

УДК 621.311.23.26

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОБМЕНА В РЕАКЦИОННОМ ЭЛЕМЕНТЕ СИСТЕМЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕПЛОТЫ*Д.И. Пащенко, О.И. Частикова, А.А. Михедов*Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрены наиболее частые причины снижения КПД высокотемпературных теплотехнологических установок и пути его увеличения. Рассмотрен один из способов повышения энергоэффективности таких установок – термохимическая регенерация. Приведено схематическое изображение реакционного элемента системы термохимической регенерации теплоты, а также описаны принципы его работы. Приведены системы дифференциальных уравнений для нестационарного процесса в термохимическом реакторе и принятые допущения для них. Составлен анализ химической кинетики уравнений, рассмотрены факторы, влияющие на протекание механизма конверсии метана. Приведены результаты численного расчета, показывающие распределение температур греющих дымовых газов по длине реакционного элемента, скорость и степень конверсии метана, а также среднюю величину невязки теплового баланса.

Ключевые слова: конверсия природного газа, математическое моделирование, материальный и тепловой баланс, регенерация теплоты, теплообмен, термохимический реактор, энергосбережение.

Наиболее энергоемкие процессы в теплоэнергетике приходится на долю высокотемпературных теплотехнологических установок (ВТУ), являющихся одними из основных потребителей топлива в стране. В большинстве случаев ВТУ работают с весьма низким КПД (20–30 %) [1] – в основном это обусловлено большими потерями тепла с отходящими дымовыми газами, достигающими иногда 70–80 % от количества энергии, подведенной в установку топлива.

Следовательно, возникает необходимость утилизации теплоты отходящих дымовых газов. В настоящее время для этой цели используют специальные теплообменные устройства: рекуператоры, регенераторы, котлы-утилизаторы. Целесообразно осуществлять утилизацию тепла таким образом, чтобы часть тепла дымовых газов могла быть возвращена обратно в рабочее пространство ВТУ, т. е. чем выше степень регенерации, тем большая экономия может быть достигнута.

Наиболее частым применяемым в промышленности способом регенерации теплоты отходящих газов является термическая регенерация – подогрев воздуха, идущего на горение, в результате чего увеличивается КПД установки. Часть тепла отработавших газов возвращается в рабочее пространство печи путем передачи его воздуху и/или топливу, подаваемым в печь для горения. Такой способ регенерации имеет ряд недостатков, устранить которые частично можно за счет

Дмитрий Иванович Пащенко (к.т.н.), доцент кафедры «Промышленная энергетика».

Ольга Игоревна Частикова, студент.

Александр Александрович Михедов, студент.

использования термохимической регенерации теплоты.

Сущность термохимической регенерации (ТХР) тепла отходящих дымовых газов заключается в использовании их физической теплоты для предварительной эндотермической переработки исходного топлива, которое при этом получает больший запас химически связанного тепла и нагревается до высокой температуры. Это дополнительное химически связанное и физическое тепло топлива, а также тепло нагретого дутьевого воздуха реализуется в рабочей камере печи, что обеспечивает соответствующее повышение ее температурного уровня и снижение удельного расхода топлива.

Основным узлом системы термохимической регенерации является термохимический реактор, представляющий собой реактор пароуглекислотной конверсии. Условием работоспособности данного аппарата является возможность осуществления глубокой конверсии метана – основного компонента природного газа. Этого можно достичь за счет наличия в реакционном пространстве эффективного катализатора и нагрева регулирующей смеси до высоких температур. Термохимическая регенерация осуществляется в термохимическом реакторе, состоящем из реакционных элементов, которые выполнены в виде труб, параллельных оси реактора и расположенных равномерно по окружности. Схематическое изображение реакционного элемента показано на рис. 1.

