

Топливо и энергетика

УДК 622.272:621.311

Особенности взаимодействия коксов александрийских бурых углей с кислородом воздуха

Буляндра А.Ф., Майстренко И.А.

Национальный университет пищевых технологий, Киев

Показана целесообразность перевода котлоагрегатов предприятий и коммунальных котельных центральной Украины на сжигание александрийского бурого угля. Исследован характер взаимодействия коксов бурых углей с кислородом воздуха и определены кинетические константы, скорости горения в приближении Аррениуса для внутрикинетического и внутридиффузионного режимов реагирования. Получены экспериментальные и расчетные величины скорости горения коксов бурых углей в кислороде воздуха при половинной конверсии от температуры, а также время ее достижения. Данные величины использованы для расчета времени выгорания коксов в топках котлов.

Ключевые слова: коксы, скорость горения, бурый уголь, конверсия.

Показано доцільність переобладнання котлоагрегатів підприємств та комунальних котельень центральної України на спалювання олександрійського бурого вугілля. Досліджено характер взаємодії коксів бурого вугілля з киснем повітря та визначено кінетичні константи, швидкості горіння в наближенні Ареніуса для внутрішньокінетичного та внутрішньодифузійного режимів реагування. Отримано експериментальні й розрахункові величини швидкості горіння коксів бурого вугілля у кисні повітря при половинній конверсії від температури, а також час її досягнення. Дані величини використано для розрахунку часу вигорання коксів у топках котлів.

Ключові слова: кокси, швидкість горіння, буре вугілля, конверсія.

Значительное повышение цен на импортные энергоносители в Украине привело к необходимости более полного вовлечения в топливно-энергетический баланс страны твердых топлив, особенно забалансовых: бурого угля, торфа, отходов углеобогащения и биомассы, которые на сегодняшний день используются незначительно. Это в первую очередь касается бурого угля. Его разведанные запасы оцениваются в 2,3 млрд т, а запасы, подготовленные к открытой добыче, только для Александрийского месторождения Днепровского бассейна превышают 150 млн т [1].

В последние годы бурый уголь практически не добывается, так как существующие электростанции не приспособлены для его сжигания, а газификация многих населенных пунктов Центральной и Западной Украины привела к значительному сокращению спроса на буроугольный брикет. Возрождение добычи угля в Александрийском месторождении (Константиновский и Морозовский разрезы) возможно в случае переоборудования ТЭЦ, промышленных и коммунальных котельных региона (Черкасская, Кировоградская, Днепропетровская и Житомирская обл.)

на использование твердого топлива. Это экономически целесообразно, так как расчетная стоимость бурого угля Александрийского бассейна в пересчете на условное топливо в 2–3 раза меньше, чем каменного угля Донбасса, и значительно ниже (в 5 раз и более) стоимости природного газа или мазута для промышленных предприятий. В ближайшие годы ожидается дальнейший рост цен на импортные энергоносители, поэтому перспектива использования бурого угля в теплоэнергетике становится еще более явной.

Учитывая современные экономические и экологические требования к котлоагрегатам малой и средней мощности при сжигании бурых углей, представляется целесообразным использование технологий низкотемпературного кипящего слоя с рециркуляцией твердой фазы, низкотемпературного вихря (НТВ- и ВИР-технологии) и двухступенчатого горения (кипящий слой — факел или вихрь — факел), которые позволяют организовать высокоэффективную термическую переработку низкокалорийного твердого топлива, уменьшить выбросы оксидов азота технологическими методами и обеспечить связывание оксидов серы за счет добавки известняка [1, 2]. При этом следует учесть, что применение этих технологий может быть осуществлено за счет создания новых и реконструкции действующих котлоагрегатов [1].

Для реализации вышеперечисленных методов термической переработки бурых углей и разработки инженерных методов расчета топок соответствующих котлоагрегатов необходимо знание особенностей взаимодействия их коксов с газами-реагентами, в первую очередь с кислородом воздуха.

