

Е.Н. Панов, А.Я. Карвацкий, доктора техн. наук, Т.Б. Шилович, канд. техн. наук, Т.В. Лазарев, А.С. Мороз (Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»). E-mail: admin@rst.kiev.ua

Математическая модель процесса газификации твердого топлива в псевдоожигенном слое

В настоящее время в связи со значительным увеличением цен на традиционное топливо (природный газ и нефть) все большее внимание в мире уделяется технологиям использования низкокалорийных топлив, связанных с процессами пиролиза, газификации, производством синтетического газа и дизельного топлива.

Одним из методов получения газообразного экологически чистого топлива с высоким содержанием водорода является газификация твердого топлива по схеме «водяной газ» [1, 2].

Газификацией называется безостаточное преобразование органической части твердого либо жидкого топлива в горючий газ путем ее взаимодействия при температуре 800...2000 °С с воздухом и водяным паром, с техническим кислородом (или их смесями) либо с углекислотой. Полученный газ называют синтез-газом или генераторным по названию аппаратов-газогенераторов, в которых происходит процесс газификации.

На основе анализа литературных источников [1, 2] можно выделить по качеству перемешивания и однородности температур в реакционной зоне метод газификации в псевдоожигенном или кипящем слое. Именно эффективное перемешивание двухфазной среды *газ — твердые частицы* и большая тепловая инерция аппарата делают этот тип газогенератора относительно нечувствительным к качеству топлива [1].

Газификация в кипящем слое имеет ряд значительных преимуществ и особенностей, позволяющих эффективно проводить процесс газификации низкокалорийного топлива, даже такого, как торф. В газификаторе окислитель и твердое топливо интенсивно перемешиваются, а процесс теплопередачи происходит быстро и равномерно. Это приводит к равномерному распределению температур в кипящем слое. Данная особенность дает возможность конструировать агрегаты различных типоразмеров. В то же время, рабочая температура может регулироваться изменением соотношения *газ — дутье — твердое топливо*. Важным преимуществом газификации в кипящем слое является то, что зола при конверсии топлива не плавится и может быть легко удалена из газификатора.

Учитывая вышесказанное, газификация в псевдоожигенном слое может быть использована для переработки твердого измельченного топлива в синтез-газ.

Разработка математической модели физических полей газогенератора, позволяющей проводить чис-

ленный анализ его теплового и гидродинамического состояния, является необходимой для отработки рациональных конструктивных и технологических параметров оборудования в короткие сроки и с минимальными материальными затратами.

Цель исследования — формулировка математической модели физико-химических процессов, происходящих при газификации измельченного твердого топлива в кипящем слое по схеме «водяного газа», которая необходима для численного анализа физических полей газификатора и отработки рационального регламента его эксплуатации с наивысшим выходом водорода в синтез-газе.

Для решения поставленной задачи необходимо: проанализировать физико-химические процессы, происходящие в газификаторе; записать основную систему дифференциальных уравнений механики сплошной среды для многофазного потока с учетом тепло-, массообмена, турбулентности и химических реакций, протекающих в рабочем пространстве газификатора; определить физические уравнения состояния среды и алгебраические уравнения для вычисления коэффициентов обмена (количеством движения и теплотой) между твердыми частицами и газовым потоком и кинетические скорости протекания химических реакций с образованием оксидов углерода и водорода; сформулировать начальные и граничные условия.

При описании динамики многофазного потока в процессах псевдоожигенного слоя используется приближение системы уравнений Эйлера, а наиболее распространенным подходом для учета рассеивания твердой фазы является ее описание с помощью кинетической теории газов [3]. В модели Эйлера напряжения в твердых гранулах определяются по аналогии между случайным движением частиц и тепловым движением молекул внутри газа. Интенсивность флуктуаций скорости частиц описывается с помощью псевдотепловой температуры или гранульной температуры Θ , пропорциональной нормальной флуктуации частиц, полученной из кинетической теории газов.

Описание многофазного потока, как взаимно проникающего континуума, объединяет понятие объемной доли фазы α_i . Объемная доля представляет собой занятое фазой пространство, поэтому уравнения сохранения массы, количества движения, кинетической турбулентной энергии и ее

диссипации, сохранения энергии и транспорта химических компонентов записываются для каждой фазы отдельно.

k – ε -модель турбулентности устанавливает связь между турбулентной кинетической энергией k и ее диссипацией ε с помощью скалярных уравнений сохранения, записанных для каждой фазы. Выбор этой модели турбулентности является оправданным, когда передача турбулентности между фазами играет определяющую роль, как это имеет место в случае процесса газификации в псевдооживленном слое [3].

Химические реакции, протекающие в рабочем пространстве газификатора, имеют определенную скорость, принимая во внимание ход процесса газификации и движение веществ в газификаторе, в основном эти реакции не доходят до конца [1, 2]. Поэтому кинетика химических реакций играет основную роль в ходе процесса. Стехиометрический анализ позволяет определить продукты реакции и их соотношение. Но не все реагенты полностью и одновременно переходят в продукты реакций. Некоторые реакции останавливаются на определенной стадии, переходят в состояние химического равновесия. При этом в системе кроме продуктов реакции остаются также и реагенты. Соотношение количества полученных продуктов и количества веществ, не вступивших в реакцию, является строго определенным и зависит от условий, при которых протекает химическая реакция.

