

На правах рукописи

Шевырёв Сергей Александрович

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВИДА СЫРЬЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
СИНТЕЗ-ГАЗА ПРИ ПАРОВОЙ БЕСКИСЛОРОДНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ**

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Барнаул – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент, Богомолов А.Р.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Степанов Сергей Григорьевич, заместитель
генерального директора – технический директор
ООО «Энерготехнологическая компания
«Термококс», г. Красноярск

кандидат технических наук
Загрутдинов Равиль Шайхутдинович, заместитель
технического директора по науке и новым
технологиям ЗАО «СУЗМК ЭНЕРГО»,
г. Среднеуральск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет», г. Томск

Защита диссертации состоится «27» июня 2014 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.004.03 в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова» по адресу: 656038, Алтайский край, г. Барнаул, проспект Ленина, д. 46, тел/факс 8(3852) 298722, e-mail: D21200403@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «23» апреля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета



С.П. Кулманаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Твердое топливо в энергетике развитых стран занимает значительную долю от общего количества потребляемых энергоресурсов. Например, в Европе и США доля угольного топлива в энергетике составляет более 60%, а в мире в целом более 40%. При этом в последнее время в развитых странах значительно возросло потребление древесины и отходов лесоперерабатывающей промышленности. В Швеции и Финляндии доля древесины в энергобалансе составляет около 20%. В России использование угля и биомассы в энергетике составляет в среднем около 18% и менее 1% соответственно, что является недостаточным для обеспечения энергетической независимости и безопасности производственных процессов.

Стратегия развития угольной отрасли России на период до 2030 года предполагает увеличение количества экспортируемого угля, используемого в основном для энергетики и коксохимической промышленности, на 50% (до 170 млн. тонн в год). Такой прогнозируемый рост добычи неизбежно приведет к значительному увеличению количества образующихся отходов, в основном состоящих из штыба и шламов. В РФ обогащается 95% коксующегося и 22 % энергетического угля и к настоящему времени только в Кузбассе накоплено более 25 млн. тонн шлама, а количество ежегодно образующегося штыба в России составляет более 180 млн. тонн. Данные материалы значительно ухудшают экологическую ситуацию.

Переработка таких веществ традиционными методами, например сжиганием, малоэффективна из-за высокой зольности шламов (до 50% и выше), а также нерентабельна из-за дороговизны транспортировки. Однако органическую часть данных отходов можно эффективно перерабатывать с применением нетрадиционных методов. К ним, например, относится газификация. Во многих развитых странах к технологиям газификации имеется значительный интерес. Например, в Европе и США разрабатываются и внедряются высокоэффективные электрические станции с внутрицикловой газификацией угля (IGCC), что позволяет повысить общий КПД этих станций до 50% и значительно сократить выброс вредных веществ в атмосферу.

Технология газификации является универсальным методом для переработки углеродсодержащих материалов независимо от их структуры и свойств. В результате взаимодействия газифицирующего агента и газифицируемого материала получается синтез-газ различного состава. В зависимости от состава получаемого газа различают два основных направления его использования: сжигание в энергоустановках; применение в качестве исходного сырья для синтеза различных органических веществ. При использовании синтез-газа для производства углеводородов, он должен иметь в своем составе наибольшее количество H_2 и CO и наименьшее количество балласта (N_2 , CO_2 , O_2 , CH_4 и др.). В этом случае газифицирующим агентом должен выступать водяной пар, который является основным источником водорода в получаемом газе.

Впервые паровую газификацию осуществили более двухсот лет назад. Пропуская через раскаленный уголь водяной пар, был получен водяной газ. В этом процессе периодически приходилось подавать воздух, чтобы компенсировать эндотермические эффекты паровой газификации. Более поздние попытки паровой газификации были основаны на применении разогретого инертного материала, который вводили непосредственно в зону газификации. Однако из-за сложности данного метода, широкого промышленного распространения он не получил.

Большинство современных газогенераторных технологий используют парокислородное и паровоздушное дутье. Применение таких газифицирующих агентов определяет как достоинства, так и недостатки этих методов. Наиболее существенными недостатками в данном случае являются: повышенное содержание балластных примесей в получаемом газе; часть углерода исходного материала неизбежно сгорает в газогенераторе.

В настоящее время достигнуты определенные успехи в получении перегретого (до 1200°C и выше) водяного пара атмосферного давления при сгорании стехиометрической кислородно-водородной смеси в потоке низкотемпературного (120-140°C) пара атмосферного

давления. Перегретый пар таких параметров обладает следующими особенностями: является одновременно и газифицирующим агентом и теплоносителем, обеспечивающим компенсацию потерь теплоты на протекание эндотермических химических реакций; позволяет получать синтез-газ с высоким содержанием H_2 и CO пригодный для производства различных углеводородов.

Цель работы. Исследование влияния температуры и вида сырья при бескислородной газификации углеродсодержащих веществ угледобывающей и лесоперерабатывающей промышленности с потоком перегретого водяного пара атмосферного давления на характеристики получаемого синтез-газа для развития новых подходов в создании полигенерирующих систем, обеспечивающих производство тепловой, электрической энергии и синтез-газа.

