

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

УДК 662.764:662.659

Перспективы высокотемпературной газификации угля и шлама¹

© 2013 г. Богомолов А.Р.², Шевырёв С.А.³, Алексеев М.В.²
ИТ СО РАН² – КузГТУ³

Приведены результаты экспериментального исследования газификации карбонизированного угля и шлама в среде высокотемпературного водяного пара. Представлены компонентный состав полученной газовой фазы и результаты расчета скорости конверсии углерода.

Ключевые слова: паровая газификация угля, синтез-газ, скорость конверсии.

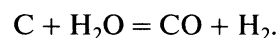
DOI: 10.1134/S0040363612080024

В последнее время заметно возрос интерес к альтернативным возобновляемым источникам энергии [1, 2] и нетрадиционным технологиям переработки органических топлив. Прогноз использования топливно-энергетических ресурсов в России показывает, что намечается значительный прирост добычи и переработки угля [3, 4]. Однако при этом один из основных факторов, сдерживающих развитие рынка угля, – негативное воздействие на окружающую среду при традиционном его сжигании для получения тепловой и электрической энергии [5]. Кроме того, рост потребления повлечет за собой увеличение количества попутных отходов, например шламов углеобогатительных фабрик, штыба. Для рационального использования энергоресурсов, улучшения экологической ситуации и повсеместного вовлечения в энергетику возобновляемых ресурсов необходима реализация нетрадиционных технологий переработки, одной из которых является газификация.

Целесообразность применения данной технологии определяется возможностью конвертировать любые органические вещества в синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), который может служить среднекалорийным топливом с теплотой сгорания 6.7–18.8 МДж/м³ [6] либо ценным исходным продуктом для химической промышленности (синтез метанола, высших спиртов, ацетилена, диметилового эфира и др.). Наиболее перспективным направлением является бескислородная газификация углеродсодержащих веществ высокотемпературным (1300°C и выше) водяным паром при

давлении, близком к атмосферному, а принятые параметры процесса конверсии – наиболее предпочтительными для промышленного осуществления технологии производства тепла и энергии с внутрицикловой газификацией (IGCC – integrated gasification combined cycle) [7]. Это направление позволяет увеличить энергетический КПД ТЭС (до 50% и более) и значительно сократить объем выбросов вредных веществ в атмосферу.

Процесс паровой газификации углерода протекает в соответствии с основной химической реакцией:



Кроме представленной возможны и другие реакции, в результате которых образуются метан и углекислый газ [8]. В процессе паровой конверсии происходит двухстадийное взаимодействие углерода с водяным паром [9], причем при температуре от 1000°C и выше CO_2 расходуется на образование CO , а содержание CH_4 составляет менее 0.1%. Поэтому получаемый синтез-газ характеризуется высоким содержанием H_2 и CO .

Важный параметр, влияющий на качество синтез-газа, – содержание серы в исходном материале. При газификации происходит образование сернистых соединений, которые негативно влияют на катализаторы для производства синтетического жидкого топлива. Для углей различных месторождений содержание серы может достигать 5% (Иркутский угольный бассейн), однако для Кузбасса этот показатель не превышает 0.3–1.0%. Кроме того, существенное преимущество паровой газификации над паровоздушной – это отсутствие оксидов азота, которые снижают теплоту сгорания получаемого газа и являются балластом при синтезе химических веществ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (госконтракт № 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.

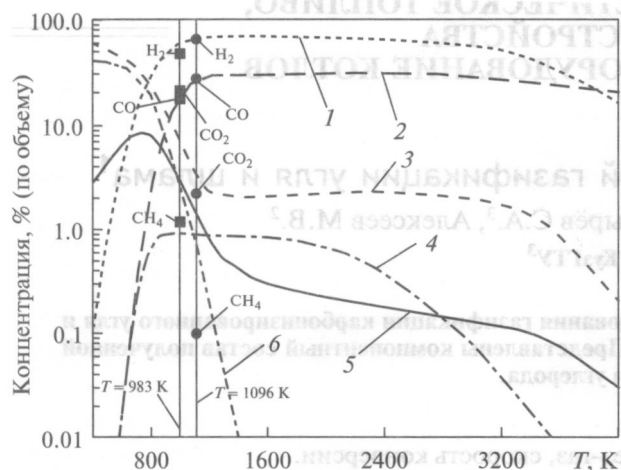


Рис. 1. Сравнение экспериментальных данных по составу газовой фазы при паровой газификации угля и шлама с результатами численного расчета [15].

