

ПАРОВЫЕ КОТЛЫ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО, ГОРЕЛОЧНЫЕ УСТРОЙСТВА И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОТЛОВ

УДК 662.764; 66.011

Исследование конверсии углей и шламов в потоке перегретого пара¹

© 2013 г. Богомолов А.Р.², Алексеев М.В.², Сорокин А.Л.², Прибатурин Н.А.²,
Кагакин Е.И.³, Шевырёв С.А.³

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН² –
Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева²

Приведены результаты экспериментального исследования и численного моделирования паровой конверсии низкосортных углей и отходов угледобывающей промышленности. По результатам расчета определены массовые концентрации компонентов газовой фазы: H_2 , CO – при различных соотношениях расхода пара и исходного материала.

Ключевые слова: паровая газификация, отходы угледобычи и углеобогащения, численное моделирование, кинетика газификации.

DOI: 10.1134/S0040363613120047

В новой энергетической программе Правительство России поставило задачу к 2020 г. примерно в 1.5 раза увеличить долю угля в энергобалансе страны [1]. Рост темпа добычи и повышение доли обогащения угля повлекут за собой увеличение количества отходов угледобывающей промышленности, содержащих органическую составляющую, объемы которой экономически целесообразно использовать, но которая не вполне пригодна для переработки при существующих традиционных технологиях. К таким отходам можно отнести высокозольные шламы углеобогащительных фабрик, штыб и отсев, образующиеся при угледобыче, а также низкосортные угли. Минэнерго России 27 февраля 2013 г. провело заседание Научно-технического совета угольной промышленности, на котором был рассмотрен вопрос о концепции проекта “Разработка типового энерготехнологического комплекса для комплексной переработки низкосортных углей и отходов угледобывающей промышленности с получением моторных топлив и генерации электрической и тепловой энергии”. Согласно концепции, большое значение приобретает развитие технологий нетопливного использования органической части низкосортных углей и отходов угледобывающей промышленности. Одной из технологий переработки таких материалов, имеющих высокие влажность и зольность, является их газификация перегретым

водяным паром [2, 3]. Преимущество использования водяного пара в качестве газифицирующего агента подтверждается и недавними зарубежными исследованиями, представленными, например, в работах [4–8]. Создание промышленной технологии переработки требует большого объема экспериментальных исследований, который может быть значительно сокращен при сочетании модельных экспериментальных исследований с численным моделированием процесса конверсии. Результаты исследований, представленные в данной работе, направлены на реализацию технологии конверсии отходов угледобывающей промышленности перегретым водяным паром в целях получения среднекалорийного топливного газа или синтез-газа для химической промышленности, в том числе для производства синтетических жидких топлив.

Экспериментальные исследования процесса паровой газификации углеродсодержащих отходов проводились на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис. 1. Конверсия образцов угольных отходов осуществлялась в плотном слое частиц в среде перегретого (до 1200°C) водяного пара без доступа кислорода при давлении, незначительно превышающем атмосферное. Перегретый пар получали при сгорании стехиометрической водородно-кислородной смеси в потоке водяного пара [3]. Расходы пара и горючей смеси составляли соответственно 5–10 л/мин ($t = 120–130^\circ\text{C}$) и 2–5 л/мин. В качестве исходного материала использовались отходы угля (штыб) шахты “Березовская” с влажностью $W^a = 1.08\%$, содержанием летучих веществ $V^d = 19.27\%$, золь-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-08-31162-мол_а¹ и ГК №14.740.11.0101.

² 630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 1. ИТ СО РАН.

³ 650000, г. Кемерово, Весенняя ул., д. 28. КузГТУ.

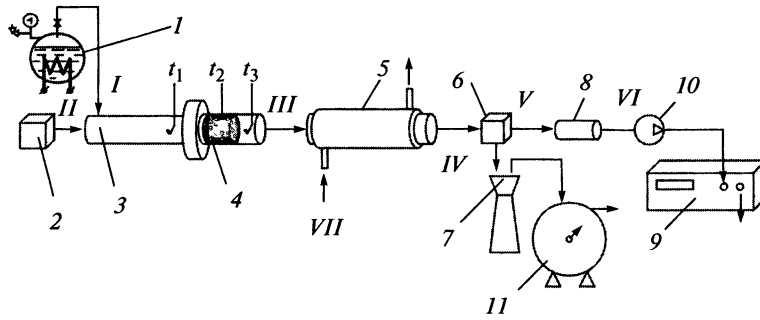


Рис. 1. Схема экспериментального стенда.

