УДК 662.764; 66.011

***Богомолов А.Р.*** − д.т.н., Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия
***Алексеев М.В.*** − к.ф.м.н., Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия
***Сорокин А.Л.*** − Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия
***Прибатурин Н.А.*** − д.т.н., Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск, Россия
***Кагакин Е.И.*** − д.т.н., Кузбасский Государственный Технический университет имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Россия
***Шевырев С.А.*** − аспирант, Кузбасский Государственный Технический университет имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-08-31162-мол_а

# КОНВЕРСИЯ УГЛЕЙ И ШЛАМОВ В ПОТОКЕ ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА

*Целью данной работы является проведение модельных экспериментов по паровой газификации образцов отходов угольной промышленности для получения данных, необходимых для разработки промышленной технологии паровой газификации. Для получения потока перегретого пара на экспериментальном стенде использовалось горение стехиометрической смеси водорода и кислорода. Температура перегретого пара и газифицируемого образца измерялась термопарами. Концентрации компонент газовой фазы H2, CO, CO2 в охлажденных продуктах газификации измерялись поточным газоанализатором Тест-1. По результатам измерений температуры определен коэффициент конвективного теплообмена слоя зернистого материала с потоком пара. По результатам измерений концентраций определены зависимости от времени массовых скоростей реакций при различных температурах пара. В данной работе для исследования паровой газификации впервые использовалось сжигание стехиометрической смеси водорода и кислорода. Полученные данные будут использоваться при разработке промышленной технологии паровой газификации отходов угледобывающей промышленности. Использование модельных экспериментов и численного моделирования позволит сократить время и снизить затраты на разработку технологии.*

## Введение

В рамках новой энергетической программы Правительство России поставило задачу к 2020 г. примерно в полтора раза увеличить

долю угля в энергобалансе страны [1]. Рост темпа добычи и увеличение доли обогащения угля повлечет за собой возрастание количества отходов угледобывающей промышленности, содержащих органическую составляющую в количестве, экономически целесообразном для использования, но не вполне пригодную для переработки с использованием существующих традиционных технологий. К таким отходам можно отнести высокозольные шламы углеобогатительных фабрик, штыб и отсев, образующиеся при угледобыче, а также низкосортные угли. Минэнерго России 27 февраля 2013 года 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 высокую влажность и зольность, является их газификация перегретым водяным паром [2, 3]. Преимущество использования газифицирующего агента в виде водяного пара подтверждается и недавними зарубежными исследованиями, представленными, например, в работах [4-6]. Создание промышленной технологии переработки требует большого объема экспериментальных исследований, который может быть значительно сокращен при сочетании модельных экспериментальных исследований с численным моделированием процесса конверсии [8,9]. Результаты исследований, представленные в данной работе, направлены на реализацию технологии конверсии отходов угледобывающей промышленности перегретым водяным паром с целью получения среднекалорийного топливного газа или синтез-газа для химической промышленности, в том числе, для получения синтетических жидких топлив [10].

**Экспериментальные исследование**

Экспериментальные исследования процесса паровой газификации углеродсодержащих отходов проводились на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рисунке 1. На этом рисунке приняты следующие обозначения: I – вход низкотемпературного пара; II– вход высокотемпературного пара; III – выход паро-газовой 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 – конденсатор; 6 – емкость разделения; 7

– емкость сбора конденсата; 8 – емкость осушения газа; 9 – газоанализатор; 10 – перистальтический насос; 11 – газовый барабанный счетчик, $T_1$, $T_2$, $T_3$ – соответственно измерение температуры перед реакционной зоной, в реакционной зоне и после нее.

