

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ МИКРОПОМОЛА
*V. E. Messerle, A. B. Ustimenko, E. A. Merkulova***RESEARCH OF THE CHEMICAL ACTIVITY OF MICROPULVERIZED ACTIVATED COAL**
V. E. Messerle, A. B. Ustimenko, E. A. Merkulova

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, ГК N4.516.11.0048.

Обогащение углей и повышение качества угля за счет увеличения его реакционной способности является актуальной задачей угольной теплоэнергетики. Повышение химической активности угля достигается путем механоактивационного измельчения углей, однако одной из проблем при этом является определение реакционной способности механоактивированных углей микропомола. В данной статье рассматривается расчетно-экспериментальная методика определения химической активности углей по температуре воспламенения пылеугольной смеси. Описывается программа «Plasma-Coal» и приводится расчет пылеугольной смеси, полученной на экспериментальной установке лаб.7.1 ИТ СО РАН, производится сравнение с экспериментальными данными.

A vital objective of the coal thermal engineering is coal enrichment and upgrading its quality by increasing its reactivity. The increasing of chemical reactivity of coal is achieved by means of its mechanoactivated pulverization, though one of the problems is defining the chemical activity of the mechanically activated micropulverized coal. The paper presents a calculation and experimental method of defining the chemical activity of coal by the ignition temperature of the pulverized coal mixture. The «Plasma-coal» program is described and the calculation of the pulverized coal mixture obtained using the experimental device in the Laboratory #7.1 of the Institute of Technology of the Siberian Branch of the RAS is indicated. A comparison of the experimental and calculated data is also provided.

Ключевые слова: уголь, механоактивация, математическое моделирование.

Keywords: coal, mechanic activation (with the disintegration), mathematic simulation.

Введение

Физико-химические свойства играют важную роль в сжигании топлива, они позволяют судить, насколько топливо химически активно, экономически и технически выгодно. Механоактивация позволяет повысить химическую активность топлива, что продемонстрировано работами лаб.7.1 [1; 2; 3] Института Теплофизики им. С. С. Кутателадзе, где разработана экспресс-методика расчета химической активности после механоактивационного измельчения, и подтверждено в данной статье.

Математическое моделирование настоящей работы выполнялось при помощи программы «Плазма-муфель», разработанной в Казахском Национальном Университете под руководством доктора физических наук В. Е. Мессерле и доктора технических наук А. Б. Устименко [2]. Произведена адаптация модели «плазма-уголь» к расчету температуры воспламенения по известным кинетическим характеристикам, т. е. математическое моделирование процессов горения топлива различной химической активности при их воспламенении в экспериментальной установке с трубчатым нагревателем.

Реализация технологий подготовки к сжиганию и комплексной переработки твердых топлив определяется, в конечном счете, уровнем разработки методов расчета исследуемых процессов и механоактивирующих устройств для их осуществления. Разработка методов расчета тесно связана с расчетно-теоретическими и экспериментальными исследова-

ниями теплофизических процессов движения и нагрева угольных частиц и термохимических процессов их последующих превращений. Крайняя сложность и взаимообусловленность рассматриваемых процессов, характеризующаяся наличием газовой, твердой и жидкой фаз и многокомпонентностью во всех фазовых состояниях, приводит к необходимости математического моделирования указанного комплекса процессов с определением теплофизических констант расчетно-теоретическими и эмпирическими методами с помощью компьютеров и специально созданными экспериментальными установками.

В настоящей работе измельчительная обработка угля производилась на виброцентробежной мельнице и дезинтеграторе. Установлено, что в результате активационного измельчения энергия активации падает до 60 кДж/моль, тогда как при снижении зольности на 10 % она уменьшалась до 140 кДж/моль. Снижение энергии активации повышает реакционную способность топлива. Вид механического воздействия при измельчении определенным образом влияет на структурные и физико-химические свойства [3].

В результате опытов по сжиганию углей различных стадий метаморфизма, механоактивированных при помоле на виброцентробежной мельнице и дезинтеграторе на укрупненном стенде, было установлено, что при почти не отличающемся спектре размеров частиц скорость выгорания частиц в факеле после мельницы дезинтеграторного типа значительно выше.



