

- Estoril, Lisbon, Portugal, 2–5 Apr., 2002. — Lisbon, 2002. — Vol. 3.
7. Heroin G. Stromerzeugung aus Schwachgas mittels Gasmotoren. — Leipzig : Jenbacher Gas Engines, 2007.
 8. Ratha Kishore V., Duhan N., Ravi M.R., Ray A. Measurement of adiabatic burning velocity in Natural Gas like mixtures // Preprint submitted to Elsevier, 2 Dec., 2007. — Elsevier, 2007. — 23 p.
 9. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение (физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ). — М. : Наука, 2003. — 352 с.
 10. Вильямс Ф.А. Теория горения. — М. : Наука, 1971. — 815 с.
 11. Soroka B., Sandor P. Thermodynamic analysis of the combined energy and environmental efficiency of furnaces by fuel combustion // The 10th Conf. on Energy for a Clean Environment, Lisbon, Portugal, 7–10 July, 2009. — Lisbon, 2009.

Поступила в редакцию 03.03.10

Definition of Principal Characteristics of Gas Mixtures Combustion. 2. Computations of the Burning Velocities of the Gas Mixtures by Means of Two-Parametric Generalization

Soroka B.S., Bradulov P.A.

The Gas Institute of NASU, Kiev

Semi-empirical dependence on definition of flame propagation velocity — normal u_n (laminar S_L) burning velocity has been tested in respect of burning of some combustibles with the air-oxidant. The mentioned equation has been proposed earlier, in the 1st part of our present work [1]. The calculations are basing upon using of two-parametric dependence of u_n on theoretical combustion temperature T_T of the burning mixture and on Mixture Fraction (MF) value. The acceptability of the proposed approach of u_n computations has been proven for some cases of burning the following combustibles with an air-oxidant: of highly ballasted low-calorific (LCV) gases, of hydrocarbons including those been diluted with nitrogen, as well as for natural gases of various European gas deposits.

Key words: laminar burning, normal velocity of flame propagation, low-calorific gases, mixing (mixture fraction) MF, natural gas, theoretical combustion temperature, flame front.

Received March 3, 2010

УДК 662.61

Характер взаимодействия коксов отходов углеобогащения и энергетических углей с кислородом воздуха в кипящем слое

Провалов А.Ю.

Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев

Описана методика проведения исследований и обработки экспериментальных данных по кинетике взаимодействия коксов углей с кислородом воздуха в установке кипящего слоя. Представлены сопоставительные результаты экспериментов по определению характера и скорости взаимодействия коксов шламов и коксов дробленых углей марок АШ, ДГ и Л-В(Г) с кислородом воздуха в кипящем слое. Показано, что скорости выгорания коксов шламов энергетических углей выше, чем скорости выгорания коксов дробленых углей тех же марок. Определены кинетические характеристики выгорания для коксов шламов и коксов дробленых углей (энергия активации и предэкспоненциальные коэффициенты) в кислороде воздуха.

Ключевые слова: кокс, шлам, кипящий слой, степень конверсии, энергия активации, кинетические константы.

Описано методику проведення досліджень та обробки експериментальних даних із кінетики взаємодії коксів вугілля з киснем повітря в установці киплячого шару. Представлено порівняльні результати експериментів щодо визначення характеру та швидкості взаємодії коксів шламів та коксів подрібненого вугілля марок АШ, ДГ та Л-В(Г) з киснем повітря у киплячому шарі. Показано, що швидкості вигорання коксів шламів енергетичного вугілля вищі за швидкість вигорання коксів подрібненого вугілля тих же марок. Визначено кінетичні характеристики вигорання для коксів шламів та коксів подрібненого вугілля (енергія активації та передекспоненційні коефіцієнти) у кисні повітря.

Ключові слова: кокс, шлам, киплячий шар, ступінь конверсії, енергія активації, кінетичні константи.

В настоящее время острая проблема топливно-энергетического комплекса (ТЭК) Украины связана с низким качеством добываемого угля и с недостатком добывающих мощностей. Добыча угля ведется в сложных горно-геологических условиях из тонких пластов с захватом боковых пород [1, 2]. Угли Украины характеризуются повышенной зольностью и значительным содержанием серы. Средняя зольность рядового угля достигает 40 %, среднее содержание серы — 2,5 %. Обогащение углей до качества, соответствующего проектным требованиям ТЭС, связано со значительными потерями горючей массы, что усугубляет дефицит угля.