Такие исследования были осуществлены на лабораторной установке РСК-1. Данная установка и методика кинетического эксперимента на ней созданы в Институте угольных энерготехнологий [3]. Основу установки составляет импульсный безградиентный реактор кипящего слоя атмосферного типа, помещенный в вертикальную трубчатую печь. Навеска исследуемого кокса размещается в центральной части реактора на перфорированной решетке, под которую подается газ-инерт (аргон) или воздух. Предусматриваются непрерывная и импульсная подача газа реагента. В процессе эксперимента кокс находится в кипящем слое, что обеспечивает условия, близкие к безградиентности процесса реагирования по температуре, давлению и концентрации газа-реагента в зоне взаимодействия [4]. Газообразные продукты из установки РСК-1 поступают в газоанализатор Siemens Ultramat 23, где происходит их очистка от пыли, замер расхода и состава продуктов реакции.

Расчет скорости реагирования угольного вещества с O_2 (W) осуществлялся на основе измерения массовых расходов CO и CO_2 по брутто-реакции $C + O_2$. При этом W , отнесенное к начальной массе углерода в образце (W_0), рассчитывалось по формуле [3, 5]:

$$W_0 = (\sigma_{CO} + \sigma_{CO_2}) / (\sigma_T g_K), \quad (1)$$

где σ_{CO} , σ_{CO_2} — массовые расходы углерода в виде CO и CO_2 , определенные по показателям ротаметра и газоанализатора, кг/с; σ_T — масса образца, кг; g_K — доля углерода в образце, найденная на основании его технического или элементарного анализа.

Степень конверсии углерода в импульсе находится из выражения:

$$x_i = W_0 \tau_K, \quad (2)$$

где τ_K — время контактирования образца с кислородом воздуха в импульсе, с.

Для определения скорости реагирования, отнесенной к текущей массе образца W_T , использовалось выражение:

$$W_T = W_0 / (1 - \Sigma x_i), \quad (3)$$

где Σx_i — суммарная конверсия углерода в навеске до начала определения текущей скорости его реагирования.

Результаты экспериментов обрабатывались в виде зависимостей $W_0 = f(\tau_K)$, $W_{0,T} = f(x_K)$ и W_T в максимуме скорости конверсии от обратной температуры горения частиц $W_{T^m} = f(1/T_C)$. Первые две зависимости использовались для описания характера реагирования угольных коксов с O_2 , а третья — для определения кинетических характеристик скорости реакции $C + O_2$ в приближении Аррениуса при порядке этой реакции $n = 1,0$ [4]. При этом выражение для W_{T^m} записывалось так [4, 5]:

$$W_{T^m} = (c_0 T_0 / T_C) k_0' \cdot \exp[-E_a / (R T_C)], \quad (4)$$

а для k_0' следующим образом [4]:

$$k_0' = k_0'' \beta S_P, \quad (5)$$

где c_0 — начальная концентрация кислорода в эксперименте при $T_0 = 273$ К, кг/м³; T_C — температура реагирующей частицы, К; k_0' — константа скорости реакции, м³/(кг·с); E_a — энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); k_0'' — химическая константа, м/с; β — стехиометрический коэффициент; S_P — реагирующая площадь поверхности, м²/кг.

При нахождении температуры реагирующей частицы учитывалась температурная неравновесность между ней и газом, которая опреде-

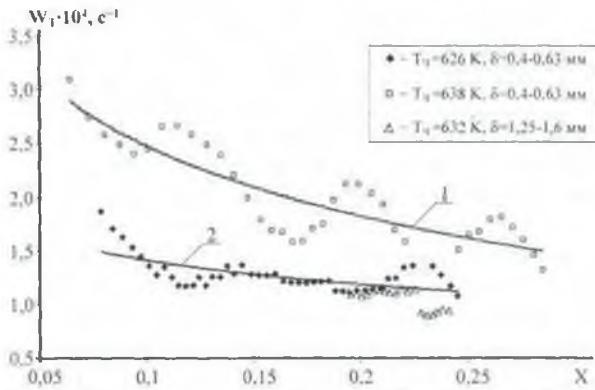


Рис.1. Зависимость скорости взаимодействия коксов бурых углей с кислородом воздуха от степени их конверсии X во внутрикинетическом режиме реагирования при $C_0^{O_2} = 0,299$ кг/м³, $\delta = 0,4-0,63$ мм и разных T_q , К: 1 – 638; 2 – 632.