Таким образом, математическую модель процесса газификации твердого топлива в кипящем слое с учетом турбулентности многофазного потока и кинетики химических реакций модели можно сформулировать с помощью осредненных по Рейнольдсу уравнений [3–5] (записанных для каждой из фаз): неразрывности, сохранения количества движения, кинетической турбулентной энергии и ее диссипации, гранульной температуры, сохранения энергии и транспорта химических компонентов реакций:

$$\frac{1}{\rho_{ri}} \left\{ \left[\frac{\partial(\alpha_i \rho_i)}{\partial \tau} + \nabla(\alpha_i \rho_i \bar{\mathbf{V}}_i) \right] = \sum_{j=1}^n (\dot{m}_{ji} - \dot{m}_{ij}) \right\}; \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_i \rho_i \bar{\mathbf{V}}_i)}{\partial \tau} + (\alpha_i \rho_i \bar{\mathbf{V}}_i \nabla) \bar{\mathbf{V}}_i = & -\alpha_i \nabla p - \nabla p_s + \nabla \tau_i + \\ & + \alpha_i \rho_i \mathbf{g} + \sum_{j=1}^n \left[K_{ji} (\bar{\mathbf{V}}_j - \bar{\mathbf{V}}_i) + \dot{m}_{ji} \bar{\mathbf{V}}_{ji} - \dot{m}_{ij} \bar{\mathbf{V}}_{ij} \right] + \\ & + \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_{\text{lift},i} + \mathbf{F}_{\text{vm},i}; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_i \rho_i k_i)}{\partial \tau} + \nabla(\alpha_i \rho_i \bar{\mathbf{V}}_i k_i) = & \nabla \left[\alpha_i \left(\mu_i + \frac{\mu_{t,i}}{\sigma_k} \right) \nabla k_i \right] + \\ & + (\alpha_i G_{k,i} - \alpha_i \rho_i \varepsilon_i) + \sum_{j=1}^n K_{ji} (C_{ji} k_j - C_{ij} k_i) - \\ & - \sum_{j=1}^n K_{ji} (\bar{\mathbf{V}}_j - \bar{\mathbf{V}}_i) \left(\frac{\mu_{t,j}}{\alpha_j \sigma_k} \nabla \alpha_j - \frac{\mu_{t,i}}{\alpha_i \sigma_k} \nabla \alpha_i \right); \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_i \rho_i \varepsilon_i)}{\partial \tau} + \nabla(\alpha_i \rho_i \bar{\mathbf{V}}_i \varepsilon_i) = & \nabla \left(\alpha_i \frac{\mu_{t,i}}{\sigma_\varepsilon} \nabla \varepsilon_i \right) + \\ & + \frac{\varepsilon_i}{k_i} (C_{1\varepsilon} \alpha_i G_{k,i} - C_{2\varepsilon} \alpha_i \rho_i \varepsilon_i) + C_{3\varepsilon} \frac{\varepsilon_i}{k_i} \times \\ & \times \left[\sum_{j=1}^n K_{ji} (C_{ji} k_i - C_{ij} k_j) - \sum_{j=1}^n K_{ji} (\bar{\mathbf{V}}_j - \bar{\mathbf{V}}_i) \right] \times \\ & \times \left(\frac{\mu_{t,j}}{\alpha_j \sigma_\varepsilon} \nabla \alpha_j - \frac{\mu_{t,i}}{\alpha_i \sigma_\varepsilon} \nabla \alpha_i \right); \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \left[\frac{\partial(\rho_s \alpha_s \Theta_s)}{\partial \tau} + \nabla(\rho_s \alpha_s \bar{\mathbf{V}}_s \Theta_s) \right] = & \\ = (-p_s \mathbf{I} + \tau_s) : \nabla \bar{\mathbf{V}}_s + \nabla(k_{\Theta_s} \nabla \Theta_s) - \gamma_{\Theta_s} + \Phi_{gs}; \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_i \rho_i h_i)}{\partial \tau} + \nabla(\alpha_i \rho_i \bar{\mathbf{V}}_i h_i) = & \\ = \alpha_i \frac{\partial p_i}{\partial t} + \tau_i : \nabla \bar{\mathbf{V}}_i - \nabla \mathbf{q}_i + & \\ + \sum_{j=1}^n (Q_{ji} + \dot{m}_{ji} h_{ji} - \dot{m}_{ij} h_{ij}) + S_i; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{\partial(\rho Y_k)}{\partial \tau} + \nabla(\rho \bar{\mathbf{V}} Y_k) = -\nabla \mathbf{J}_k + \rho \dot{r}_k, \quad (7)$$

