

ГАЗИФИКАЦИЯ КОКСА ИРША-БОРОДИНСКОГО УГЛЯ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Е. С. Головина, В. М. Кочан, О. С. Юсим

(Москва)

Целесообразность использования твердого топлива путем его газификации доказана экспериментальными исследованиями и практической реализацией этого процесса. Полученный при газификации газ, в основном в виде суммы горючих компонентов $\text{CO} + \text{H}_2$, — экологически наиболее чистое топливо. Особенно это касается газификации в реакторе водяного газа, включенного в энерготехнологический замкнутый цикл, когда вредные выбросы сведены к минимуму, так как не забалластрованы не только окислами, но и фенолами, смолами и другими остатками. Следует обратить внимание также на то обстоятельство, что в последнее время электростанции испытывают значительные затруднения из-за низкого сорта топлива и его нестандартных характеристик. Газификация топлива имеет целью получить облагороженное топливо как газообразное, а в случае замкнутой энерготехнологической схемы и определенным образом стандартизированное твердое топливо в виде кокса.

Определение исходных данных для проектирования и оптимизации технологического процесса газификации, расчет газогенераторов требуют понимания закономерностей газобразования, механизма процесса, получения данных по его скоростям и кинетическим характеристикам. Для этой цели плодотворно математическое моделирование газификации, которое, в свою очередь, требует значительного информационного материала, в частности знание кинетических характеристик.

Газификация топлива водяным паром, на которой строится технологический процесс газификации, является сложным процессом. Он сопровождается несколькими вторичными реакциями. К настоящему времени имеются скудные и разноречивые сведения о суммарной константе основной реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, характеристики же отдельных вторичных процессов $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ исследованы еще хуже. Такие данные совсем отсутствуют для кокса — твердого продукта энерготехнологической переработки канско-ачинских углей. В представленной статье изложены результаты исследования газификации двуокисью углерода кокса ирша-бородинского угля и определения на их основе суммарной кинетической характеристики — коэффициента реакционного газообмена α .

Методика работы и экспериментальные результаты. Газификация кокса двуокисью углерода исследовалась на примере крупной частицы диаметром 10 мм, специально изготовленной из полукокса ирша-бородинского угля фракции 500 мкм с добавкой связующего — 15 % нефтяного пека. Пек содержал 92 % углерода, 5 % водорода, азот и углеводороды. Зольность пека не превышала 0,17—0,20 %. После прессования частица коксовалась без доступа окислителя и нагревалась до 1100 К со скоростью 2 град/мин.

Анализ твердой частицы без пека: $\text{H}^c = 2,06\%$, $\text{C} = 59,5\%$, $\text{V}^c = 14,85\%$, $\text{W}^a = 4,7\%$, $\text{A}^c = 18,75\%$; состав твердой фазы частицы с пеком после коксования: $\text{H}^c = 2,23\%$, $\text{C} = 75,19\%$, $\text{V}^c = 0$, $\text{W}^a = 6,92\%$, $\text{A}^c = 15,04$. Состав золы полукокса 41,09 % SiO_2 ; 6,58 % Al_2O_3 , 8,24 % Fe_2O_3 , 35,07 % CaO , 4,28 % MgO , 0,039 % Na_2O , 0,24 % K_2O , 4,63 % SO_3 .

Как видно, введение пека в материал частицы изменило лишь содержание углерода в частице. Температура плавления шлака 1600 К.

С такой частицей проводили опыты в потоке смеси газов $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в диапазоне температур $T = 1100\text{—}2500$ К при содержании CO_2 в газовом потоке 50 %. Частицы нагревали в индукторе высокочастотного генератора. При $T = 1270$ К проведены опыты с вариацией концентрации CO_2

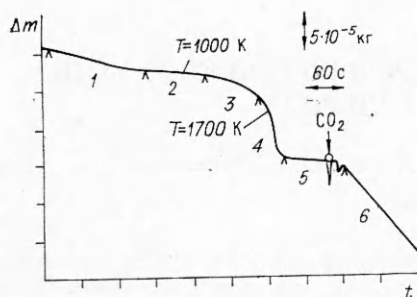


Рис. 1. Изменение массы частицы со временем в инертной среде при образовании жидкого шлака ($T = 1700$ К).

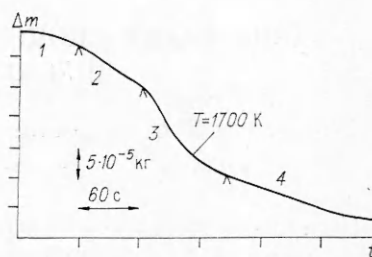


Рис. 2. Динамика изменения массы частицы со временем в потоке $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ при образовании жидкого шлака.