Задачи исследования:

- 1) экспериментальное исследование влияния температурных условий газификации карбонизированного угля на качественный и количественный выход синтез-газа, степень и скорость конверсии;
- 2) изучение влияния состава смеси углеродсодержащих веществ угольной и лесоперерабатывающей отрасли на выход синтез-газа;
- 3) построение математической модели процесса паровой газификации, ее численное решение и сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными;
- 4) разработка концепции энерготехнологической схемы (ЭТС) производства синтез-газа и ее эксергетический анализ.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту:

1. Получены закономерности влияния температуры конверсии и вида сырья при бескислородной паровой газификации углеродсодержащих материалов на характеристики синтез-газа при аллотермическом способе подвода теплоты.
2. Разработана математическая модель конверсии карбонизированного материала в потоке водяного пара, учитывающая основные реакции взаимодействия и теплофизические свойства веществ.
3. Представлена оригинальная концепция энерготехнологической схемы (ЭТС) производства синтез-газа и показана возможность применения ЭТС в полигенерирующих системах.

Практическая значимость работы:

1. Полученные закономерности взаимодействия перегретого водяного пара и углеродсодержащих веществ позволяют проектировать конструкции газогенераторов, обеспечивающие получение синтез-газа с содержанием H_2 и CO более 75% (об.).
2. Разработанная ЭТС может быть использована в качестве основы при создании полигенерирующих систем, обеспечивающих получение синтез-газа, тепловой и электрической энергии.
3. Результаты исследования приняты к внедрению в качестве проектного решения полигенерирующей системы, работающей на отсеке угля и полукокса на ООО «Завод полукоксования», г. Ленинск-Кузнецкий.
4. Материалы экспериментальных исследований включены в образовательный процесс при обучении студентов специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Объект исследования: процесс бескислородной газификации углеродсодержащих веществ в потоке перегретого (до 1200°C и выше) водяного пара атмосферного давления.

Предметом исследования является синтез-газ, изменение его характеристик (качественный и количественный состав) при различных параметрах осуществления процесса бескислородной паровой газификации углеродсодержащих материалов.

Область исследования соответствует следующим областям исследований паспорта специальности 01.04.14 для технических наук: «п.6 Экспериментальные исследования,

физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях».

Методы исследования: включают экспериментальные исследования по установлению влияния температурных условий газификации, свойств исходного сырья на качественный состав и количественный выход синтез-газа; моделирование процесса бескислородной паровой газификации углеродсодержащих веществ с решением полученной модели итерационно-интерполяционным методом.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием апробированных методик проведения экспериментальных исследований. Определение характеристик используемых материалов основано на использовании государственных стандартов. Измерение и контроль параметров процесса осуществлен с применением известных теоретических зависимостей и приборов, внесенных в государственный реестр средств измерений. Повторяемость экспериментальных результатов, а также их удовлетворительная сходимость с данными других авторов также обеспечивают достоверность полученных результатов.

Апробация работы проходила на региональных, Российских и международных конференциях, семинарах и форумах. Основные результаты работы были представлены на II Всероссийской научно-практической конференции «Теплофизические основы энергетических технологий» (2011 г., Томск), VII Всероссийском семинаре вузов по теплофизике и энергетике (2011 г., Кемерово), III Всероссийской 56 научно-практической конференции «Россия молодая» (2011 г., Кемерово), конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения» (2012 г., Кемерово), XIV Минском международном форуме по теплообмену (2012 г., Минск), VIII Всероссийской конференции с международным участием «Горение твердого топлива» (2012 г., Новосибирск), Всероссийской конференции «Химическая физика и актуальные вопросы энергетике» (2012 г., Томск), IX Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири» (2012 г., Кемерово), Всероссийской молодежной конференции «Горение твердого топлива» (2012 г., Томск), Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (2012 г., Кемерово), Международной молодежной конференции «Энергетическое обследование как первый этап реализации концепции энергосбережения» (2012 г., Томск), V Всероссийской 58 научно-практической конференции «Россия молодая» (2013 г., Кемерово), 3й научно-практической конференции «Современные тенденции и технологии добычи, производства, переработки и использования угольных и углеводородных топлив в промышленности и энергетике» (2013 г., Алушта), 11 научной международной конференции «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (2013 г., Алушта), VIII Всероссийском семинаре ВУЗов по теплофизике и энергетике (2013 г., Екатеринбург).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 7 в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 110 наименований, 10 приложений. Работа написана на 178 страницах, включает в себя 27 рисунков и 14 таблиц.

Личный вклад автора состоит в разработке экспериментального стенда конверсии углеродсодержащих веществ и планировании исследований, проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов. Автором разработана концепция ЭТС переработки углеродсодержащих материалов угольной отрасли. Осуществлено составление материального и энергетического балансов предложенной схемы, а также построена эксергетическая диаграмма Грассмана-Шаргута. Разработка математической модели и ее численное решение проведено совместно с д.ф.-м.н. Субботиным А.Н.

Работа выполнена в рамках научных исследований Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева при поддержке: государственного контракта ГК 14.740.11.0101, направленного на реализацию Федеральной целевой программы «Научные и

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность исследований в области переработки твердого топлива (углеродсодержащих веществ угольной и лесоперерабатывающей отрасли) с получением газообразного продукта (синтез-газа). Представлены цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлено обоснование выбора направления исследований. Дана краткая характеристика процесса газификации, представлены основные уравнения химических реакций, характеризующих процесс газификации, и выделены основные параметры процесса, влияющие на состав получаемого синтез-газа в различных газогенераторных технологиях.

