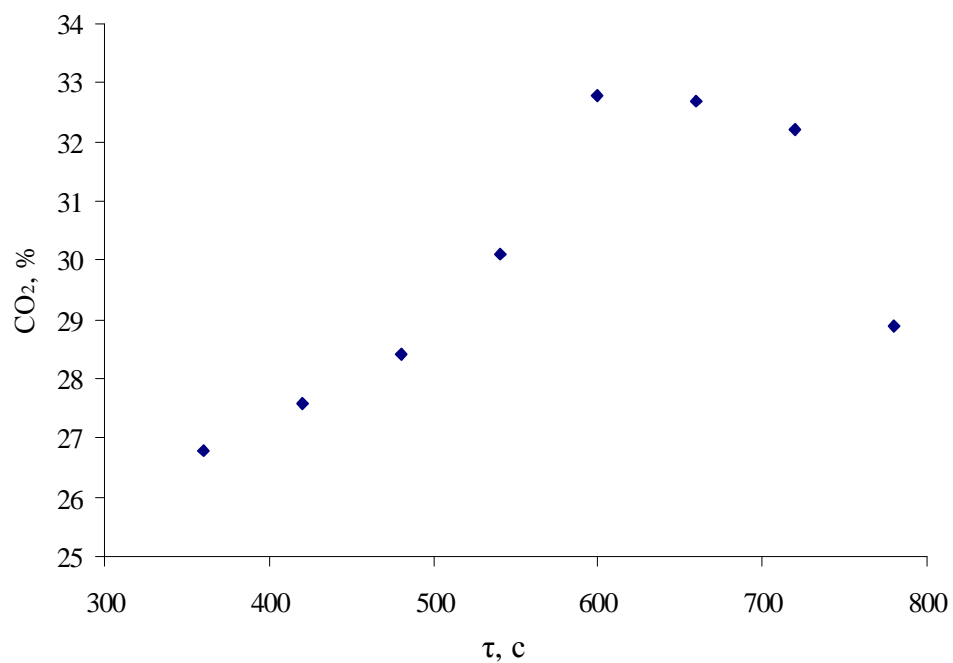


Рисунок 3.2 – Кинетика выхода CO₂

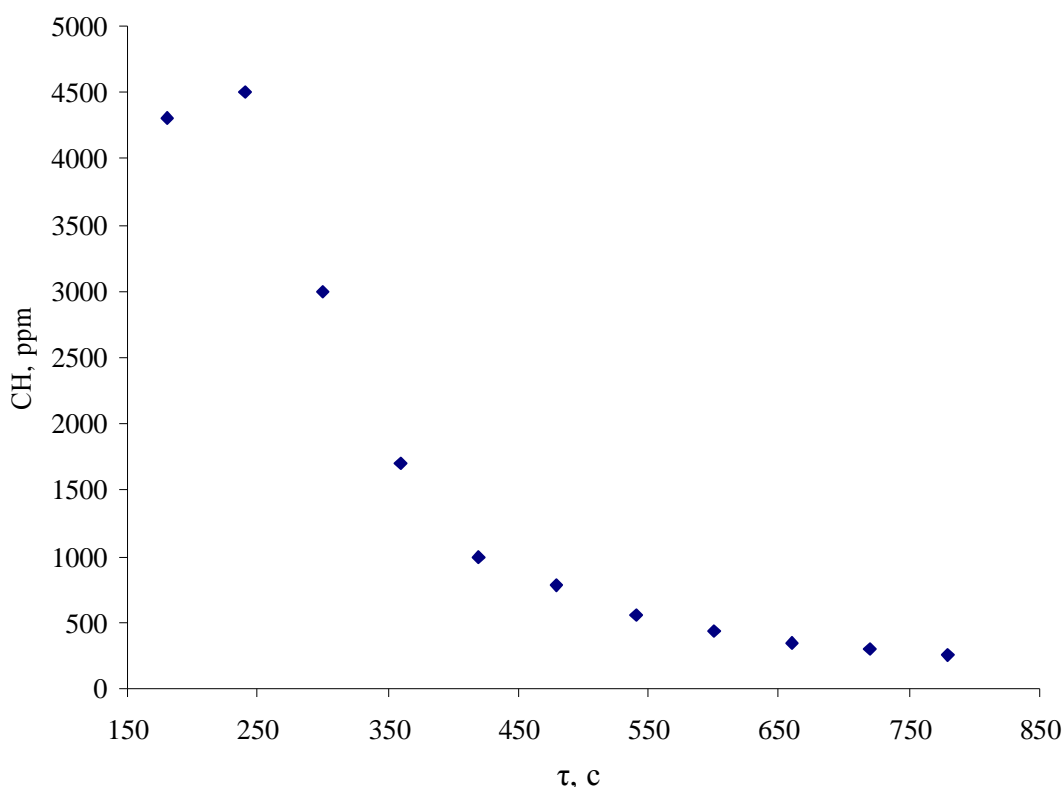


Рисунок 3.3 – Кинетика выхода CH₄

Уменьшение со временем выхода CO, при одновременном увеличении выхода CO₂, объясняется, скорее всего, углеводородным составом древесины. Древесина состоит в основном из целлюлозы (40 – 60%), гемицеллюлозы (15 – 35%) и лигнина (17 – 30%). Наиболее реакционноспособным является лигнин, наименее – целлюлоза. Учитывая состав и различия в реакционноспособности можно условно разделить процесс газификации на три стадии:

- 1 стадия – выделение и деструкция легколетучих веществ и лигнина, содержащих незначительное количество кислорода. При взаимодействии с паром образуется большое количество CO и H₂ и некоторое количество CO₂;
- 2 стадия – газификация целлюлозы. Целлюлоза содержит большое количество кислорода, что вызывает усиление образования CO₂;
- 3 стадия – газификация углеродного остатка (древесного угля).

Конечно, нельзя жестко разделить стадии, т.к. все процессы протекают параллельно и это необходимо учитывать как при анализе, так и при технологической организации и реализации процесса газификации древесины.

3.2 ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Оценку констант скорости и энергии активации проводили по методике, изложенной в разделе 1.3, учитывая условное деление процесса газификации древесины на 3 стадии, т.е. используя кинетическое уравнение первого порядка.

Уравнение скорости реакции первого порядка:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

Расчеты констант скорости осуществлялись по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{m_0}{m}$$

Расчет энергии активации выполнялись по уравнению:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

$$T_1 = 1038 \text{ K}$$

$$k_1 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,0603}{0,1143} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$$

$$T_2 = 1103 \text{ K}$$

$$k_2 = \frac{2,303}{900} \lg \frac{1,390}{0,108} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$$

$$E_a = \frac{0,136 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 1103 \cdot 1038}{65} = 16,6 \text{ кДж/моль}$$

Ниже приведены результаты термогравиметрического эксперимента.



Дериватограмма древесины в среде азота, начальная масса образца 202 мг,
масса конечная 20 мг, $t_0=26$.

Таблица 3.1 – Исходные параметры для расчета энергии активации

расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t, ^\circ\text{C}$	13	26	39	52	65	78	91	104	117
T, K	286	299	312	325	338	351	364	377	390
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,496503	3,344482	3,205128	3,076923	2,95858	2,849003	2,747253	2,65252	2,564103
V_m	5	7	9,5	12	16,5	30	47,5	55	57,5
по ДТГ									
$\lg V_m$	0,69897	0,845098	0,977724	1,079181	1,217484	1,477121	1,676694	1,740363	1,759668
m	10	10	11	12	14	17	21	25	29
$\lg m$	1	1	1,041393	1,079181	1,146128	1,230449	1,322219	1,39794	1,462398
по ТГ									
$2\lg T$	4,912732	4,951342	4,988309	5,023767	5,057833	5,090614	5,122203	5,152683	5,182129
$\lg m - 2\lg T$	-3,91273	-3,95134	-3,94692	-3,94459	-3,91171	-3,86017	-3,79998	-3,75474	-3,71973

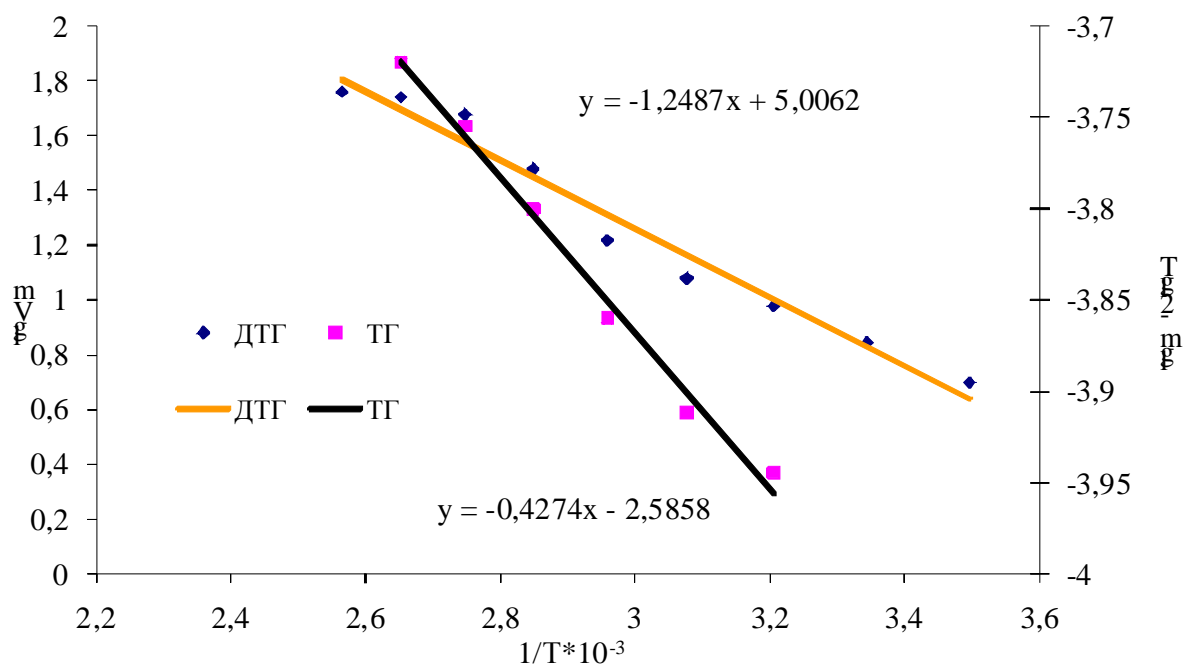


Рисунок 3.4 – График расчета энергии активации

Расчет энергии активации по кривой ТГ и ДТГ соответственно:

$$E = -8,314 \cdot (-0,4274) = 3,553 \text{ кДж/моль}$$

$$E = -8,314 \cdot (-1,2487) = 10,387 \text{ кДж/моль}$$

В данном случае и газификация, и термографические исследования проводились с использованием реального не карбонизированного сырья. Различия в значениях энергии активации, рассчитанных по экспериментальным данным и по данным термогравиметрического анализа, объясняются не только различиями в протекающих процессах, но и полнотой протекания этих процессов и интервалом температур, при которых определяются константы.