от 20 до 100 %. Инертным разбавителем служил технический азот (объемная доля кислорода не более 0,007 %, содержание водяных паров 0,007 г/м³). Линейная скорость потока смеси газов составляла 0,6 м/с при нормальных условиях. Смесь газа, подаваемая к нагретой частице, имела комнатную температуру. О скорости газификации судили по изменению массы, фиксируемой непрерывно автоматической системой чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ кг/дел [1]. Температуру частицы измеряли прецизионным микропирометром.

Перед опытом частицу нагревали в потоке инертного газа. Наблюдался унос массы вплоть до $T = 2300$ К. Характерная картина динамики такого уноса дана на рис. 1. В течение первых 3,5 мин (участок 1), когда поверхность частицы еще не достигла температуры свечения, масса теряется плавно в основном, по-видимому, за счет влаги и кислорода, которые накапливаются топливом в промежутке между коксованием частицы после прессования и собственно опытом благодаря легкой адсорбции влаги и кислорода. Эта величина контролировалась предварительным автономным взвешиванием.

Далее (в течение $\sim 1,5$ мин) масса не изменялась до начала свечения поверхности (см. рис. 1, 2), а с $T \geq 1000$ К имели место вначале медленный унос в течение $\sim 1,5$ мин (участок 3), затем при $T = 1700$ К бурная убыль массы (4), после чего при этой температуре унос совсем прекращался (5). Если в поток вводился окислитель (CO_2), отмечалась стационарная убыль за счет газификации кокса (участок 6) (50 % $\text{CO}_2 + 50$ % N_2). Аналогичные диаграммы получены для различных температур.

К настоящему времени нет достаточных данных для анализа явления. Литературные источники [2] позволяют сделать некоторые предположения. До $T = 1400$ К возможно выделение оставшихся летучих, так как коксование, как обычно принято, проводилось до 1100 К. При температуре жидкого шлака последний должен взаимодействовать с коксом угля [2] с восстановлением металлов минеральной части и образованием окислов углерода и возгонкой шлака. В рассматриваемом случае это явление должно быть, так как температура плавления шлака полукочка КАУ составляет 1600 К и может определять унос массы, закономерности которого приведены на рис. 1.

Визуальные наблюдения за поверхностью частицы полукочка показали, что после его нагрева в инертной среде и при реакции с CO_2 ($T > 1500$ К) поверхность частицы изобилует лунками; в отдельных лунках можно наблюдать оплавленные глобулы шлака прозрачные или матово-белые. С повышением температуры поверхность очищается от глобул, и при $T = 2300$ К она чистая, бархатисто-черная. Лишь на лобовой части поверхности заметны одиночные капли шлака розового цвета, а в тыловой, на подвеске, — следы конденсированных паров шлака. Представленная визуальная картина свидетельствует об образовании шлака, его возгонке и несмачиваемости поверхности кокса шлаком.

В свете полученных результатов интересны наблюдения за динамикой газификации частицы полуккокса двуокисью углерода, когда она вводилась в рабочий поток с начала опыта (25 % $\text{CO}_2 + 75\%$ N_2). Изменение массы частицы во времени показано на рис. 2. Принципиально оно идентично развитию процесса в инертной среде.

В первую минуту опыта потеря массы нестационарна, невелика; частица темная, $T < 1000$ К; идет выделение влаги и адсорбированного кислорода (рис. 2, 1). В следующую минуту температура повышается, кокс взаимодействует с CO_2 (рис. 2, 2), унос стационарен, удельная скорость газификации $K_s = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$); далее при $T = 1700$ К происходит бурный унос массы (рис. 2, 3) с $K_s = 12,5 \cdot 10^{-3}$ кг/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$). На последней стадии (последние 1,5 мин) идет стационарная газификация кокса с $K_s = 1,38 \cdot 10^{-3}$ кг/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$) (см. рис. 1, 4), близкой к ее значению на участке 2.

Представленная картина уноса массы полуккокса при газификации принципиально отлична от развития во времени процесса газификации беззольного углерода [1] и топлива при невысоких температурах [3].

Влияние взаимодействия жидкого шлака с коксом на газификацию двуокисью углерода коксика систематически не изучено, хотя оно представляет значительный интерес, так как состав продуктов при газификации будет зависеть не только от собственно реакции $\text{CO}_2 + \text{C}$, но и от реакций окислов шлака с коксом. Это явление должно быть предметом дальнейшего исследования. Однако оценка удельной скорости взаимодействия жидкого шлака с коксом ирша-бородинского угля сделана и оказалась по порядку величины равной $\sim 10^{-4}$ кг/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$).