где ρ_r – средняя плотность i -й фазы, кг/м³; α_i – объемная доля i -й фазы в потоке $\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \right)$; n – число фаз в потоке; ρ_i – плотность i -й фазы, кг/м³; τ – время, с; $\bar{\mathbf{V}}_i$ – вектор осредненной по Рейнольдсу либо по Фавру скорости i -й фазы, м/с; ∇ – оператор Гамильтона, м⁻¹; \dot{m}_{ji} и \dot{m}_{ij} – скорость передачи массы от фазы j к фазе i и наоборот соответственно (причем $\dot{m}_{ii} = 0$), кг/(с×м³); p = p_{mix} – давление всех фаз (давление смеси), Па; p_s – давление твердой фазы, Па; ∇p_s – градиент давления, Па/м, твердых частиц (имеет смысл только при взаимодействии твердой фазы с жидкостью либо газом, в других случаях $\nabla p_s = 0$); τ_i =

$\alpha_i \mu_i \left[\nabla \bar{\mathbf{V}}_i + \nabla \bar{\mathbf{V}}_i^T \right] + \alpha_i (\lambda_i - (2/3) \mu_i) \nabla \bar{\mathbf{V}}_i \mathbf{I}$ – тензор напряжений 2-го ранга (или физическое уравнение состояния среды, связывающее напряжения со скоростью деформации), Па; μ_i и λ_i – сдвиговая и объемная вязкости фазы i , соответственно, Па·с; \mathbf{I} – единичный тензор 2-го ранга; \mathbf{g} – вектор ускорения, связанного с гравитацией, м/с²; $K_{ji} = K_{ij}$ – коэффициент обмена количеством движения между фазами, зависящий от трения, давления, сцепления частиц и других факторов, кг/(м³·с);

$\bar{\mathbf{V}}_{ji} = \begin{cases} \bar{\mathbf{V}}_j & \text{при } \dot{m}_{ji} > 0 \\ \bar{\mathbf{V}}_i & \text{при } \dot{m}_{ji} < 0 \end{cases}$ – скорость движения меж-

фазной поверхности, м/с; \mathbf{F}_i – внешняя массовая сила, отнесенная к объему, Н/м³; $\mathbf{F}_{\text{lift},i}$ – подъемная

объемная сила, $\text{H}/\text{м}^3$; $\mathbf{F}_{vm,i}$ — присоединенная объемная сила, $\text{H}/\text{м}^3$; k_i — массовая турбулентная кинетическая энергия i -й фазы, $\text{Дж}/\text{кг}$; $\mu_{t,i} = \rho_i C_\mu k_i^2 / \varepsilon_i$ — турбулентная вязкость i -й фазы, $\text{Па}\cdot\text{с}$; ε_i — скорость диссипации турбулентной кинетической энергии i -й фазы, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{с})$; $G_{k,i} = \mu_{t,i} \nabla \bar{\mathbf{V}}_i (\nabla \bar{\mathbf{V}}_i + \bar{\mathbf{V}}_i \nabla)$, $\text{Па}/\text{с}$; $C_{ij} = 2$, $C_{ij} = 2\eta_{ji}/(1 + \eta_{ji})$ — коэффициент, связанный с дисперсией частиц [3]; $\sigma_k, \sigma_\varepsilon, C_\mu, C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}, C_{3\varepsilon}$ — параметры (константы) k — ε -модели; Θ_s — гранульная температура или массовая кинетическая энергия частиц в псевдооживленном слое, $\text{Дж}/\text{кг}$; s — индекс, относящийся исключительно к твердым частицам; $(-p_s \mathbf{I} + \tau_s) : \nabla \bar{\mathbf{V}}_s$ — объемный источник энергии, связанный с тензором напряжений твердых частиц, $\text{Вт}/\text{м}^3$; $(:)$ — оператор двойного скалярного произведения; $\nabla (k_{\Theta_s} \nabla \Theta_s)$ — дивергенция потока энергии за счет диффузии, $\text{Вт}/\text{м}^3$; k_{Θ_s} — коэффициент диффузии, $\text{кг}/(\text{м}\cdot\text{с})$; γ_{Θ_s} — диссипация энергии столкновения твердых частиц, $\text{Вт}/\text{м}^3$; φ_{gs} — величина обмена энергией между газообразной g и твердой s фазами, $\text{Вт}/\text{м}^3$; $h_i = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p(i)} dT$ — массовая энтальпия

фазы i , $\text{Дж}/\text{кг}$; $c_{p(i)}$ — массовая изобарная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; T_{ref} — температура отсчета, К ;

$$\mathbf{q}_i = - \left[\frac{\lambda_i}{c_{p(i)}} + \mu_{t,i} \right] \nabla h_i(T)$$

— вектор плотности теплового потока фазы (или физическое уравнение состояния среды, связывающее \mathbf{q} с ∇T), в котором учитывается передача теплоты за счет турбулентности потока, $\text{Вт}/\text{м}^2$; λ_i — теплопроводность фазы i , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; $Q_{ji} = -Q_{ij}$ — интенсивность обмена теплотой между фазами j и i (причем $Q_{ii} = 0$), $\text{Вт}/\text{м}^3$;