Не менее важная проблема тепловой энергетики обусловлена физическим и моральным износом оборудования, использованием устаревших технологий сжигания угля. Продолжительность эксплуатации большинства блочного оборудования превысила граничный ресурс (170–200 тыс. ч). В 2008 г. количество энергоблоков ТЭС, проработавших 30 и более лет, составило более 80 %. Существующие пылеугольные блоки имеют ограниченный диапазон регулирования мощности, используют природный газ для стабилизации горения, не оснащены системами серо- и азотоочистки. Вследствие этого выбросы оксидов серы и азота с дымовыми газами во много раз превышают мировые нормативы [3].

В связи с этим для развития тепловой энергетики Украины актуальны следующие задачи: реконструкция энергогенерирующих мощностей; замена пылеугольных котлоагрегатов, отработавших свой ресурс; внедрение современных технологий сжигания твердого топлива. При этом новые энергетические технологии должны обеспечить: а) работу в маневренном режиме с высокими экономическими показателями без использования подсветки природным газом; б) повышенную эффективность сжигания высокозольного ($A^d = 30\text{--}55\%$) угля; в) полную утилизацию отходов; г) значительное сокращение выбросов пыли, оксидов серы и

азота и др. Этим требованиям в значительной степени отвечают современные методы сжигания твердого топлива в котлоагрегатах циркулирующего кипящего слоя (ЦКС) [4].

Программой развития отечественного котлостроения и изготовления газоочистного оборудования с использованием новейших технологий сжигания угля и отходов углеобогащения предусматривается в ближайшие годы внедрение первых образцов нового котельного оборудования, в первую очередь ЦКС-котлоагрегатов, с последующим их монтажом на украинских ТЭС: Приднепровской, Добротворской, Ладыжинской и др. Часть этих котлоагрегатов в качестве основного топлива будет использовать отходы углеобогащения — шламы [5].

Один из ключевых этапов разработки новой технологии, а также адаптации существующих состоит в определении конструктивных параметров топочного устройства котла, создании инженерной методики его расчета. Для этого необходимо определить влияние режимных условий на кинетику горения коксов твердых топлив с газами-реагентами, характер их конверсии, время выгорания угольных частиц.

В настоящей работе ставились следующие задачи: исследование скорости взаимодействия коксов шламов энергетических углей с кислородом воздуха; определение влияния степени метаморфизма угля на скорость реакций; определение кинетических характеристик горения; сопоставление характера конверсии коксов шламов с характером конверсии коксов дробленого угля тех же марок при приблизительно одинаковой зольности всех исследуемых образцов.

Эксперименты по определению кинетических характеристик горения коксов отходов углеобогащения и коксов дробленого угля проводились на лабораторной установке РСК-1-Д (рис.1).

При получении зависимости скорости горения от степени конверсии образца эксперимент проводится следующим образом. Предварительно высушенную и взвешенную навеску кокса массой 0,1 г размещают на перфорированной

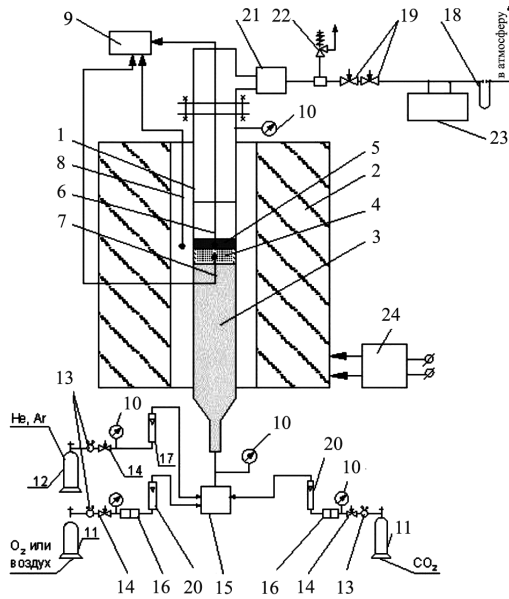


Рис.1. Установка для исследования кинетики взаимодействия углей и коксов с газами-реагентами под давлением (РСК-1-Д): 1 – реактор; 2 – вертикальная трубчатая печь; 3 – засыпка окиси магния; 4 – перфорированная решетка; 5 – навеска; 6–8 – термопары; 9 – цифровой измеритель температуры; 10 – манометры; 11 – баллоны с газом-реагентом; 12 – баллоны с газом-инертном; 13 – редукторы; 14 – игольчатый кран; 15 – дозирующее устройство; 16 – колонки для очистки газов; 17 – ротаметр; 18 – реометр; 19 – блок дросселирования; 21 – холодильник; 22 – предохранительный клапан; 23 – газоанализатор; 24 – регулятор напряжения печи.