Рис. 1. Дезинтегратор производительностью 150 кг\час.
Мельница шаровая центробежно-эллиптическая ЦЭМ-7

Общее схематичное представление об основах математического моделирования определения кинетических характеристик по температуре воспламенения угольной пылевзвеси

В программе "плазма-уголь" используется математическая модель, основанная на определении константы скорости реакции по уравнению Аррениуса, которое описывает зависимость константы скорости реакции от температуры и величины энергии активации:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \frac{\text{см}^2}{\text{моль} \cdot \text{сек}} \quad (1)$$

Коэффициент k называется константой скорости химической реакции.

Для бимолекулярной реакции, сопровождающейся столкновением двух разнородных молекул А и В, теория столкновений дает выражение константы скорости реакции (1), где k_0 – коэффициент, выражающий число всех возможных столкновений молекул А и В в 1 сек. в объеме 1 см²;

R – константа Больцмана, равная газовой постоянной, отнесенной к одной молекуле;

T – температура реакции, °С;

E_a – энергия активации, кал/моль.

Для осуществления данной химической реакции требуется некоторый начальный запас энергии, достаточный для ослабления существующих связей между атомами и создания возможности возникновения новых связей. Если этот запас энергии недостаточен, то столкнувшиеся молекулы не могут преодолеть силы взаимного отталкивания и не прореагируют. Только небольшая часть активных молекул, обладающая достаточным запасом энергии для начальной стадии химической реакции, может образовать химическое соединение. Этот запас энергии и называется энергией активации.

Справедливость закона Аррениуса подтверждается многочисленными опытными данными.

Уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Здесь A – постоянная интегрирования.

Если откладывать $\ln k$ по вертикальной оси, а величину $\frac{1}{T}$, обратную температуре реакции, по горизонтальной оси графика (рис. 2), то в большинстве случаев опытные точки укладываются на прямой линии, что и подтверждает правильность уравнения (2).

Величину энергии активации E_a и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

Следует заметить, что уравнение (2) справедливо только в том случае, когда размерами молекул можно пренебречь по сравнению с длиной пути их свободного пробега. Множитель $e^{-E_a/RT}$ можно рассматривать как долю общего числа столкновений молекул, обладающих необходимой энергией активации.

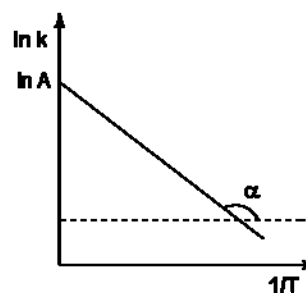


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре T_1 , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре T_2 :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4)$$

Описание математической модели кинетических исследований плазменной термохимической подготовки углей к сжиганию

Математическая модель газификации угольной пыли описывает двухфазный (угольные частицы и газ-окислитель), химически реагирующий поток, распространяющийся в трубчатой печи. Угольные частицы и газ попадают в трубчатая печь при равных температурах. Происходит тепло-массообмен между частицами и газом. Кроме этого, учитывается обмен теплом и импульсом между потоком и стенкой трубчатой печи. Также рассматриваются некоторые химические превращения топлива, среди которых – образование первичных летучих продуктов, реакции выделяемых летучих продуктов в газовой фазе и реакции газификации коксового остатка.

При формулировании математической модели процесса газификации угольной пыли были сделаны следующие допущения [8; 9]:

- 1) процесс является одномерным и квазистационарным;
- 2) газ считается идеальным;
- 3) смесь газа и частиц на входе в трубчатую печь считается однородной;
- 4) теплопередача между газом и твердым веществом осуществляется за счет конвекции и теплопроводности;
- 5) угольные частицы изотермичны, т. е. температура по всему объему частицы одинакова;
- 6) тепловыделение гетерогенных реакций влияет только на температуру твердых частиц, тогда как тепловыделение газофазных реакций воздействует лишь на температуру газовой фазы;
- 7) взаимодействием частиц между собой и трением частиц о стенку трубчатой печи пренебрегают из-за его малости;
- 8) влияние вязкости учитывается лишь при взаимодействии газовой и твердой фаз;
- 9) зола является инертным компонентом.

Предположение об одномерности и стационарности процесса лежит в основе практически всех расчетно-теоретических исследований процессов воспламенения и в большинстве случаев дает удовлетворительное совпадение с экспериментом. При моделировании рассматриваемых процессов использовались соответствующими зависимостями для одиночных частиц.