$h_{ji} = \begin{cases} h_j & \text{при } \dot{m}_{ji} > 0 \\ h_i & \text{при } \dot{m}_{ji} < 0 \end{cases}$ — энтальпия на межфазной поверхности (в случае испарения это может быть энтальпия пара при температуре капель воды), $\text{Дж}/\text{кг}$;

\mathcal{S}_i — объемный источник теплоты химических реакций, $\text{Вт}/\text{м}^3$; Y_k — массовая доля компонента химической реакции; $\mathbf{J}_k = -(\rho D_k + \mu_t / \text{Sc}_t) \nabla Y_k$ — вектор диффузного турбулентного потока k -го компонента, $\text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$; D_k — коэффициент диффузии k -го компонента, $\text{м}^2/\text{с}$; $\text{Sc}_t = \mu_t / (\rho D_t)$ — число Шмидта; D_t — коэффициент турбулентной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; \dot{r}_k — скорость образования k -го компонента химической реакции $\left(\sum_{k=1}^N \dot{r}_k = 0 \right)$, с^{-1} ; N — число компонентов химической реакции.

Коэффициент обмена количеством движения между фазами в уравнениях (2)–(4) зависит от выбранной модели гидравлического сопротивления, числа Рейнольдса, вязкости и т. д. и определяется в зависимости от физического состояния взаимодействующих фаз: *жидкость — жидкость* или *газ — газ*, *твердые частицы — газ* или *твердые частицы*. Так, например коэффициент обмена количеством движения между твердыми частицами s и газом g можно определить как [6]

$$K_{sg} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \alpha_g \rho_g |\bar{\mathbf{V}}_s - \bar{\mathbf{V}}_g|}{d_s} \alpha_g^{-2,65}, \quad (8)$$

где $C_D = \frac{24}{\alpha_g \text{Re}_s} \left[1 - 0,15 (\alpha_g \text{Re}_s)^{0,687} \right]$ — коэффициент гидравлического сопротивления; d_s — эквивалентный диаметр частиц, м ; $\text{Re}_s = \frac{\rho_g d_s |\bar{\mathbf{V}}_s - \bar{\mathbf{V}}_g|}{\mu_g}$ —

число Рейнольдса; μ_g — динамическая вязкость газа, $\text{Па}\cdot\text{с}$.

Коэффициент обмена количеством движения между газообразными либо жидкими фазами j и i [3, 8]:

$$K_{j_i s_i} = 18 \alpha_{i_s} \alpha_{j_s} \mu_{i_s} f / d_{j_s}^2,$$

где $f = C_D \text{Re} / 24$.

Градиент давления ∇p_s твердых частиц в уравнении (2) имеет место тогда, когда упаковка гранул в слое не достигла своего максимального значения. В этом случае давление в слое частиц (гранул) может определяться как в работе [3]

$$p_s = \alpha_s \rho_s \Theta_s + 2 \rho_s (1 + e_{ss}) \alpha_s^2 g_{ss} \Theta_s, \quad (9)$$

где e_{ss} — коэффициент восстановления после столкновения частиц; Θ_s — гранульная температура [7], $\text{Дж}/\text{кг}$; $g_{ss} = \left[1 - \sqrt[3]{\alpha_s / \alpha_{s,\text{max}}} \right]^{-1}$ — функция безраз-

мерного расстояния между твердыми частицами слоя [3]; $\alpha_{s,\text{max}}$ — объемная доля твердой фазы при максимально возможной упаковке частиц в слое.

Коэффициент диффузии k_{Θ_s} в уравнении (5) описывается соотношением [8]:

$$k_{\Theta_s} = \frac{15 d_s \alpha_s \rho_s \sqrt{\pi \Theta_s}}{4 (41 - 33 \eta)} \left[\begin{aligned} & 1 + \frac{12}{5} \eta^2 (4 \eta - 3) \alpha_s g_{ss} - \\ & - \frac{16}{15 \pi} \eta (33 \eta - 41) \alpha_s g_{ss} \end{aligned} \right], \quad (10)$$

где $\eta = 0,5(1 + e_{ss})$.

Член γ_{Θ_s} в (5) представляет собой скорость диссипации кинетической энергии гранул внутри твердой фазы s , связанной со столкновением твердых частиц, и определяется по формуле [9]

$$\gamma_{\Theta_s} = \frac{12(1 - e_{ss}^2) g_{ss}}{\sqrt{\pi} d_s} \rho_s \alpha_s^2 \Theta_s^{\frac{3}{2}}. \quad (11)$$

Интенсивность передачи энергии в уравнении (6) определяется через разницу температур между фазами

$$Q_{ji} = h_{ji}(T_j - T_i), \quad (12)$$

где h_{ji} — коэффициент передачи теплоты между фазами j и i , Вт/(м³·К); T — абсолютная температура фаз j и i , К.

Коэффициент передачи теплоты h_{ji} определяется по формуле [3]

$$h_{ji} = 6\lambda_j \alpha_j \text{Nu} / d_j^2, \quad (13)$$

где Nu — число Нуссельта, зависящее от физического состояния взаимодействующих фаз: жидкость, газ или твердые частицы.