I – вход низкотемпературного пара; *II* – вход высокотемпературного пара; *III* – выход парогазовой смеси; *IV* – выход конденсата; *V* – выход влажного газа; *VI* – выход сухого газа; *VII* – охлаждающая вода; *1* – парогенератор; *2* – генератор горючей смеси; *3* – зона смешения рабочего участка; *4* – реакционная зона рабочего участка; *5* – емкость разделения; *7* – емкость сбора конденсата; *8* – емкость осушения газа; *9* – газоанализатор; *10* – перистальтический насос; *11* – газовый барабанный счетчик; T_1, T_2, T_3 – измерение температуры соответственно перед реакционной зоной, в реакционной зоне и после нее

ностью $A^d = 9.59\%$ и элементным составом $N = 1.51\%$, $C = 77.27\%$ и $H = 3.94\%$. Материал предварительно карбонизировали (проводили удаление летучих веществ) прогревом при температуре 600°C в течение 30 мин. Фракционный состав частиц колебался в пределах 3–4 мм; масса образца была около 2.5 г. Измерения концентраций продуктов реакций (CO , H_2 , CO_2 , O_2 , CH_4) осуществлялись на поточном газоанализаторе “Тест-1”.

В результате экспериментальных исследований были получены зависимости образования основных продуктов процесса паровой газификации от его длительности и температуры пара при постоянных расходах последнего. Уменьшение массы образца при конверсии за время экспери-

мента составляло от 12% при температуре 735°C до 58% при температуре 1000°C .

На рис. 2 представлены типичные результаты измерения температуры в образце и объемных концентраций компонентов в полученной смеси газов. В интервале времени 0–300 с происходит прогрев образца и вытеснение содержащегося в нем воздуха. Заметную концентрацию O_2 в продуктах газификации можно объяснить каталитическим восстановлением CO_2 на зольном каркасе, описанном в [9].

Результаты измерения температуры образца использовались для определения коэффициента теплоотдачи от потока пара к гранулированному углеродному сырью при внезапном повышении температуры теплоносителя на входе в слой по методике, описанной в [10–12]. Для вычисления коэффициента теплоотдачи согласно этой методике использовалась аналитическая аппроксимация временной зависимости температуры тонкого слоя зернистой среды на начальном этапе нагрева. Теплофизические свойства принимались постоянными. Предполагалось, что при нагреве зерен среды температурное поле однородно в объеме зерна. Обработка результатов измерения температуры показала, что коэффициент теплоотдачи хорошо описывается формулой $Nu = 0.03772Re^{0.8}$ [13].

В условиях эксперимента имеется большой избыток H_2O , концентрации остальных компонентов малы, поэтому для приближенного описания кинетики паровой конверсии учитывались следующие реакции:

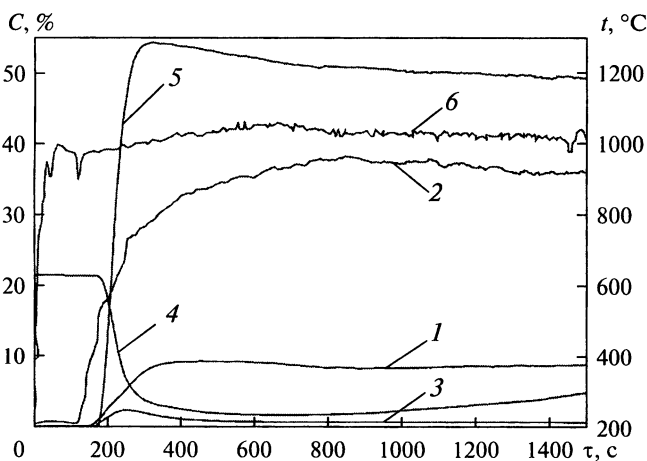
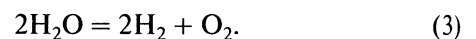
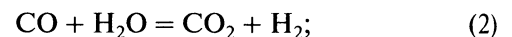
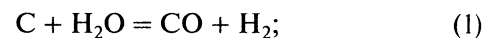


Рис. 2. Зависимости образования характерных продуктов реакции при газификации отходов угля шахты “Березовская” (стационарные условия). Температура в слое материала 1000°C .

