

УДК 662.747

Пинчук В. А.

Национальная металлургическая академия Украины

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАВНОВЕСНОЙ МОДЕЛИ

В работе представлена равновесная модель расчета характеристик системы с нахождением состава продуктов реакции, термодинамических и транспортных свойств высокотемпературных получаемых продуктов. Выполнена адаптация модели к процессам газификации углей. Проведена оценка адекватности модели по результатам испытаний опытно-промышленных газификаторов. Приведены результаты расчета процесса газификации угля ГХК «Павлоградуголь».

Рецензент: проф., д. т. н. Губинский М. В.

Прогресс вычислительной техники непрерывно расширяет возможности использования компьютерного моделирования различных процессов и проведения технологических расчетов. В настоящее время для моделирования процессов в металлургии и энергетике используются методы термодинамических расчетов равновесного состояния, позволяющих определить термодинамические характеристики процесса и состав продуктов реакций. Эти методы часто применяют в исследовании самых различных углехимических задачах (газификация, горение, гидrogenизация, экология и т. д.).

Для описания термодинамического равновесия в настоящее время используются три группы методов:

- методы, основанные на законе действующих масс (уравнениях констант равновесия);
- методы, использующие понятия химического сродства и степени завершенности химических реакций;
- методы минимизации термодинамических потенциалов.

Расчетные методы, основанные на представлений условий равновесия с помощью констант равновесия, получили широкое распространение и чаще всего используются при описании несложных систем, т. к. из полной системы независимых уравнений реакций, обычно в расчет принимаются лишь несколько уравнений, [1].

В основе методов второй группы лежит использование экстремального принципа термодинамики, записываемого в виде максимума некомпенсированной теплоты химических реакций, которая представ-

ляется как результата действия химических сил A_q вдоль некоторых координат ξ_q , называемых степенями завершенности реакций, [1]

$$dQ' = \sum_q A_q \cdot d\xi_q \geq 0. \quad (1)$$

Используя фундаментальное уравнение термодинамики

$$dU + p \cdot dv - T \cdot dS = dG - v \cdot dp + S \cdot dT = -\sum_q A_q \cdot d\xi_q, \quad (2)$$

где $A_q = -\left(\frac{dG}{d\xi_q}\right)_{p,T}$.

Методы этой группы сводятся к решению задачи о нахождении экстремума термодинамического потенциала относительно степеней завершенности реакций.

Методы третьей группы непосредственно используют свойство минимума энергии Гиббса dG в условиях равновесия. Минимальность значения энергии Гиббса относительно давления p и температуры T следует из неравенства Клаузиуса

$$-dG + v \cdot dp - S \cdot dT \geq 0. \quad (3)$$

и, поскольку $G = f(p, T, n_i)$, то, решая задачу на условный экстремум, можно найти равновесные концентрации компонентов n_i и значения всех параметров системы.

Различие подходов к решению задач термодинамического равновесия не означает возможности получения отличающихся результатов. Все названные методы являются следствием второго закона термодинамики и закона сохранения энергии, распространенными на изолированные многокомпонентные системы, находящиеся в состоянии равновесия. Отличительными особенностями и преимуществами методов третьей группы является сокращение необходимой для расчета информации; возможность моделирования большого числа самых разнообразных состояний и процессов; высокая степень универсальности и единообразия получаемой системы уравнений, которая пригодна без всяких изменений к расчетам любых видов.

Принцип третьей группы реализован в программном комплексе TERRA, разработанном в Московском государственном техническом университете им. Н. Э. Баумана. В основу алгоритма программного комплекса TERRA, положен принцип максимума энтропии в предельно равновесном состоянии, [2].

Установление фазового и химического равновесия в любой системе – реальный, необратимый процесс. Для него характерно возрас-

тание энтропии, выражаемое в соответствии со вторым началом термодинамики соотношением

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (4)$$

При установлении равновесия происходит выравнивание всех термодинамических параметров системы (температуры, давления, энтропии и т. п.) по занимаемому объему.