Химические реакции происходят с определенной скоростью \dot{r} , которая зависит от концентраций компонентов (7) и продуктов реакции, температуры, давления и других параметров системы. Кинетическая скорость химической реакции определяет, насколько быстро образуются продукты реакции и все ли реагенты успевают прореагировать, пока находятся в газификаторе (реакторе).

В начале химической реакции концентрации реагентов имеют высокие значения, поэтому скорость прямой реакции \dot{r}_f намного больше, чем скорость обратной реакции \dot{r}_b . С течением времени скорости реакций изменяются, поскольку концентрации продуктов реакции увеличиваются, а концентрации реагентов, наоборот, уменьшаются. Этот процесс продолжается до тех пор, пока система не достигнет состояния химического равновесия, когда $\dot{r}_f = \dot{r}_b$.

В состоянии химического равновесия концентрации реагентов и продуктов реакции остаются неизменными, скорости прямой и обратной реакций равны. При этом свободная энергия Гиббса системы имеет минимальное значение, а энтропия — максимальное. Из этого условия и следует соотношение для определения константы равновесия химической реакции:

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[A]^n [B]^m}{[C]^l [D]^t}, \quad (14)$$

где k_f , k_b — кинетические константы (определяемые законом Аррениуса) прямой и обратной химических реакций, соответственно, с⁻¹; n , m , l , t — стехиометрические коэффициенты; $[A]$, $[B]$ — молярно-объемные концентрации реагентов реакции; $[C]$, $[D]$ — молярно-объемные концентрации продуктов реакции.

Реакция горения углерода — это быстрая гетерогенная реакция. Она происходит между горючей составляющей частиц твердого топлива в газификаторе и окислителем — кислородом



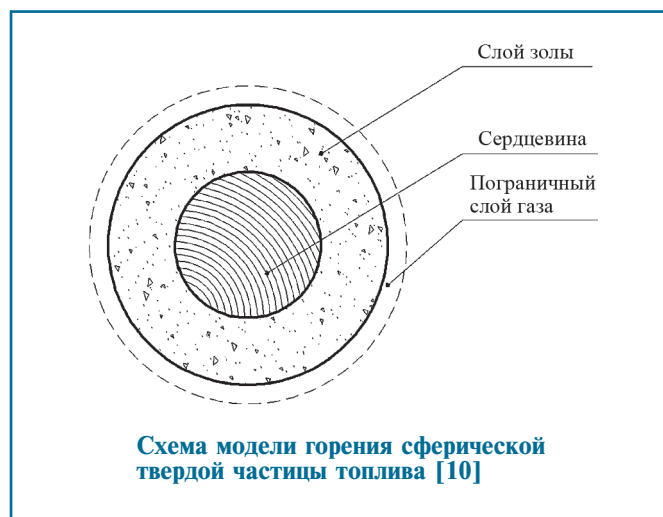
В данной постановке задачи предполагается, что частицы твердого топлива являются сферами, что позволяет значительно упростить описание их движения в потоке газов, а также применить модель горения частиц, покрытых негорючей оболочкой [10]. При этом сердцевина сферы, где происходит химическая реакция, окружена слоем не окисляющегося материала — золой. Во время горения за счет диффузии реагирующий газ проникает с внешней поверхности гранулы к ее сердцевине. Происходит химическая реакция и часть горючего материала сердцевины переходит в слой золы, диаметр сердцевины уменьшается, а толщина слоя золы соответственно увеличивается (см. **рисунок**).

Скорость химической реакции горения частицы твердого топлива определяется как

$$r_1 = \frac{P_{O_2}}{\frac{1}{k_{film}} + \frac{1}{k_{ash}}}, \quad (16)$$

где $k_{film} = f_1(\epsilon, T_g, d_p)$, $D = f_2(T_g)$, $k_{ash} = f_3(k_{film}, d_c)$, $d_c = (Y_C, Y_{CO}, Y_{ash})$ — коэффициенты [10]; d_p — эквивалентный диаметр частиц твердого топлива, мм; T_g — температура газа, К; Y_C , Y_{CO} — массовая доля углерода и монооксида углерода, соответственно, Y_{ash} — массовая доля золы; P_{O_2} — парциальное давление кислорода, Па.

Окисление монооксида углерода — это также очень быстрая реакция с выделением значительного количества теплоты. Горение CO происходит в присутствии водяного пара (как катализатора)



со скоростью протекания реакции [11]

$$r_2 = k_2[\text{CO}][\text{O}_2]^{0,5}[\text{H}_2\text{O}]^{0,5}, \quad (18)$$

где k_2 — кинетическая константа реакции, с^{-1} ; $[\text{CO}]$ — молярная концентрация монооксида углерода; $[\text{O}_2]$ — молярная концентрация кислорода; $[\text{H}_2\text{O}]$ — молярная концентрация водяного пара.