Принятые допущения позволяют использовать обыкновенные дифференциальные уравнения, что существенно упрощает расчет процессов теплообмена и гидродинамики, а также позволяет привлечь для расчетов подробное описание химических превращений в процессе.

Для построения надежной математической модели газификации полидисперсных угольных частиц система уравнений должна включать уравнения изменения концентраций компонентов (уравнения химической кинетики) вместе с уравнениями скоростей и температур газа и частиц.

Без потери общности можно сделать заключение, что компоненты системы уравнений пронумеровываются следующим образом:

$i = 1, \dots, n$ – газообразные компоненты;

$i = n+1, \dots, N$ – твердофазные компоненты;

$j = 1, \dots, m$ – гетерогенные реакции;

$j = m+1, \dots, M$ – газофазные реакции;

$l = 1, \dots, L$ – фракции твердых частиц.

Таким образом, система уравнений принимает следующий вид.

Уравнение концентраций газообразных компонентов:

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{f_i}{v_g} - C_i \left(\frac{1}{v_g} \frac{dv_g}{dx} + \frac{1}{S} \frac{dS}{dx} \right) \quad i=1, \dots, n. \quad (5)$$

Уравнение концентраций твердых компонентов:

$$\frac{dC_{il}}{dx} = \frac{f_{il}}{v_{sl}} - C_{il} \left(\frac{1}{v_{sl}} \frac{dv_{sl}}{dx} + \frac{1}{S} \frac{dS}{dx} \right) \quad i=n+1, \dots, N; l = 1, \dots, L. \quad (6)$$

Уравнение сохранения числа частиц:

$$\frac{d}{dx} (N_l v_{sl} S) = 0, \quad (7)$$

где N_l – объемная концентрация частиц; v – скорость, а s – площадь поверхности частицы.

$$N_l(x) = N_l^0 \frac{v_{sl}^0 S^0}{v_{sl}(x) S(x)},$$

где верхний индекс 0 означает начальные объемы.

Уравнение сохранения импульса:

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\rho_g v_g^2 + \sum_{l=1}^L \rho_{sl} v_{sl}^2 \right) \cdot S \right] = -S \frac{dP}{dx} - S \cdot F_w. \quad (8)$$

Отнесенная к объему трубчатой печи сила трения

о стенку берется как: $F_w = \frac{f_g \rho_g v_g^2}{2D}$,

где коэффициент трения может быть рассчитан из эмпирической формулы Блазиуса: $af_g = 0.4 / (Re_w^{0.25})$.

Это выражение справедливо для чисел Рейнольдса $Re_w = \frac{D \rho_g v_g}{\eta}$ в области $Re_w < 100000$.

Коэффициент динамической вязкости газа находится из эмпирического выражения:

$$\eta = \rho_g \cdot (1.49 \cdot 10^{-10} T_g^2 - 1.16 \cdot 10 T_g + 1.42 \cdot 10^{-4}).$$

В рассматриваемом случае эффекты «проскальзывания», связанные с Кнудсеновским потоком, малы и не влияли на движения частиц. Также следует отметить, что эффекты, связанные с выделением летучих продуктов из угля, существенно не влияют на движение частиц [13].

Уравнение сохранения энергии:

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\rho_g v_g \frac{v_g^2}{2} + \sum_{l=1}^L \rho_{sl} v_{sl} \frac{v_{sl}^2}{2} \right) S \right] + S C_{pg} v_g \frac{dT_g}{dx} = S \left\{ \sum_{j=m+1}^M W_j Q_j - \sum_{l=1}^L \pi d_l^2 N_l \left[a_l (T_g - T_{sl}) + \varepsilon \sigma (T_w^4 - T_{sl}^4) \right] \right\}. \quad (9)$$

Уравнение движения частиц:

$$\frac{dv_{sl}}{dx} = \frac{1}{M_{sl} v_{sl}} C_{Dl} \frac{\pi d_l^2 \rho_g (v_g - v_{sl}) |v_g - v_{sl}|}{8} + \frac{g}{v_{sl}}, \quad l = 1, \dots, L, \quad (10)$$