ВЫВОДЫ

В целом же можно констатировать, что результаты термогравиметрического исследования подтверждают правомерность условного деления процесса паровой газификации древесины на три стадии.

4 ПРОВЕРКА ДОСТОВЕРНОСТИ МОДЕЛИ ЧИСЛЕННЫМ ИССЛЕДОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ И С ПОМОЩЬЮ КОММЕРЧЕСКОГО ПАКЕТА ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ OPENFOAM

Проблеме утилизации строительных отходов посвящено достаточное количество работ, например [50, 51.], в которых в основном отходы подвергаются сжиганию. Одним из основных вопросов является выбор теплообменных режимов воздействия на топливо, что связано с достижением минимального количества вредных газов при сгорании.

Далее рассматриваются процессы нагревания и пиролиза древесных отходов в горизонтальной трубе, внутри которой размещено топливо, занимающее участок конечной длины с внутренним диаметром. Через поры топливо пропускает высокотемпературный водяной пар.

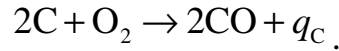
4.1 НАГРЕВАНИЕ И ПИРОЛИЗ ПОРИСТОГО ПРОДУВАЕМОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ СЛОЯ ОТХОДОВ ДЕРЕВООБРАБОТКИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТЕПЛОМАССОБМЕНА

В основе физической модели используются основные положения известные из теории горения топлива [52]. Считается, что процессы нагревания, сушки и пиролиза твердого горючего топлива описываются уравнениями вида:

$$v_1 M_1 \rightarrow v'_3 M_3 + v'_4 M_4 + \sum_{\alpha=2}^m v'_{5\alpha} M_{5\alpha} + q_p,$$
$$v_2 M_2 \rightarrow v'_2 M_2 - q_L.$$

Здесь $v_1 M_1$ – масса древесных отходов; $v_2 M_2$ – воды, $v'_2 M_2$ – водяного пара; $v'_3 M_3$ – кокса; $v'_4 M_4$ – золы; $v'_{5\alpha} M_{5\alpha}$ – компоненты газовой фазы, образующейся при пиролизе древесины. При этом m – конечное число фаз и для каждого древесного отхода или их смеси имеет конкретное значение.

В данной работе не учитываются гетерогенные реакции горения кокса и гомогенные реакции окисления водорода и метана. Скорость реакции окисления оксида углерода имеет небольшую величину, которая будет в дальнейшем уточнена



В приведенных выражениях q_p , q_L , q_C – тепловые эффекты реакций пиролиза древесины, испарения воды, частичного окисления кокса.

Рассматривается следующая система уравнений:

- сохранения массы исходного конденсированного вещества

$$\rho_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial \tau} = -R_p; \quad R_p = K_p \rho_1 \phi_1 \exp\left(-\frac{E_p}{RT_s}\right); \quad (4.1)$$

- сохранения массы воды в связанном состоянии

$$\rho_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial \tau} = -R_L, \quad R_L = K_L \rho_2 \phi_2 \exp\left(-\frac{E_L}{RT_s}\right); \quad (4.2)$$

- сохранения массы кокса

$$\rho_3 \frac{\partial \phi_3}{\partial \tau} = \alpha_C R_p - SR_C, \quad R_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} \rho_5 \phi_5 C_1 K_C \phi_3 \exp\left(-\frac{E_C}{RT_s}\right); \quad (4.3)$$

- неразрывности газовой фазы

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho_5 \phi_5) + \frac{\partial}{\partial Z}(\rho_5 \phi_5 v) = \alpha_G R_p + R_L + SR_C, \quad \alpha_G = \sum_{\alpha=2}^m \frac{v'_{5\alpha} M_{5\alpha}}{v_1 M_1}; \quad (4.4)$$

- сохранение массы α – компоненты газовой фазы

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho_5 \phi_5 C_\alpha) + \frac{\partial}{\partial Z}(\rho_5 \phi_5 C_\alpha v) = \frac{\partial}{\partial Z} \left(\rho_5 \phi_5 D_\alpha \frac{\partial C_\alpha}{\partial Z} \right) + R_{5\alpha} + SR_{5\alpha C}, \quad \alpha = \overline{1, m}, \quad \sum_{\alpha=1}^{m+1} = 1; \quad (4.5)$$

- сохранения энергии газовой и конденсированной фазы

$$\rho_5 \phi_5 C_{p5} \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + v \frac{\partial T}{\partial Z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left((\lambda_5 \phi_5 + \lambda_R) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left((\lambda_5 \phi_5 + \lambda_R) \frac{\partial T}{\partial Z} \right) + q_{CO} R_{CO} + q_{H_2} R_{H_2} + q_{CH_4} R_{CH_4} - A_s (T - T_s) - \frac{2}{r_o} \alpha_1 \phi_5 (T - T_s),$$

$$\lambda_S = \sum_{\alpha=1}^m \lambda_{5\alpha} c_\alpha, \quad \lambda_R = \frac{16\sigma T^3}{S}; \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^4 \rho_i \Phi_i c_{p_i} \frac{\partial T_S}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial Z} \left(\lambda_S \frac{\partial T_S}{\partial Z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_S r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \\ &+ q_p R_p + q_C S R_C - q_L R_L + A_S (T - T_S) - \frac{2}{r_o} \alpha_1 \Phi_5 (T - T_S) - \frac{2r_1}{r_o^2} [\alpha_2 (T_S - T_E) + q_R], \\ \lambda_S &= \sum_{i=0}^4 \lambda_i \Phi_i, \quad c_{ps} = \sum_{\alpha=1}^{m+1} c_{p\alpha} c_\alpha; \end{aligned} \quad (4.7)$$

- движение газа в порах (в форме квадратичного закона фильтрации) и уравнение состояния

$$v = -\frac{K}{\mu + K\beta\rho_5|v|} \left(\frac{\partial p}{\partial Z} + \rho_5 g \right), \quad p = \frac{p_5 R T}{M_5}, \quad M_S = 1 / \sum_{\alpha=1}^m \frac{c_\alpha}{M_{5\alpha}}; \quad (4.8)$$

- движение высокотемпературного водяного пара атмосферного давления (в форме квадратичного закона фильтрации) и уравнения состояния

$$v_{\epsilon.n} = -\frac{K_{\epsilon.n}}{\mu_{\epsilon.n} + K_{\epsilon.n}\beta_n \rho_n} \left(\frac{\partial p_n}{\partial Z} + \rho_n g \right), \quad p_n = \frac{\rho_n R_n T_n}{M_n}; \quad (4.9)$$

Для решения системы уравнений (4.1-4.9) сформулируем краевые условия:

$$\tau = 0: \begin{cases} \Phi_i = \Phi_{iH} & i = \overline{1, n} & c_\alpha = c_{\alpha H} & \alpha = \overline{1, m}, \\ T = T_S = T_H & p = p_H \end{cases}, \quad (4.10)$$

$$r = 0: \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial r} = 0; \quad r = r_1: T = T_2, \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}, \quad (4.11)$$

$$Z = 0: T = T_E, \quad p = p_E, \quad \lambda_S \frac{\partial T_S}{\partial Z} = \alpha_1 (T_S - T_E), \quad c_\alpha = c_{\alpha E} \quad (4.12)$$

$$Z = h: \frac{\partial c_\alpha}{\partial Z} = \frac{\partial T}{\partial Z} = 0, \quad p = p_H, \quad \lambda_S \frac{\partial T_S}{\partial Z} = \alpha_2 (T_S - T)$$

$$r = r_2: \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} = \alpha_3 (T_2 - T_{\text{жс}}) \quad (4.13)$$

В уравнениях (4.6-4.8) введены обозначения скоростей химических реакций

$$\begin{aligned}
R_{\text{CO}} &= M_{\text{CO}} T^{-2.25} K_{\text{CO}} \left(\frac{c_1 M_5}{M_{\text{O}_2}} \right)^{0.25} \left(\frac{c_2 M_5}{M_{\text{CO}}} \right) \exp\left(-\frac{E_{\text{CO}}}{RT}\right), \\
R_{\text{H}_2} &= M_{\text{H}_2} K_{\text{H}_2} \frac{\rho_5 c_1}{M_{\text{O}_2}} \left(\frac{\rho_5 c_4}{M_{\text{H}_2}} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E_{\text{H}_2}}{RT}\right), \\
R_{51} &= -\frac{M_{\text{O}_2}}{2M_{\text{CO}}} R_{\text{CO}} - \frac{2M_{\text{O}_2}}{M_{\text{CH}_4}} R_{\text{CH}_4} - \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}} R_{\text{H}_2}, \\
R_{\text{CH}_4} &= M_{\text{CH}_4} K_{\text{CH}_4} \frac{\rho_5 R}{M} \left(\frac{c_1 M_5}{M_{\text{O}_2}} \right)^{1.5} \left(\frac{c_5 M_5}{M_{\text{CH}_4}} \right)^{-0.5} \exp\left(-\frac{E_{\text{CH}_4}}{RT}\right), \\
R_{52} &= \alpha_{\text{CO}} R_n - R_{\text{CO}}, \quad R_{54} = 0, \\
R_{53} &= \alpha_{\text{CO}} R_n + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}}} R_{\text{CO}} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CH}_4}} R_{\text{CH}_4}, \\
SR_{52\text{C}} &= \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{C}}} SR_{\text{C}}, \quad R_{54} = \alpha_{\text{H}_2 R_p} - R_{\text{H}_2}, \\
R_{55} &= \alpha_{\text{CH}_4} R_p - R_{\text{CH}_4}, \quad R_{55\text{c}} = 0, \\
R_{56} &= \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CH}_4}} R_{\text{CH}_4} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} R_{\text{H}_2}, \quad SR_{54\text{C}} = R_L
\end{aligned}$$