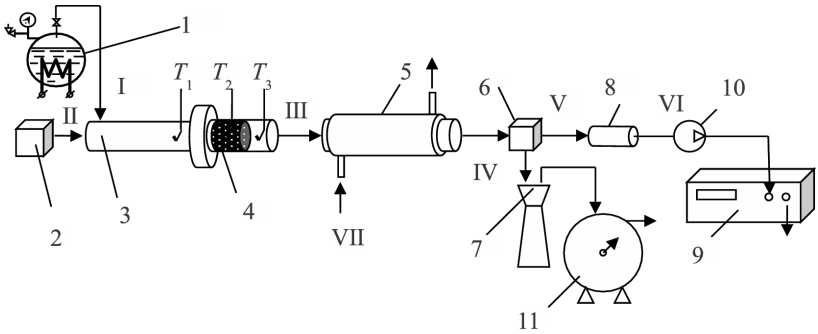


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

Конверсия образцов угольных отходов осуществлялась в плотном слое частиц в среде перегретого (до 1200˚С) 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 (Т=120-130˚С) 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%, зольностью $A^d$ = 9,59% и элементным составом N = 1,51 %, С = 77,27% и Н = 3,94%. Материал предварительно карбонизировали (производили удаление летучих веществ) прогревом при температуре 600˚С в течение 30 минут. Фракционный состав частиц колебался в пределах 3-4 мм; масса образца 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 времени процесса при постоянных расходах пара и его температуры. Уменьшение массы образца при конверсии за время эксперимента составляло от 12% при температуре 735˚С до 58 % при температуре 1000˚С.

На рисунке 2 представлены типичные результаты измерения температуры в образце и объемных концентраций компонент в полученной смеси газов. В интервале времени 0 – 300 с происходит вытеснение содержавшегося воздуха и прогрев образца. Заметную концентрацию $O_2$

в продуктах газификации можно объяснить каталитическим восстановлением $CO_2$ на зольном каркасе, описанном в [6].

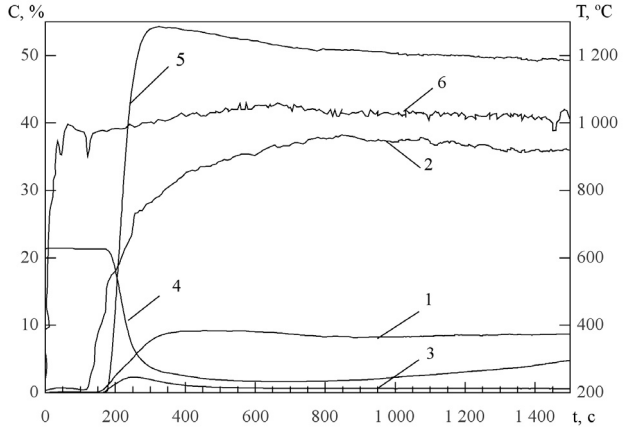


Рис. 2. Зависимости образования характерных продуктов реакций при газификации отходов шахты «Березовская».
Объёмная концентрация компонент:
1 – $CO_2$, 2 – CO, 3 – $CH_4$, 4 – $O_2$, 5 – $H_2$. Температура в слое $T_2$ – 6.

Результаты измерения температуры образца использовались для определения коэффициента конвективного теплообмена в образце. Методика определения коэффициента конвективного теплообмена в зернистом слое при внезапном повышении температуры теплоносителя на входе в слой описана в [7]. Для вычисления коэффициента теплообмена в 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 объёме зерна. На рисунке 3 представлены экспериментальные данные полученные по описанной выше методике для зернистого слоя карбонизированного угля шахты Березовская. Кроме экспериментальных данных на графике нанесена зависимость конвективного теплообмена, которая была построена по зависимости $Nu = 0.03772\ Re^{0.8}$ [7].

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

$$C + H_2O = CO + H_2 \qquad (1)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (2)$$
kt

$$2H_2O = 2H_2 + O_2 \quad (3)$$

Приведенные реакции являются стехиометрическими, т.е. характеризуют суммарные количественные соотношения исходных и конечных продуктов газификации углерода. Они не отражают реальной последовательности реакций материала с паром, которые проходят в определенной последовательности и с образованием промежуточных продуктов.

Для получения количественных данных по скоростям реакций была разработана методика обработки экспериментальных данных. При разработке этой методики предполагалось, что объемный выход продуктов конверсии постоянен. Для определения массового выхода компонент численным интегрированием произведений экспериментальных объемных концентраций CO и $CO_2$ на плотности этих компонент и объемный расход (неизвестный) вычислялся относительный массовый выход углерода $M_C$ в этих компонентах.

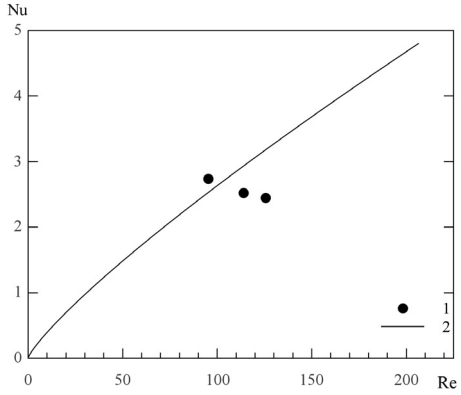


Рис. 3. Зависимость Nu(Re): 1– экспериментальные данные, 2– зависимость Чечеткину А.В[7]