Объемные концентрации: *1* – CO_2 ; *2* – CO ; *3* – CH_4 ; *4* – O_2 ; *5* – H_2 ; *6* – температура в слое t_2

Приведенные реакции являются стехиометрическими, т.е. характеризуют соотношение между количествами вступающих в реакцию реагентов и продуктов, образующихся в процессе газификации углерода. Предоставленная последовательность реакций не соответствует реальной их последовательности.

Для получения количественных данных по скоростям реакций была разработана методика обработки экспериментальных данных. При этом предполагалось, что объемный выход продуктов конверсии постоянен. Для определения массового выхода компонентов численным интегрированием произведений экспериментальных объемных концентраций CO и CO₂ на плотности этих компонентов и объемный расход (неизвестный) вычислялся относительный массовый выход углерода M_C в этих компонентах. Отношение изменения массы образца ΔM_C к относительному выходу углерода M_C позволяет определить нормировку временной зависимости выхода углерода $\Delta m_C(\tau)$, кг/с, а также абсолютные временные зависимости массового выхода $\Delta m_{O_2}(\tau)$, $\Delta m_{CO}(\tau)$ и $\Delta m_{CO_2}(\tau)$, кг/с.

Обозначим массовые скорости реакций (1)–(3) ΔM_j , кг/с, где j – номер реакции. Тогда для системы реакций получим следующую систему линейных уравнений для суммарных скоростей выхода компонентов:

$$\frac{\mu_{CO}}{\mu_{CO} + \mu_{H_2}} \Delta M_1 - \frac{\mu_{CO}}{\mu_{CO} + \mu_{H_2O}} \Delta M_2 = \Delta m_{CO}(\tau);$$

$$\frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{CO_2} + \mu_{H_2}} \Delta M_2 - \Delta M_3 = \Delta m_{CO_2}(\tau);$$

$$\frac{\mu_{O_2}}{\mu_C + \mu_{O_2}} \Delta M_3 = \Delta m_{O_2}(\tau).$$

Из этой системы линейных уравнений для каждого измерения по известным зависимостям выхода компонентов вычисляются массовые скорости реакций (1)–(3). Для проверки методики проводился расчет массового выхода H₂ по рассчитанным скоростям реакций (1)–(3) по следующей формуле:

$$\Delta m_{H_2} = \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{CO} + \mu_{H_2}} \Delta M_1 + \frac{\mu_{H_2}}{\mu_{CO_2} + \mu_{H_2}} \Delta M_2.$$

Наибольшее расхождение типичных результатов расчета с экспериментальными данными не превышает 15%, что свидетельствует о работоспособности примененной методики. На рис. 3 представлены графики массовых скоростей R_1 – R_3 , полученные при обработке экспериментальных данных для карбонизированных отходов угля шахты “Березовская”.

В интервале 500–1500 с скорости реакций (1) и (2) практически постоянны и монотонно увели-