4.2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В ПОТОКЕ ПАРА В СТАЦИОНАРНОЙ ОСЕСИММЕТРИЧНОЙ ПОСТАНОВКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТА OPENFOAM И FLUENT

В дополнение к экспериментальным исследованиям было проведено численное моделирование горения стехиометрической смеси водорода и кислорода в потоке пара в стационарной осесимметричной постановке с использованием пакета OpenFoam и Fluent. Решалась система уравнений турбулентного течения идеального вязкого газа с учетом химических реакций. Для моделирования турбулентности использовалась стандартная $k-\omega$ модель турбулентности [34]. Кинетика горения стехиометрической смеси водорода и

кислорода моделировалась по схеме реакций из работы [35]. Предэкспоненциальный множитель A , показатель температуры b и энергия активации E для скорости прямых реакций приведены в таблице 4.1, где единицы измерения величин в калориях, сантиметрах, молях и секундах. Скорости обратных реакций рассчитывались по общепринятой схеме.

Таблица 4.1 – Значения величины для реакций

№	Реакция	A	b	E
1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	0,0	47780
2	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	0,0	5146
3	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$5,13 \cdot 10^{16}$	-0,82	16510
4	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$1,8 \cdot 10^{10}$	1,0	8900
5	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1,65 \cdot 10^{15}$	0,0	-1000
6	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0,0	1000
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	$2,5 \cdot 10^{14}$	0,0	1900,0
8	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	$5,0 \cdot 10^{13}$	0,0	1000,0
9	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$6,3 \cdot 10^{12}$	0,0	1100,0
10	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H} + \text{M}$	$2,2 \cdot 10^{14}$	0,0	96000,0
11	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{O} + \text{M}$	$5,1 \cdot 10^{15}$	0,0	115000
12	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$1,4 \cdot 10^{23}$	-2,0	0,0
13	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{13}$	0,0	700

Учитывался кондуктивный перенос тепла в стенках сопла, жаровой и внешней трубы.

Для тестирования модели были проведены расчеты с условиями теплоизоляции на всех стенках для расхода смеси 4 л/с и при нулевом расходе насыщенного пара. Расчетная температура потока 3093 К практически равна температуре 3073 К адиабатического сгорания стехиометрической смеси H_2 и O_2 [36].

Расчеты проводились на сетке, воспроизводящей в осесимметричном приближении геометрию пароперегревателя. Предполагалось, что пар подается через кольцевую щель, расположенную в начале внешней трубы. На границах подачи в зону реакций горючей смеси и водяного пара задавались равномерные профили всех переменных. На стенках сопла подачи смеси, жаровой трубе и внутренней стенке рабочего участка для скорости течения смеси задавались условия прилипания. Граничные условия для энергии турбулентности и

диссипации энергии турбулентности ставились с использованием «функций стенки», в выходном сечении задавалось давление. На внешней стенке трубы учитывался теплообмен с внешней средой в сопряженной постановке: внутри стенки рассчитывался теплоперенос, на внешней стороне ставилось условие радиационно-конвективного теплообмена. Коэффициент конвективного теплообмена с внешней средой принимался равным $5,6 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, температура внешней среды 288 К . Излучательная способность стенки и внешней среды полагались равными 1, т.е. стенка и среда рассматривались в приближении черного тела.

На рисунке 4.1 представлено расчетное распределение температуры по длине стенки пароперегревателя при диаметрах сопла 1,1 мм (1) и 1,3 мм (2), а также экспериментальные данные для диаметра сопла 1,1 мм (3). Изменение расчетной температуры для диаметра сопла 1,1 мм качественно согласуется с экспериментальными данными, но величина температуры заметно завышена.

На рисунке 4.2 представлены результаты эксперимента и численного моделирования для профиля температуры пара на выходе из пароперегревателя. Видно, что для диаметра сопла 1,1 мм наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментом и расчетом.

Для анализа влияния диаметра сопла на процесс горения рассмотрим распределения массовых концентраций H_2 , O_2 и H_2O на оси (рисунок 4.3). При увеличении диаметра сопла от 1,1 до 1,3 мм средняя скорость на срезе сопла уменьшается в 1,5 раза. В первом случае заметная концентрация H_2 и O_2 наблюдается на длине до 0,15 м, во втором – уменьшение происходит быстрее. Имеется значительное качественное различие в распределении температуры (рисунок 4.4), а также массовых концентраций компонент (рисунок 4.5, 4.6) вблизи сопла. С уменьшением скорости зона интенсивного протекания реакций 2, 6, 9 и 12 (таблица 4.1) с образованием H_2O смещается к соплу (рисунок 4.7), что приводит к его нагреву. Изменение положения области высокой температуры за зоной реакций приводит к значительным изменениям температуры стенок.

Анализ расчетных данных показывает, что течение смеси в канале сопла для обоих диаметров является турбулентным. В остальной расчетной области течение ламинарное. При истечении струи смеси из сопла в слое смешения возможно образование крупных вихрей. При перемешивании исходной смеси с паром в этих крупных вихрях возможно нарушение локальной стехиометричности за счет более быстрой диффузии H_2 по сравнению с O_2 . Это приведет к уменьшению полноты сгорания смеси, а также расширению области горения. В стационарной модели эти эффекты не учитываются, поэтому для улучшения качества моделирования необходим переход к моделированию нестационарного течения и горения с использованием модели крупных вихрей.

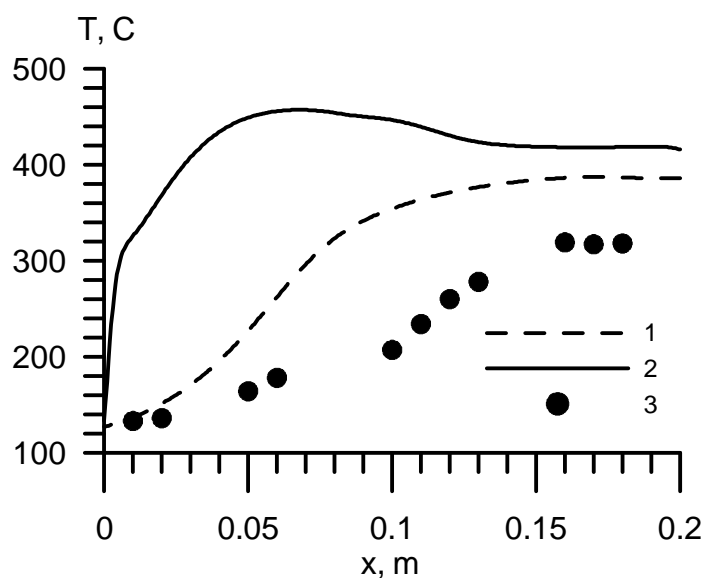


Рисунок 4.1 – Распределение температуры по длине стенки пароперегревателя: расчет: диаметр сопла 1,1 мм (1), 1,3 мм (2); эксперимент: диаметр сопла 1,1 мм (3)

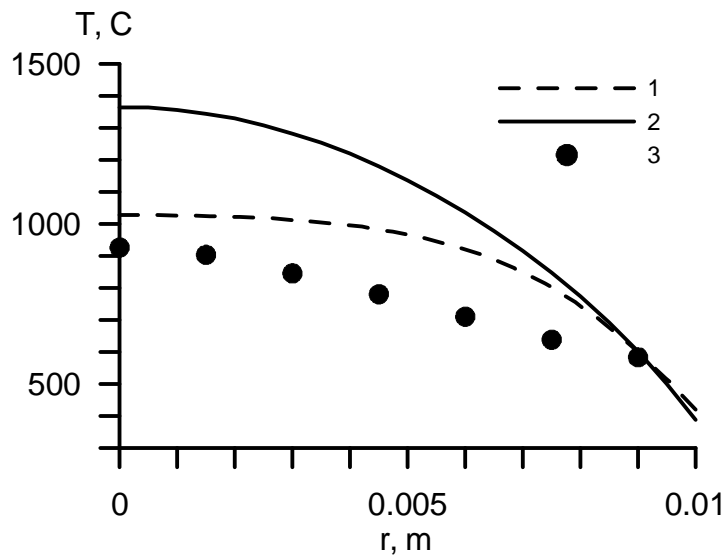


Рисунок 4.2 – Профиль температуры при $x = 0,175$ м:
 расчет: диаметр сопла 1,1 мм (1), 1,3 мм (2); эксперимент: диаметр сопла 1,1 мм (3)