Отношение изменения массы образца $\Delta M_C$ к относительному выходу углерода $M_C$ позволяет определить нормировку временной зависимости выхода углерода $\Delta m_C(t)$, кг/с, а также абсолютные временные зависимости массового выхода $\Delta m_{O2}(t)$, $\Delta m_{CO}(t)$ и $\Delta m_{CO2}(t)$, кг/с. Обозначая массовые скорости реакций (1-3) $\Delta M_j$ (кг/с), где $j$ – номер реакции, для системы реакций получим следующую систему линейных уравнений для суммарных скоростей выхода компонент: временные зависимости массового выхода $\Delta m_{O2}(t)$, $\Delta m_{CO}(t)$ и $\Delta m_{CO2}(t)$, кг/с.

Обозначая массовые скорости реакций (1-3) ΔMj (кг/с), где j – номер реакции, для системы реакций получим следующую систему линейных уравнений для суммарных скоростей выхода компонент:

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

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

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

Здесь $\mu_i$ - молекулярные массы компонент. Из этой системы линейных уравнений для каждого измерения по известным зависимостям выхода компонент вычисляются массовые скорости реакций (1-3). Для проверки методики проводился расчет массового выхода $H_2$ 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 показывает работоспособность примененной методики.

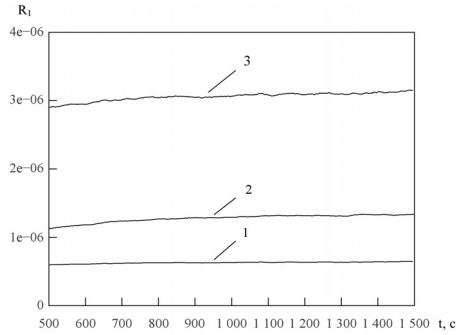


Рис. 4. Массовая скорость реакции R1

На рисунке 4, 5, 6 представлены графики массовых скоростей R1 – R3, полученные при обработке экспериментальных данных для

карбонизированных отходов угля шахты «Березовская» при температуре перегретого пара: 1 – 735°С, 2 – 880 °С, 3 – 1000 °С..

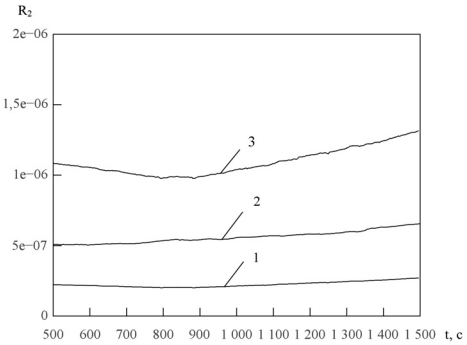


Рис. 5. Массовая скорость реакции R2

В интервале 500 – 1500 с скорости реакций (1) и (2) практически постоянны и монотонно увеличиваются с ростом температуры. Скорость каталитической реакции (3) в интервале времени 500 – 1200 с немонотонно зависит от температуры. Это можно объяснить неоднородностью состава зольного каркаса, через который происходит фильтрация водяного пара. Заметное увеличение скорости реакции R3 с ростом температуры определяется утолщением слоя зольного каркаса при уменьшении массы образца.

Для проверки методики проводился расчет выхода углерода по рассчитанным скоростям реакций. Результаты совпали с результатом расчета выхода углерода по исходным данным с погрешностью менее 1%.

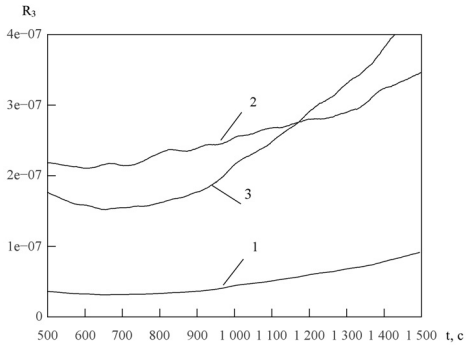


Рис. 6. Массовая скорость реакции R3

## Заключение

Представлены результаты экспериментального исследования конверсии отходов угля в потоке перегретого пара. Разработана методика обработки экспериментальных данных, с использованием которой определены кинетические закономерности паровой конверсии. Получены оценки коэффициента конвективного теплообмена слоя зернистого материала с потоком пара.

## Литература

1. Исламов С.Р. Энергоэффективное использование бурых углей на основе концепции «Термококс» : Дис. … докт. техн. наук. Красноярск.: Сибирский фед. Ун-т., 2010.