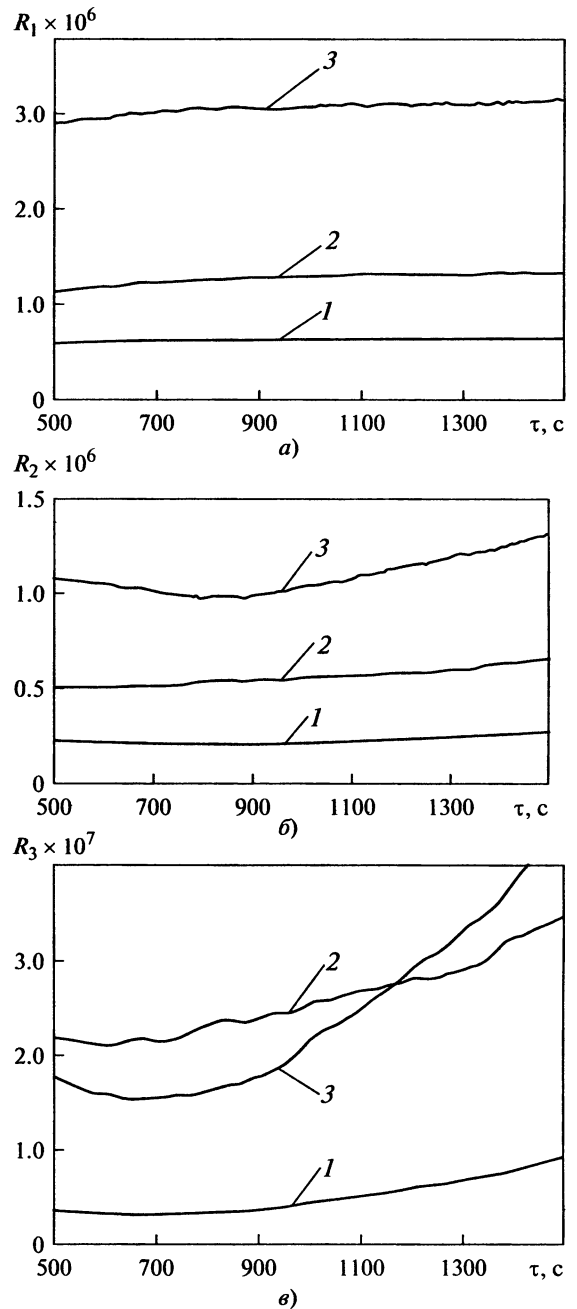


Рис. 3. Зависимость массовой скорости для реакций (1)–(3) (а–в соответственно) от времени для карбонизированных отходов угля шахты “Березовская”. Температура процесса, °С: 1 – 735; 2 – 880; 3 – 1000

чиваются с ростом температуры. Скорость каталитической реакции (3) в этом интервале времени немонотонно зависит от температуры, что можно объяснить неоднородностью состава зольного каркаса, через который происходит фильтрация водяного пара. Заметное повышение скорости реакции (3) с ростом температуры определяется утолщением слоя зольного каркаса при уменьшении массы образца.

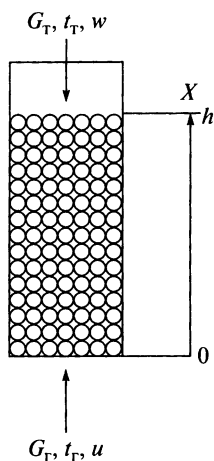


Рис. 4. Схема расчета

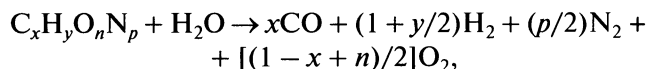
Численное моделирование процесса газификации проводилось для газификатора, представляющего собой вертикальный цилиндрический теплоизолированный аппарат, в который сверху подается дисперсный углеродсодержащий материал. Перемещаясь вниз под действием собственного веса (при удалении зольного остатка из нижней части газификатора), материал образует пористую среду, через которую противотоком движется перегретый пар. Предварительные оценки интенсивности межфазного теплообмена показали, что высота корпуса должна быть значительно больше его диаметра, поэтому моделирование можно проводить в одномерном приближении, пренебрегая неоднородностью основных параметров (скорости, температуры) по сечению корпуса.

При разработке модели в основу была положена модель автотермической слоевой газификации, описанная в [14]. При автотермической паровоздушной газификации эндотермическая реакция взаимодействия углерода с H₂O протекает при сгорании части углерода с кислородом. При паровой газификации, в отличие от паровоздушной, кислород отсутствует, и тепло, обеспечивающее протекание указанной реакции, создается перегретым паром. Это позволяет упростить модель [14].

В указанной модели предполагается, что дисперсная фаза состоит из сферических частиц одинакового диаметра с жестким зольным скелетом, поры которого равномерно заполнены углеродом, влагой и летучими веществами. Вещество частиц состоит из углерода, влаги, летучих веществ и инертного зольного остатка. Система пар – угольные частицы представляет собой гетерогенную смесь. Дисперсная фаза движется под действием собственного веса сверху вниз, в противоток происходит фильтрация газовой фазы (рис. 4). При моделировании процессов, протекающих в твер-

дой фазе: пиролиза, гетерогенного реагирования, а также при описании теплопроводности твердой фазы используется континуальный подход [15]. Температура твердой фазы в фиксированной точке – это осредненная по сечению аппарата температура поверхности частиц (наличием температурных и концентрационных градиентов в частице пренебрегали). Гидродинамические (сопротивление фильтрующемуся потоку газа) и теплофизические (теплопроводность, теплоемкость) свойства твердой фазы равномерно распределены по высоте слоя и не изменяются в радиальном направлении. Газовая фаза включает в себя перегретый пар, газообразные продукты пиролиза и продукты гетерогенного и гомогенного химического реагирования, представляющие собой однородную смесь идеальных газов, подчиняющихся уравнению состояния Клапейрона–Менделеева. Давление принято постоянным и равным атмосферному.