Результаты расчета: 1 — H_2 ; 2 — CO ; 3 — H_2O ; 4 — H_2S ; 5 — CO_2 ; 6 — CH_4 ; точки — экспериментальные данные

Применение высокотемпературного водяного пара при давлении, близком к атмосферному, обусловлено следующими преимуществами:

низкими материальными затратами и затратами на компримирование реакционного газа по сравнению с процессами под давлением (особенно по сравнению со сверхкритическим ожидением [10]);

возможностью получать качественный газ, требуемый для синтеза химических веществ; для процесса Фишера–Тропша необходимо, чтобы отношение концентраций CO к H_2 составляло 1 : 2;

относительной простотой получения высокотемпературного пара ($1100^\circ C$ и выше); интенсивное развитие водородной энергетики позволяет использовать водородно-кислородную смесь;

увеличением суммарного выхода CO и H_2 при повышении температуры процесса газификации (независимо от характеристик обрабатываемого материала) и вместе с этим снижением выхода CH_4 и CO_2 [11] (рис. 1), причем CO_2 расходуется в процессе газификации [9];

возможностью экономии топлива (например, по сравнению с известными процессами Лурги,

Винклера и Копперс–Тотцека, в которых применяется парокислородное дутье, экономия топлива достигает 5, 15 и 18% соответственно [12]).

Применение этой технологии перспективно для переработки низкосортных углей, шламов (отходы угольных обогатительных фабрик) и штыба (производный продукт от добычи каменного угля). Среди отходов добычи и обогащения углей Кузбасса для производства синтез-газа возможно использование, например, штыба и шлама углей марок Д и Г [13, 14].

Важный параметр для промышленных установок газификации — размер частиц, который составляет, мм: для плотного слоя 3–30, для кипящего слоя 1–5, в потоке 0.1 [9]. Размер частиц влияет на скорость образования синтез-газа (чем больше частица, тем медленнее скорость процесса). При размере частиц менее 2 мм это влияние становится незначительным и поэтому предпочтительно использовать материал с гранулами указанного размера [10]. Следует также отметить, что для процессов, происходящих в стационарном (плотном) слое, необходимо использовать вещества с монодисперсным гранулометрическим или близким к нему составом. Если диапазон размеров частиц широк, то происходит снижение порозности слоя в отдельных областях из-за случайного попадания в большие поры между крупными частицами мелких, в результате чего области засыпки становятся слабо проницаемыми для потока пара.

На основе анализа литературных данных для исследований были выбраны процессы бескислородной газификации углеродсодержащих веществ водяным паром при температуре выше $800^\circ C$ и давлении, близком к атмосферному. Исходным материалом служили шлам и угли Кузбасса (см. таблицу). Использование водяного пара в качестве газифицирующего агента обусловлено стремлением получить качественный состав синтез-газа, а также топливный газ с более высокой теплотой сгорания [8] (по сравнению с другими способами газификации).

Исследования проводились на экспериментальном стенде, упрощенная схема которого представлена на рис. 2. При этом расходы низкопотенциального водяного пара и горючей смеси

Характеристики используемых материалов

Материал	Элементный состав, % (по массе)			Влагосодержание W^a , %	Выход летучих веществ V^d , %	Зольность A , %
	N	C	H			
Уголь шахты “Березовская”	1.51	77.27	3.94	1.08	19.27	9.59
Уголь разреза “Междуреченский”	1.89	80.04	3.94	1.07	19.76	7.96
Шлам ЦОФ* “Березовская”	—	83.80	4.84	1.92	30.61	46.0

* ЦОФ — Центральная обогатительная фабрика.

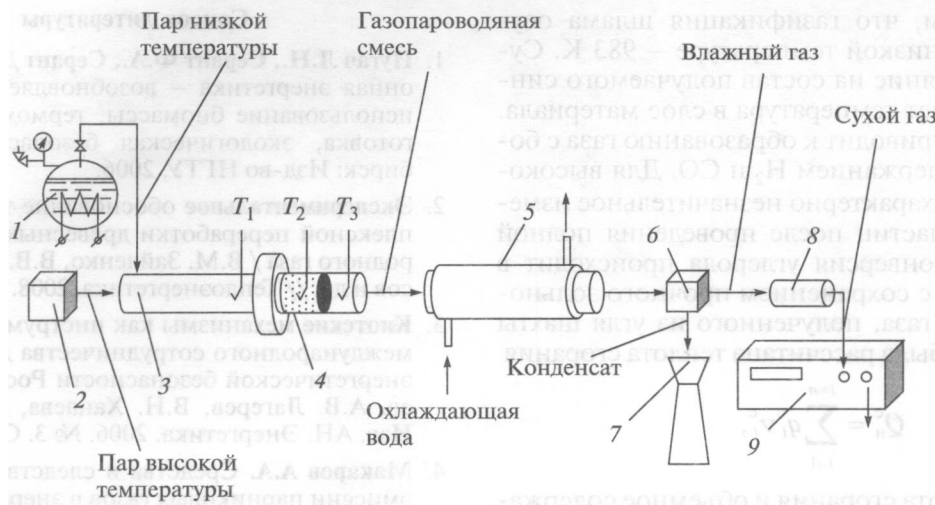


Рис. 2. Схема экспериментального стенда.