решетке реактора и устанавливают его в холодную трубчатую печь. Непрерывно продувая образец инертным газом (аргон, гелий или азот), печь с реактором нагревают со скоростью 5–10 К/мин до требуемой температуры. После полной стабилизации температуры в реактор подают импульсы воздуха. При импульсной подаче заданную порцию воздуха из калиброванной петли через шестиходовой кран вводят в поток газа-инерта, который, поступая в него через нижнюю часть, непрерывно проходит через реактор. За время прохождения импульса происходит взаимодействие кислорода воздуха с навеской кокса, что сопровождается образованием продуктов реакции. Их состав определяют на выходе из реактора газоанализатором. Таким образом, эксперимент сводится к последовательному вводу импульсов газа-реагента и измерению концентраций образующихся продуктов реакции. Ввод импульсов прекращают после того, как концентрация продуктов реакции на выходе из реактора становится меньше, чем порог чувствительности газоанализатора.

В ходе проведения эксперимента по импульсной методике начальная масса углерода в образце m_0 последовательно уменьшается на ве-

личину Δm ($\Delta m \ll m_0$) за время импульса Δt . Уменьшение массы образца связано с переходом углерода кокса в газообразные продукты реакции, расход которых V_g измеряется ротаметром, а компонентный состав определяется газоанализатором. Обработка результатов измерений сводится к пересчету объемных расходов ($\text{м}^3/\text{с}$) измеряемых компонентов (CO и CO_2) в массовые ($\text{кг}/\text{с}$). После этого находится убыль массы углерода образца (степень конверсии) за время импульса.

Анализ компонентного состава газа позволяет количественно определить объемную долю моно- и диоксида углерода, а также рассчитать их долю в суммарном расходе импульса-отклика, измеренном ротаметром. Расчет скорости горения углерода кокса в кислороде воздуха ведется по следующим выражениям.

Скорость горения углерода, $\text{кг}/\text{с}$:

$$(\Delta m / \Delta t) = M_C V_g (\text{CO} + \text{CO}_2) / 22,4,$$

где M_C – молярная масса углерода, равная 12 $\text{кг}/\text{кмоль}$; V_g – общий расход образовавшихся продуктов сгорания, $\text{м}^3/\text{с}$; CO , CO_2 – концентрация моно- и диоксида углерода соответственно, %.

Удельная скорость горения углерода, отнесенная к текущей массе m непрореагировавшего углерода в навеске, $\text{кг}/(\text{кг}\cdot\text{с})$:

$$R_m = (1/m) (\Delta m / \Delta t).$$

При этом суммарная убыль массы углерода за время импульса Δt , кг :

$$\Delta m = \Delta t (\Delta m / \Delta t).$$

Дальнейшая обработка экспериментальных данных проводится для определения кинетических констант скорости реакции. Определяемые значения кинетических констант во многом зависят от принятого описания процесса.

Для описания зависимости скорости реакции от температуры принято традиционное выражение аррениусовского вида, и расчет кинетических констант для него проводится по следующим формулам:

$$R_m = (1/m) (\Delta m / \Delta t) = \Lambda k_{0II} \cdot \exp [-E / (R T_p)] A_e C_0^n,$$

где R_m – удельная (отнесенная к единице массы) скорость реакции, $1/\text{с}$; Λ – гравиметрический стехиометрический коэффициент, $\text{кг C}/\text{кг O}_2$; k_{0II} – предэкспоненциальный множитель, $\text{м}/\text{с}$; E – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$; T_p – температура частицы, K ; A_e – удельная внешняя

поверхность частицы (отнесенная к массе частицы), м²/кг; C₀ — концентрация газа-реактанта (кислорода воздуха) в реакторе, кг/м³; n — наблюдаемый порядок реакции.