здесь индекс l – номер размерной фракции частицы

$$M = \frac{\mu_{sl} \rho_{sl}}{C_{n+1} \mu_{n+1}}.$$

Коэффициент сопротивления движению частиц под воздействием силы Стокса имеет следующий вид [30]:

$$C_{Dl} = \begin{cases} 24/Re_{sl}(1 + 0.15Re_{sl}^{0.687}), & Re_{sl} < 1000 \\ 0.44 & Re_{sl} \geq 1000 \end{cases}$$

Уравнение температуры частиц:

$$\frac{dT_{sl}}{dx} = \frac{1}{C_{Pl}\rho_{sl}v_{sl}} \left\{ \sum_{j=1}^m W_j Q_j - \sum_{l=1}^L \pi d_l^2 N_l (\alpha_l(T_g - T_{sl}) + \varepsilon\sigma(T_w^4 - T_{sl}^4)) \right\}, \quad (11)$$

где теплоемкость частиц при $P=\text{const}$ находится из выражения $C_{Pl} = \sum_{i=n+1}^N \sum_{l=1}^L C_{il} C_{Pl}$, а коэффициент теплообмена частиц из формулы:

$$\alpha_l = \frac{\lambda}{d_l} Nu_l,$$

где Nu_l – число Нуссельта для частицы.

Интенсивность теплообмена частица-газ рассчитывается по критериальной зависимости [5; 6]:

$$Nu_l = \frac{\alpha_l d_l}{\lambda} = 2 + 0,654 Re_{sl}^{1/2} Pr^{1/3}.$$

Число Прандтля ($Pr = \frac{\eta}{\rho\alpha}$) в температурном ин-

тервале от 400°С до 700°С выбирается постоянным (для продуктов газификации в водяном паре $Pr = 0,42$, для продуктов газификации в воздухе $Pr = 0,58$), коэффициент теплопроводности газа находится с помощью числа Прандтля согласно выражению:

$$Pr = \frac{\eta \sum_{i=1}^n C_i C_{Pi}}{\lambda \rho_g},$$

или, учитывая, что $\sum_{i=1}^n C_i C_{Pi} = C_{Pg}$, мы можем записать

коэффициент теплопроводности газа как: $\lambda = \frac{\eta C_{Pg}}{Pr \rho_g}$.

Необходимо отметить, что выделение тепла при окислении углерода происходит на поверхностях частиц разных размерных фракций. Первый член уравнения (11) указывает на это.

Величины теплоемкости индивидуальных компонентов рассчитываются на основе приближенных полиномов, значения которых берутся из базы данных программы TERRA.

Тепловые эффекты реакций, кроме реакций первичной деструкции угля, рассчитывались из теплоты образования соединений, участвующих в реакциях.

Тепловые эффекты реакций выделения летучего вещества определялись из разницы между эффективной и реальной теплоемкости угля.

Для замыкания системы уравнений были использованы:

уравнение состояния идеального газа:

$$P = RT_g \sum_{i=1}^n C_i; \quad (12)$$

уравнение для времени пребывания газа:

где $Re_{sl} = \frac{d_{sl}|v_g - v_{sl}|\rho_g}{\eta}$ – число Рейнольдса для частицы.

$$\frac{d\tau_g}{dx} = \frac{1}{v_g}; \quad (13)$$

уравнение для времени пребывания твердых частиц:

$$\frac{d\tau_{sl}}{dx} = \frac{1}{v_{sl}}. \quad (14)$$

Данная модель отличается подробным описанием кинетики химических реакций, общая схема которых, наряду с реакциями выделения первичных продуктов, учитывает реакции их дальнейших превращений. Зависимость констант скорости химической реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k_j = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \cdot T^n.$$

При формировании начальных условий для системы уравнений (5) – (14) необходимо задать величины начальных скоростей и температур для газа и частиц, давления на входе в трубчатую печь, температуры стенок трубчатой печи, начальный состав угля и отношение газа, и массовые расходы твердой фазы.

Так как система уравнений (5) – (14) является нелинейной и включает сравнительно большое количество обыкновенных дифференциальных уравнений, ее можно разрешить только при использовании численных методов. Описанная модель реализована в виде компьютерной программы Плазма-Уголь на языке программирования FORTRAN. Использовалась модификация программы K-81, описанная в [24], применяемая для решения жестких систем уравнений химической кинетики методом Гира [10; 11], дополнительно к дифференциальным уравнениям скоростей, температур и времени пребывания газа и частиц.