1 – парогенератор; 2 – генератор горючей смеси; 3 – зона смешанного рабочего участка; 4 – реакционная зона рабочего участка; 5 – конденсатор; 6 – емкость разделения; 7 – емкость сбора конденсата; 8 – емкость осушения газа; 9 – зона загорания; T_1, T_2, T_3 – температура перед реакционной зоной, в реакционной зоне и после нее

($H_2 + O_2$) составляли 6–23 и 2–4 $дм^3/мин$ (такие значения позволяют получить водяной пар с температурой до $1200^{\circ}C$); температура низкопотенциального пара была на уровне $120–125^{\circ}C$; масса загружаемых образцов 1–4 г, размер частиц 3–4 мм. Исследования проводились для условий плотного слоя частиц. Длительность каждого эксперимента составляла около 15 мин (900 с).

Основной элемент лабораторного стенда – это рабочий участок, разделенный на две зоны: смешения низкотемпературного пара из парогенератора и высокотемпературного водяного пара, получаемого при горении горючей смеси, и реакционная. В рабочем участке размещены три хромель-алюмелевые термопары, регистрирующие температуру до, в слое и после слоя загружаемого материала (T_1, T_2, T_3). Состав газа контролировали портативным газоанализатором “Тест 1”, который позволял измерять концентрации следующих компонентов: H_2, CO, CO_2, CH_4 и O_2 . Внутренний диаметр рабочего участка 20, длина 300 мм.

Результаты экспериментальных исследований показали, что при высокотемпературной паровой газификации карбонизированного угля и шлама можно получить высококалорийную газовую смесь, состав которой позволяет использовать ее для производства синтетического жидкого топлива. Далее приведен компонентный состав газовой фазы при паровой конверсии карбонизированного угля и шлама (% по объему):

- уголь шахты “Березовская”: $O_2 – 1.5; N_2 – 5.1; CO – 29; CO_2 – 2.3; H_2 – 62; CH_4 – 0.1$ ($T_1 = 1257 K; T_2 = 1096 K$; высота слоя 20 мм; время газификации $\tau = 633$ с; степень конверсии $X = 9.97\%$; скорость конверсии $k = 1.57 \times 10^{-4}$ г/(г · с);

- шлам ЦОФ “Березовская”: $O_2 – 5.4; CO – 18.3; CO_2 – 21.9; H_2 – 55.2; CH_4 – 1.3$ ($T_1 = 1083 K; T_2 = 983 K$; высота слоя 22 мм; время газификации $\tau = 1800$ с; степень конверсии $X = 11.32\%$; скорость конверсии $k = 6.28 \times 10^{-5}$ г/(г · с).

Результаты исследования состава газа, полученного в процессе паровой газификации, были сопоставлены с результатами расчета по [15] (см. рис. 1). Из графика следует их удовлетворительное согласование по H_2, CO, CH_4 как для угля, так и для шлама. Значительное расхождение по CO_2 происходит при газификации шлама и менее значительное – при газификации угля. Вероятно, это

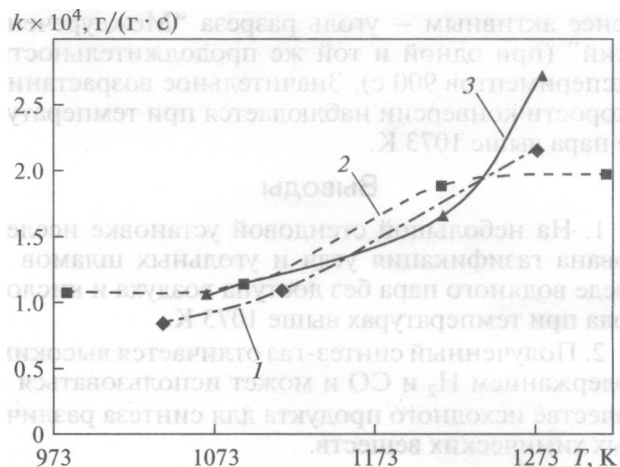


Рис. 3. Зависимость скорости конверсии образцов от температуры пара.