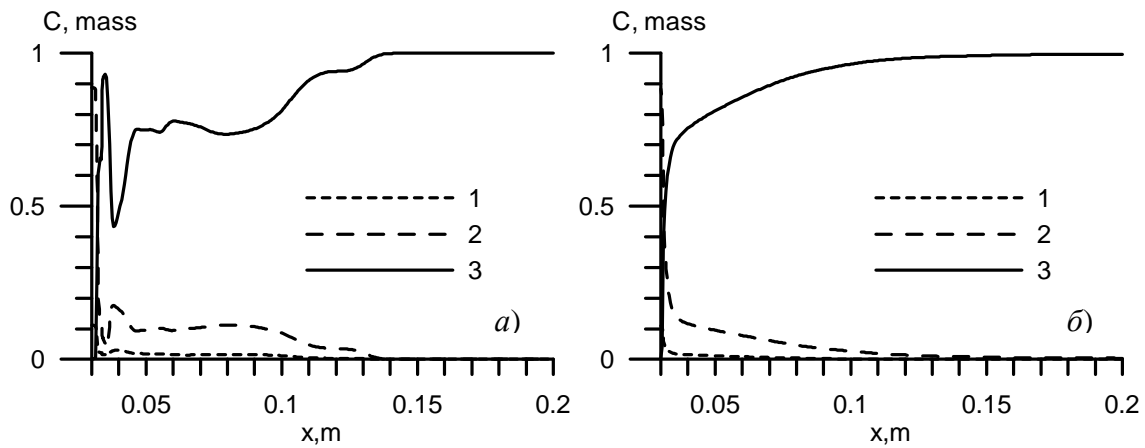


Рисунок 4.3 – Распределение массовой концентрации на оси:
 а) диаметр сопла 1,1 мм; б) диаметр сопла 1,3 мм;
 линии: 1 – H_2 ; 2 – O_2 ; 3 – H_2O

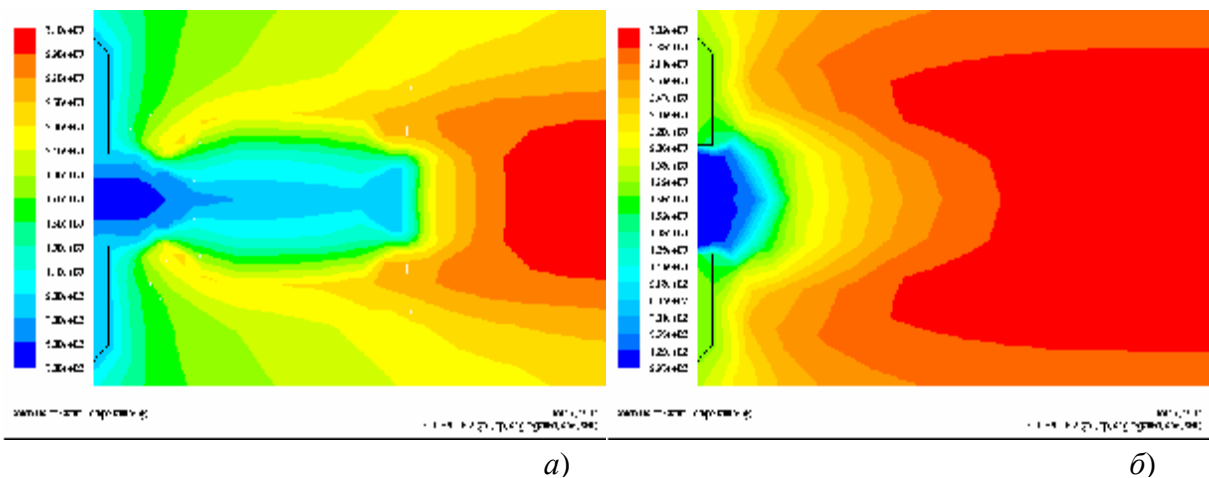


Рисунок 4.4 – Распределение температуры вблизи среза сопла:
 а) диаметр сопла 1,1 мм; б) диаметр сопла 1,3 мм

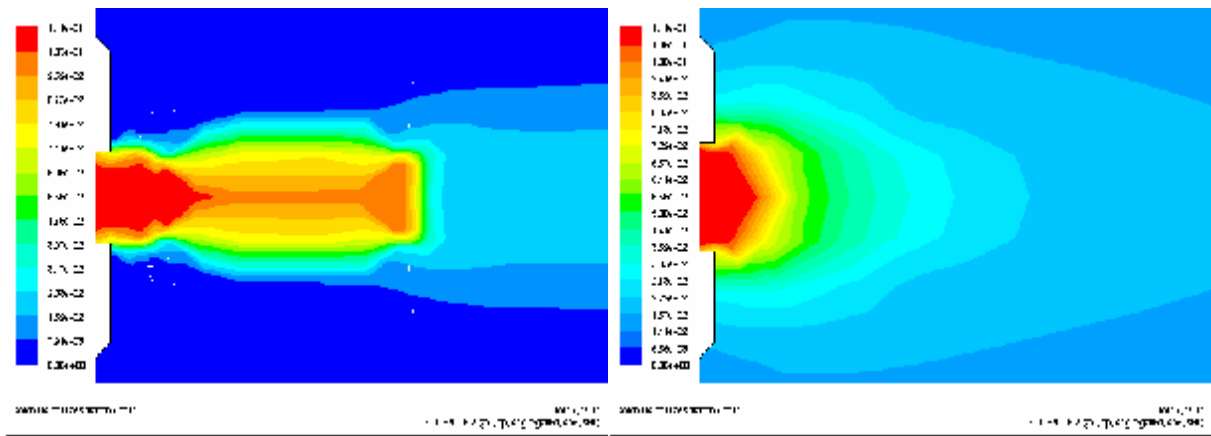
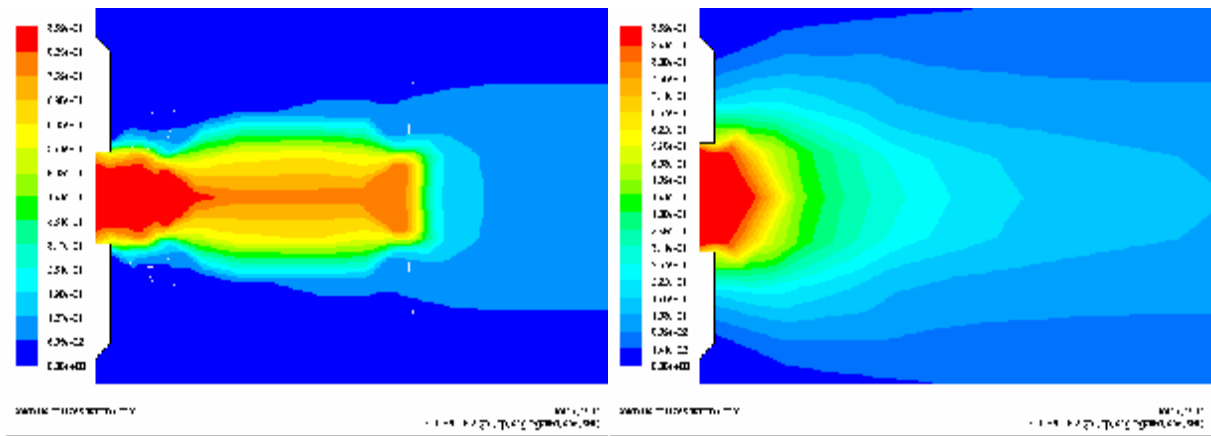


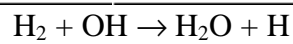
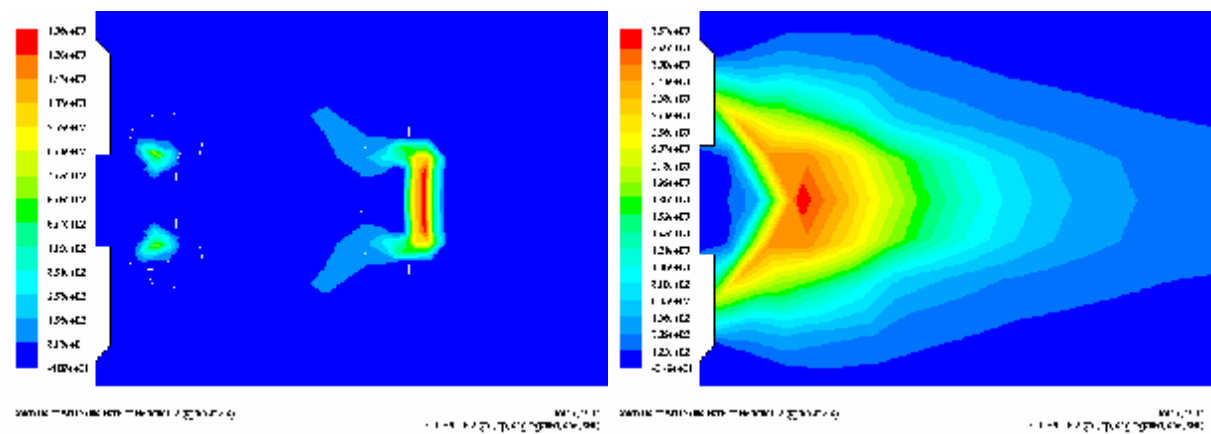
Рисунок 4.5 – Распределение массовой концентрации H_2 вблизи среза сопла:
a) диаметр сопла 1,1 мм; *б)* диаметр сопла 1,3 мм



a)

б)

Рисунок 4.6 – Распределение массовой концентрации O_2 вблизи среза сопла:
a) диаметр сопла 1,1 мм; *б)* диаметр сопла 1,3 мм