Расчеты по этой модели позволяют математически промоделировать горение пылеугольной взвеси, дабы провести эксперимент и сравнить данные с экспериментом.

Результаты

Проведено 8 расчетов, среднестатистические усредненные данные по этим экспериментам представлены в табл. 1.

Начальные экспериментальные данные для расчета кинетических характеристик по программе «Plasma-Coal»

<i>Начальные данные</i>						
	<i>ско- рость частицы</i>	<i>скорость газа</i>	<i>температу- ра газа</i>	<i>температура частицы</i>	<i>время нахож- дения газа в реакторе</i>	<i>время нахождения частицы в реакторе</i>
№	Vs[m/s]	Vg[m/s]	Tg[K]	Ts[K]	t-g[s]	t-s[s]
1	6,1	5,6	615	639	0,06	0,83
2	5,1	4,90	614	627	0,03	0,82
3	4,7	6,70	589	646	0,12	0,75
4	5,5	4,90	621	629	0,09	0,87
5	4,9	6,30	626	645	0,16	0,85
6	4,2	5,80	596	628	0,04	0,86
7	5,6	5,20	602	644	0,15	0,88
8	5,4	5,10	625	648	0,08	0,81
Ср. знач.	5,1±0,9	5,6±0,9	615±10	639±10	0,08±0,01	0,83±0,01

Таблица 2

Выходные экспериментальные данные, полученные с помощью программы «Plasma-Coal»

<i>Выходные данные</i>					
	<i>энергия ак- тивации, Дж</i>	<i>предэкспонен-циальный множитель</i>	<i>начальный расход угля, [кг/ч]</i>	<i>температура газа, °K</i>	<i>температура угля, °K</i>
№	Ea	lgA	Ws	Tg	Ts
1	37,00	8,40	0,01	700	300
2	39,00	9,40	0,09	670	289
3	38,50	10,13	0,03	730	307
4	37,50	9,60	0,09	717	315
5	37,00	8,81	0,19	695	296
6	37,00	9,54	0,16	682	308
7	39,00	9,37	0,14	706	291
8	37,5	9,20	0,27	712	301
Ср. знач.	38±1	9,3±0,2	0,12±0,01	700±10	300±10

По этим же данным было получено экспериментальное подтверждение снижения энергии активации при механоактивационном измельчении (рис. 3), где сравниваются данные исходного угля, необработанного в дезинтеграторе и угля, обработанного в виброцентробежной мельнице.

Рис. 3 показывает, что энергия активации обработанной на дезинтеграторе угольной пылевзвеси значительно ниже энергии активации обработанной на виброцентробежной мельнице угольной пылевзвеси. Эти опыты дают основание полагать, что механоакти-

вация играет важную роль в процессе горения, что подтверждено как экспериментально в лаб. 7.1 института Теплофизики [1], так и теоретически с помощью программы «Plasma-Coal».

Выводы

Произведена адаптация модели «плазма-уголь» к расчету воспламенения пылеугольной взвеси в трубчатой печи.

Зафиксировано, что физико-химические свойства угля улучшаются при его механоактивации.

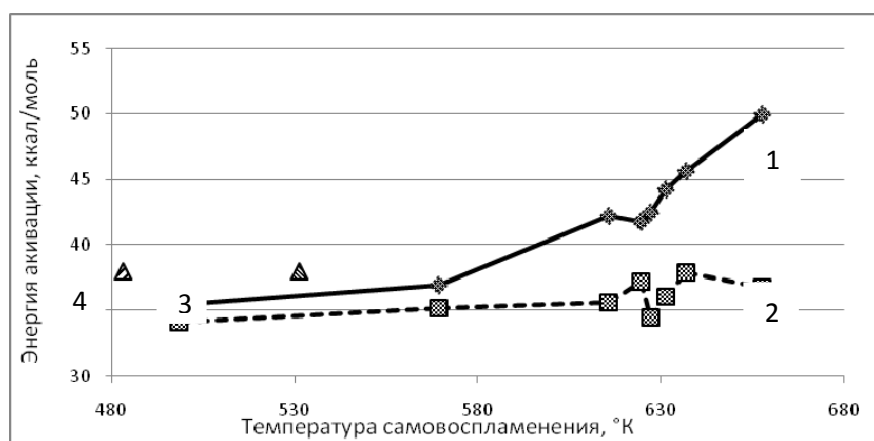


Рис. 3. Зависимость энергии активации от температуры самовоспламенения для 1, 3 – виброцентробежной мельницы, 2, 4 – обработанной в дезинтеграторе угольной пылевзвеси. Расчет производился по программе «Plasma-Coal» для рядов 1, 2. Экспериментально были получены точки 3, 4