Газификация углерода углекислотой происходит по реакции Бодуара

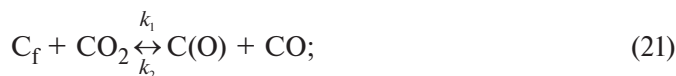


Скорость этой реакции описывается по закону [11]

$$r_3 = k_3 e^{\left(\frac{-E_3}{RT_g}\right)} [\text{C}] \left(P_{\text{CO}_2} - \frac{P_{\text{CO}}}{\exp(20,9 - 20280 / T_g)} \right), \quad (20)$$

где k_3 — кинетическая константа реакции Бодуара, $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; E_3 — энергия активации реакции Бодуара, Дж/моль; R — газовая постоянная, Дж/(моль·К); P_{CO_2} — парциальное давление углекислого газа, Па; P_{CO} — парциальное давление монооксида углерода, Па.

По данным работы [11] описание кинетики реакции Бодуара в форме Ленгмюра — Хиншелвуда наиболее точно коррелируется с экспериментальными данными, полученными при газификации углеродосодержащих материалов. Принято, что реакция Бодуара протекает в две стадии:



где C_f — активный центр; $\text{C}(\text{O})$ — комплекс *углерод — кислород*.

На первой стадии (21) CO_2 диссоциирует с активным центром свободного углерода C_f . При этом выделяется монооксид углерода и формируется комплекс *углерод — кислород* $\text{C}(\text{O})$. На второй стадии (22) комплекс *углерод — кислород* $\text{C}(\text{O})$ образует молекулу CO и новый активный центр свободного углерода C_f . CO (как ингибитор) понижает установленную концентрацию комплекса *углерод — кислород* обратной реакцией. Кинетическая скорость реакции Бодуара в форме Ленгмюра — Хиншелвуда имеет вид

$$r_3 = \frac{k_{3,1} P_{\text{CO}_2} [\text{C}]}{1 + \frac{k_{3,1}}{k_{3,3}} P_{\text{CO}_2} + \frac{k_{3,2}}{k_{3,3}} P_{\text{CO}}}, \quad (23)$$

где $k_{3,i}$, $i = \overline{1, 3}$ — кинетические константы, определяются из закона Аррениуса $k_i = A_i \exp\left(\frac{E_i}{RT_g}\right)$, с^{-1} ;

A_i — предэкспоненциальный фактор, с^{-1} ; E_i — энергия активации, Дж/моль.

Газификация углерода водяным паром происходит по реакции:

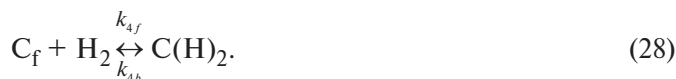
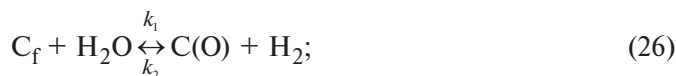


Скорость этой реакции описывается законом [11]

$$r_4 = k_4 e^{\left(\frac{-E_4}{RT_g}\right)} [\text{C}] \left(P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{\exp(17,3 - 16326 / T_g)} \right), \quad (25)$$

где k_4 — кинетическая константа реакции газификации углерода водяным паром, $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; E_4 — энергия активации реакции газификации углерода водяным паром, Дж/моль; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление водяного пара, Па; P_{H_2} — парциальное давление водорода, Па.

Описание кинетики реакции газификации углерода водяным паром в форме Ленгмюра — Хиншелвуда наиболее точно коррелируется с экспериментальными данными по газификации углеродосодержащих материалов. При этом принимается, что реакция газификации углерода водяным паром протекает в три стадии [12]:



На первой стадии H_2O диссоциирует с активным центром свободного углерода C_f , выделяется молекула водорода и формируется комплекс *углерод — кислород* $\text{C}(\text{O})$. На второй стадии комплекс $\text{C}(\text{O})$ образует молекулу CO и новый активный центр свободного углерода C_f . На третьей стадии реакции водород (как ингибитор химической реакции) реагирует с активными центрами свободного углерода. Уравнения (26), (27) описывают модель обмена кислородом, а уравнения (26), (28) представляют модель, где водород является ингибитором. Каждая из приведенных моделей по-разному объясняет ингибиторное влияние водорода. По модели обмена кислородом ингибиторное влияние происходит через равновесие реакции диссоциации (26), а по модели (28) — через формирование комплекса $\text{C}(\text{H})_2$.

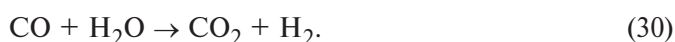
В данной работе принята модель обмена кислородом (26), (27). При этом кинетическая скорость реакции газификации углерода водяным паром

определяется в форме Ленгмюра — Хиншелвуда [12]

$$r_4 = \frac{k_{4,1} P_{\text{H}_2\text{O}} [C]}{1 + \frac{k_{4,1}}{k_{4,3}} P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_{4,2}}{k_{4,3}} P_{\text{H}_2}}, \quad (29)$$

где $k_{4,i}$, $i = \overline{1, 3}$ — кинетические константы реакции газификации углерода водяным паром, определяемые по уравнениям Аррениуса (23), с^{-1} .