лялась на основании ее теплового баланса. В случае, когда во время замера температура частицы не изменяется, пренебрегая для низких температур реагирования ($T_q < 950$ К) радиационным теплообменом между газом и частицей, для условий их нахождения в кипящем слое выражение для определения температурной неравномерности между газом и частицей записывается в виде [5, 6]:

$$\Delta T = |T_q - T_p| = (Q W_0 d_{\text{Э}}^2 \rho_T^K) / (6 Nu \lambda_{\Gamma}), \quad (6)$$

где Q – тепловой эффект реакции, кДж/(кг·с) [7]; $d_{\text{Э}}$ – эквивалентный диаметр частицы, м, $d_{\text{Э}} = (6 a b c / \pi)^{1/3}$; ρ_T^K – кажущаяся плотность частиц, кг/м³; Nu – критерий Нуссельта; λ_{Γ} – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К).

Для условий конвективно-кондуктивного теплообмена в реакторе [8]:

$$Nu = 6 + 0,1 Ag^{0,39}, \quad (7)$$

где Ag – критерий Архимеда, $Ag = (g d_{\text{Э}}^3 / \nu_{\Gamma}^2) \times (\rho_T^K - \rho_{\Gamma}) / \rho_{\Gamma}$ (здесь ν_{Γ} – кинематическая вязкость газа, м²/с; ρ_{Γ} – плотность газа, кг/м³).

Исследования по определению особенностей взаимодействия коксов бурых углей с кислородом воздуха осуществлены на образцах, полученных из Константиновского разреза Александровского месторождения, со следующими техническими характеристиками: размер частиц $\delta = 0,1-1,6$ мм; влажность на рабочую массу $W^d = 54,1$ %; зольность на сухую массу $A^d = 9,4$ %; выход летучих на сухую массу $V^d = 53,2$ %; содержание серы на сухую массу $S^d = 2,8$ %. Коксы готовились при температуре пиролиза $T = 1123$ К в течение 60–90 мин, завершение которого контролировалось хроматографом посредством отсутствия CO, CO₂, H₂, CH₄ в газообразных продуктах на выходе из установки.

На рис.1 представлены кривые конверсии коксов бурого угля с кислородом воздуха $W_T = f(x)$ при $T_q = 626$ и 638 К. Для обеспечения кипящего слоя в установке РСК-1 поддерживалась скорость потока воздуха U_{Γ} , равная 1,5–2,0 критической скорости псевдоожижения частиц [5]. Данные кривые имеют ниспадающий вид и хорошо описываются гиперболическими зависимостями.

Наличие такого типа кривых объясняется низкой скоростью реагирования, когда разработки пористой структуры образцов по ходу конверсии практически не наблюдается. Увеличение W с ростом температуры горения, отсутствие влияния скорости потока воздуха на скорость реакции C + O₂ и размеров частиц на W (рис.1, кривая 2, частицы $\delta = 0,4-0,63$ мм и $\delta = 1,25-1,6$ мм) говорит о наличии внутрикинетического режима горения коксов бурых углей при данных T_q [4, 9].

С ростом T_q выше 653 К кривые $W_T = f(x)$ имеют экстремальный характер с возрастанием скорости реагирования на начальном этапе конверсии и ее снижением после точки максимума, который на этих кривых достигается при степенях конверсии $x = 0,45-0,55$ (рис.2). Такой характер изменения скорости реагирования обусловлен разработкой пористой структуры коксов на начальном участке конверсии и слиянии