В настоящее время изучена газификация коксика двуокисью углерода при вариации величины T , когда образец достигал заданной температуры опыта в инертной среде и после этого в поток вводилась CO_2 и фиксировалась скорость газификации при заданной T . При $T < 1600$ К кокс содержал все минеральные компоненты. Чтобы исключить влияние разработки внутренней поверхности на газификацию, опыт проходил 30–60 с, при этом запись на ленте самописца была уже стабильной и позволяла рассчитать величину K_s (рис. 3, 4).

На рис. 3 дана зависимость $K_s(T)$ при $T = 1080 \div 2500$ К. На рис. 4 приведена зависимость K_s от концентрации при вариации содержания CO_2 в смеси от 20 до 100 % и постоянной температуре 1270 К; в последнем случае в значения K_s введена поправка на стефановский поток аналогично работе [1].

На рис. 3 показан классический ход развития процесса газификации: до $T \approx 1600$ К зависимость $K_s(T)$ аналогична аррениусовской; при $T > 1600$ К процесс диффузионного происхождения тормозится, а при $T > 2400$ К в гидродинамических условиях задачи и при выбранном размере частиц достигался предельный диффузионный режим — скорость химического взаимодействия была высока и процесс газификации лимитировался подводом CO_2 к реагирующей поверхности.

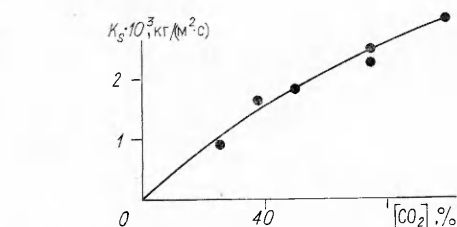
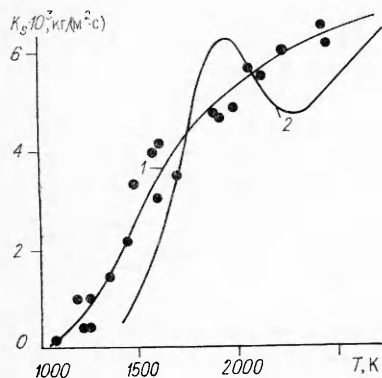


Рис. 4. Зависимость $K_s([CO_2])$ для кокса ирша-бородинского угля.

Рис. 3. Зависимость $K_s(T)$ в CO_2 (объемная концентрация 50 %).

1 — кокс ирша-бородинского угля; 2 — графит марки ВТМ-4.

Подсчитанная, как обычно, величина $K_s^{lim} = \frac{D}{d} Nu_{диф}$ для этих температур оказалась близкой к экспериментальной: так, для $T = 2435$ К $K_s^{эксп} = 6,54 \cdot 10^{-3}$ кг/(м²·с), а $K_s^{lim} = 6,69 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с).

Зависимость K_s от концентрации для $T = 1270$ К имеет порядок реакции, близкий к первому, лишь при $[CO_2] < 50\%$. При больших концентрациях порядок реакции падает. Такая зависимость характерна для низких температур не только для коксика, но и для других топлив и для восстановления CO_2 на углероде [2]. С увеличением температуры порядок реакции и для $[CO_2] > 50\%$ будет приближаться к первому.

Анализ экспериментальных данных. Полученные экспериментальные данные для удельной скорости газификации позволяют рассчитать коэффициент реакционного газообмена α , который является суммарной кинетической константой. Именно эту константу принято закладывать в практические расчеты топочных устройств и газогенераторов, так как она суммарным образом отражает процессы, протекающие как на внешней поверхности, так и в объеме реагирующего материала [4].

Здесь расчет α можно вести без учета торможения переноса через зольную пленку, так как опыт после введения в поток газа CO_2 длился 30—60 с и зольная пленка не образовывалась. При появлении жидкого шлака образуются отдельные капли шлака. Поэтому расчет α проводился по соотношению, полученному диффузионно-кинетической теорией на основании анализа большого экспериментального материала для сферической частицы, канала и др. В случае реакции первого порядка

$$K_s = \beta \frac{C_0}{\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha_{диф}}}, \quad \text{кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$$

или

$$\alpha = \frac{1}{\frac{\beta C_0}{K_s} + \frac{1}{\alpha_{диф}}}, \quad \text{м/с}$$

где $\beta = 12/44$ — соотношение молекулярных масс; $\alpha_{диф}$ — коэффициент, определяющий массообмен при гетерогенном взаимодействии, $\alpha_{диф} = \frac{D}{d} Nu_{диф}$; D — коэффициент диффузии CO_2 к реагирующей поверхности (в данном случае в двухкомпонентной среде $CO_2 + N_2$); d — диаметр частицы; C_0 — концентрации CO_2 в потоке, кг/м³; $Nu_{диф}$ — диффузионный аналог числа Нуссельта.