Основные параметры, влияющие на состав синтез-газа, приняты следующие: давление и температура в газификаторе, гидродинамический режим газифицируемого материала, вид газифицирующего агента и способ подвода тепла на компенсацию теплоты эндотермического эффекта реакций. На основе принятых параметров, влияющих на процесс газификации, рассмотрены традиционные известные газогенераторные технологии: Lurgi, Winkler, Koppers-Totzek. Отражены их достоинства и недостатки.

Анализ выявленных достоинств и недостатков рассмотренных технологий, показал, что производимый синтез-газ для нетопливного применения должен характеризоваться высоким содержанием H_2 и CO . Особое значение при такой постановке имеют некоторые важные условия газификации. Газифицирующим агентом должен выступать чистый водяной пар (без кислорода) атмосферного давления (либо незначительно выше атмосферного), температура которого позволяла бы получать высококачественный синтез-газ, отличающийся небольшим количеством балластных примесей и высоким содержанием H_2 и CO . В качестве гидродинамического режима при газификации на первоначальном этапе исследований принято использовать стационарный или плотный проницаемый слой, как наиболее приемлемый для простоты ведения опытов, так и для упрощения модельных исследований. Учитывая все эти требования, впервые использован и отработан при проведении опытов по газификации способ получения перегретого водяного пара атмосферного давления с температурой $1200^\circ C$, основанный на горении стехиометрической кислородно-водородной смеси (горючей смеси) в потоке низкотемпературного ($120-140^\circ C$) водяного пара. При этом получаемый перегретый (высокоэнтальпийный) водяной пар выступает и в качестве газифицирующего агента и в качестве теплоносителя, обеспечивающего аллотермический подвод тепла в зону газификации на протекание брутто эндотермического процесса паровой газификации.

Во второй главе представлены методики проведения эксперимента и подготовки исходного сырья для газификации, средства и способы исследования процесса бескислородной паровой газификации, представлена характеристика используемых в опытах материалов.

Для установления закономерностей взаимодействия перегретого водяного пара и исходных углеродсодержащих веществ был разработан экспериментальный стенд (рисунок 1).

Экспериментальный стенд позволяет проводить исследование паровой газификации при температуре до $1200^\circ C$ в стационарном проницаемом слое исходного вещества. В качестве газифицируемых веществ применялись материалы угольной промышленности Кузбасса: штыб шахты «Березовская» и разреза «Междуреченский», шлам центральной обогатительной фабрики (ЦОФ) «Березовская» и отходы лесоперерабатывающей промышленности – древесная стружка и опилки.

Для представленного экспериментального стенда реализована система автоматического сбора и регистрации основных параметров, характеризующих процесс газификации:

1. температура до слоя исходного материала, в слое и после него;
2. расход низкопотенциального водяного пара;
3. состав синтез-газа.

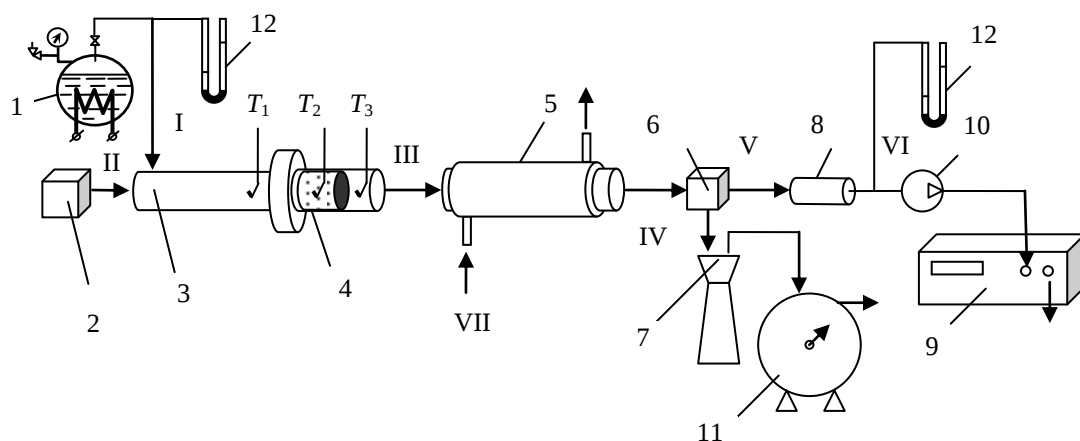


Рисунок 1. Схема экспериментального стенда

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; 12 – манометр

T_1 , T_2 , T_3 – соответственно измерение температуры перед реакционной зоной, в реакционной зоне и после нее

В процессе экспериментальных исследований осуществлялся непрерывный контроль температуры низкотемпературного водяного пара, расхода получаемого синтез-газа и расхода горючей смеси. Регистрация температуры осуществлялась при помощи хромель-копелевых и хромель-алюмелевых термопар, поверенных по справочным данным. Расход низкотемпературного пара определялся весовым способом при конденсации соответствующего количества водяного пара. Расход образующегося синтез-газа определялся при использовании газового барабанного счетчика и перистальтического насоса. Контроль состава получаемого газа осуществлялся при помощи поточного газоанализатора, измеряющего концентрации H_2 , CO, CO_2 , O_2 , CH_4 в объеме получаемого газа. Произведена оценка погрешности измерений, которые не превышали $\pm 3\%$. Погрешность измерения концентрации водорода в газовой смеси не превышала $\pm 5\%$.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований и их анализ.