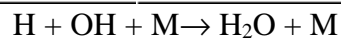
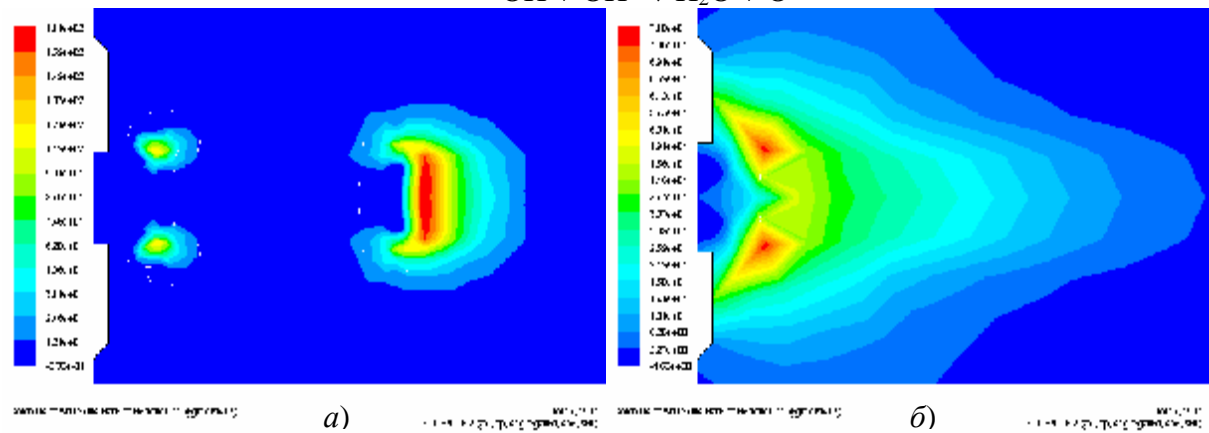
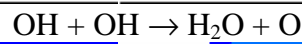
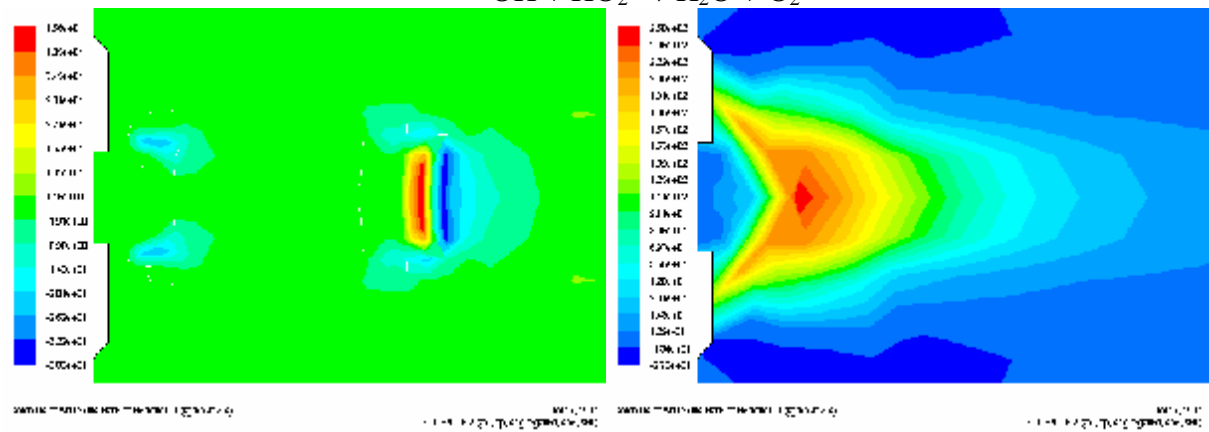
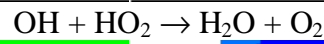
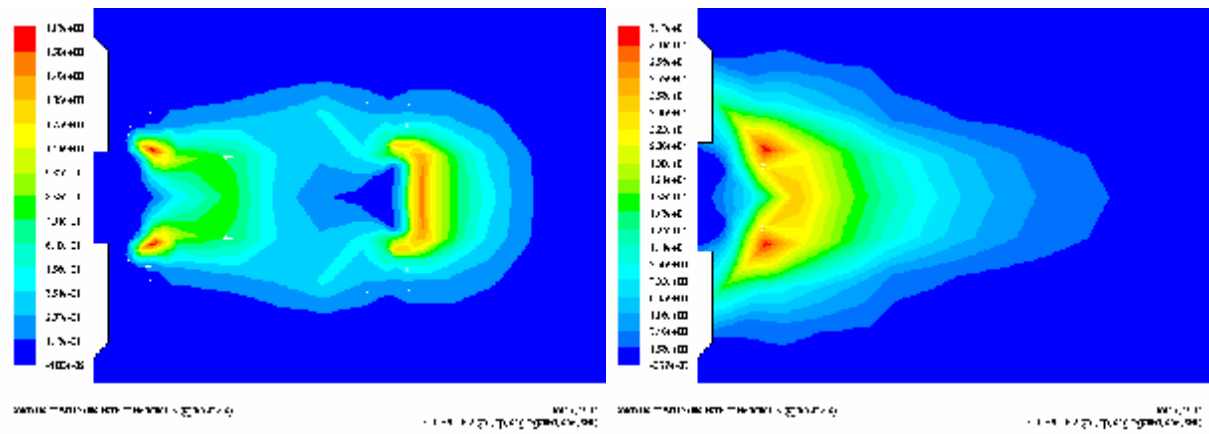


Рисунок 4.7 – Распределение скоростей реакций вблизи среза сопла:
 а) диаметр сопла 1,1 мм; б) диаметр сопла 1,3 мм

5 ПРИБЛИЖЕННЫЕ ОЦЕНКИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКО СЫРЬЯ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА

Изложены простые методы оценки теплового состояния элемента органического материала. Они не требуют использования множества собственных чисел краевой задачи Штурма–Лиувилля и решения трансцендентных уравнений. В первом приближении максимальная погрешность расчета с точным аналитическим решением задачи теплопроводности не превышает 0,1% при $Fo < 0,02$. В области значений $0,02 < Fo < 0,08$ расхождение не превышает 1%. Для больших чисел $Fo > 0,1$ рассмотрен приближенный метод конечных интегральных преобразований, в котором первое собственное число отличается от $\pi/2$ с погрешностью 0,66%. При этом величина максимальной температуры не превышает 9% от точной величины в предельном случае при $Fo > 2,0$.

5.1 ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ТЕПЛООВОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТА ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ПРИ МАЛЫХ ($Fo < 0,02$) И БОЛЬШИХ ($Fo > 0,1$) ЧИСЛАХ ФУРЬЕ

Многие задачи уравнений математической физики могут быть решены методом разделения переменных (методом Фурье). Поэтому в последние годы в литературе уделяется особое внимание разработке приближенных аналитических методов решения краевых задач, для которых применим метод Фурье. При этом следует согласиться с мнением авторов [37], что «при усложнении дифференциального уравнения или краевых условий, или геометрии тела сложности использования метода Фурье настолько возрастают, что, во многих случаях, он оказывается практически неприменим».

В основе предложенных методов [37, 38] лежит методика определения собственных значений краевой задачи Штурма – Лиувилля, которая не может быть применена для уравнений практически любой сложности при малых числах $Fo < 0,005$. В этом можно убедиться на примерах [37, 38].

Рассмотрены два приближенных аналитических метода оценки температурного поля в элементе органической массы без применения специальных функций (Бесселя, ошибок Гаусса, полиномов Лежандра и др.). Целью разработки таких методов является экспресс-анализ теплового состояния рассматриваемого элемента с заранее известной погрешностью расчета и его практическое использование.

Случай малых чисел Фурье ($Fo < 0,02$)

Ниже изложена методика, основанная на использовании так называемых датчиков теплового потока [39],

$$q = \rho c \delta d\vartheta/d\tau. \quad (5.1)$$

Будем рассматривать классическую постановку задачи о нестационарном теплообмене для неограниченной пластины

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial t} = a \frac{\partial^2 J}{\partial x^2}, \quad t > 0, \quad 0 < x < R; \\ \vartheta(x, 0) = \vartheta_0, \quad \frac{\partial \vartheta(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad \vartheta(R, \tau) = 0, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где $\vartheta(x, \tau) = T - T_{ст}$ – избыточная температура; $T_{ст}$ – температура стенки при $x = R$;

T_0 – начальная температура; a – коэффициент температуропроводности.

Для малых моментов времени, применяя зависимость (5.1) к (5.2), получим

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\delta \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} \right). \quad (5.3)$$

Возьмем для характерного линейного масштаба δ зависимость

$$\delta \approx \sqrt{a\tau}, \quad (5.4)$$

тогда (5.3), как уравнение с разделяющимися переменными, легко решается.

Окончательное приближенное решение имеет вид

$$\vartheta(x, \tau) = \vartheta_0 [1 - \exp(-(R - x))] \quad (5.5)$$

или в безразмерной форме

$$\theta(X, Fo) = \frac{\vartheta(x, \tau)}{\vartheta_0} = 1 - \exp\left[-\frac{(1-X)}{\sqrt{Fo}}\right], \quad (5.6)$$

здесь $X = x/R$ – безразмерная координата; $Fo = a\tau/R^2$ – число Фурье.

Для плотности теплового потока, согласно закону Фурье, учитывая (5.4),

$$q = -\lambda \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\lambda}{\delta} \vartheta_0 \exp\left[-\frac{(R-x)}{\delta}\right] = \frac{\lambda}{\delta} \vartheta_0 [1 - \theta(X, Fo)].$$

или, используя выражения (5.5), (5.6), получим

$$q = \sqrt{\lambda c \rho / \tau} [T_0 - T(x, \tau)]. \quad (5.7)$$

Решение (5.6), как нетрудно убедиться, удовлетворяет предельным случаям:

при $X < 1$ и $Fo \rightarrow \infty$ $\theta(X, Fo) \rightarrow 0$; $X = 1$, $\theta(X, Fo) \rightarrow 0$;

при $X < 1$, $Fo \rightarrow 0$, $\theta(X, Fo) \rightarrow 1$.

Сравним результаты расчета для неограниченной пластины с точным решением [43] с приближенным решением (5.6), см. таблицу 5.1.

Случай больших чисел Фурье ($Fo > 0,1$)

Для решения задачи будем использовать метод интегральных преобразований [40, 41], при реализации которого ядро интегрального преобразования приближенно отыскивается в результате решения вспомогательной задачи

$$d^2G / dX^2 = -\mu^2$$

при $X = 0$ $dG/dX = 0$; $X = 1$, $G = 0$.