Процесс термического разложения угольных частиц рассматривается как переход влаги и летучих компонентов из твердой фазы в газовую. Для процессов сушки и выхода летучих веществ приняты Аррениусовы зависимости скоростей от температуры. Летучие вещества представлены гипотетическим веществом C_xH_yO_nN_p. Для описания химического реагирования газовых компонентов при соответствующих температурах учтены скорости гомогенных реакций, протекающих по следующему механизму [14]:



где x, y, p, n – молярные концентрации элементов в летучих, которые определены по данным элементного анализа угля и приняты постоянными.

Система уравнений модели включает уравнения переноса компонентов газовой фазы, уравнение энергии газовой фазы, уравнения переноса компонентов твердой фазы, уравнение энергии твердой фазы. Более подробно модель описана в [16].

Проведено численное исследование процесса газификации органического сырья в газификаторе с тепловой мощностью потока пара 50 кВт. При данной мощности и температуре пара $t_r = 1000^\circ\text{C}$ площадь сечения газификатора S составляет $4.4 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, радиус корпуса $R = 0.0375 \text{ м}$. Расход пара, поступающего в газификатор при данной мощности, $G_r = 0.0189 \text{ кг/с}$. В качестве твердого топлива для моделирования газификации был выбран шлам Центральной обогатительной фабрики “Березовская” со следующими значениями массовой доли: влаги $W^r = 35\%$, углерода $C^r = 42.6\%$, водорода $H^r = 2.9\%$, кислорода $O^r = 13.9\%$, азота $N^r = 0.4\%$, массовая доля летучих $V^r = 28.8\%$. Расчетные молярные коэффициенты для летучих C_xH_yO_nN_p: $x = 2.0374$, $y = 6.0695$, $n = 1.8328$, $p = 0.0602$; при этом молярная масса летучих со-

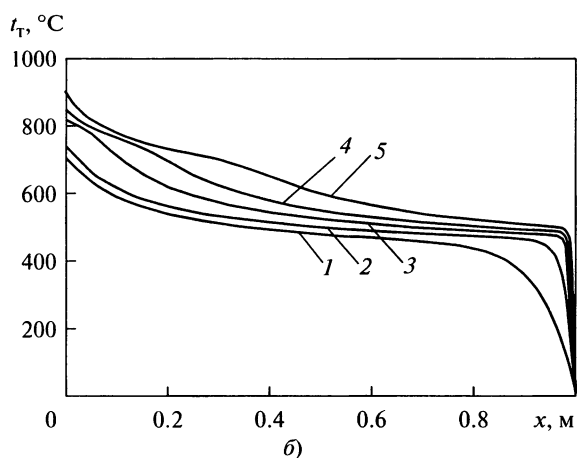
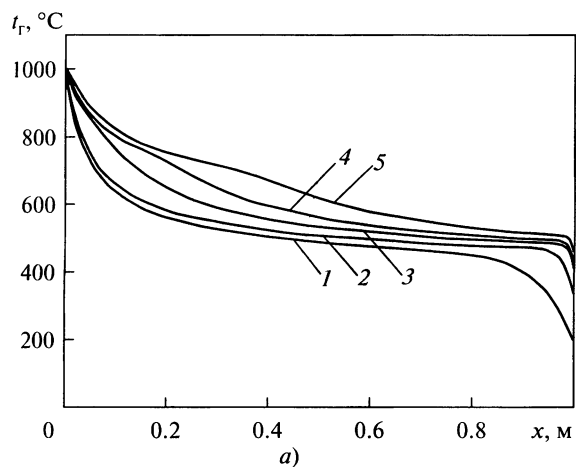


Рис. 5. Профили температуры газовой фазы t_g (а) и твердой фазы t_s (б) по высоте рабочего участка при различных значениях K_T .

Значения K_T : 1 – 1; 2 – 0.5; 3 – 0.25; 4 – 0.2; 5 – 0.16; диаметр зерна твердой фазы $d = 0.004$ м

ставляет 0.0608 кг/моль. Диаметр зерна твердой фазы $d = 0.004$ м, высота газификатора $h = 1$ м, начальная температура твердой фазы $t_s = 20^\circ\text{C}$. Расход твердой фазы выбирался из отношения расходов $K_T = 1; 0.5; 0.25; 0.16-0.176$, где $K_T = G_T/G_p$ – отношение начального расхода твердой фазы к расходу пара.

