

## КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ГАЗИФИКАЦИИ УГОЛЬНОГО КОКСА В $\text{CO}_2$ С УЧЕТОМ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

А.Г. Коротких, К.В. Слюсарский

Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

Термохимическое преобразование твердого топлива в газообразное является перспективным направлением исследования в связи с необходимостью повышения эффективности работы энергетических установок и снижения вредных выбросов (углерода, углекислого газа, оксидов азота и серы) в окружающую среду [1]. Использование готового продукта синтез-газа на тепловой электростанции позволяет снизить себестоимость тепловой и электрической энергии за счет более высокого КПД установок, работающих по парогазовому циклу, а также снижения стоимости исходного сырья в химической промышленности [2].

В процессе газификации твердого топлива одновременно протекает множество гомогенных и гетерогенных химических реакций. Одной из наиболее важных и медленных реакций является взаимодействие углерода топлива с углекислым газом.

В работе представлены результаты исследования газификации образцов угольного кокса с различным содержанием углерода в среде углекислого газа. Использовались образцы угольного кокса массой 20–50 мг с различной формой и структурой частиц. Газификация образцов угольного кокса проводилась в диапазоне температур изотермической выдержки 900–1200 °С с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Предварительно нагрев образца топлива в печи осуществлялся в аргоне со скоростью 50 К/мин., при достижении заданной температуры газовая среда менялась на диоксид углерода.

Получены данные термогравиметрического (ТГ) анализа исследуемых образцов кокса антрацита, каменного и бурого углей (рис. 1а). В результате обработки данных измерения построены зависимости скорости изменения массы образцов угольного кокса от времени газификации (рис. 1б).

Для описания изменения скорости убыли массы образцов угольного кокса от температуры использовалось уравнение Аррениуса:

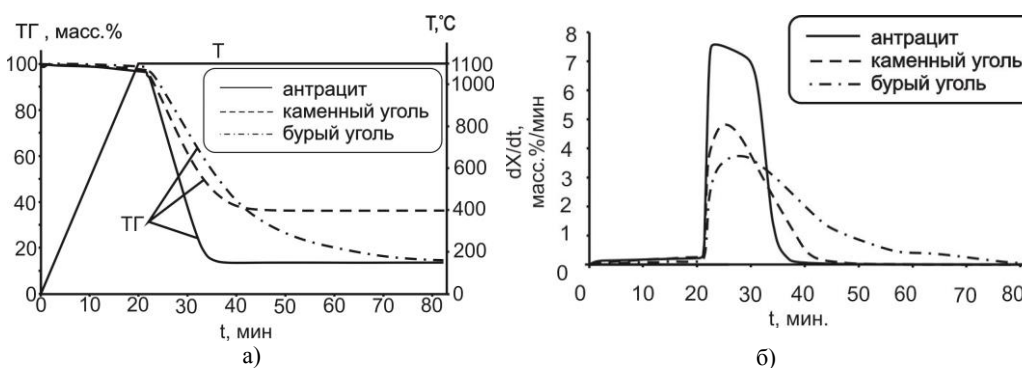


Рис. 1. – Данные ТГ-анализа (а) и скорость газификации образцов угольного кокса (б) от времени в  $\text{CO}_2$  при температуре 1100 °С

$$\frac{dX}{dt} = A_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(X) \quad (1)$$

где  $X$  – степень конверсии образцов угольного кокса, масс.%;  $t$  – время, с;  $A_0$  – предэкспонент, масс.%/с;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(кг К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $f(X)$  – функция распределения скорости реакции.

Для определения кинетических констант газификации образцов угольного кокса использовались три функции распределения скорости реакции: объемная модель (Volumetric Model – VM), модель сжимающегося ядра (Shrinking Core Model – SCM) и произвольного расположения пор (Random Pore Model – RPM) [3]:

$$f(X) = (1 - X) \quad (2)$$

$$f(X) = (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

$$f(X) = (1 - X) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} \quad (4)$$

где  $\psi$  – параметр, зависящий от структуры и пористости частиц.