   Islamov S.R. Energy useful utilization brown coals based on “Thermocoke” conception. [in Russian], Ph.D. Thesis, Siberian Federal University, 2010.

2. Н.А. Прибатурин, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев, С.А. Шевырёв, Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара// Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. 2010. № 4. С. 89-93.

   Pribaturin N.A., Bogomolov A.R., Alekseev M.V., Shevyrev S.A. Carbonic materials conversion in high temperature steam. [in Russian]// Bulletin of Kuzbass State Technical University, 2010, No 4. pp. 89-93.

3. Н.А. Прибатурин, В.А. Федоров, М.В. Алексеев, А.Л. Сорокин, Изучение горения водород-кислородной смеси в потоке водяного пара низкой температуры// Тепловые процессы в технике. 2012. № 6. С. 261-266.

   Pribaturin N.A., Fedorov V.A.., Alekseev M.V., Sorokin A.L. Study of hydrogen-oxygen mixture burning in low temperature steam flow.[in Russian]// Thermal processes in engineering. 2012. № 6. P. 261-266.

4. K.H. Ji, B.H. Song, Y.J. Kim, B.S. Kim, W. Yang, Y.T. Choi, S.D. Kim. Steam gasification of low rank fuel-biomass coal and sludge mixture in a small scale fluidized bed // Proc. Of the European Combustion Meeting. 2009. P. 1-5.

5. Chaudhari, S. T. Production of hydrogen and/or syngas ($H_2$+CO) via steam gasification of biomass-derived chars // S.T. Chaudhari. Energy and Fuels. – 2003, V. 17. – P. 1062-1067.

6. M. Kajita, T. Kimura, K. Norinaga, C.-Z. Li, J.-I. Hayashi Catalytic and Noncatalytic Mechanisms in Steam Gasification of Char from the Pyrolysis of Biomass // Enrgy and fuels. 2010. V. 24. P. 108-116.

7. Гольштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. - 2-е изд. Перераб. и доп. Отв. Ред. Н.И. Яворский. - Новосибирск: Из-во Института теплофизики СО РАН, 2005. - 358 с.

Goldshtik M. A., Transfer Processes in a Granular Layer [in Russian].- 2nd ed. Publishing house of Institute of Thermal Physics, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 2005. - 358 p.

8. М.В. Алексеев, А.Р. Богомолов, Н.А. Прибатурин, С.А. Шевырёв, А.Л. Сорокин, Е.И. Кагакин, Моделирование слоевого противоточного газификатора для конверсии углей и шламов в потоке перегретого пара// Горение твердого топлива: Тезисы докладов VIII Всерос. конф. с междунар. участием, Новосибирск, 13-16 ноября 2012 г. - Новосибирск: Изд-во Института теплофизики СО РАН, 2012. С. 3.1-3.8.

M.V. Alekseev, A.R. Bogomolov, N.A. Pribaturin, S.A. Shevyrev, A.L. Sorokin, E.I. Kagakin, Simulation of layer countercurrent gasifier for converting coal and sludge in the stream of superheated steam [in Russian]//Burning solid fuels: Abstracts VIII Russian Conf. with Intern. Participation, 13-16 November 2012, Novosibirsk, Publishing house of Institute of Thermal Physics, Russian Academy of Sciences, 2012, pp. 3.1-3.8.

9. Алексеев М.В., Богомолов А.Р., Прибатурин Н.А., Шевырев С.А., Сорокин А.Л., Кагакин Е.И, Моделирование слоевого противоточного газификатора для конверсии шлама угля ЦОФ «Березовская» в потоке перегретого пара// Вестник КузГТУ, 2013, №1, с. 79-84

Alekseev M.V., Bogomolov A.R., Pribaturin N.A., Shevyrev N.A., Sorokin A.L., Kagakin E.I., Simulation of layer countercurrent gasifier for converting sludge of TSOF Berezovskaya in the stream of superheated steam[in Russian]//Bulletin of Kuzbass State Technical University, 2013, No 1, pp. 79-84

10. Богомолов А.Р., Шевырёв С.А., Алексеев М.В., Перспективы высокотемпературной газификации угля и шлама// ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА, 2013, № 2, с. 77–80

Bogomolov A.R., Shevyrev N.A., Alekseev M.V., Prospects for high-temperature gasification of coal and sludge[in Russian]//THERMAL POWER, 2013, No 2, pp. 77–80

*Рукопись поступила 20.05.2013 г.*