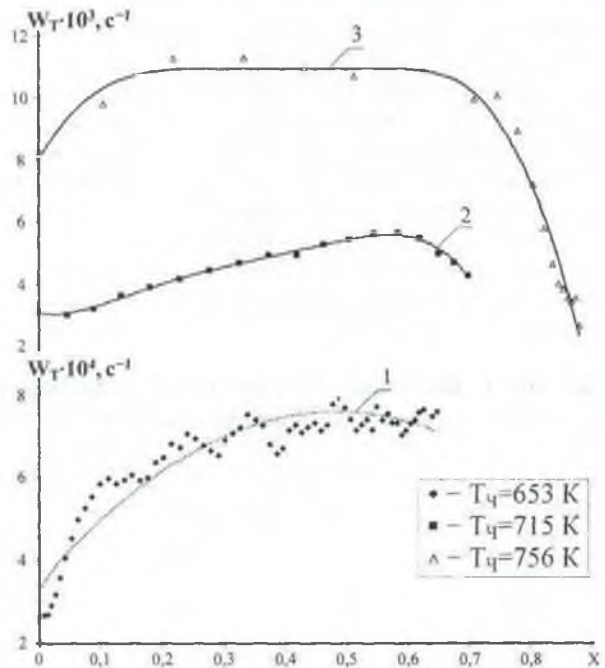


Рис.2. Зависимость скорости взаимодействия коксов бурых углей с кислородом воздуха от степени их конверсии во внутридиффузионном режиме реагирования при $C_0^{O_2} = 0,299$ кг/м³, $\delta = 0,4-0,63$ мм и разных T_q , К: 1 – 653; 2 – 715; 3 – 756.

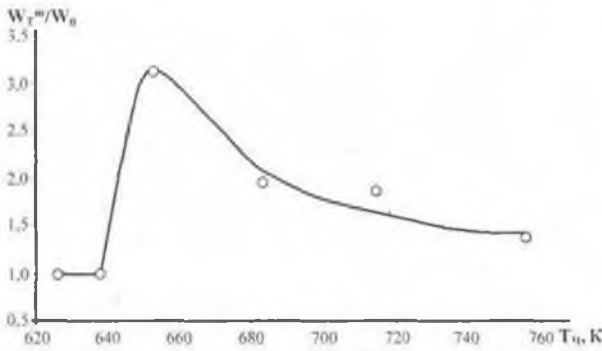


Рис.3. Изменение отношения W_T^m/W_0 от температуры горения при $C_0O_2 = 0,299 \text{ кг/м}^3$, $\delta = 0,4-0,63 \text{ мм}$.

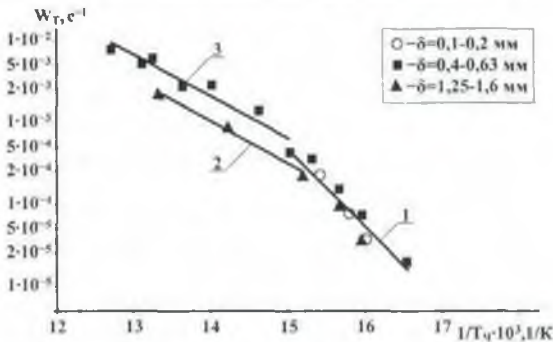


Рис.4. Зависимость скорости взаимодействия коксов бурых углей с кислородом воздуха от температуры горения при $C_0O_2 = 0,299 \text{ кг/м}^3$ во внутрикинетическом (1) и внутридиффузионном (2, 3) режимах при разных δ , мм: 1 – 0,1–1,6; 2 – 0,4–0,63; 3 – 1,25–1,6.

ем микро- и мезопор после достижения W_T^m , когда реагирующая поверхность, а следовательно, и скорость взаимодействия уменьшаются [4]. С ростом $T_ч$ в максимуме скорости реагирования на кривых конверсии возникают участки постоянства W при изменении x (рис.2, кривая 3), что говорит о частичном вытеснении реакции $C + O_2$ на поверхность макропор и контурную поверхность частиц [4, 5], а следовательно, и о наличии внутридиффузионного режима горения коксов при данных $T_ч$.

Наличие разработки пористой структуры коксов бурых углей при их взаимодействии с O_2 подтверждаются материалами, представленными на рис.3, где показана зависимость отношения максимальной скорости горения к начальной от температуры реагирования. Видно, что при малых $T_ч$ отношение $W_T^m/W_0 = 1,0$, затем с ростом температуры горения оно сначала возрастает до 3,17 ($T_ч = 653 \text{ К}$), а в дальнейшем монотонно убывает. Рост W_T^m/W_0 с увеличением $T_ч$ объясняется разработкой пористой структуры коксов, а ее падение при дальнейшем возрастании температуры – вытеснением реакции $C + O_2$ из микропор [4].