Решение дифференциального уравнения при заданных граничных условиях

$$G(X) = (\mu^2/2)(1-X^2).$$

Вычислим интегралы: $\int_0^1 G(X) dX = \frac{m^2}{3}$, $\int_0^1 G^2(X) dX = \frac{2}{15} m^4$.

Предположим, что имеет место соотношение [42]

Таблица 5.1 – Температура неограниченной пластины в точке $X = 0$ (середина пластины)

Fo	Расчет по [43]		Расчет по формуле (5.6)	Погрешность расчета, ε , %
	$\theta(25)$	$\theta(29)$		
0,001	1,000	0,9332	1,000	0,00
0,004	1,000	0,9591	1,000	0,00
0,010	1,000	0,9850	1,000	0,0
0,020	1,000	0,9978	0,999	0,1
0,040	0,9992	0,9991	0,993	0,62
0,050	0,9969	0,9971	0,989	0,79
0,060	0,9922	0,9923	0,983	0,93
0,080	0,9752	0,9752	0,971	0,43
0,1	0,9493	0,9493	0,958	-0,948
0,2	0,7723	0,7723	0,893	-15,629

$$\frac{\int_0^1 G(X) dX}{\int_0^1 G^2(X) dX} = 1.$$

После подстановки в это соотношение найденных значений интегралов находим $\mu = 1,5811$. Оно отличается от точного первого собственного числа [43] $\mu_1 = \pi/2$ на 0,66%. Умножим левую и правую части уравнения энергии

$$\frac{\partial q}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 q}{\partial X^2} \quad (5.2')$$

на $G(X)dX$ и выполним интегрирование в пределах изменения X от 0 до 1. После несложных преобразований получим

$$\frac{d\bar{q}}{dFo} = -m^2 \bar{q}, \quad (5.8)$$

где $\bar{q}(Fo) = \int_0^1 q(X, Fo) \cdot G(X) dX$.

Начальное условие для уравнения (5.8)

$$\bar{q}(0) = \int_0^1 1 \cdot G(X) dX = \frac{m^2}{3}.$$

Сравним результаты расчета для неограниченной пластины с точным решением [43] с приближенным решением (5.9), см. таблицу 5.2.

Таблица 5.2 – Температура неограниченной пластины в точке $X = 0$ (середина пластины) при числах Фурье $0,1 < Fo < 2,0$

Fo	Расчет по [43]		Расчет по формуле (5.9)	Погрешность расчета, ε, %
	θ(25)	θ(29)		
0,1	0,9493	0,9493	0,974	-2,6
0,2	0,7723	0,7723	0,758	1,85
0,4	0,4745	0,4745	0,460	3,06
0,6	0,2897	0,2897	0,2790	3,7
1,0	0,108	0,108	0,103	4,63
2,0	0,0092	0,0092	0,0084	8,70
2,5	0,0026	0,0026	0,0024	7,69

Запишем решение (8) с учетом начального условия

$$\bar{q}(Fo) = \frac{m^2}{3} \cdot \exp(-m^2 Fo).$$

Обратный переход от изображения к оригиналу дает

$$q(X, Fo) = \frac{\bar{q}(Fo) \cdot G(X)}{\int_0^1 G^2(X) dX} = \frac{m^2}{2} (1 - X^2) \exp(-m^2 Fo). \quad (5.9)$$

В таблице 5.2 дано сравнение точных значений температур [43] и рассчитанных по (5.9), из нее следует, что максимальная погрешность расчета не превышает 9% при $Fo \geq 2$.

Выводы

1. Оценивая точность определения первых трех собственных чисел [37], отметим значительные затраты времени авторов на получение дополнительных собственных чисел.

2. На основе известных в литературе классических методов решения задач теплопроводности предложен простой приближенный метод расчета температурного поля в элементе для малых чисел $Fo < 0,02$ с погрешностью 0,1%. На примере импульсного термогенератора [41] в [44] получены этим методом точные зависимости. Для чисел $Fo < 0,003$ потребовалось бы не менее 40 собственных чисел при расчете по точному аналитическому решению.

3. Для больших чисел $Fo > 0,1$ предложен приближенный метод конечных интегральных преобразований, в основе которых использован метод Кошлякова–Гринберга. Предлагаемый метод является развитием известных методов (Акаева–Дульнева [42] и Цоя П.В. [45]). В предельном случае при $Fo \geq 2$ максимальная погрешность расчета температур по отношению к точным значениям не превышает 9%.

Практическая реализация предложенных методов не требует разработки пакета прикладных программ для современных средств вычислительной техники.

5.2 ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАРОВОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ПОДГОТОВЛЕННЫХ И НЕ ПОДГОТОВЛЕННЫХ УГЛЕСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОТОКЕ ПАРА

Рассмотрим оценку термической эффективности процесса газификации предварительно подготовленных и не подготовленных углесодержащих материалов в высокотемпературном потоке пара. Оценим тепловую мощность пароперегревателя. Детальный расчет тепловой мощности пароперегревателя описан в [46]. Пусть T_1 – температура входящего пара в перегреватель, G_{H_2O} – расход пара на входе, $G_{2H_2+O_2}$ – расход горючей смеси, тогда расход водорода будет:

$$G_{H_2} = 2\mu_{H_2} / (2\mu_{H_2} + \mu_{O_2}) G_{2H_2+O_2} \approx G_{2H_2+O_2} / 9,$$

где μ_{H_2} – молярная масса водорода, μ_{O_2} – молярная масса кислорода.

Пусть α отношение расхода $G_{2H_2+O_2}$ к G_{H_2O} :

$$\alpha = G_{2H_2+O_2} / G_{H_2O}.$$

После сгорания водородно-кислородной смеси суммарный расход водяного пара на выходе будет равен:

$$G'_{H_2O} = G_{H_2O} + G_{2H_2+O_2} = G_{H_2O} (1+\alpha).$$

Пусть для входящего пара энтальпия пара равна $H_1(T_1)$, теплота сгорания водорода равна Q_{H_2} , при изоэнтальпийном процессе можно найти энтальпию выходящего потока пара $H_2(T_2)$:

$$H_2(T_2) G'_{H_2O} = H_1(T_1) G_{H_2O} + Q_{H_2} G_{H_2},$$

путем преобразований получаем:

$$H_2(T_2) = (H_1(T_1) + Q_{H_2} \alpha / 9) / (1 + \alpha).$$

Энтальпию пара можно посчитать как энтальпию идеального пара по методике, описанной в работе [47]. Температура пара на выходе T_2 находится как обратная функция энтальпии $H_2(T_2)$.

Для дальнейшего оценки эффективности оценим тепловую мощность потока пара из пароперегревателя:

$$W_1 = H_2(T_2) G'_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Также оценим тепловую мощность пламени в пароперегревателе:

$$W_2 = Q_{\text{H}_2} G_{\text{H}_2}.$$

Оценка мощности тепловой реакции при конверсии углерода детально рассмотрена в работе [48].

Рассмотрим основную реакцию паровой газификации:



Теплоту реакции посчитаем по теплоте сгорания компонентов. Пусть теплота сгорания углерода (графита):

$$Q_{\text{C}} = 32,7 \text{ МДж/кг} = 392,4 \text{ кДж/моль},$$

теплота сгорания окиси углерода:

$$Q_{\text{CO}} = 10 \text{ МДж/кг} = 280 \text{ кДж/моль},$$

теплота сгорания водорода:

$$Q_{\text{H}_2} = 140,9 \text{ МДж/кг} = 280 \text{ кДж/моль},$$

тогда получаем оценку энтальпии реакции паровой газификации углерода:

$$\Delta Q = 167,6 \text{ кДж/моль}.$$

В литературе [49] стандартная энтальпия реакции паровой газификации углерода равна:

$$\Delta Q = 131,5 \text{ кДж/моль}.$$

Завышенная оценка энтальпии реакции, полученная через теплоту сгорания продуктов, используется в технических расчетах [48]. Для химических расчетов используется заниженное значение энтальпии реакции [49].

Для оценки тепловой мощности для поддержания эндотермической реакции введем следующие параметры: M_0 – масса образца до эксперимента, M_1 – масса образца после эксперимента, Δt – время эксперимента, ζ – степень содержания углерода в газифицируемой массе образца (для оценки полагалось, что $\zeta = 100\%$ для углесодержащих образцов, $\zeta = 50\%$ для древесных образцов). Тогда тепловая мощность для поддержания эндотермической реакции равна:

$$W_3 = (M_0 - M_1) \mu_C \zeta \Delta Q / \Delta t,$$

где μ_C – молярная масса углерода.

Для оценки эффективности введем критерии тепловой оценки процесса:

$$\theta_1 = W_3 / W_1,$$

$$\theta_2 = W_3 / W_2,$$

где W_3 – тепловая мощность для поддержания эндотермические реакции, W_1 – тепловая мощность потока пара из пароперегревателя, W_2 – тепловая мощность пламени пароперегревателя.

Кроме этого, введём критерии отношения массового и объемного расхода синтез-газа к полному расходу пара для оценки процесса:

$$\varphi_m = G_{CO+H_2} / G'_{H_2O},$$

$$\varphi_v = G_{CO+H_2} \mu_{H_2O} / (G'_{H_2O} \mu_{CO+H_2}),$$

где μ_{H_2O} – молярная масса воды, μ_{CO+H_2} – молярная масса синтез газа, G_{CO+H_2} – массовый расход синтез газа, G'_{H_2O} – полный массовый расход пара.

В таблице 5.3 представлены экспериментальные результаты по газификации предварительно подготовленных углесодержащих материалов (шлам ЦОФ Березовская, уголь Междуреченский, уголь шахты Березовская, древесина) в высокотемпературном потоке пара.

В таблице 5.4 представлены экспериментальные результаты по газификации не подготовленных углесодержащих материалов (каменный уголь, древесина) в высокотемпературном потоке пара. Экспериментальные данные обработаны по методике описанной выше.