На рис. 5 показаны профили температуры газовой и твердой фаз по длине рабочего участка. Температура газовой фазы уменьшается с 1000°C на входе в газификатор до $500-250^\circ\text{C}$ на выходе в зависимости от расхода твердой фазы. Подобным образом изменяется профиль температуры твердой фазы t_s . При движении твердой фазы происходит повышение температуры t_s от координаты $x = h$ к координате $x = 0$. На выходе рабочего участка температура твердой фазы изменяется в пределах от 700 до 900°C . При уменьшении расхода твердой фазы происходит повышение средней

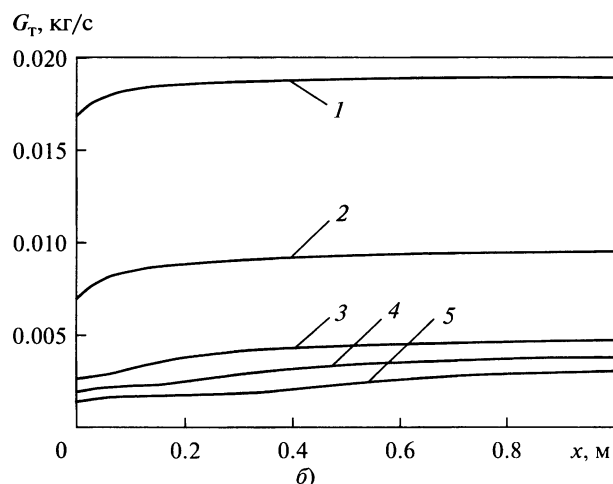
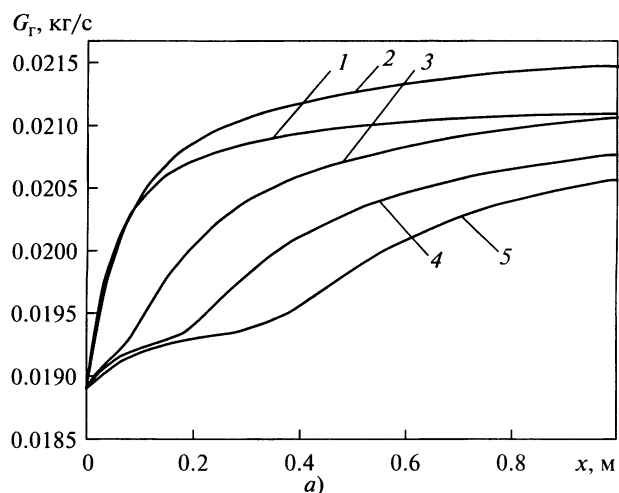


Рис. 6. Профили массового расхода газовой фазы G_g (а) и твердой фазы G_s (б) по высоте рабочего участка при различных значениях K_T .

Обозначения см. рис. 5

температуры газовой фазы и температуры твердой фазы. На рис. 6 показано изменение расхода газовой и твердой фазы. Можно заметить, что уменьшение расхода твердой фазы G_s не всегда приводит к снижению расхода газовой фазы G_g . Например, при понижении относительного расхода твердой фазы K_T с 1 до 0.5 расход газовой фазы увеличивается. Для объяснения этого факта рассмотрим данные относительных массовых концентраций летучих V_T и углерода C_T в твердой фазе (рис. 7). Результаты расчетов показали, что профиль относительной массовой концентрации влаги W_T в твердой фазе изменяется подобно профилю массовой концентрации летучих V_T . Данный факт объясняется тем, что в математической модели скорости выхода влаги и летучих определяются одинаковой зависимостью от температуры твердой фазы. Поэтому в данной модели зоны сушки и карбонизации совпадают. Полный выход