Для определения диапазонов существования внутрикинетического и внутридиффузионного режимов реагирования коксов бурого угля с O_2 , а также кинетических характеристик скорости реакции $C + O_2$ в приближении Аррениуса (формулы (4) и (5)) экспериментальные данные представлены в виде зависимости $\ln W_T^m = f(1/T_ч)$. При обработке этих материалов учитывалась температурная неравновесность между газом и реагирующими частицами, которая определялась по формуле (6). Ее расчетные значения для разных размеров частиц коксов бурых углей при вариации температуры горения представлены в табл.1.

Полученные расчетные значения температурной неравновесности между газом и частицами применены для обобщения данных по W_T^m при разных $T_ч$, представленных на рис.4. Для нахождения кинетических констант скорости реакции $C + O_2$ использовались те результаты экспериментов, где $\Delta T \leq 25 \text{ К}$.

Анализ этих материалов позволил выявить в исследуемом диапазоне изменения $\delta = 0,1-1,6 \text{ мм}$, $T_ч = 600-780 \text{ К}$ и $U_T = 0,1-2,0 \text{ м/с}$ два режима реагирования коксов бурых углей с кислородом воздуха: внутрикинетический (изменение U_T и δ не влияют на W); внутридиффузионный (изме-

Таблица 1. Значения температурной неравновесности при горении коксов александрийских бурых углей в кислороде воздуха ($C_0O_2 = 0,299 \text{ кг/м}^3$, $\beta = 0,5$)

Температура в зоне горения, К	Температурная неравновесность ΔT , К			Расчетная температура горения частиц $T_ч$, К		
	$\delta = 0,1-0,2 \text{ мм}$	$\delta = 0,4-0,63 \text{ мм}$	$\delta = 1,25-1,6 \text{ мм}$	$\delta = 0,1-0,2 \text{ мм}$	$\delta = 0,4-0,63 \text{ мм}$	$\delta = 1,25-1,6 \text{ мм}$
603	0	0,13	0,82	603,0	603,1	603,8
623	0,02	0,40	2,19	623,0	623,4	625,2
643	0,11	1,64	10,43	643,1	644,6	653,4
653	0,23	2,25	25,27	653,2	655,3	678,3
663	0,29	2,84	–	663,3	665,8	–
683	1,07	10,68	–	684,1	693,7	–
703	1,78	17,82	–	704,8	720,8	–
723	2,58	25,94	–	725,6	748,9	–

Таблица 2. Кинетические характеристики скорости взаимодействия коксов александрийских бурых углей с кислородом воздуха

δ, мм	Диапазон температур, К	k_0' , м ³ /(кг·с)	k_0'' , м/с	E_a , кДж/моль
Внутрикинетический режим реагирования ($\beta = 0,5$) [4]				
0,1–1,6	< 650	$2,65 \cdot 10^{12}$	–	185,5
Внутридиффузионной режим реагирования ($\beta = 0,45$) [5]				
0,4–0,63	665–950	$4,85 \cdot 10^5$	$1,30 \cdot 10^5$	97,5
1,25–1,6	650–930	$2,49 \cdot 10^5$	$1,94 \cdot 10^5$	97,5

Примечание. $C_0^{O_2} = 0,299$ кг/м³, $n = 1,0$, $S_p = 6/(\rho_T^K d_Э)$, $\rho_T^K = 1250$ кг/м³.

нение U_T не влияет на рост $W_{0,T}$, а с ростом δ наблюдается уменьшение W) [9].