Литература

1. Бурдуков, А. П. Отчет «Разработка технологии механоактивированного помола углей для розжига и подсветки пылеугольного факела на котле ПК-40» Российская академия наук Ордена Ленина. Сибирское Отделение.
2. Устименко, А. Б. Плазменно-топливные системы для повышения эффективности использования твердых топлив: дис. ... докт. тех. наук / А. Б. Устименко. – Алма-Ата, 2012. – С. 122 – 141.
3. Бурдуков, А. П. Использование механоактивированных углей микропомола в энергетике / А. П. Бурдуков, В. И. Попов, В. А. Фалеев [и др.] // Ползуновский вестник. – 2010. – № 1. – С. 15 – 20.
4. Карпенко, Е. И. Плазменно-энергетические технологии использования твердых топлив / Е. И. Карпенко, В. Е. Мессерле // Энциклопедия низкотемпературной плазмы; под ред. академика РАН В. Е. Фортова. – М.: Наука, 2000. – Т. 4. – С. 359 – 370.
5. Agroskin, A. A. Heat capacity of mineral impurity and coal ash / A. A. Agroskin, V. B. Gleibman, E. I. Goncharov et al // Coke and chemistry. – 1974. – № 2. – P. 3 – 4.
6. Пустовойтенко, А. И. Математическое моделирование нагрева и испарения полидисперсного порошка в плазменной струе газа / А. И. Пустовойтенко // Физика и химия обработки материалов. – 1977. – № 2. – С. 15 – 20.
7. Канторович, Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Б. В. Канторович. – М., 1958. – 598 с.
8. Gear, G. W. The automatic Integration of Ordinary Differential Equations / G. W. Gear // Comm. Of the ACM. – 1971. – Vol. 14. – № 3. – P. 176 – 179.
9. Левицкий, А. А. Математическое моделирование плазмохимических процессов / А. А. Левицкий // Плазмохимия-89. – М.: ИНХС АН СССР, 1989. – Ч. II. – С. 180 – 226.
10. Knapp, R. World Coal Institute: Environmental Challenges for the Global Coal Industry, Asian Journal of Mining, April/June / R. Knapp. – 2000. – Режим доступа: www.worldcoal.org
11. McMullan, J. T. Strategic Considerations for Clean Coal R&D / J. T. McMullan, B. C. Williams, S. McCahey // Energy Policy. – 2001. – №. 29. – P. 441.

Информация об авторах:

Мессерле Владимир Ефремович – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией плазмохимии Института проблем горения МОН РК, +7 727 377 33 69, +7 777 147 13 01, messerle@mail.ru.

Vladimir E. Messerle – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Plasmochimistry, Institute of Combustion Problems of the Ministry of Education and Science of Kazakhstan.

Устименко Александр Бориславович – доктор технических наук, заведующий лабораторией плазменных технологий научно-исследовательского института экспериментальной и теоретической физики при КазНУ им. Аль-Фараби, +7 727 377 33 69, +7 777 228 14 29, ust@physics.kz.

Alexander B. Ustimenko – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Laboratory of Plasma Technology, Research Institute for Experimental and Theoretical Physics, Al-Farabi Kazakh National University.

Меркулова Екатерина Алексеевна – магистрант ФФ инжинирингового направления от Технопарка Академгородка, инженер ИТ СО РАН г. Новосибирска, +7 383 330 18 60, 8 983 318 89 43, merkatrine@gmail.com.

Ekaterina A. Merkulova – Master's Degree student at the Faculty of Physics at Novosibirsk Akademgorodok Technopark; Engineer at the Institute of Technology of the Siberian Branch of the RAS.