Из таблицы 5.3 видно, что для предварительно подготовленных материалов значения критериев θ_1 находятся в районе $0,18 \div 1,01$ % , для θ_2 в диапазоне $0,62 \div 1,53$ %, соответственно. Таким образом энергетические затраты на поддержание эндотермической реакции не превышают $1,01$ % от тепловой мощности парового потока и не превышают $1,53$ % от тепловой мощности пламени пароперегревателя. Значения критерия отношения массовых расходов φ_m лежит в районе $0,04 \div 0,23$ %, для отношения объёмных

расходов φ_v в диапазоне $0,11 \div 0,54\%$. Следовательно, массовый расход синтеза-газа не превышает $0,23 \%$ от массового расхода пара, а объёмный расход синтез-газа не превышает $0,54 \%$ от объёмного расхода пара.

В табл. 5.4 представлены результаты экспериментов для предварительно не подготовленных материалов. Значения критериев θ_1 находятся в районе $8,97 \div 13,36 \%$, для $\theta_2 - 10,72 \div 15,98 \%$, соответственно. Таким образом энергетические затраты на поддержание эндотермической реакции не превышают $13,36 \%$ от тепловой мощности парового потока и $15,98 \%$ от тепловой мощности пламени пароперегревателя. Доля отношения массовых расходов для критерия φ_m лежит в диапазоне $3,61 \div 5,39 \%$, для отношения объёмных расходов $\varphi_v - 8,67 \div 12,93 \%$. Массовый расход синтеза-газа не превышает $5,39 \%$ от массового расхода пара, объёмный расход синтез-газа не превышает $12,93 \%$ от объёмного расхода пара.

Таблица 5.3 – Эксперименты по газификации подготовленных углесодержащих материалов в высокотемпературном потоке пара

Материал	Температура входящего пара T_1 , К	Расход входящего пара G_{H_2O} , кг/с	Расход горючей смеси $G_{2H_2+O_2}$, кг/с	Расход водорода G_{H_2} , кг/с	Полный расход пара на выходе G'_{H_2O} , кг/с	Отношение расхода водорода к расходу пара α	Температура пара на выходе (экспериментальная) T_2 , К	Тепловая мощность парового потока W_1 , Вт	Тепловая мощность пламени W_2 , Вт
Шлам ЦОФ Березовская	373,15	$1,8760 \cdot 10^{-4}$	$3,0900 \cdot 10^{-5}$	$3,4590 \cdot 10^{-6}$	$2,1858 \cdot 10^{-4}$	0,1659	1343 (1273)	616,5	487,4
Междуреченский	373,15	$2,8140 \cdot 10^{-4}$	$2,3233 \cdot 10^{-5}$	$2,5990 \cdot 10^{-6}$	$3,0472 \cdot 10^{-4}$	0,0831	932 (973)	560,4	366,3
Березовская	373,15	$2,9489 \cdot 10^{-4}$	$3,0918 \cdot 10^{-5}$	$3,4597 \cdot 10^{-6}$	$3,2581 \cdot 10^{-4}$	0,1055	1054 (1173)	690,7	487,4
Древесина	373,15	$2,6808 \cdot 10^{-4}$	$2,3234 \cdot 10^{-5}$	$2,5997 \cdot 10^{-6}$	$2,9132 \cdot 10^{-4}$	0,0872	955,5 (1033)	551,2	366,3

Материал	Начальная масса образца M_0 , кг	Конечная масса образца M_1 , кг	Время эксперимента Δt , с	Содержание углерода ζ , %	Тепловая мощность экзотермической реакции W_3 , Вт	Количество пара V_{H_2O} , л	Количество водорода V_{H_2} , л	Количество окиси углерода V_{CO} , л	Количество синтез-газа V_{CO+H_2} , л
Шлам ЦОФ Березовская	$1,0348 \cdot 10^{-3}$	$7,774 \cdot 10^{-4}$	900	100	3,0411	244,806	0,48045	0,48045	0,9609
Междуреченский	$1,0128 \cdot 10^{-3}$	$9,138 \cdot 10^{-4}$	900	100	1,16966	341,2	0,1848	0,1848	0,3696
Березовская	$1,044 \cdot 10^{-3}$	$9,395 \cdot 10^{-4}$	900	100	1,2358	364,9	0,19525	0,19525	0,3905
Древесина	$1,0603 \cdot 10^{-3}$	$1,143 \cdot 10^{-4}$	900	50	5,588	326,2	0,8825	0,8825	1,765

Материал	Отношение $\theta_1 = W_3 / W_1$, %	Отношение $\theta_2 = W_3 / W_2$, %	Массовое отношение синтез-газа к пару φ_m , %	Объёмное отношение синтез-газа к пару φ_v , %	Расход синтез-газа G_{H_2+CO} , кг/с
Шлам ЦОФ Березовская	0,49	0,62	0,16	0,39	$3,5780 \cdot 10^{-7}$
Междуреченский	0,21	0,32	0,05	0,11	$1,3762 \cdot 10^{-7}$
Березовская	0,18	0,25	0,04	0,11	$1,4540 \cdot 10^{-7}$
Древесина	1,01	1,53	0,23	0,54	$6,5751 \cdot 10^{-7}$

Таблица 5.4 – Эксперименты по газификации не подготовленных углеродсодержащих материалов в высокотемпературном потоке пара

Материал	Температура входящего пара T_1 , К	Расход входящего пара G_{H_2O} , кг/с	Расход горючей смеси $G_{2H_2+O_2}$, кг/с	Расход водорода G_{H_2} , кг/с	Полный расход пара на выходе G'_{H_2O} , кг/с	Отношение расхода водорода к расходу пара α	Температура пара на выходе (экспериментальная) T_2 , К	Тепловая мощность парового потока W_1 , Вт	Тепловая мощность пламени W_2 , Вт
Каменный уголь	373,15	$4,0213 \cdot 10^{-4}$	$8,9361 \cdot 10^{-5}$	$9,9990 \cdot 10^{-6}$	$4,9149 \cdot 10^{-4}$	0,2237	1576,95	1684	1408
Древесина	373,15	$4,0213 \cdot 10^{-4}$	$8,9361 \cdot 10^{-5}$	$9,9990 \cdot 10^{-6}$	$4,9149 \cdot 10^{-4}$	0,2237	1576,95	1684	1408

Материал	Начальная масса образца M_0 , кг	Конечная масса образца M_1 , кг	Время эксперимента Δt , с	Содержание углерода ζ , %	Тепловая мощность экзотермической реакции W_3 , Вт	Количество пара V_{H_2O} , л	Количество водорода V_{H_2} , л	Количество окиси углерода V_{CO} , л	Количество синтез-газа V_{CO+H_2} , л
Каменный уголь	$5,960 \cdot 10^{-3}$	$2,150 \cdot 10^{-3}$	180	100	225	110	7,1115	7,1115	14,223
Древесина	$4,770 \cdot 10^{-3}$	$5,100 \cdot 10^{-4}$	150	50	150,99	91,74	3,9755	3,9755	7,951

Материал	Отношение $\theta_1 = W_3 / W_1$, %	Отношение $\theta_2 = W_3 / W_2$, %	Массовое отношение синтез-газа к пару φ_m , %	Объёмное отношение синтез-газа к пару φ_v , %	Расход синтез-газа G_{H_2+CO} , кг/с
Каменный уголь	13,36	15,98	5,39	12,93	$2,6481 \cdot 10^{-5}$
Древесина	8,97	10,72	3,61	8,67	$1,7765 \cdot 10^{-5}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования предложена физическая и математическая модель процесса конверсии органического сырья на примере древесины и угля, установлена зависимость влияния температуры водяного пара на скорость и степень конверсии, а также состав продуктового газа, оценена закономерность влияния состава углей на качественный состав получаемого газа, рассчитаны константы скорости реакций для углей и древесины и на их основе в указанном диапазоне температур – энергия активации процесса газификации. Осуществлен пиролиз углей и древесины в инертной среде азота и по результатам полученных дериватограмм рассчитаны энергии активации процесса пиролиза стадии выхода летучих. Проведенный количественный анализ несгоревшей части смеси газов водорода и кислорода, горючей смеси в потоке водяного пара и неконденсируемой части низкопотенциального водяного пара показал, что их доля относительно общего расхода водяного пара составляет незначительную величину, что позволяет утверждать о достоверности измеренного состава продуктового газа. Проведен анализ эффективности паровой газификации карбюнизированных и не подготовленных образцов углеродсодержащих материалов, который показал высокую скорость конверсии на стадии выхода летучих веществ. На основании проведенных исследований можно сделать выводы

1. С увеличением температуры водяного пара происходит возрастание степени и скорости конверсии углеродсодержащих материалов, причем при температуре выше 980°C наиболее реакционноактивным является углеродсодержащий материал, имеющий большую долю минеральной составляющей.

2. Оценка констант скорости и энергии активации процесса конверсии углей показала близость значений констант скорости, но различие в энергии активации, обусловленной разным содержанием минеральной части.

3. Количество неконденсируемых веществ, выделяемых от несгоревшей водородно-кислородной смеси в потоке водяного пара и низкопотенциального пара из парогенератора относительно суммарного расхода получаемого водяного пара не превышает 0,04 %, что практически не оказывает влияния на состав продуктового синтез-газа в процессе конверсии различных углей и древесины.

4. На основе физической модели нагревания и пиролиза пористой структуры древесных отходов в потоке высокотемпературного водяного пара, предложенной математической формулировки процесса конверсии и проведенной оценки показано, что влиянием гетерогенных реакций горения кокса и гомогенных реакций окисления водорода и метана можно пренебречь.

5. Предложенный простой приближенный метод расчета температурного поля в элементе органической массы для малых чисел $Fo < 0,02$ позволяет оценивать температуру пористого массива органического сырья на начальной стадии процесса газификации с погрешностью 0,1%.

На третьем этапе НИР в результате проведения экспериментальных, теоретических и численных исследований достигнута полнота решения поставленных задач техническим заданием и календарным планом.