Кинетические константы скорости взаимодействия коксов бурых углей с кислородом воздуха в приближении Аррениуса и диапазоны существования внутрикинетического и внутридиффузионного режимов реагирования получены на основании статистической обработки по программе Excel экспериментальных данных (рис.4). Эти данные приведены в табл.2. При определении k_0'' за реагирующую поверхность принималась наружная поверхность, эквивалентно частице шара:

$$S_p = 6/(\rho_T^K d_Э). \quad (8)$$

Эти материалы показывают, что энергия активации для внутридиффузионного режима реагирования ($E_a = 97,5$ кДж/моль) почти в 2 раза ниже, чем для внутрикинетического ($E_a = 185,5$ кДж/моль). К тому же во внутридиффузионном режиме горения увеличение размеров коксовых частиц δ от 0,4–0,63 мм до 1,25–1,6 мм (2,9 раза) приводит к уменьшению скорости горения в 1,9–2,0 раза при тех же температурах конверсии. Последнее говорит о быстром вытеснении режима горения коксов бурых углей во внутридиффузионной области в макропоры и на контурную поверхность коксовых частиц [4] и подтверждает возможность использования кинетических констант скорости реакции $C + O_2$ для внутридиффузионного режима реагирования при расчете процессов горения коксовых частиц в топках котлоагрегатов [5, 7].

Значения скорости реагирования при половинной конверсии $W_{0,0.5}$ и время ее достижения

Таблица 3. Расчетные значения времени выгорания коксов бурых углей во внутридиффузионном режиме ($\delta = 0,4–0,63$ мм, $T_{ч} = 700–950$ К, $A = 1,2$, $B = 1,4$)

Время выгорания, с	700 К	750 К	800 К	850 К	900 К	950 К	1000 К*	1050 К*
τ_{B1}	759	227	79,1	31,2	13,6	6,49	3,06	1,82
τ_{B2}	753	214	71,1	26,9	11,3	5,23	–	–

* Температуры рассчитаны с учетом внешнедиффузионного торможения [7].

$\tau_{0,5}$ также служат характеристикой реакционной способности угольных коксов [10]. Результаты экспериментального определения этих величин для коксов бурых углей ($\delta = 0,4–0,63$ мм) в диапазоне температур $T_{ч} = 600–780$ К представлены на рис.5. В результате их обработки статистическими методами по программе Excel получены следующие зависимости:

$$\tau_{0,5} = 1,69 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(13220/T_{ч}); \quad (9)$$

$$W_{0,0.5} = 1,14 \cdot 10^5 / \exp[105300/(R T_{ч})]. \quad (10)$$

Для уравнения (10) найдены следующие значения кинетических констант (приближение Аррениуса, $C_0^{O_2} = 0,299$ кг/м³, $\beta = 0,45$, $n = 1,0$, $S_p = 6/(\rho_T^K d_Э)$, $\rho_T^K = 1250$ кг/м³): $k_0' = 9,68 \cdot 10^5$ м³/(кг·с); $k_0'' = 2,59 \cdot 10^5$ м/с; $E_a = 105,3$ кДж/моль.

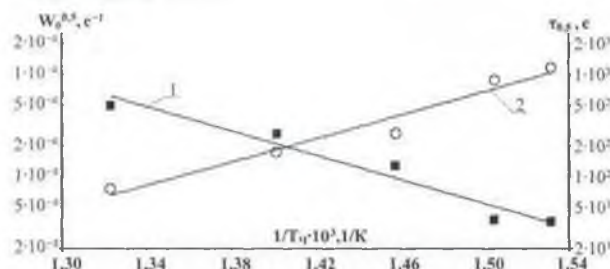


Рис.5. Изменение $W_{0,0.5}$ (1) и $\tau_{0,5}$ (2) от температуры горения коксов бурых углей в кислороде воздуха при $C_0^{O_2} = 0,299$ кг/м³, $\delta = 0,4–0,63$ мм, $T_{ч} = 600–780$ К.

Значения $\tau_{0,5}$, $W_{0,0.5}$ целесообразно использовать во всем внутридиффузионном режиме горения коксов бурых углей ($T_{ч} = 650–950$ К) для расчета времени их выгорания (τ_B). Для чего применяются зависимости [4, 10]:

$$\tau_{B1} = A/W_{0,0.5}; \quad (11)$$

$$\tau_{B2} = 2 B \tau_{0,5}, \quad (12)$$

где A , B — коэффициенты пропорциональности, для коксов углей они находятся в пределах 1,1–1,4 [4].

Результаты расчета τ_{B1} , τ_{B2} коксов бурых углей во внутридиффузионном режиме горения, определенных по формулам (11) и (12), приведены в табл.3.