Для реализации процесса получения синтез-газа, содержащего более 30 % водорода, необходимо в рабочее пространство газификатора подавать водяной пар. При этом полученный по реакциям (19) и (24) монооксид углерода реагирует с H_2O по обратимой реакции



Учитывая то, что реакция является обратимой, кинетическая скорость запишется в форме уравнения [13]

$$r_5 = 0,1k_5 \left([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{K_{5eq}} \right), \quad (31)$$

где k_5 — кинетическая константа реакции в форме Аррениуса, с^{-1} ; K_{5eq} — константа равновесия химической реакции.

Другие гомогенные реакции, протекающие в рабочем пространстве газификатора твердого топлива в кипящем слое, не играют значительной роли в процессе, так как результирующая доля продуктов реакции не превышает 1...2 % от общего объема полученного синтез-газа. Поэтому (для упрощения формулировки задачи) данные химические реакции не рассматриваются в математической модели.

Начальные условия для системы уравнений (1)–(7) при $\tau = 0$:

$$\begin{cases} \bar{V}_i = 0; & p_i = 0; & T_i = T_i^0; \\ k_i = k_i^0; & \varepsilon_i = \varepsilon_i^0; & \Theta_s = \Theta^0; \\ H_s = H^0; & \alpha_s = \alpha^0; & Y_k = Y_k^0, \end{cases} \quad (32)$$

где $i = \overline{1, n}$ — индекс фазы в потоке; T_i^0 , k_i^0 , ε_i^0 , Θ^0 , Y_k^0 — начальная температура (К), массовая турбулентная кинетическая энергия (Дж/кг) и скорость ее диссипации (Дж/(кг·с)), гранулярная температура (Дж/кг), массовая доля компоненты химической реакции, соответственно; H^0 — начальная высота слоя гранул в газификаторе, м; α^0 — объемная доля гранул слоя высотой H^0 ; $k = \overline{1, N}$ — индекс компонентов химических реакций.

Граничные условия для системы уравнений (1)–(7) при $\tau > 0$:

во входном сечении газификатора задаются параметры для газа и гранул твердого топлива и компонентов химических реакций (33)

$$\begin{cases} \mathbf{n}\bar{V}_i = V_i^{in}; & T_i = T_i^{in}; & \Theta_s = \Theta^{in}; \\ k_i = k_i^{in}; & \varepsilon_i = \varepsilon_i^{in}; & Y_k = Y_k^{in}; & \alpha_i = \alpha_i^{in}, \end{cases} \quad (33)$$

где \mathbf{n} — вектор внешней нормали к поверхности газификатора; V_i^{in} , T_i^{in} , Θ^{in} , k_i^{in} , ε_i^{in} , Y_k^{in} , α_i^{in} — нормальная скорость (м/с), температура (К), гранулярная температура (Дж/кг), массовая турбулентная кинетическая энергия (Дж/кг) и скорость ее диссипации (Дж/(кг·с)), массовая доля компоненты химической реакции и объемная доля i -й фазы на входе в газификатор соответственно;

на выходе из газификатора задаются параметры для смеси (34), газов и гранул твердого топлива и компонентов химических реакций (35):

$$p_{\max} = 0; \quad (34)$$

$$\begin{cases} T_i = T_i^{out}; & \Theta_s = \Theta^{out}; & \alpha_i = \alpha_i^{out}; \\ k_i = k_i^{out}; & \varepsilon_i = \varepsilon_i^{out}; & \mathbf{n}\nabla Y_k = 0, \end{cases} \quad (35)$$

где p_{\max} — избыточное давление смеси, Па; T_i^{out} ,

Θ^{out} , α_i^{out} , k_i^{out} , ε_i^{out} , Y_k^{out} — температура (К), гранулярная температура (Дж/кг), объемная доля i -й фазы, массовая турбулентная кинетическая энергия (Дж/кг) и скорость ее диссипации (Дж/(кг·с)) и массовая доля компоненты химической реакции на выходе из газификатора, соответственно;

на боковой стенке газификатора задаются условия внешнего теплообмена для смеси (36), напряжения сдвига для газа и гранул и нулевой нормальный градиент массовой доли компоненты химической реакции и плотность теплового потока (37):

$$\mathbf{n}(-\lambda_{\text{mix}}\nabla T_{\text{mix}}) = \alpha_{\text{eff}}(T_{\text{mix}})(T_{\text{mix}} - T_{\text{envir}}), \quad (36)$$

где λ_{mix} — теплопроводность смеси, Вт/(м·К); T_{mix} — температура смеси, К; α_{eff} — эффективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); T_{envir} — температура окружающей среды, К;

$$\begin{cases} \tau_{\text{sh.stress}i} = \mu_i (\nabla \bar{V}_i + \bar{V}_i \nabla); \\ \mathbf{n}\nabla Y_k = 0; \\ \mathbf{n}\mathbf{q} = q_s, \end{cases} \quad (37)$$

где

$$q_s = \sqrt{3} \frac{\alpha_s}{\alpha_{s,\max}} \rho_s g_{ss} \left[\frac{\pi}{6} \psi \sqrt{\Theta_s} \bar{U}_{s,\parallel} \bar{U}_{s,\parallel} - \frac{\pi}{4} (1 - e_{ss}^2) \Theta_s^{\frac{3}{2}} \right] -$$

для уравнения (5) [14]; $\tau_{\text{sh.stress}}$ — напряжения сдвига, Па; $\bar{U}_{s,\parallel}$ — вектор параллельных к вектору гравитации составляющих скорости потока твердых частиц, м/с; ψ — коэффициент отражения между частицей и стенкой.