Результаты расчета кинетических констант газификации образцов угольного кокса представлены в табл. 1. Отметим, что полученные значения энергии активации имеют достаточно хорошую сходимость с данными, представленными в работе [4] для близких по содержанию углерода образцов угольного топлива.

Таблица 1 – Значения кинетических констант реакции взаимодействия углерода кокса с углекислым газом

| Образец топлива | Модель |        | Эффективная скорость реакции, масс. % / с и коэффициент $R^2$ при температуре, °С |           |          |          | $E_a$ , кДж/моль | $A_0$ , масс. %/с |
|-----------------|--------|--------|---|-----------|----------|----------|------------------|-------------------|
|                 |        |        | 1200  | 1100      | 1000     | 900      |                  |                   |
| Антрацит        | VM     | $k(t)$ | 23,4/0,63   | 11,1/0,33 | 6,4/0,62 | 2,5/0,92 | 104              | 1862              |
|                 | SCM    |        | 21,4/0,88   | 10,2/0,68 | 5,7/0,88 | 2,1/0,99 | 108              | 2291              |
|                 | RPM    |        | 16,3/0,99   | 8,2/0,91  | 4,5/0,99 | 2,2/0,98 | 96               | 632               |
|                 |        | $\psi$ | 1,2   | 1,2       | 1,2      | 0,4      |                  |                   |
| Каменный уголь  | VM     | $k(t)$ | 9,3/0,64  | 6,4/0,81  | 2,1/0,82 | 0,4/0,98 | 156              | 7062              |
|                 | SCM    |        | 8,2/0,92  | 5,7/0,97  | 1,8/0,98 | 0,4/0,82 | 155              | 55418             |
|                 | RPM    |        | 6,7/0,98  | 4,5/0,99  | 1,7/0,98 | 0,4/0,98 | 140              | 12452             |
|                 |        | $\psi$ | 1,3   | 1,1       | 0,6      | 0        |                  |                   |
| Бурый уголь     | VM     | $k(t)$ | 7,9/0,91  | 6,2/0,97  | 1,6/0,97 | –        | 126              | 4446              |
|                 | SCM    |        | 6,6/0,98  | 4,5/0,97  | 1,4/0,91 | –        | 124              | 3174              |
|                 | RPM    |        | 5,8/0,99  | 5,1/0,99  | 1,6/0,98 | –        | 105              | 597               |
|                 |        | $\psi$ | 0,7   | 0,3       | 0,1      | –        |                  |                   |

В расчете функции распределения скорости реакции с использованием модели произвольного расположения пор RPM частицы получены более высокие значения коэффициента детерминации  $R^2$ , характеризующего качество аппроксимации, и несколько заниженные значения энергии активации – на 8–12, 15–16 и 19–21 кДж/моль для антрацита, каменного и бурого углей, соответственно, по сравнению с другими используемыми моделями.

Работа выполнена за счет средств субсидии в рамках реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Korotkikh A.G., Slyusarskiy K.V.** Kinetic study of coals gasification into carbon dioxide atmosphere // MATEC Web of Conferences – EDP Sciences. 2015. Vol. 23. P. 01020-1–01020-6.
2. **Manzolini G., Machi E., Gazzani M.** CO<sub>2</sub> capture in natural gas combined cycle with SEWGS. Part B: Economic assessment // Fuel. 2013. Vol. 105. P. 220–227.
3. **López-González D., Fernandez-Lopez M., Valverde J.L., Sanchez-Silva L.** Comparison of the steam gasification performance of three species of microalgae by thermogravimetric–mass spectrometric analysis // Fuel. 2014. Vol. 134. P. 1–10.
4. **Irfan M.F., Usman M.R., Kusakabe K.** Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review // Energy. 2011. Vol. 36. P. 12–40.