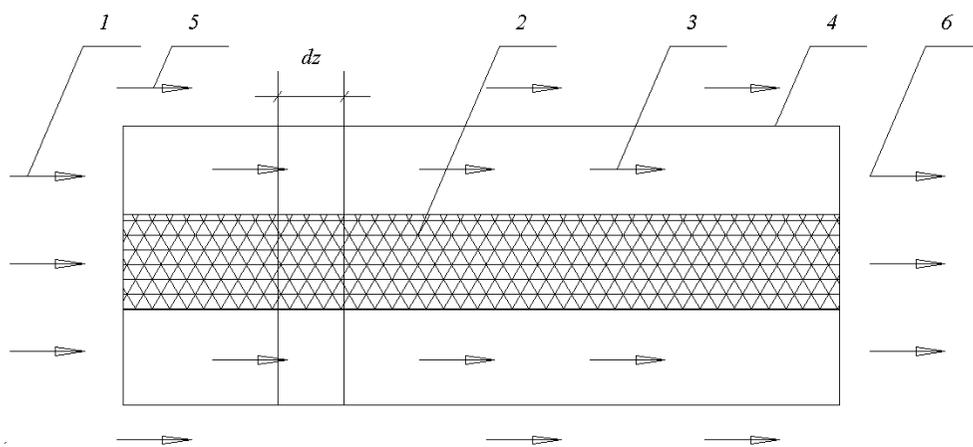


Рис. 1. Схематическое изображение реакционного элемента:

- 1 – исходная реакционная смесь; 2 – каталитическая вставка; 3 – кольцевой канал;
4 – стенка реакционного элемента; 5 – греющие дымовые газы; 6 – конвертированный газ
(синтетическое топливо)

Реакционный элемент системы термохимической регенерации состоит из металлической трубы 4 и коаксиально расположенной каталитической вставки 2, выполненной на основе оксида никеля. Реакционная смесь 1 поступает в реакционный элемент и движется в кольцевом канале 3 между трубой 4 и каталитической вставкой 2. При этом на катализаторе протекают эндотермические реакции паровой и углекислотной конверсии метана. Конвертированный газ (синтетическое топливо) 6, содержащий в качестве горючих компонентов следующие газы: водород, угарный газ, непрореагировавший метан и его гомологи, отводится в коллектор и направляется на дальнейшее использование в ВТУ в качестве топлива.

Поступив в реакционный элемент, реакционная смесь движется между наружной стенкой и каталитической вставкой. При достижении температуры,

достаточной для протекания конверсии, на катализаторе происходят эндотермические реакции паровой и углекислотной конверсии. Реакция конверсии происходит с поглощением теплоты из зоны реакции – с поверхности катализатора.

Процесс каталитической конверсии метана в реакционном элементе, изображенном на рис. 1, состоит из следующих этапов:

- 1) подвод тепла к каталитической вставке;
- 2) подвод тепла к реакционной смеси;
- 3) отвод тепла от греющих дымовых газов;
- 4) подвод исходных веществ и отвод продуктов конверсии в порах катализатора путем диффузии;
- 5) химическое превращение на активной поверхности каталитической вставки;
- 6) адсорбция газов поверхностью катализатора и химические реакции.

В общем случае для нестационарного режима процесс конверсии в термохимических реакторах описывается системой дифференциальных уравнений материального и энергетического баланса в частных производных:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \cdot D_y \cdot \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \frac{\partial C_i}{\partial z} \cdot u - r_i; \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \cdot \lambda_y \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial T}{\partial z} \cdot u \cdot c_p - \sum r_i \cdot \Delta H_i, \quad (2)$$

- где y, z – радиальное и продольное направления изменений свойств потока;
 u – скорость потока, м;
 τ – время, с;
 λ_y и λ_z – эффективные коэффициенты теплопроводности в поперечном и продольном направлениях, Вт/(м · К);
 D_y и D_z – эффективные коэффициенты диффузии в поперечном и продольном направлениях, м²/с;
 r_i – наблюдаемая скорость реакции образования или расхода i -го вещества, моль/(кг · с);
 c_p – молярная теплоемкость, кДж/(моль · К);
 ΔH_i – суммарный тепловой эффект реакций, протекающих в процессе конверсии, кДж/моль;
 T – температура, К;
 C_i – концентрация i -го компонента, [-].

Для аналитического решения системы дифференциальных уравнений (1) – (2) с соответствующими краевыми условиями введем упрощающие допущения, не приводящие к существенным погрешностям в расчетах [2].