Для установления полноты сгорания горючей смеси были проведены исследования по оценке влияния соотношения расходов горючей смеси и низкотемпературного водяного пара. Результаты экспериментальных исследований показали, что при повышении начальной доли горючей смеси в исходном потоке пара выше 25% (типичные значения для лабораторных исследований процесса газификации) доля несгоревших компонент составляет не более 0,5-0,6 % по отношению к суммарному расходу пара и горючей смеси. Таким образом, в получаемом высокотемпературном паре всегда будут присутствовать компоненты горючей смеси, однако их концентрация не оказывает существенного влияния на состав получаемого синтез-газа.

При установлении влияния температуры высокоэнтальпийного водяного пара на состав получаемого синтез-газа были проведены исследования по газификации исходных карбонизированных материалов. На рисунке 2 представлены характерные экспериментальные результаты по газификации штыба шахты «Березовская» для стационарных условий работы экспериментального стенда при температуре в слое материала $735^\circ C$. Время продолжительности всех экспериментальных исследований составляло около 1500 секунд. Экспериментальные данные показывают, что при повышении температуры в слое исходного

материала существенно повышается концентрация CO (рисунок 3) в объеме получаемого синтез-газа, при этом концентрация CO₂ (рисунок 4) снижается. Концентрация водорода при этом остается практически неизменной и составляет около 52-55% для температурного интервала 700-1040°C и различного вида исходного сырья, используемого в экспериментальных исследованиях. Содержание метана независимо от вида сырья и температуры в слое исходного материала составляет менее 1%.

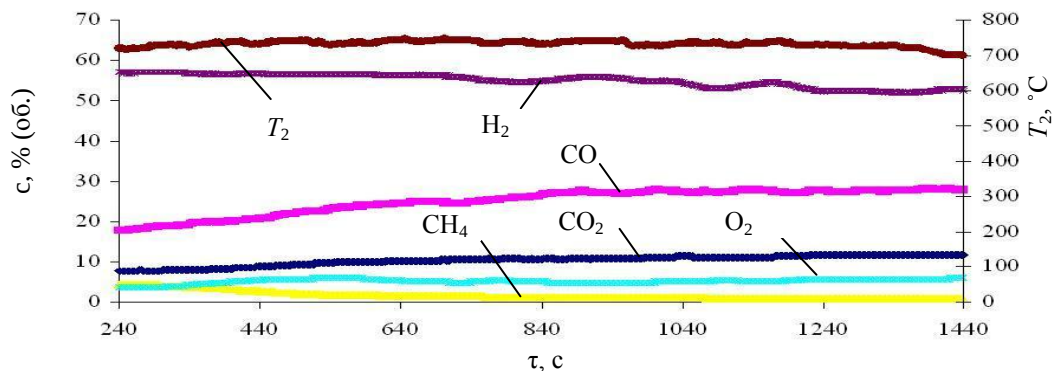


Рисунок 2. Зависимости концентрации основных продуктов реакций от времени для штыба шахты «Березовская». Температура в слое материала 735°C

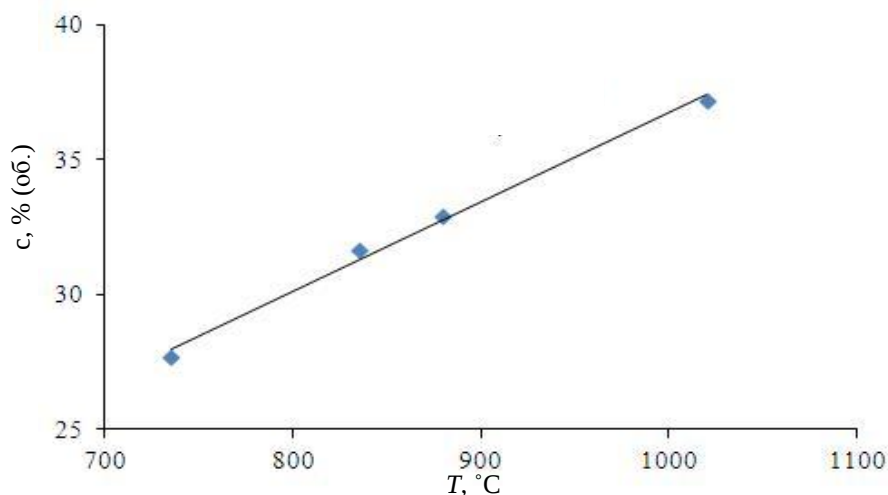


Рисунок 3. Зависимость концентрации CO в получаемом синтез-газе для штыба шахты «Березовская» при времени конверсии 1000 с от начала эксперимента