Система уравнений (1)–(37) является полной математической формулировкой поставленной в работе задачи.

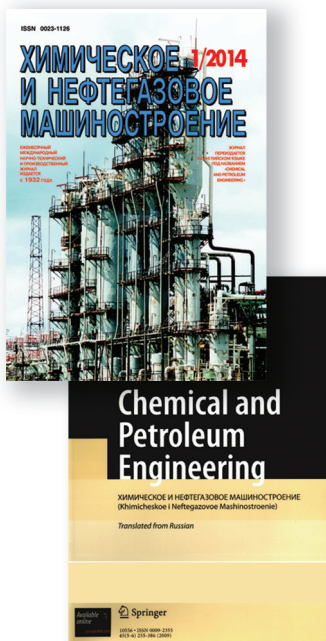
Список литературы

1. Higman C., Maarten B. Gasification. London, New York: Publ. by Elsevier Inc., 2010. 435 p. **2. Basu P.** Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. London, New York: Publ. by Elsevier Inc., 2010. 365 p. **3. Cornejo P., Farias O.** Mathematical Modeling of Coal Gasification in Fluidized Bed Reactor Using an Eulerian Granular Description // Intern. J. of Chem. Reactor Eng. 2011. V. 9(1). P. 1515–1542. **4. Панов Е.Н., Карвацкий А.Я., Кутузов С.В. и др.** Моделирование графитирования нефтяного кокса в шахтной электропечи непрерывного действия // Вестник НТУУ «КПИ». Химическая инженерия, экология и ресурсосбережение. 2011. № 1(7). С. 48–52. **5. Карвацкий А.Я., Пулинец I.В., Шилович I.Л.** Математическая модель тепло-гидродинамического состояния многокамерной печи при обжиге электродных заготовок // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. № 1/4 (55). С. 33–37. **6. Wen C.Y., Yu Y.H.** Mechanics of Fluidization // Chem. Eng. Prog. Symp. Series. 1966. V. 62. P. 100–111. **7. Ding J. A., Gidaspow D.** Bubbling Flu-

idization Model Using Kinetic Theory of Granular Flow // *AIChE J.* 1990. V. 36(4). P. 523–538. **8. Syamlal M., O'Brien T.J.** Computer Simulation of Bubbles in a Fluidized Bed // *AIChE Symp Series.* 1989. V. 85. P. 22–31. **9. Lun C.K.K., Savage S.B., Jeffrey D.J.** [at al.] Kinetic Theories for Granular Flow: Inelastic Particles in Couette Flow and Slightly Inelastic Particles in a General Flow Field // *J Fluid Mech.* 1984. V. 140. P. 223–256. **10. Marcio L.** Solid fuels combustion and gasification: modeling, simulation and equipment operation. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., 2004. 439 p. **11. Barrio, M. Hustad J.E.** CO₂ gasification of birch char and the effect of co inhibition on the calculation of chemical kinetics // *Progress in Thermochemical Biomass Conversion.* 2001. V. 1. P. 47–61. **12. Barrio M., Gebel B., Risnes H.** Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics // *Progress in Thermochemical Biomass Conversion.* 2001. V. 1. P. 32–46. **13. Petersen L., Werther J.** Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed // *Chemical Engineering and Processing.* 2005. V. 44(7). P. 717–736. **14. Johnson P.C., Jackson R.** Frictional-Collisional Constitutive Relations for Granular Materials, with Application to Plane Shearing // *J Fluid Mech.* 1987. V. 176. P. 67–93.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Выписывайте и читайте ежемесячный журнал
ХИМИЧЕСКОЕ И НЕФТЕГАЗОВОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ
Подписку можно оформить в любом почтовом отделении
или в редакции с любого месяца и на любой срок



Индекс журнала:

71042 — по каталогу Агентства «Роспечать»

38589 — по объединенному каталогу «Пресса России»

Стоимость подписки:

На 1 месяц.....1200 руб.

На 6 месяцев7200 руб.

На 12 месяцев.....14400 руб.

Стоимость электронной версии:

1 страница..... 50 руб.

1 номер.....500 руб.

12 номеров.....5000 руб.

Журнал переводится на английский язык и переиздается
под названием **Chemical and Petroleum Engineering**

Телефоны редакции: (499) 267-07-64, 8 (915) 339-37-61

E-mail: himnef@msuie.ru

Сайт: <http://himnef.ru>