Согласно изначальной постановке задачи исследования рассматривается вопрос использования схемы термохимической регенерации теплоты отходящих дымовых газов в промышленных высокотемпературных теплотехнологических установках, для которых характерны постоянные тепловые нагрузки в течение длительных промежутков времени. Поэтому для упрощения системы уравнений (1) – (2) поток реакционной смеси считается стационарным. Для таких установок также можно утверждать, что скорость диффузии i -го компонента в продольном направлении (ось z) много меньше скорости движения потока. Следовательно, вторым слагаемым в правой части уравнения (1) можно пренебречь и можно считать изменение всех свойств газовой среды поперек потока незначительным

по сравнению с соответствующими продольными изменениями.

С учетом принятых допущений уравнение материального баланса (1) для реакционного элемента (см. рис. 1) может быть записано как

$$\Delta C_i = r_i \eta \rho_{cat} \frac{F_{cat}}{F_{re}} \frac{\Delta z}{u}, \quad (3)$$

где ρ_{cat} – плотность катализатора, кг/м³;
 F_{cat} и F_{re} – площадь поперечного сечения каталитической вставки и реакционного элемента соответственно, м²;
 Δz – расчетный участок, м;
 u – скорость движения реакционной смеси, м/с (принимается $u = const$ на участке Δz);
 η – эффективность работы катализатора.

Для реакционного элемента, изображенного на рис. 1, стационарный процесс теплообмена между каталитической вставкой, реакционной смесью, стенкой реакционного элемента описывается следующей краевой задачей:

$$u C_p \rho_g \frac{dT_g}{dz} = \alpha_{st} (T_{wall} - T_g) \frac{P_{wall}}{F_{wall}} + \alpha_{cat} (T_{cat} - T_g) \frac{P_{cat}}{F_{cat}} - \rho_{cat} \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) \cdot \eta \cdot r_j, \quad (4)$$

$$\sigma_0 \zeta_{ncat} (T_{wall}^4 - T_{cat}^4) = \rho_{cat} \cdot \Delta z \sum_{j=1}^3 (-\Delta H_j) \eta_i r_i + \alpha_{cat} (T_{cat} - T_g), \quad (5)$$

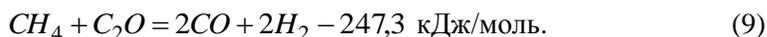
$$\alpha'_{wall} (T_{wall} - T_{fg}) S_{wall} + \sigma_0 \zeta_{nst} (T_{fg}^4 - T_{wall}^4) S_{st} = \alpha_{wall} (T_{wall} - T_g) S_{wall} + \sigma_0 \zeta_{ncat} (T_{wall}^4 - T_{cat}^4) S_{cat}, \quad (6)$$

$$T_g \Big|_{z=0} = T_{g(in)}, \quad T_{fg} \Big|_{z=0} = T_{fg(in)}, \quad (7)$$

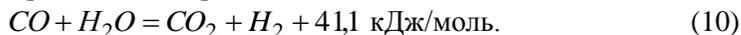
где ρ_g – плотность газовой смеси, м³/с;
 ρ_{cat} – плотность катализатора, кг/м³;
 $T_g, T_{wall}, T_{cat}, T_{fg}$ – температура реакционной смеси, стенки реакционного элемента, каталитической вставки, греющих дымовых газов, К;
 $\alpha_{wall}, \alpha_{cat}$ – коэффициенты теплоотдачи с поверхности стенки реакционного элемента к реакционной смеси и каталитической вставке, Вт/(м²·К);
 α'_{wall} – коэффициент теплоотдачи от греющих дымовых газов к стенке, Вт/(м²·К);
 ζ_{ncat} – степень черноты каталитической вставки;
 σ_0 – постоянная Стефана – Больцмана, Вт/(м²·К⁴);
 S_{cat}, S_{wall} – площадь теплоотдающей/теплопринимающей поверхности каталитической вставки и стенки, м²;
 P_{wall}, P_{cat} – периметр живого сечения реакционного элемента и каталитической вставки соответственно, м;
 F_{wall}, F_{cat} – площадь живого сечения реакционного элемента и каталитической вставки соответственно, м²;
 $T_{g(in)}, T_{fg(in)}$ – температура реакционной смеси и дымовых газов на входе соответственно, К.