Поскольку термодинамическое равновесие возможно только при отсутствии обмена массой и энергией между системой и окружающей средой, то максимум энтропии должен быть обусловлен постоянством состава химических элементов и внутренней энергии в силу закона сохранения энергии

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - p \cdot dv. \quad (5)$$

Совмещая выражения (4) и (5), получим

$$T \cdot dS \geq dU + \delta A \quad \text{или} \quad T \cdot dS - dU - p \cdot dv \geq 0. \quad (6)$$

В общем случае система состоит из нейтральных и электрически заряженных компонентов газовой фазы ($i=1, 2, \dots, k$) и отдельных конденсированных (твердых или жидких) фаз ($l=1, 2, \dots, L$), выраженных в молях на единицу массы n_i и n_l . Тогда энтропия такой системы равна

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \cdot \ln \frac{R_0 \cdot T \cdot n_i}{v}) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l, \quad (7)$$

где $S_i^{(p_i)}$ - энтропия i -го компонента газовой фазы при том парциальном давлении $p_i = R_0 \cdot T \cdot n_i / v$, которой он будет иметь в равновесном состоянии; S_l - энтропия конденсированной фазы l , зависящей только от температуры; v - удельный объем всей системы; S_i^0 - стандартная энтропия i -го компонента газовой фазы при температуре T и давлении, равном 1 физической атмосфере.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых величина S достигает максимума.

При отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются следующие дополнительные связи, отражающие условия существования системы:

1. условие постоянства полной внутренней энергии при всех возможных химических превращениях, происходящих в связи с установлением равновесия;

2. условие материальной изолированности системы от окружающей среды (количество молей любого j -го химического элемента в исходном и конечном равновесном состоянии должно быть одинаковым);

3. условие электронейтральности системы в целом;

4. условие справедливости уравнения состояния идеального газа, отражающего связи между параметрами состояния системы и ее составом в рассматриваемом интервале параметров.

С математической точки зрения, отыскание максимума величины S (энтропии системы) сводится к решению задачи на условный экстремум. Для отыскания этого условного экстремума используется метод Лагранжа, [3] в соответствии, с которым составляется вспомогательная функция Лагранжа вида

$$\Lambda = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \sum_s \lambda_s \cdot \varphi_s(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (8)$$

где $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ - функция, для которой ищется условный экстремум (в данном случае это выражение для энтропии, стоящее в правой части уравнения (7)); φ_s - условия, ограничивающие область допустимых значений переменных; λ_s - неопределенные множители Лагранжа; s - число условий.

Произведя подстановки, получим выражения для функции Λ имеем

$$\Lambda(p, T, n_i, n_j, \lambda_j, \lambda_e, \lambda_u, \lambda_p) = \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \cdot \ln \frac{R_0 \cdot T \cdot n_i}{v}) \cdot n_i + \sum_{i=1}^L S_i^0 \cdot n_i + (U - \sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i) \cdot \lambda_u + \\ + \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} \cdot n_i - b_j) \cdot \lambda_j + (\sum_{i=1}^k a_{ei} \cdot n_i) \cdot \lambda_e + (p \cdot v - R_0 \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k n_i) \cdot \lambda_p \quad (9)$$

Для того, чтобы найти экстремум величины S , необходимо продифференцировать полученную функцию Λ по всем неизвестным переменным $p, T, n_i, n_j, \lambda_j, \lambda_e, \lambda_u, \lambda_p$ и найденные выражения приравнять нулю. Составленная таким образом система уравнений описывает связи, существующие в равновесии между параметрами состояния и составом рассматриваемой многокомпонентной системы.

Для определения искомым неизвестных используется метод последовательных приближений Ньютона, который заключается в ли-

неаризации исходных уравнений и последующем решении полученной системы путем итераций. Для линеаризации нелинейные члены уравнений разлагаются в ряд Тейлора относительно начального приближения, ограничиваясь членами первого порядка, [3].

В результате расчетная система уравнений становится линейной и может быть решена методом Гаусса. Полученное решение не будет окончательным, поскольку оно найдено относительно какого-то произвольно выбранного начального приближения для неизвестных, входящих в нелинейные члены. Для уточнения расчет повторяется с новым начальным приближением, равным результатам предыдущего шага, до тех пор, пока разница между двумя идущими подряд итерациями не станет меньше наперед заданной величины.

Приведенный подход для расчета равновесного состояния был использован для исследования процессов газификации твердого топлива. Наиболее перспективной технологией для производства газа из угля является газификация пылеугольного топлива в потоке с отделением зольной части в виде расплава, поэтому исследовался процесс газификации угля в потоке.