Удельная внешняя поверхность для сферической частицы (A_e), м²/кг:

$$A_e = 6 / (\rho_p^a d),$$

где ρ_p^a — кажущаяся плотность частицы, кг/м³; d — эквивалентный диаметр частицы (определяется по данным фракционного анализа), м.

Для кинетических исследований были взяты основные марки энергетических углей Украины и отходы их мокрого обогащения (шламы): антрацит Донецкого бассейна (А); газовый уголь Донецкого бассейна (Г); газовый уголь Львовско-Волынского бассейна (Л-В(Г)). Данные технического анализа углей, использованных в экспериментах, представлены в табл.1.

Таблица 1. Технический анализ углей и шламов

Марка угля, тип топлива	W _a , %	Ad, %	Vd, %
А	3,7	46,1	4,9
Г	3,1	47,2	25,2
Л-В(Г)	2,6	43,1	23,4
Шлам А	8,2	48,3	7,6
Шлам Г	10,39	47,4	21,02
Шлам Л-В(Г)	14,2	51,7	18,9

Коксы для исследований готовились в реакторе установки РСК-1-Д в процессе пиролиза исходных углей в потоке аргона при T = 1123 К, P = 0,101 МПа и времени термообработки образцов 60 мин. Размер частиц всех образцов составлял d = 0,4–0,63 мм. Все эксперименты по определению кинетических характеристик взаимодействия коксов энергетических углей, а также коксов их отходов углеобогащения с кислородом воздуха проводились в одинаковых условиях при атмосферном давлении и при температуре в реакторе T = 823 К.

Типичные зависимости удельных скоростей взаимодействия коксов шламов и углей с кислородом воздуха от степени конверсии R_m = f(X) представлены на рис.2. Квасистационарный участок кривой конверсии для антрацита находился в пределах от X_{min} = 0,1 до X_{max} = 0,6–0,7 и характеризовался практически постоянной скоростью выгорания R_m. Квасистационарный участок кривой конверсии для антрацитового шлама был менее протяженным и находился в пределах от X_{min} = 0,2–0,3 до X_{max} = 0,6–0,7 и также характеризовался практически постоянной скоростью выгорания R_m.

Данный характер реагирования объясняется особенностями взаимодействия пористой структуры частиц с газами-реактантами, в ходе которого одновременно происходят два конкурирующих процесса разработки и слияния пор. Квасистационарный участок на кривой конверсии соответствует наибольшей внутренней поверхности пористого объема частицы. Восходящая ветвь кривой соответствует разработке пор, а нисходящая — уменьшению внутренней поверхности пор за счет их слияния. Из рис.2 видно, что скорости реагирования коксов антрацитового шлама в 1,5–1,7 раза выше, чем скорости реагирования антрацита, что может быть связано с более развитой пористой структурой у шламов, чем у углей.

Аналогичные эксперименты были проведены на коксах шламов и дробленого угля марки Г, а также львовско-волынского газового угля и его отходах мокрого углеобогащения. Типичные