Для определения скорости образования и расходования i -го компонента реакционной смеси рассмотрим химические реакции, протекающие в термохимическом реакторе (см. рис. 1). Механизм реакции конверсии метана продуктами его полного сгорания в термохимическом реакторе подробно описывается реакциями паровой и углекислотной конверсии, а также реакцией водяного газа. Та-

ким образом, для определения скорости образования и расходования того или иного газового компонента достаточно проанализировать химическую кинетику уравнений:



Реакции (7) и (8) сопровождаются реакцией водяного газа:



Кинетическая скорость реакции образования или расходования *i*-го компонента:

$$r_i = \sum R_j, \quad (11)$$

где R_j – скорость *j*-реакции, моль/(кг·с).

Зависимости для определения скоростей реакции, входящих в выражение (11), взяты из работы [4].

Важным показателем эффективности работы термохимического реактора является степень конверсии метана (χ_{CH_4}), которая показывает в общем виде, какое количество теплоты дымовых газов трансформировано в химическую энергию. Согласно термодинамическому анализу, термохимическую регенерацию целесообразно применять для повышения энергоэффективности теплотехнологических установок, если степень конверсии в термохимическом реакторе составляет больше 0,6...0,75 [6].

Исходные данные для моделирования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физические параметры объекта моделирования

Параметр	Значение
Внутренний диаметр реакционного элемента, м	0,06
Диаметр каталитической вставки, м	0,04
Катализатор:	Ni = 10 % (ГИАП-3)
– носитель	Al ₂ O ₃
– плотность катализатора, кг/дм ³	1,6
– эффективная площадь реакции, м ² /г	155
– общий объем пор, мл/г	0,9
Материал стенки реакционного элемента	45X25H10C2(НК-40)

В табл. 2 представлены технологические параметры объекта моделирования.

Таблица 2

Технологические параметры объекта моделирования

Параметр	Значение
Расход газовой смеси, м ³ /ч	11,304
Скорость газовой смеси, м/с	2,0
Давление газовой смеси, бар	~1
Соотношение CH ₄ : H ₂ O : CO ₂ : N ₂	1 : 0,67 : 0,33 : 2,51
Парциальные давления компонентов, бар:	
– метан (CH ₄)	0,221
– углекислый газ (CO ₂)	0,073
– водяной пар (H ₂ O)	0,147

Параметр	Значение
– азот (N ₂)	0,559
Температура метана до смешения с дымовыми газами, °С	20
Температура дымовых газов после рабочей камеры, °С	1000
Степень конверсии на выходе из реактора, [-]	0,75

Задача математического моделирования схематически изображена на рис. 2.

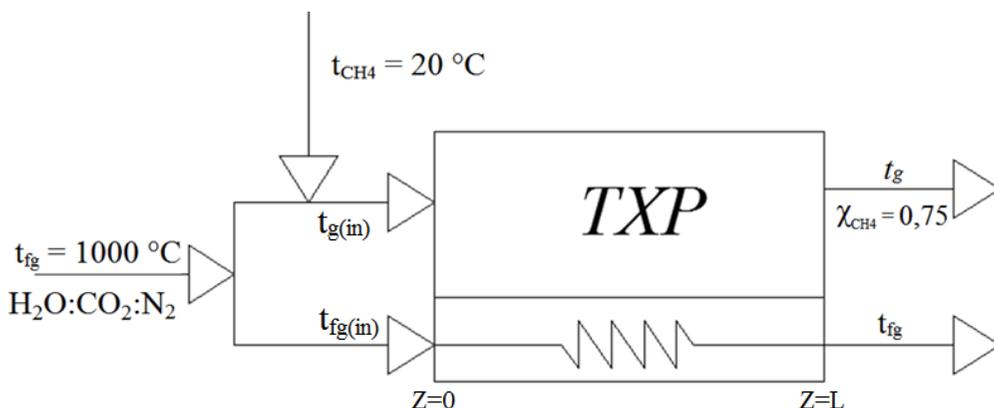


Рис. 2. Задача математического моделирования

Температуру смеси метана и дымовых газов определяем методом последовательного приближения из следующего выражения:

$$t_g = \frac{G_{fg} t_{fg} c_{p_{fg}} + G_{CH_4} t_{CH_4} c_{p_{CH_4}}}{G_g c_{p_g}}, \quad (12)$$

где t_g, t_{fg}, t_{CH_4} – температуры реакционной смеси, дымовых газов и метана соответственно, °С;

G_g, G_{fg}, G_{CH_4} – расход реакционной смеси, дымовых газов и метана соответственно, кг/с;

c_{pi} – изобарная теплоемкость, кДж/(кг · °С).