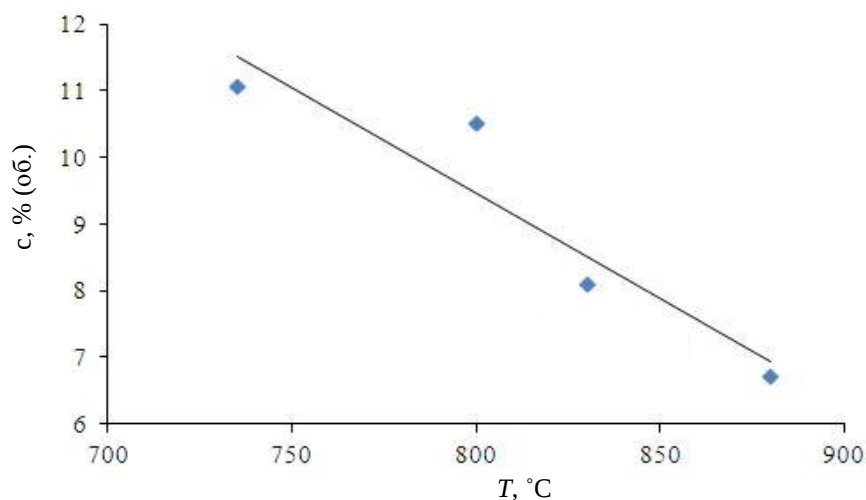


Рисунок 4. Зависимость концентрации CO₂ в получаемом синтез-газе для штыба шахты «Березовская» при времени конверсии 1000 с от начала эксперимента

Изменение температуры в слое газифицируемого материала оказывает влияние на соотношение $H_2:CO$. В исследованном температурном интервале данное соотношение изменяется в среднем от 1,5 до 2,2 (для угольных материалов). С повышением температуры соотношение убывает, что указывает на возможность регулирования и управления процессом с целью получения заданного состава получаемого газа.

Было установлено, что вид исходного сырья существенно влияет на состав получаемого синтез-газа. На рисунке 5 представлены результаты газификации древесно-угольной смеси с 30% содержанием по массе древесины, которые показывают, что содержание CO в получаемом синтез-газе существенно снижается, а концентрация CO_2 при этом значительно возрастает. Однако при газификации древесно-угольной смеси с содержанием древесины 10% (масс.) состав синтез-газа практически не отличается от состава газа, полученного при газификации штыба шахты «Березовская» в том же интервале температур. Концентрация водорода при совместной газификации древесно-угольных смесей практически не меняется независимо от массовой концентрации древесины в смеси и составляет в среднем 52-55%.

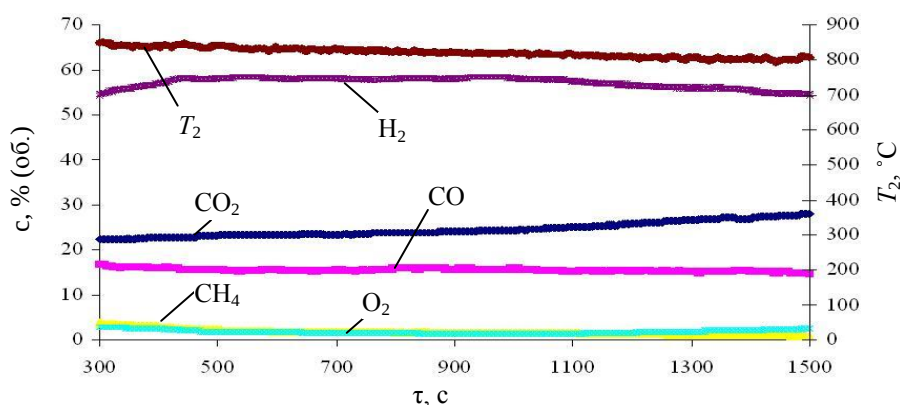


Рисунок 5. Зависимость концентрации основных продуктов реакций от времени для смеси угля шахты «Березовская» и древесины (30% масс.).
Температура в слое материала $T_2 = 820^\circ C$

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что температура и вид исходного сырья существенно влияют на количество получаемого синтез-газа. На рисунке 6 представлены экспериментальные данные по газификации штыба шахты «Березовская» и штыба шахты «Березовская» с повышенным содержанием минеральных компонентов — добавлено 5% золы от исходной массы углеродсодержащего вещества.

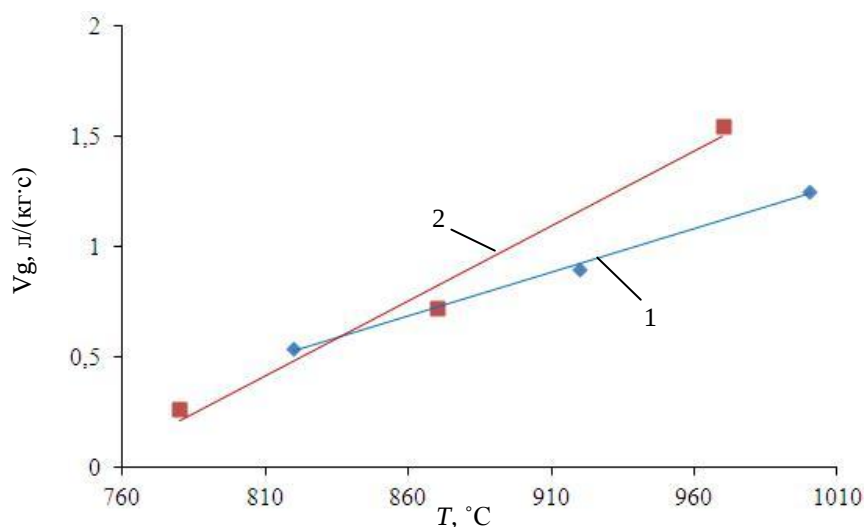


Рисунок 6. Количество получаемого синтез-газа
1 – штыб шахты «Березовская» ($A^d = 12\%$);
2 – штыб шахты «Березовская» + 5 % золы от исходной массы

Данные результаты показывают, что с повышением температуры увеличивается количество получаемого газа. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что минеральная часть исходного материала существенно влияет на процесс газификации.