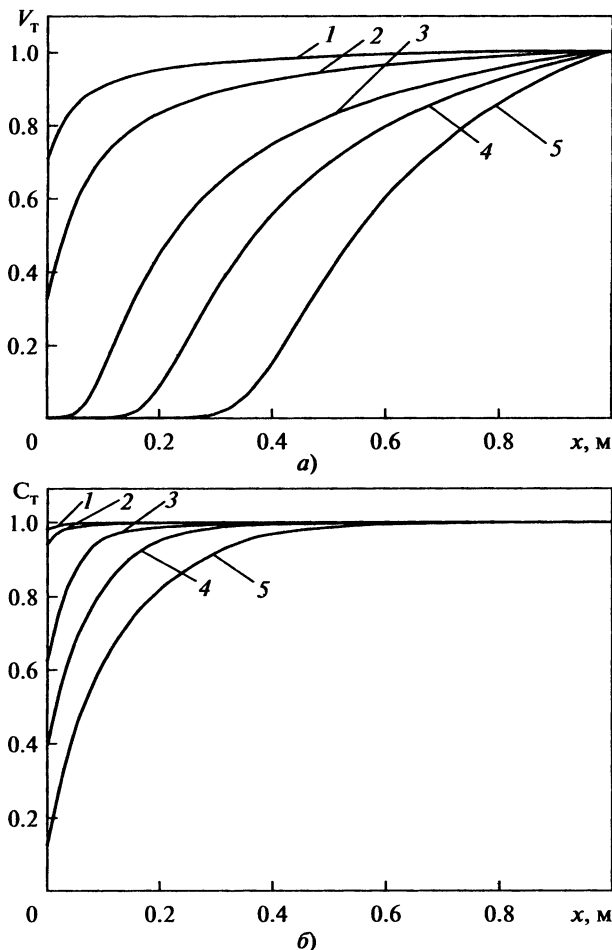


Рис. 7. Профили относительной массовой концентрации летучих в твердой фазе V_T (а) и углерода в твердой фазе C_T (б) по высоте рабочего участка при различных значениях K_r . Обозначения см. рис. 5

влаги W_T и летучих V_T (рис. 7, а) на всей высоте газификатора происходит при отношении расходов K_r около 0.25. При последующем уменьшении относительного расхода твердой фазы зоны сушки и выхода летучих перемещаются в нижнюю часть газификатора. Рассмотрим профиль концентрации углерода C_T на рис. 7, б. Существенное изменение профиля концентрации возникает только при значении расходного коэффициента K_r меньше 0.25. Данный факт объясняется низкой температурой для конверсии углерода из-за выхода влаги и летучих. Предельный расход $K_r = 0.16$ получен при уменьшении массовой концентрации углерода C_T до 10%. На рис. 8 представлены значения профилей массовых концентраций водорода m_{H_2} и оксида углерода m_{CO} .

При рассмотрении профилей массовой концентрации водорода m_{H_2} и оксида углерода m_{CO} в газовой фазе была найдена их зависимость от из-

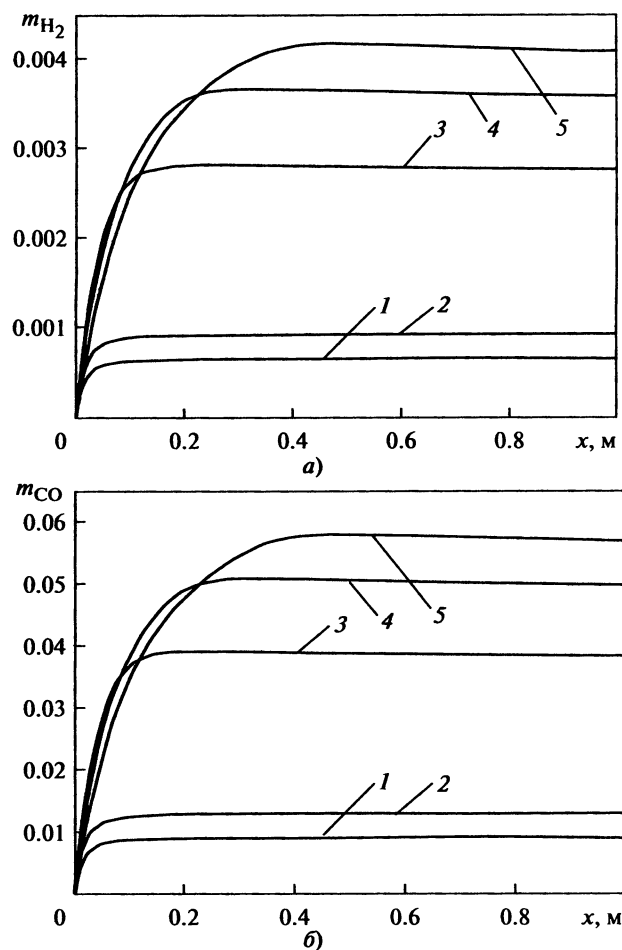


Рис. 8. Профили массовой концентрации H_2 в газовой фазе m_{H_2} (а) и CO в газовой фазе m_{CO} (б) по высоте рабочего участка при различных значениях K_r . Обозначения см. рис. 5

менения массовой концентрации углерода в твердой фазе. Это указывает на то, что основным фактором в изменении массовой концентрации водорода m_{H_2} и оксида углерода m_{CO} является процесс паровой конверсии углерода.