Скорость конверсии природного газа зависит от многих факторов, но решающими из них являются температура и концентрация метана в реакционной газовой смеси. В исходной реакционной смеси объемная концентрация метана равна 22,1 %. Температура на начальном участке достаточно высока при высокой концентрации метана, что обеспечивает максимальную скорость конверсии метана именно на начальном участке. По мере движения смеси по реакционному пространству скорость конверсии падает главным образом из-за снижения температуры и концентрации метана, а также за счет продуктов конверсии, в основном водорода, который тормозит реакцию. На рис. 3 показано изменение скорости конверсии метана по длине реакционного элемента, полученное численным решением уравнения (3).

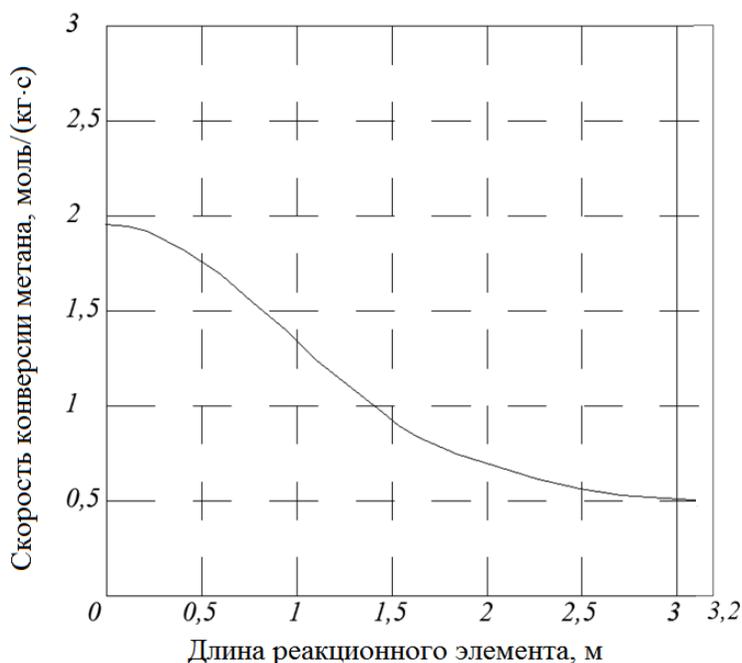


Рис. 3. Изменение скорости реакции конверсии метана по длине реакционного элемента

При прохождении реакционной смеси через реакционный элемент происходит изменение состава реакционной смеси. Степень конверсии метана определяет количество физической теплоты дымовых газов, трансформированной в химическую энергию конвертированного газа – нового синтетического топлива. Поэтому особенно важно знать изменение степени конверсии метана по длине реакционного элемента.

В соответствии с рис. 4 можно проследить, что на начальном участке реакционного элемента степень конверсии возрастает быстрее, чем на конечном участке. Это объясняется тем, что скорость конверсии метана на начальном участке гораздо больше, чем на конечном.