Для оценки эффективности процесса газификации в экспериментальных условиях была произведена оценка следующих параметров: степени (X) и скорости конверсии (k) образцов, а также энергии активации – E_a (таблица 1, таблица 2).

Таблица 1

Температура, °C		700	760	860	880	900	1000
Штыб разреза «Междуреченский»	X	7,02%	11,8%	21,03%	26,5%	33,8%	48,2%
	$k \cdot 10^5$	4,76	7,26	14,35	17,3	22,8	31,35
Температура, °C		735	790	800	915	1000	
Штыб шахты «Березовская»	X	12,11%	11,53%	18,99%	35,94%	58,16%	
	$k \cdot 10^5$	8,05	7,90	12,78	23,84	38,77	
Температура, °C		710	780	850	900	1000	
Шлам ЦОФ «Березовская»	X	11,33%	18,07%	21,71%	26,66%	32,79%	
	$k \cdot 10^5$	6,29	7,22	14,55	18,4	22,29	

Таблица 2

Материал	T , К	E_a , кДж/моль
Штыб разреза «Междуреченский»	973	41,9
	1273	
Штыб шахты «Березовская»	1008	44,1
	1273	
Шлама ЦОФ «Березовская»	983	28,4
	1273	

Оценка показала, что газификация в начальный момент времени и при невысокой температуре (до 850°C) более интенсивно протекает при использовании шлама ЦОФ «Березовская». При повышении температуры в слое материала до 1020°C наиболее интенсивно газифицируется образец штыба шахты «Березовская». Так как для проведения экспериментов использовались карбонизированные исходные материалы, то полученные экспериментальные данные показывают, что на протекание процесса газификации существенное влияние оказывают свойства исходного материала, в частности свойства (состав и количество) минеральной части используемых веществ.

В четвертой главе представлены результаты математического моделирования процесса бескислородной паровой газификации, их сравнение с экспериментальными данными.

При анализе состава получаемого синтез-газа, в котором до 90% объема занимает смесь H_2 и CO , и анализе литературных источников в общую математическую формулировку задачи были включены следующие химические реакции:



В математическую постановку задачи взаимодействия перегретого водяного пара и углеродсодержащего сырья не была включена реакция Будуара ($C + CO_2 = 2CO$). Такое допущение было сделано из-за того, что в условиях проводимых экспериментов скорость данной реакции незначительна. Вследствие малого времени контакта перегретого пара и углерода протекание данной реакции возможно только за пределами слоя углеродсодержащего материала, где температура снижается до 400-500°C вследствие общей эндотермичности. При таких температурах равновесие данной реакции смещено в сторону образования исходных веществ.

В физической постановке рассматриваемой задачи взаимодействия исходного материала и перегретого пара твердое пористое вещество помещено в горизонтальную трубу и соприкасается с внутренней стенкой. Радиус трубы r_0 . Обозначим длину слоя топлива l_0 .

Предполагается, что изменение состава получаемого газа и изменение температуры в слое исходного материала происходит только вдоль центральной оси горизонтальной трубы. Начало координат расположено на поверхности слоя исходного материала (рисунок 7). Топливо после загрузки предварительно прогревается, а затем проводится продувка высокоэнтальпийным водяным паром атмосферного давления. Предполагается, что процесс газификации подчиняется закону действующих масс.

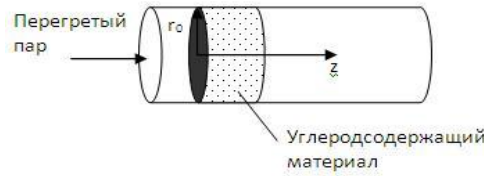


Рисунок 7. Схема задачи

Система уравнений описывающих рассматриваемый физический процесс представлена в следующем виде:

- уравнение сохранения массы кокса

$$\rho_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial \tau} = -R_C, \quad R_C = s \rho_4 \phi_4 c_1 k_C \phi_1 \exp(-E_C / (RT_S)) \quad (1)$$

- уравнение неразрывности газовой фазы

$$\frac{\partial \rho_4 \phi_4}{\partial \tau} + \frac{\partial \rho_4 \phi_4 v}{\partial z} = R_C + R_{CO}, \quad R_{CO} = \rho_4 \phi_4 k_{CO} c_2 c_5 \exp(-E_{CO} / (RT_4)), \quad (2)$$

- уравнение неразрывности α -компоненты газовой фазы

$$\frac{\partial (\rho_4 \phi_4 c_{4\alpha})}{\partial \tau} + v \frac{\partial (\rho_4 \phi_4 c_{4\alpha})}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} (\rho_4 \phi_4 D_{4\alpha} \frac{\partial c_{4\alpha}}{\partial z}) + R_{\alpha}, \quad \alpha = \overline{1, 4} \quad (3)$$

- сохранение энергии газовой фазы

$$\rho_4 \phi_4 c_{p\alpha} \left(\frac{\partial T_4}{\partial \tau} + v \frac{\partial T_4}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} ((\lambda_4 \phi_4 + \lambda_R) \frac{\partial T_4}{\partial z}) - A_s (T_4 - T_S) + q_C R_C + q_{CO} R_{CO} - \frac{2}{r_0} \alpha_1 \phi_4 (T_4 - T_S), \quad (4)$$