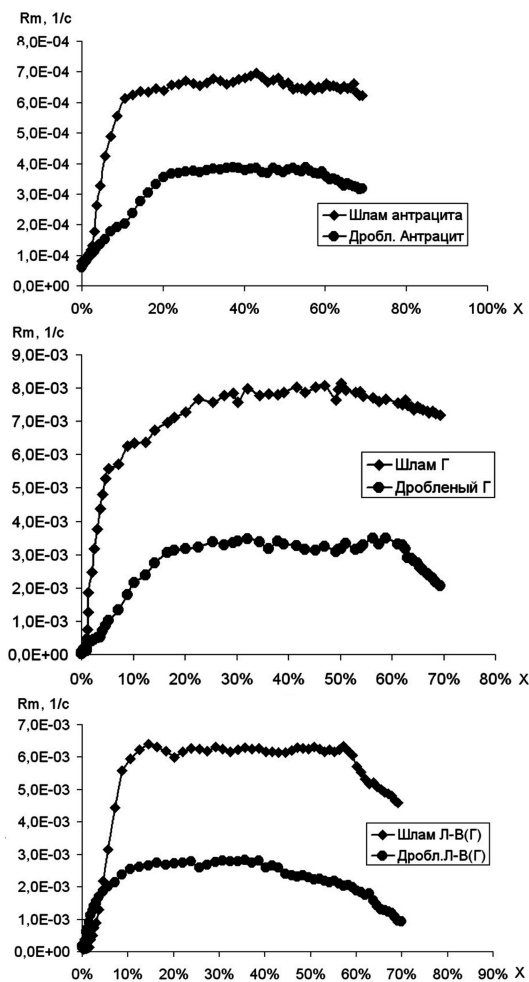


Рис.2. Зависимости текущих скоростей взаимодействия шламов и дробленого угля с кислородом воздуха от степени конверсии.

кривые конверсии $R_m = f(X)$ коксов Г и Л-В(Г) и отходов Г и Л-В(Г) в кислороде воздуха, как и в случае с коксами антрацита, имели квазистационарные участки $X = 0,2-0,7$ и $X = 0,1-0,6$ для шламов Г и Л-В(Г) соответственно и $X = 0,2-0,6$; $X = 0,1-0,4$ для углей этих марок.

Скорости выгорания шламов вышеназванных углей были более высокие, чем у углей тех же марок. Так, скорость выгорания шлама Г при $T = 823$ К была в 2,3–2,5 раза выше, чем у угля марки Г, а скорость выгорания шлама Л-В(Г) в 2,0–2,2 раза выше, чем у угля Л-В(Г).

Наличие квазистационарных участков на кривых конверсий позволило провести серию кинетических экспериментов по определению влияния температуры на скорость выгорания $R_m = f(T)$ для коксов шламов и для коксов углей. Характерные зависимости скорости взаимодействия R_m коксов шламов углей марки А и Г с кислородом воздуха от обратной температуры в диапазоне 723–1023 К представлены на рис.3. Полученные зависимости хорошо аппроксимируются выражением аррениусовского типа, что позволило определить кинетические характеристики выгорания, а именно: энергию активации и предэкспоненциальные коэффициенты. Энергия активации для шлама антрацита составила 121 кДж/моль, а шламов ДГ и Л-В(Г) – соответственно 113 и 112 кДж/моль.

Были найдены энергии активации для углей, кДж/моль: А – 122; ДГ – 115; Л-В(Г)

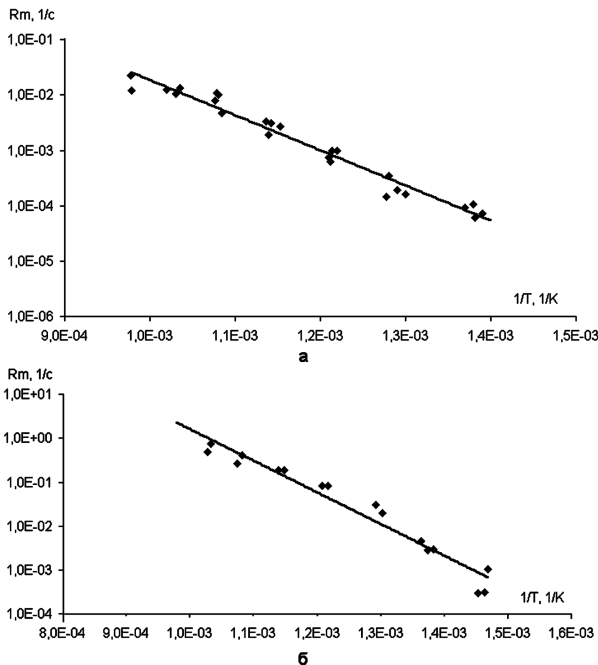


Рис.3. Зависимость скорости взаимодействия коксов шламов антрацита (а) и газового угля (б) с кислородом воздуха от обратной температуры.

Таблица 2. Результаты расчетов кинетических констант

Марка угля, тип топлива	$K_{01}, (1/c)/(кг/м^3)$	$K_{02}, (кг/(м^2с))/(кг/м^3)^n$	$E_a, кДж/моль$
А	$6,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	122
Г	$2,4 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^4$	115
Л-В(Г)	$2,7 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^4$	114
Шлам А	$1,6 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^4$	121
Шлам Г	$2,5 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^6$	113
Шлам Л-В(Г)	$3,7 \cdot 10^7$	$7,1 \cdot 10^6$	112

– 114. По указанной выше методике были найдены и предэкспоненциальные коэффициенты. Результаты расчетов представлены в табл.2.