Анализ изменения профилей массовой концентрации влаги в твердой фазе и летучих, полученных при численном моделировании, выявил совпадение зон сушки и карбонизации (зоны пиролиза и окисления летучих), что обусловлено математическим описанием процесса выхода летучих и влаги в математической модели. При уменьшении расхода твердой фазы и неизменности начального расхода газовой фазы зона конверсии углерода увеличивается, зоны сушки и карбонизации уменьшаются. Увеличение массовой концентрации водорода и оксида углерода в газовой фазе определяется паровой конверсией

углерода твердой фазы. Паровая конверсия летучих веществ в газовой фазе пренебрежимо мала.

В заключение можно отметить, что при постановке задачи была выбрана технологическая схема процесса конверсии углеродсодержащих материалов в виде одностадийного аппарата. Исследование характеристик аппарата такого типа в данной работе выявило, что реализация в одном аппарате процессов сушки, карбонизации и паровой конверсии является противоречивой задачей. Для улучшения характеристик паровой конверсии углеродсодержащих материалов представляется перспективной разработка двухстадийной технологии с разделением процессов сушки и карбонизации углеродсодержащих материалов и процесса паровой конверсии карбонизированного продукта, полученного в первой стадии. Реализация численного эксперимента для двухстадийной технологии является предметом дальнейшего исследования.

Список литературы

1. **Исламов С.Р.** Энергоэффективное использование бурых углей на основе концепции “Термококк”: Дис. ... докт. техн. наук. Красноярск, 2010.
2. **Конверсия** углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара / Н.А. Прибатурин, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев, С.А. Шевырёв // Вестник Кузбасского гос. техн. ун-та. 2010. № 4. С. 89–93.
3. **Изучение** горения водород-кислородной смеси в потоке водяного пара низкой температуры / Н.А. Прибатурин, В.А. Федоров, М.В. Алексеев, А.Л. Сорокин // Тепловые процессы в технике. 2012. № 6. С. 261–266.
4. **Steam** gasification of low rank fuel-biomass coal and sludge mixture in a small scale fluidized bed / К.Н. Ji, В.Н. Song, Y.J. Kim et al. // Proc. of the European Combustion Meeting. 2009. P. 1–5.
5. **Gasification** reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars with steam and CO₂ / L. Zhang, J. Huang, Y. Fang, Y. Wang // Energy and Fuels. 2006. V. 20. P. 1201–1210.
6. **High-temperature** gasification reactivity with steam of coal chars derived under various pyrolysis conditions in a fluidized-bed / H. Liu, H. Zhu, M. Kaneko et al. // Energy and Fuels. 2010. V. 24. P. 68–75.
7. **Steam** gasification of biomass-derived char for the production of carbon monoxide-rich synthesis gas / S.T. Chaudhari, S.K. Bej, N.N. Bakhshi, A.K. Dalai // Energy and Fuels. 2001. V. 15. P. 736–742.
8. **Chaudhari S.T.** Production of hydrogen and/or syngas (H₂ + CO) via steam gasification of biomass-derived chars // Energy and Fuels. 2003/ V. 17. P. 1062–1067.
9. **Catalytic** and noncatalytic mechanisms in steam gasification of char from the pyrolysis of biomass / M. Kajita, T. Kimura, K. Norinaga et al. // Energy and Fuels. 2010. V. 24. P. 108–116.
10. **Ветров Б.Н.** Измерение коэффициентов теплоотдачи от потока газа к шихте в условиях неадиабатичности процесса // ЖТФ. 1955. № 7. С. 48–56.
11. **Короваев Н.М.** Метод определения коэффициентов теплопередачи в слое зернистого материала // Изв. АН СССР. ОТН. 1956. № 6. С. 89–98.
12. **Короваев Н.М.** К определению коэффициентов теплообмена в слое зернистого материала // Изв. АН СССР. ОТН. 1957. № 11. С. 69–71.
13. **Чечеткин А.В.** Высокотемпературные теплоносители. М.: Госэнергоиздат, 1962.
14. **Проо А.А.** Численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих тепло- и массообмен с химическими реакциями в слоевом газификаторе // Математические методы и моделирование. 2004. Вып. 33. С. 71–78.
15. **Нигматулин Р.И.** Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
16. **Моделирование** слоевого противоточного газификатора для конверсии углей и шламов в потоке перегретого пара / М.В. Алексеев, А.Р. Богомолов, Н.А. Прибатурин и др. // Горение твердого топлива. 2012. С. 3.1–3.8.