Материал: 1 – уголь шахты “Березовская”; 2 – уголь разреза “Междуреченский”; 3 – шлам ЦОФ “Березовская”

объясняется тем, что газификация шлама осуществлена при низкой температуре – 983 К. Существенное влияние на состав получаемого синтез-газа оказывает температура в слое материала. Ее повышение приводит к образованию газа с более высоким содержанием H_2 и CO . Для высокозольного шлама характерно незначительное изменение размера частиц после проведения полной газификации. Конверсия углерода происходит в объеме частицы с сохранением прочного зольного каркаса. Для газа, полученного из угля шахты “Березовская”, была рассчитана теплота сгорания

$$Q_n^c = \sum_{i=1}^{i=n} q_i^c v_i^c,$$

где q_i^c , v_i^c – теплота сгорания и объемное содержание горючего газа в смеси. Значение теплоты сгорания составило 11.685 МДж/м³, что примерно в 1.5 раза выше аналогичного показателя для газифицированного угля.

Для определения скорости конверсии при паровой газификации в зависимости от температуры пара были использованы карбонизированные угли, характеристики которых представлены в таблице. Скорость процесса конверсии определяли по формуле

$$k = \frac{m_0 - m}{m_0 \tau},$$

где m_0 – начальная масса образца; m – масса образца, оставшаяся после газификации; τ – время процесса газификации.

Результаты расчета представлены на рис. 3. Видно, что с повышением температуры водяного пара происходит увеличение скорости конверсии образцов. Причем среди представленных образцов при температуре выше 1253 К наиболее реакционно-активным показал себя образец шлама и менее активным – уголь разреза “Междуреченский” (при одной и той же продолжительности экспериментов 900 с). Значительное возрастание скорости конверсии наблюдается при температуре пара выше 1073 К.

Выводы

1. На небольшой стендовой установке исследована газификация угля и угольных шламов в среде водяного пара без доступа воздуха и кислорода при температурах выше 1073 К.

2. Полученный синтез-газ отличается высоким содержанием H_2 и CO и может использоваться в качестве исходного продукта для синтеза различных химических веществ.

3. Содержание в синтез-газе азота и негорючих веществ невелико, а теплота сгорания достигает 11.6 МДж/м³. Это позволяет использовать его в качестве экологически чистого топлива для энергетики.

Список литературы

1. Пугач Л.Н., Серант Ф.А., Серант Д.Ф. Нетрадиционная энергетика – возобновляемые источники, использование биомассы, термохимическая подготовка, экологическая безопасность. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006.
2. Экспериментальное обоснование технологии комплексной переработки древесных отходов и природного газа / В.М. Зайченко, В.В. Косов, В.Ф. Косов и др. // Теплоэнергетика. 2008. № 7. С. 47–52.
3. Киотские механизмы как инструмент расширения международного сотрудничества для обеспечения энергетической безопасности России / Б.Г. Санеев, А.В. Лагерева, В.Н. Ханаева, А.В. Чемезов // Изв. АН. Энергетика. 2006. № 3. С. 121–127.
4. Макаров А.А. Средства и следствия сдерживания эмиссии парниковых газов в энергетике России // Изв. РАН. Энергетика. 2008. № 5. С. 3–19.
5. Швердяев О.Н., Кулиш О.Н., Швердяева Н.В. Утилизация золотходов и снижение выбросов оксидов азота – основа создания экологически чистой угольной ТЭС // Промышленная энергетика. 2007. № 2. С. 44–47.
6. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И. Экологически чистые угольные энерготехнологии. Киев: Наукова думка, 2004.
7. Gasification characteristics of coal/biomass blend in a dual circulating fluidized bed reactor / M.W. Seo, J.H. Goo, S.D. Kim et al. // Energy and Fuels. 2010. V. 24. P. 3108–3118.
8. Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Тарасов В.А. Анализ технологии газификации твердого топлива // Вестник Чувашского ун-та. 2010. № 3. С. 194–205.
9. О механизме паровой газификации угля / А.П. Баскаков, А.М. Дубинин, В.Г. Тупоногов, Д.В. Филиппов // Промышленная энергетика. 2008. № 4. С. 40–42.
10. Газификация каменных углей водой при сверхкритических условиях / А.А. Востриков, С.А. Псаров, Д.Ю. Дубов и др. // Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 29–38.
11. Coal-gasification kinetics derived from pyrolysis in a fluidized-bed reactor / J.M. Lee, Y.J. Kim, W.J. Lee, S.D. Kim // Energy. 1998. V. 23. № 6. P. 475–488.
12. Дубинин А.М., Панов О.М. Паровая бескислородная газификация углей как средство экономии топлива // Теплоэнергетика. 1997. № 4. С. 51–53.
13. Угли кольчугинской серии Кузбасса как сырье для нетопливного использования на основе новой классификации / И.В. Еремин, Т.М. Броновец, А.С. Арцер и др. // Химия твердого топлива. 1984. № 6. С. 3–11.
14. ГОСТ 25543-88. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. М.: Изд-во стандартов, 1991.
15. Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Хан Л. Плазменно-паровая газификация петрококка // IV Междунар. симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: сб. науч. тр. Иваново: Иванов. гос. химико-технол. ун-т, 2005. С. 600–605.