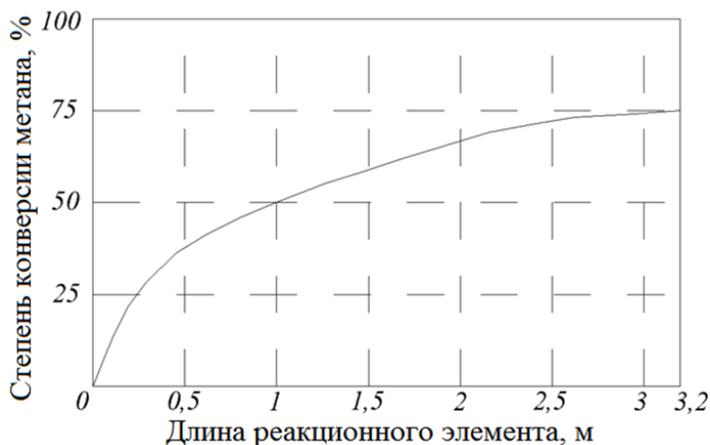


Рис. 4. Изменение степени конверсии метана по длине реакционного элемента

Распределение температур греющих дымовых газов, каталитической вставки и реакционной смеси по длине реакционного элемента, полученные из системы уравнений (4) – (6) представлены на рис. 5.

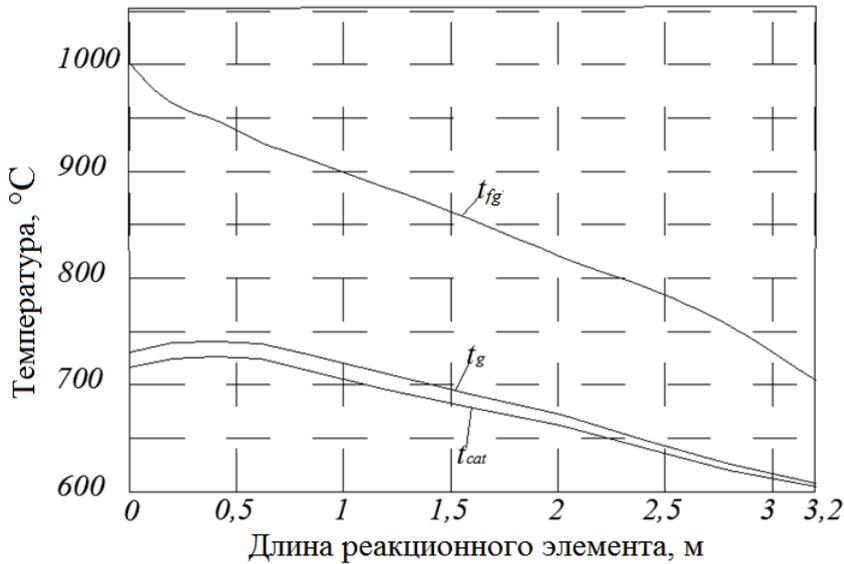


Рис. 5. Распределение температур греющих дымовых газов, каталитической вставки и реакционной смеси по длине реакционного элемента

Рис. 5 показывает, что на начальном участке реакционного элемента (0; 0,5) м происходит незначительный рост температуры реакционной смеси и каталитической вставки. Объясняется это высокой разностью температур между греющими дымовыми газами и реакционной смеси, и каталитической вставки. Далее температуры каталитической вставки и реакционной смеси равномерно снижаются до значений 608 и 603 °C соответственно. Температура греющих дымовых газов изменяется с 1000 °C на входе до 708 °C на выходе из реакционного элемента.

Правильность расчетов распределения температуры проверялась на основании составленного уравнения теплового баланса для всего реакционного элемента в целом и на элементарных участках (Δz) в частности. В общем виде интегральное уравнение теплового баланса для реакционного элемента имеет вид

$$Q_{in} = Q_{out} + Q_{conv}, \quad (13)$$

где Q_{in} – входящее в реакционный элемент тепло, Дж;
 Q_{out} – выходящее из реакционного элемента тепло, Дж;
 Q_{conv} – количество теплоты, трансформированное в химическую энергию, Дж.

Каждое из слагаемых выражения (12) определяется как

$$Q_{in} = t_g \cdot G_g \cdot c_{pg}; \quad (14)$$

$$Q_{out} = Q_{out(fg)} + Q_{out(sf)} = t_{fg} \cdot G_{fg} \cdot c_{pfg} + t_{sf} \cdot G_{sf} \cdot c_{psf}, \quad (15)$$

где t_{sf} , G_{sf} , c_{psf} – температура (°C), расход (кг/с) и теплоемкость Дж/(кг·°C) синтетического топлива соответственно;

$$Q_{conv} = \Delta H_{conv} \cdot \Delta \chi_{CH_4}, \quad (16)$$

где ΔH_{conv} – тепловой эффект общей реакции конверсии метана (7) – (9), Дж;

$\Delta \chi_{CH_4}$ – изменение степени конверсии метана на участке Δz .