Представленные материалы говорят о хорошей корреляции значений τ_{B1} и τ_{B2} при одина-

ковых $T_{\text{ч}}$, что позволяет применять полученные зависимости для оценки времени выгорания коксов бурого угля в заданном диапазоне температур.

Выводы

Характер взаимодействия коксов бурых углей с кислородом воздуха при низких температурах горения имеет гиперболический вид, когда W монотонно убывает по ходу конверсии, с ростом $T_{\text{ч}} > 653$ К становится экстремальным, а сам максимум достигается при $x = 0,45-0,55$.

Определены кинетические характеристики скорости горения для внутрикинетического ($T_{\text{ч}} < 650$ К) и внутридиффузионного ($T_{\text{ч}} = 650-950$ К) режимов взаимодействия коксов александрийского бурого угля с кислородом воздуха и показано, что при $T_{\text{ч}} \geq 755$ К в максимуме кривых $W_T = f(x)$ наблюдаются участки постоянства W_T по мере изменения x . Это говорит о вытеснении реакции $C + O_2$ из микро- и мезопор.

Получены зависимости $W_0^{0,5}$ и $\tau_{0,5}$ от $T_{\text{ч}}$, которые можно использовать для расчета времени выгорания коксов бурых углей ($\delta = 0,4-0,63$ мм) в топках котлов.

Список литературы

1. Кесова Л.А., Майстренко И.А. Пути использования бурого угля в энергетике Украины // Эко-технологии и ресурсосбережение. — 2007. — № 3. — С. 9–11.
2. Майстренко А.Ю., Рохман Б.Б., Выфатнюк В.Г., Чернявский Н.В. Разработка новых технологий сжигания твердых топлив в топках с псевдожи-

- женным слоем. 1. Инженерная методика расчета // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2009. — № 1. — С. 4–12.
3. Майстренко А.Ю., Соболев В.С., Голенко И.Л. Установка для исследования кинетики взаимодействия угольных коксов с кислородом и диоксидом углерода в кипящем слое // Высокотемпературное преобразование энергии : Сб. науч. тр. — Киев : ИПЭ АН УССР, 1989. — С. 102–106.
4. Laurendeau N.M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion // Progress in Energy and Combustion Science. — London : Pergamon Press, 1978. — P. 221–270.
5. Майстренко А.Ю. Кинетика взаимодействия коксов энергетических углей с газами-реагентами CO_2 и O_2 в кипящем слое под давлением // Эко-технологии и ресурсосбережение. — 1997. — № 2. — С. 3–10.
6. Govind R., Shah J. Modeling and simulation of an entrained flow coal gasifier // AIChE J. — 1984. — Vol. 30, № 1. — P. 79–92.
7. Помсрашнев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Л.Б. и др. Основы практической теории горения. — Л. : Энергоатомиздат, 1986. — 312 с.
8. Бородуля В.А., Ганжа В.Л., Ковенский В.Н. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое под давлением. — Минск : Наука и техника, 1982. — 206 с.
9. Панченков Г.Н., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ : Учеб. пособие для вузов. — М. : Химия, 1985. — 592 с.
10. Tseng H.P., Edgar T.F. Identification of the combustion behavior of lignite char between 350 and 900 °C // Fuel. — 1984. — Vol. 63, № 3. — P. 385–393.

Поступила в редакцию 10.03.10

The Features of Alexandria Brown Coals Cokes Interaction with Oxygen of Air

Bulyandra A.F., Maystrenko I.A.

National University of Food Technologies, Kiev

The expediency of municipal and utility boilers of central part of Ukraine modification for Alexandria brown coal combustion is displayed. The cokes of brown coal and air oxygen interaction behavior is investigated. The kinetic constants and burning rates in Arrhenius approximation for internal kinetic-controlled and internal diffusion-controlled regime are resulted. The experimental and calculated values of brown coal cokes in air oxygen combustion rates for sample half-conversion as a temperature function and the temperature achievement time period are obtained. The values are applied for coke particles in a power boilers furnaces burning-out time calculation.

Key words: cokes, combustion velocity, brown coal, conversion.

Received March 10, 2010