Для упрощения расчетной процедуры на первом этапе целесообразно вычислить состав исследуемого угля в моль/кг смеси и получить его брутто-формулу. Исходными данными являются состав и количество угля и окислителя, температура и давление процесса. В результате расчета определяется равновесный состав газа и конденсированной фазы и равновесные свойства системы (S , I , U , C_p и т. д.). Быстрота расчета позволяет решать многовариантные технологические задачи с варьированием параметров процесса газификации.

Для оценки прогностической способности модели были использованы зарубежные результаты, полученные при газификации различных углей на опытных установках, [4]. Проведен анализ процессов газификации по технологии Шелл-Копперс, Пренфло и Британской газовой корпорации. Расчетные и экспериментальные данные сопоставлены в таблице 1.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные показатели процессов газификации

Показатель	Шелл-Копперс		Пренфло		Британская газовая корпорация	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Температура, °С	1800	1800	2000	2000	1500	1500
Давление, МПа	1,9	1,9	2,5	2,5	2,07	2,07
Состав газа, %						
CO	65,10	64,09	63,98	64,83	61,02	63,38
H ₂	25,6	25,19	24,43	23,94	28,05	25,7
CO ₂	0,8	1,16	4,44	3,76	2,55	3,42
H ₂ S+COS	0,4	0,404	0,580	0,446	нет данных	0,458
N ₂ + прочие	8,1	9,16	нет данных	7,02	8,38	7,04
Расход кислорода, м ³ /кг угля	0,644	0,615	нет данных	0,474	0,274	0,266
Расход пара, м ³ /кг угля	-	-	нет данных	-	0,238	0,2580
Выход газа, м ³ /кг угля	2,1	1,93	нет данных	1,34	1,47	1,6

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных демонстрирует адекватность данной модели. Модель обеспечивает достаточную для практических целей точность расчета процесса газификации угля. Расхождения расчетных данных с экспериментальными в по составу газа составляет 5-6 %, а по расходу реагентов-6-7% (в отдельных случаях до 8,8 %).

Для разработки перспективных направлений использования низкосортных углей и отходов обогащения проводились исследования процессов газификации углей, относящихся к Донецкому угольному бассейну (шахта им. Героев космоса, блок №2, ГХК «Павлоград-уголь»). В таблице 2 приведены результаты расчетов различных типов газификации исследуемого угля.

Таблица 2
Расчетные показатели газификации угля ГХК «Павлоградуголь»

Показатель	Воздушная газификация	Кислородная газификация	Парокислородная газификация
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Температура, °С	1500	1800	1600
Давление, МПа	0,1	0,1	0,1
Состав газа, %			

1	2	3	4
CO	29,32	68,03	60,97
H ₂	9,99	26,81	32,83
H ₂ O	3,8	2,11	2,9
CO ₂	1,91	1,10	1,54
H ₂ S+COS	0,15	0,48	0,49
N ₂ + прочие	54,81	1,47	1,27
Расход окислителя, м ³ /кг угля	1,53	0,320	0,274
Расход пара, кг/кг угля	-	-	0,1
Теплота сгорания газа, МДж/м ³	4,8	11,6	11,3
Выход газа, м ³ /кг угля	2,54	1,38	1,59

Данная модель используется для исследования процессов газификации угля, для оценки тех или иных технологических параметров процесса, [5, 6]. Полученные результаты будут использоваться для дальнейших исследований и моделирования процесса газификации, а также для разработки комплексной схемы переработки углей с утилизацией побочных продуктов.

Литература

1. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики.- М: Химия, 1970.-440 с.
2. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М: Наука, 1982.-428 с.
3. Самарский А. А., Гулин А. В. Численные методы: Учеб. Пособие для вузов.-М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. Лит., 1989.-432 с.
4. Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля. Пер. с нем. С. Р. Исламова /Под ред. С. Р. Исламова.- М: Недра, 1986.-175 с.
5. Потапов Б. Б., Пинчук В. А. Анализ энергетического потенциала процессов термической переработки низкосортных углей./ Интегровані технології та енергозбереження/ Щоквартальний науково-практичний журнал. Харків: НТУ “ХПІ”, -2002, №2, 140 с., с. 29-33
6. Потапов Б. Б., Пинчук В. А. Исследование образования серо- и азотсодержащих веществ в процессе газификации низкосортных углей// III MIĘDZYKRAJOWA SESJA NAUKOWA «NOWE TECHNOLOGIE i OSIAGNIĘCIA W METALURGII i INŻYNIERII MATERIALOWEJ» - Czestochowa (Polska).-2002, -146-149.