Невязка теплового баланса оценивалась по выражению

$$\varepsilon = \left| \frac{(Q_{out} - Q_{conv}) - Q_{in}}{Q_{in}} \right|. \quad (17)$$

Для реакционного элемента в целом величина невязки теплового баланса составила 3,6 %. Также тепловой баланс проверялся выборочно для некоторых участков реакционного элемента. Во всех случаях был получен удовлетворительный результат.

Выводы

1. Произведено математическое моделирование процессов, протекающих в термохимическом реакторе, которые включают в себя процессы тепломассообмена и химического реагирования.

2. Разработано математическое описание процесса конверсии метана в реакционном элементе термохимического реактора. С помощью математической модели произведены численные расчеты процессов тепломассообмена при каталитической конверсии метана. Определено распределение скорости конверсии метана и степень конверсии метана по длине реакционного элемента, а также получено распределение температур реакционной смеси, греющих дымовых газов и каталитической вставки по длине реакционного элемента.

3. С помощью математической модели установлено, что степень конверсии метана $\chi_{CH_4} = 0,75$ достигается при длине реакционного элемента $\sim 3,2$ м для следующих начальных параметров: $t_{fg} = 1000$ °C; $t_{CH_4} = 20$ °C; $CH_4:H_2O:CO_2:N_2 = 1 : 0,67 : 0,33 : 2,51$; $u = 2$ м/с; катализатор ГИАП-3 ($NiO \approx 10$ %), $d_{re} = 0,06$ м; $d_{cat} = 0,04$ м. Невязка теплового баланса по всей длине реакционного элемента составила 3,6 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Данилов О.Л., Мунц В.А. Использование вторичных энергетических ресурсов. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. – 154 с.
2. Коваль П.И. Физико-химический анализ и оптимизация технологии крупнотоннажного производства метанола: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск: Томский политехн. ун-т, 1997. – 20 с.
3. Olmsted J.H., Grimes P.G. Heat engine efficiency enhancement through chemical recovery of waste heat // Proceedings of 7th International Energy Conversion Engineering Conference. – 1972. – P. 241-248.
4. Пащенко Д.И. Повышение энергетической эффективности высокотемпературных теплотехнологических установок за счет термохимической регенерации теплоты: Дис. ... канд. техн. наук. – Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2011. – 142 с.
5. Щелоков А.И., Пащенко Д.И. Производство и использование синтез-газа в системах термохимической регенерации теплоты // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 12(80). – С. 10-14.
6. Пащенко Д.И. Сравнительная оценка энергетической эффективности применения термохимической регенерации теплоты дымовых газов // Промышленная энергетика. – 2010. – № 11. – С. 8-10.

Статья поступила в редакцию 7 декабря 2016 г.

MATHEMATIC SIMULATION OF HEAT AND MASS TRANSFERPROCESSIN THE REACTION ELEMENT OF THERMOCHEMICAL HEAT RECOVERY SYSTEM

D.I. Pashchenko, O.L. Chastikova, A.A. Mihedov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The paper deals with the most common causes of reducing the efficiency of high temperature thermal technology installations and ways of its increase. One of the ways of heat regeneration - thermochemical regeneration was introduced. A diagram of the reactionary element of thermochemical heat regenerationsystem was shown and as well as the way of its works. The system of differential equations for non-stationary process in a thermochemical reactor was considered and assumptions were made for them. Analysis of chemical kinetics equations was made, and the factors influencing the course of the mechanism of methane conversion were considered. The paper examines numerical results of the simulation showing the temperature distribution of the heating flue gases on the length of the reaction element, the rate and extent of methane conversion, and average value of heat imbalance.

Keywords: *energy saving, generation of heat, the thermochemical reactor, the conversion of natural gas, mathematical simulation, material and heat balance, heat and mass transfer.*

*Dmitry I. Pashchenko (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.
Olga L. Chastikova, Student.
Alexander A. Mihedov, Student.*