где $\lambda_R = \frac{16\sigma T_4^3}{s}$

- сохранение энергии кокса

$$\sum_{i=1}^4 \rho_i \phi_i c_{pi} \frac{\partial T_S}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} (\lambda_s \frac{\partial T_S}{\partial z}) + q_C R_C + A_s (T_4 - T_S) + \frac{2r_1}{r_0^2} \alpha_3 (T_E - T_S), \quad (5)$$

где $\lambda_s = \sum_{i=1}^2 \lambda_i \phi_i$, $c_{p4} = \sum_{\alpha=1}^4 c_{p\alpha} c_{\alpha}$

- движение газа в порах и уравнение состояния

$$v = \frac{k}{\mu + k\beta \rho_4 |v|} \left(\frac{\partial p}{\partial z} \right), \quad p = \frac{\rho_4 RT}{M_4}, \quad M_4 = 1 / \sum_{\alpha=1}^4 \frac{c_{\alpha}}{M_{4\alpha}} \quad (6)$$

Система представленных уравнений решается при следующих граничных условиях:

$$\tau = 0: \phi_i = \phi_{if}, i = \overline{1, 4}, \quad c_{\alpha} = c_{\alpha f}, \alpha = \overline{1, 4}, \quad T = T_S = T_f, \quad p = p_f$$

$$z = 0: \dot{O}_4 = T_E, (\rho v)_w = const, \quad \lambda_s \frac{\partial T_S}{\partial z} = \alpha_1 (T_S - T_E), c_{\alpha} = c_{\alpha w}$$

$$z = h: \partial c_{\alpha} / \partial z = \partial T_4 / \partial z = 0, \quad p = p_H, \quad \lambda_s \frac{\partial T_S}{\partial z} = 0$$

В представленных уравнениях введены следующие обозначения: v – скорость фильтрации [м/с]; M_4 – молекулярная масса газовой фазы (индекс 4 приписывается величинам,

характеризующим газовую, а s – конденсированную фазу) [кг/кмоль]; k – коэффициент проницаемости пористого слоя [м²]; $(\rho v)_w$ – расход газа во входном сечении [кг/(с·м²)]; T_s, T_4, T_E – соответственно температуры конденсированной фазы, газа в порах и внешней среды [K]; E_N, E_{CO}, k_C, k_{CO} – энергия активации [Дж/моль] и предэкспоненциальные множители [м/с], [1/с] реакций взаимодействия углерода исходного вещества (1) и СО (2) с перегретым водяным паром; R – универсальная газовая постоянная [Дж/моль·K]; $\lambda_{4\alpha}, c_{4\alpha}, M_{4\alpha}, D_{4\alpha}$ – коэффициент теплопроводности [Вт/(м·K)], массовая концентрация, молекулярная масса [кг/кмоль] и коэффициент диффузии [м²/с] α -компоненты газовой фазы, параметр с индексом $\alpha=1$ – СО, $\alpha=2$ – СО₂, $\alpha=3$ – Н₂, $\alpha=4$ – Н₂O; p – давление газообразных продуктов в порах; $A_s = \alpha_1 s$ – объемный коэффициент теплоотдачи [Вт/м³·K]; s – удельная поверхность пор [1/м]; q_C, q_{CO} – тепловой эффект первой и второй реакции соответственно [Дж/кг]; ε_s – степень черноты; τ – время [с]; z – размерная пространственная координата, направленная по оси трубы [м]; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – коэффициенты теплоотдачи во входном, выходном сечении и на внешней стенке трубы [Вт/м²·K]; r_1, r_0 – наружный и внутренний радиусы трубы [м]; $\rho_i, c_{pi}, \lambda_i, \phi_i$ – плотность [кг/м³], теплоемкость [Дж/(кг·K)], коэффициент теплопроводности [Вт/(м·K)] и объемная доля: кокса ($i=1$), воды ($i=2$), золы ($i=3$) и газовой фазы ($i=4$); $\lambda_4, \lambda_R, \lambda_s$ – коэффициенты молекулярной и лучистой теплопроводности газовой фазы и коэффициент теплопроводности конденсированной фазы [Вт/м·K]; σ – постоянная Стефана – Больцмана [Вт/м²·K⁴]; μ – коэффициент динамической вязкости [Па·с]; β – константа в квадратичном законе фильтрации; T_E – температура водяного пара; скорости изменения массы соответствующих газовых компонент при $\alpha = 1, 4$ [кг/м³с]:

$$R_1 = \frac{-M_{H_2I}}{M_C} \cdot R_C, R_2 = \frac{M_{CO}}{M_C} R_N, R_3 = \frac{M_{H_2}}{M_C} R_N + \frac{M_{H_2}}{M_N} R_{NO}, R_4 = \frac{M_{CO_2}}{M_{CO}} R_{NO}$$

Представленная выше система уравнений решалась численно с применением итерационно-интерполяционного метода. Сопоставление результатов численного расчета и опытных данных было произведено на основе эксперимента с образцом штыба шахты «Березовская» при температуре в слое материала 1000°С. Масса образца до начала эксперимента $m_0 = 2,5916$ г, масса образца после эксперимента $m = 1,0844$ г.