Область использования результатов исследований определяется конкретными условиями ведения процесса конверсии в зависимости от вида сырья и параметров ведения процесса. При частичной газификации в зависимости от условий процесса может быть получен газ для использования в качестве высококалорийного топлива, либо как сырье для получения углеводородов, а также получения твердого углеродсодержащего остатка. Полная газификация направлена на получение газа различного состава для использования в производстве химических продуктов или энергии. Зольный мелкодисперсный остаток используют, в частности, в строительном производстве.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Санеев, Б. Г. Киотские механизмы как инструмент расширения международного сотрудничества для обеспечения энергетической безопасности России / Б.Г. Санеев [и др.] // Изв. АН. Энергетика. – 2006. – № 3. – С. 121-127.
2. Дубинин, А. М. Паровая бескислородная газификация углей как средство экономии топлива / А.М. Дубинин, О.М. Панов // Теплоэнергетика. – 1997. – №4. – С. 51-53.
3. Киотские механизмы как инструмент расширения международного сотрудничества для обеспечения энергетической безопасности России / Б.Г. Санеев [и др.] // Изв. АН. Энергетика. – 2006. – № 3. – С. 121-127.
4. Макаров, А. А. Средства и следствия сдерживания эмиссии парниковых газов в энергетике России / А.А. Макаров // Изв. АН. Энергетика. – 2008. – № 5. – С. 3-19.
5. Корчевой, Ю. П. Экологически чистые угольные энерготехнологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал. – Киев: Наукова Думка, 2004. – 186 с.
6. Востриков, А. А. Газификация каменных углей водой при сверхкритических условиях / А.А. Востриков [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007. – № 4. – С. 29-38.
7. Ходаков, Г. С. Суспензионное угольное топливо / Г.С. Ходаков, Е.Г. Горлов, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. – 2005. – № 6. – С. 15-32.
8. Востриков, А. А. Пиролиз эйкозана в сверхкритической воде / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – № 8. – С. 1406-1408.

9. Востриков, А. А. Окисление нафталина в сверхкритической воде / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – № 8. – С. 1409-1412.
10. Псаров, С. А. Тепловые эффекты окисления органических веществ в сверхкритической воде: автореф. дис. ... канд. физ.-матем. наук: 01.04.14: защищена 26.09.2006. – Новосибирск, 2006. – 23 с.
11. Предтеченский, М. Р. Выделение предельных углеводородов из угля при обработке его водой при сверхкритических параметрах / М.Р. Предтеченский, М.В. Пуховой // Химия твердого топлива. – 2008. – № 5. – С. 43-46.
12. Галкин, А. А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24-40.
13. Lee, J. M. Coal-gasification kinetics derived from pyrolysis in a fluidized-bed reactor / J.M. Lee [*et al.*] // Energy. – 1998. – V. 23, № 6. – P. 475-488.
14. Ji, K. H. Steam Gasification of Low Rank Fuel-Biomass Coal and Sludge Mixture in a Small Scale Fluidized Bed / К.Н. Ji [*et al.*] // Proc. Of the European Combustion Meeting, 2009. – P. 1-5.
15. Zhang, L. Gasification reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars with steam and CO₂ / L. Zhang [*et al.*] // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20. – P. 1201-1210.
16. Каталымов, А. В. Переработка твердого топлива : учеб. пособие для вузов / Каталымов А.В. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.
17. Федяева, О. Н. Состав продуктов динамической конверсии бурого угля в воде при сверхкритических параметрах / О.Н. Федяева, [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007. – № 6. – С. 3-11.
18. ГОСТ 27314-91. Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. – Введ. 1.11.01. – М.: Стандартинформ, 2007. – 11 с.

19. ГОСТ 6382-2001. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – Введ. 1.11.01. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2003. – 16 с.
20. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – Введ. 12.10.95. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 6 с.
21. Прибатурин, Н. А. Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара / Н.А. Прибатурин, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев, С.А. Шевырёв // Вестник КузГТУ. – 2010. – № 4. – С. 89-93.
22. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. акад. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
23. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций / Г. Эвери. – М.: Мир, 1978. – 214 с.
24. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Мн.: Современная школа, 2005. - 608 с.
25. Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1975. - 584 с.
26. Карякин, Н.В. Основы химической термодинамики / Н. В. Карякин. - М. : Издательский центр «Академия», 2003 - 464 с.
27. Мильман, О. О. Теплофизические проблемы создания комбинированных электрогенерирующих установок с турбинными энергоблоками / О.О. Мильман, Н.А. Прибатурин, В.А. Федоров // Труды 4 РНКТ, Москва. – Изд-во МЭИ, 2006. – Т. 1. – С. 258-262
28. В. Е. Launder, G. J. Reece, and W. Rodi. Progress in the Development of a Reynolds-Stress Turbulence Closure. J. Fluid Mech., 68(3):537-566, April 1975

29. B. F. Magnussen. On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow. Nineteenth AIAA Meeting, St. Louis, 1981.
30. I. R. Gran and B. F. Magnussen. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 2. Influence of combustion modeling and finite-rate chemistry. *Combustion Science and Technology*, 119:191, 1996.
31. Волчков, Э. П. Математическое моделирование турбулентного горения водорода в пограничном слое / Э.П. Волчков, Н.А. Дворников, Л.Н. Перепечко // Инж.-физ.журн. – 1998. – Т.71, №1. – С.86-91
32. Шевырёв, С. А. Высокотемпературная газификация на примере конверсии угля и шламов / С.А. Шевырёв, Е.И. Кагакин, А.Р. Богомолов, Н.А. Прибатурин // VII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике: сб. докладов, Кемерово, 14-16 сентября 2011 г. / Кузбас. гос. техн. ун-т., Ин-т теплофизики СО РАН им С.С. Кутателадзе. Кемерово, 2011. – С. 98-101.
33. Гельфанд, Б. Е. Водород: параметры горения и взрыва / Б. Е. Гельфанд, О. Е. Попов, Б. Б. Чайванов. – М.: Физматлит, 2008. - 288 с.
34. Wilcox, D. C. *Turbulence Modeling for CFD*. DCW Industries, Inc., La Canada, California, 1998.
35. Волчков, Э. П. Математическое моделирование турбулентного горения водорода в пограничном слое / Э.П. Волчков, Н.А. Дворников, Л.Н. Перепечко // Инж.-физ.журн. 1998. Т.71, №1. С.86-91
36. *Smithsonian Physical Tables*. Knovel. Norwich, New York. 2003.
37. Кудинов, В. А. Об одном методе определения собственных чисел в нестационарных задачах теплопроводности / В.А. Кудинов [и др.] // Изв. РАН. Энергетика. – 2002. – № 4. – С. 112–117.
38. Кудинов, В. А. Аналитические решения задач тепломассопереноса и термоупругости для многослойных конструкций: Учеб. пособие для вузов / В.А. Кудинов, Э.М. Карташов, В.В. Калашников. – М.: Высш. школа, 2005. – 430 с.

39. Полежаев, Ю. В. Тепловая защита / Ю.В. Полежаев, Б.Ф. Юревич. – М.: Энергия, 1976. – 391 с.
40. Гринберг, Г. А. Избранные вопросы математической теории электрических и магнитных явлений / Г.А. Гринберг. – М.: Изд-во АН СССР, 1948. – 729 с.
41. Иорданишвили, Е. К. Нестационарные процессы в термоэлектрических и термомагнитных системах преобразования энергии / Е.К. Иорданишвили, В.П. Бабин. – М.: Наука, 1983. – 219 с.
42. Акаев, А. А. Новый приближенный аналитический метод для решения краевых задач теплопроводности / А.А. Акаев, Г.Н. Дульнев // Сб. тр. ЛИТМО. – 1972. – Вып. 70. – С. 3–48.
43. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высш. школа. – 1967. – 600 с.
44. Логинов, В. С. Приближенные методы теплового расчета активных элементов электрофизических установок / В.С. Логинов. – М.: Физматлит, 2009. – 267 с.
45. Цой, П. В. Методы расчета задач тепломассопереноса / П.В. Цой. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 423 с.
46. Малышенко, С. П. Термодинамическая эффективность геотермальных станций с водородным перегревом пара / С.П. Малышенко, А.И. Счастливец // Теплоэнергетика. – 2010. – № 11. – С. 23-27.
47. Александров, А. А. Уравнения и программа для расчета свойств газов и продуктов сгорания / А.А. Александров, В.Ф. Очков, К.А. Орлов // Теплоэнергетика. – 2005. – № 3. С. 48-55.
48. Щинников, П. А. Математическая модель процесса газификации угля в трубчатых реакторах / П.А. Щинников, В.В. Зыков, Г.В. Ноздренко // Теплоэнергетика: Физико-технические и экологические проблемы, новые технологии, технико-экономическая эффективность: Сб. науч. трудов. – 2005. – С. 15-24.

49. Лавров, Н. В. Введение в теорию горения и газификации топлива / Н.В. Лавров, А.П. Шурыгин. – М.: 1962.–162 с.

50. Исаков, Г.Н. Тепломассообмен при высокотемпературной утилизации отходов деревообработки в вертикальном цилиндрическом реакторе / Г.Н. Исаков, А.Н. Субботин // Тепломассообмен в энергетических устройствах. IV Минский Международный форум. Минск ИТМО НАНБ. – 2000. – Т.10. – С.418–427.

51. Субботин, А. Н. Влияние тепломассообмена на критические условия зажигания и горения торфяника / А.Н. Субботин // Сибирский физико-технический журнал. – 1992. – № 6. – С. 133–137.

52. Исаков, Г. Н. Воспламенение и горение пористого продуваемого слоя отходов деревообработки при различных условиях тепломассообмена / Г.Н. Исаков, А.Н. Субботин // Известия Томск. политехн. ун-та. – 2006. – Т. 309, № 5. – С. 130–135.