Выводы

Зависимости текущей скорости выгорания коксов энергетических углей марок А, Г и Л-В(Г), а также коксов шламов этих углей от степени конверсии имеют квазистационарные участки, лежащие в области максимума в пределах $X = 0,1-0,7$, что позволило организовать импульсные эксперименты со ступенчатым изменением температуры для определения кинетических характеристик процесса.

В диапазоне температур 723–1023 К скорость взаимодействия коксов исследованных углей и коксов их шламов с кислородом воздуха характеризуется экспоненциальной зависимостью от температуры. Экспериментальные данные по скорости выгорания коксовых частиц были аппроксимированы выражением аррениусовского типа, для которого определены кинетические характеристики выгорания (энергия активации и предэкспоненциальные коэффициенты) в кислороде воздуха.

Наблюдаемые скорости реагирования коксов шламов исследованных углей были в 1,5–2,5 раза выше, чем у коксов углей тех же марок.

Наблюдаемые значения энергий активации коксов шламов и коксов энергетических углей тех же марок близки по абсолютным величинам. Основное различие состоит в предэкспоненциальных коэффициентах.

Полученные кинетические характеристики для коксов шламов энергетических углей могут быть использованы в инженерных методиках расчета скоростей выгорания коксов шламовых частиц углей марок А, Г и Л-В(Г) при проектировании топков кипящего и циркулирующего кипящего слоя.

Список литературы

1. Пириашвили Б.З., Бочкарева Э.Н., Хакимов Я.М. Проблемы обеспечения энергетики Украины твер-

- дым топливом и возможные пути их решения // Труды науч.-метод. семинара «Стабилизационный потенциал использования угля в электроэнергетике Украины». — 1998. — Ч. 1. — Киев.
2. Ковалко М.П. Паливно-енергетичний комплекс України у цифрах та фактах // Укр. енцикл. знання. — Київ, 2002. — 152 с.
 3. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Шидловский А.К., Яцкевич С.В. Современное состояние угольных электростанций Украины и перспективы их развития // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1996. — № 3. — С. 3–8.
 4. Майстренко А.Ю., Яцкевич С.В. Технология сжигания угля в циркулирующем кипящем слое. — Киев, 1994. — 64 с. — (Препр. / Минэнерго Украины, НАН Украины. Отделение высокотемпературного преобразования энергии Института проблем энергосбережения НАН Украины).
 5. Програма розвитку вітчизняного котлобудування та виготовлення газоочисного обладнання з використанням новітніх технологій спалювання вугілля та відходів вуглезбагачення. — Проект. — Київ, 2005.

Поступила в редакцию 02.03.10

The Interaction Character of Coal Enrichment Coke Wastes and Steam Coals with Air Oxygen in Fluidized Bed

Provalov A. Yu.

Coal Energy Technology Institute of NASU, Kiev

The investigation and experimental data processing method for kinetic of coal coke and air oxygen in fluidized bed reactor is displayed. The comparative experimental results of slime char and crushed coal coke (anthracite and bituminous; АШ, ДГ and Л-В(Г) type) interaction character and reaction rate with air oxygen in fluidized bed are presented. It is displayed that combustion rate of steam coal slime char is higher than of crushed coal of the same type char. The combustion kinetic characteristics for slime char and crushed coal coke (activation energy, pre-exponential factor) in air oxygen is determined.

Key words: coke, slime, fluidized bed, conversion degree, activation energy, kinetic constants.

Received March 2, 2010

УДК 662.747

Исследование кинетики углекислотной газификации коксов углей разной степени метаморфизма

Монастырёва Т.Н.

Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев

Определены кинетические константы скорости реакции $C + CO_2$ для коксов углей различной степени метаморфизма в приближении Аррениуса, время достижения максимума скорости реагирования и половинной конверсии ($\tau_{0,5}$) в зависимости от температуры газификации, которые также являются характеристиками реакционной способности коксов. На основании расчетов $\tau_{0,5}$ дана оценка применимости технологий газификации антрацита и донецкого газового угля в потоке и кипящем слое.

Ключевые слова: кинетические константы, скорость реагирования, газификация, половинная конверсия, применимость технологий.