Согласно [1], $Nu_{диф}$ определялся по соотношению $Nu_{диф} = 2 + 0,56 \sqrt{Re} Pr^{1/3}$, коэффициенты диффузии и вязкости — по рекомендациям [5]. Результаты расчета α приведены на рис. 5. Видно, что экспериментальные точки следуют зависимости $\alpha = \alpha_0 \exp(-E/RT)$ при $\alpha_0 = 5 \cdot 10^3$ м/с и $E = 135,4$ кДж/моль.

Следует, обратить внимание на то, что в эксперименте при взаимодействии кокса иршабординского угля с CO_2 в широком диапазоне температур ($T = 1000 \div 2500$ К) не наблюдается аномальной температурной зависимости K_s , так ярко выраженной для углерода при $T = 1900 \div 2300$ К (снижение скорости взаимодействия CO_2 с коксом при повышении температуры [1,6—8]).

На рис. 4, 2 показано изменение K_s с температурой для графита [1]. Чтобы не услож-

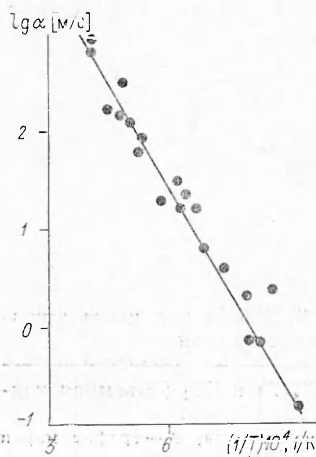


Рис. 5. Зависимость коэффициента реакционного газообмена от температуры для газификации кокса иршабординского угля двуокисью углерода.

нять график, кривая дана без экспериментальных точек. Надо иметь в виду, что как представленные в данной статье экспериментальные результаты, так и приведенные в [4] для графита получены не только в совершенно идентичных режимных условиях, но и на той же экспериментальной установке, по одним методам нагревались частицы и измерялись все параметры.

Таким образом, различие в протекании процесса вносит природа материала, состояние его поверхности. Именно такая точка зрения высказывалась при анализе аномалии при высокотемпературном горении и газификации углерода [1, 6—8]. Более детальный анализ этого явления сейчас сделать не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода.— М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Рааск Е. Тр. амер. общ-ва инж.-мех. Энергетические машины и установки.— 1966, 1, 45.
3. Делягин Г. Н. ФГВ, 1983, 19, 4, 110.
4. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва.— М.: Изд-во МГУ, 1957.
5. Гиршфельдер Д. Ж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
6. Яворский И. А., Маланов М. Р. ХТТ, 1969, 1, 139.
7. Летор М. // Реакции углерода с газами.— М.: ИЛ, 1963.
8. Nagle J. R., Sfrieland R. F. // Proc. 5th Conference of Carbon, 1962.— Vol. 1.

Поступила в редакцию 15/VI 1987,
после доработки — 18/III 1988

УДК 536.46 + 534.222

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В ОТРАЖЕННЫХ УВ

В. М. Бойко, В. В. Лотов, А. Н. Папырин
(Новосибирск)

В последние годы большое внимание уделяется проблеме взрывобезопасности при работе с пылевидными и порошковыми материалами. Одна из важных задач в этой проблеме — исследование характеристик самовоспламенения и горения двухфазных смесей за фронтом ударной волны (УВ) в диапазоне температуры и давления, характерном для пылегазовых взрывов: $T = 1000 \div 2500$ К, $p = 1 \div 6$ МПа. Расчет задержек самовоспламенения взвесей твердого горючего в атмосфере газообразного окислителя представляет значительные трудности, так как к кинетическим процессам добавляются теплообмен, плавление, испарение и т. д., требующие дальнейшего изучения [1]. Поэтому большой интерес представляют экспериментальные исследования процессов самовоспламенения и горения двухфазных смесей, проводимые при помощи методики ударных труб. Однако количество публикаций на эту тему незначительно. В частности, их изучению посвящены работы [1—7].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования самовоспламенения и горения порошков магния и алюминия в атмосфере чистого кислорода за отраженными УВ при $T_2 = 1000 \div 2000$ К, $p_2 = 1 \div 3$ МПа, полученные с помощью методики фотографической регистрации.

Исследования проводили на установке, состоящей из ударной трубы (длина камер высокого и низкого давления соответственно 1,5 и 5 м, сечение капала 56×56 мм), диагностической аппаратуры, схемы управления и синхронизации. В качестве толкающего газа использовали гелий при $p = 2,5 \div 5,0$ МПа, начальное давление кислорода $p = 10 \div 100$ кПа.