Численные расчеты проводились при приведенных выше условиях и следующих значениях остальных параметров: $\rho_1 = 1500$ кг/м³, $\rho_2 = 1560$ кг/м³; $\rho_3 = 1000$ кг/м³, $\rho_4 = 1,25$ кг/м³, $c_1 = 1630$ Дж/(кг·K), $c_2 = 800$ Дж/(кг·K), $c_3 = 4190$ Дж/(кг·K), $\lambda_1 = 0,4$ Вт/(м·K), $\lambda_2 = 0,61$ Вт/(м·K), $\lambda_3 = 0,8$ Вт/(м·K), $\lambda_4 = 0,0268$ Вт/(м·K), $\lambda_{O_2} = 0,0268$ Вт/(м·K), $\lambda_{CO} = 0,025$ Вт/(м·K), $\lambda_{CO_2} = 0,038$ Вт/(м·K), $\lambda_{H_2} = 0,307$ Вт/(м·K), $\lambda_{H_2O} = 0,029$ Вт/(м·K), $E_C = 207$ кДж/моль, $E_{CO} = 106,5$ кДж/моль, $q_1 = -1,0875 \cdot 10^7$ Дж/кг, $q_2 = -1,08 \cdot 10^6$ Дж/кг, $k_1 = 2,08 \cdot 10^4$ 1/с, $k_2 = 2,04 \cdot 10^4$ 1/с, $S = 6 \cdot 10^5$ 1/м, $T_H = T_s = 293$ K, $p_H = 1,01 \cdot 10^5$ Па, $\phi_{1H} = 0,352$, $\phi_{2H} = 0$, $\phi_{3H} = 0$, $\phi_{4H} = 0,648$.

На рисунке 8 приведено сопоставление экспериментальных результатов и результатов численного моделирования.

Как видно из рисунка 8 наблюдается удовлетворительное согласование результатов расчета и экспериментальных данных по составу продуктов газификации при стационарном режиме работы стенда. Максимальное абсолютное отклонение результатов математического моделирования и экспериментальных данных не превышает $\pm 5\%$. Результаты моделирования удовлетворительно воспроизводят качественное изменение состава во времени по основным компонентам синтез-газа. Для водорода наблюдается непрерывное падение концентрации в течение всего эксперимента, концентрация СО непрерывно возрастает, а концентрация СО₂

незначительно убывает. Данный факт свидетельствует об удовлетворительной сопоставимости результатов расчета и опытных данных количественно и качественно.

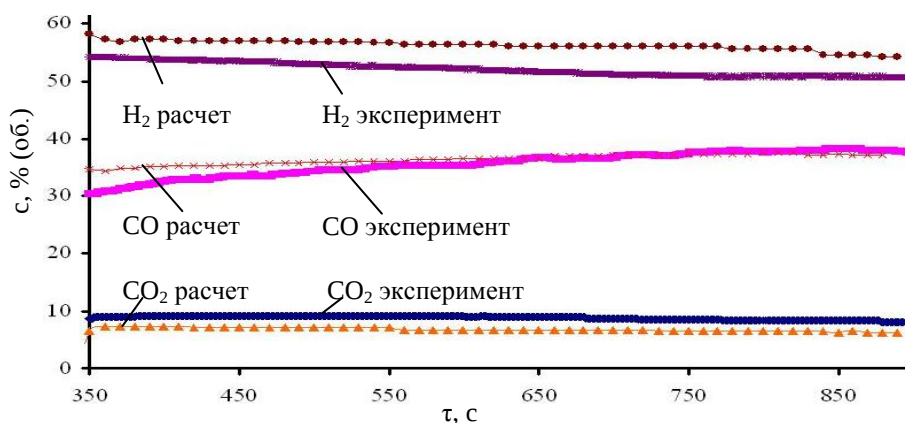


Рисунок 8. Сравнение экспериментальных результатов и численного моделирования

В пятой главе представлена разработанная энерготехнологическая схема (ЭТС) и результаты расчета материального и энергетического балансов, а также оценка экономической целесообразности применения бескислородной паровой газификации. На основе полученных балансовых соотношений была произведена эксергетическая оценка разработанной ЭТС и построена диаграмма Грассмана-Шаргута.

ЭТС (рисунок 9) предполагает производство в одном технологическом цикле тепловой, электрической энергии и синтез-газа для производства химической продукции. Данная схема включает в себя получение перегретого пара по используемому в исследовании способу и осуществление бескислородной паровой газификации на высокосолевом коксовом остатке исходного материала. В качестве исходного материала, по характеристикам которого осуществлен расчет, принят шлам ЦОФ «Березовская».

Материальный и энергетический баланс по основным элементам схемы представлен в таблице 3. Тепловая мощность по перегретому пару на входе в газификатор газового блока составляет 50 кВт при температуре пара 1200°С. Расход исходного материала в газификаторе, рассчитанный на единицу количества перегретого пара, составляет $R = 0,15$.

На основе энергетического и материального балансов произведен эксергетический расчет основных элементов схемы. Использование вторичных энергетических ресурсов (ВЭР), образующихся при выработке целевого продукта – синтез-газа позволяют повысить эффективность разработанной ЭТС. В частности установлено, что отходящие дымовые газы из коксового теплообменника 6 можно использовать только в качестве сушильного агента исходного материала. Эксергия получаемого синтез-газа в 1,23 раза выше эксергии коксового остатка, поступающего в газификатор газового блока ЭТС. Это свидетельствует о том, что процесс бескислородной газификации углеродсодержащих веществ угольной отрасли требует дополнительного и тщательного исследования для повышения эффективности их переработки.

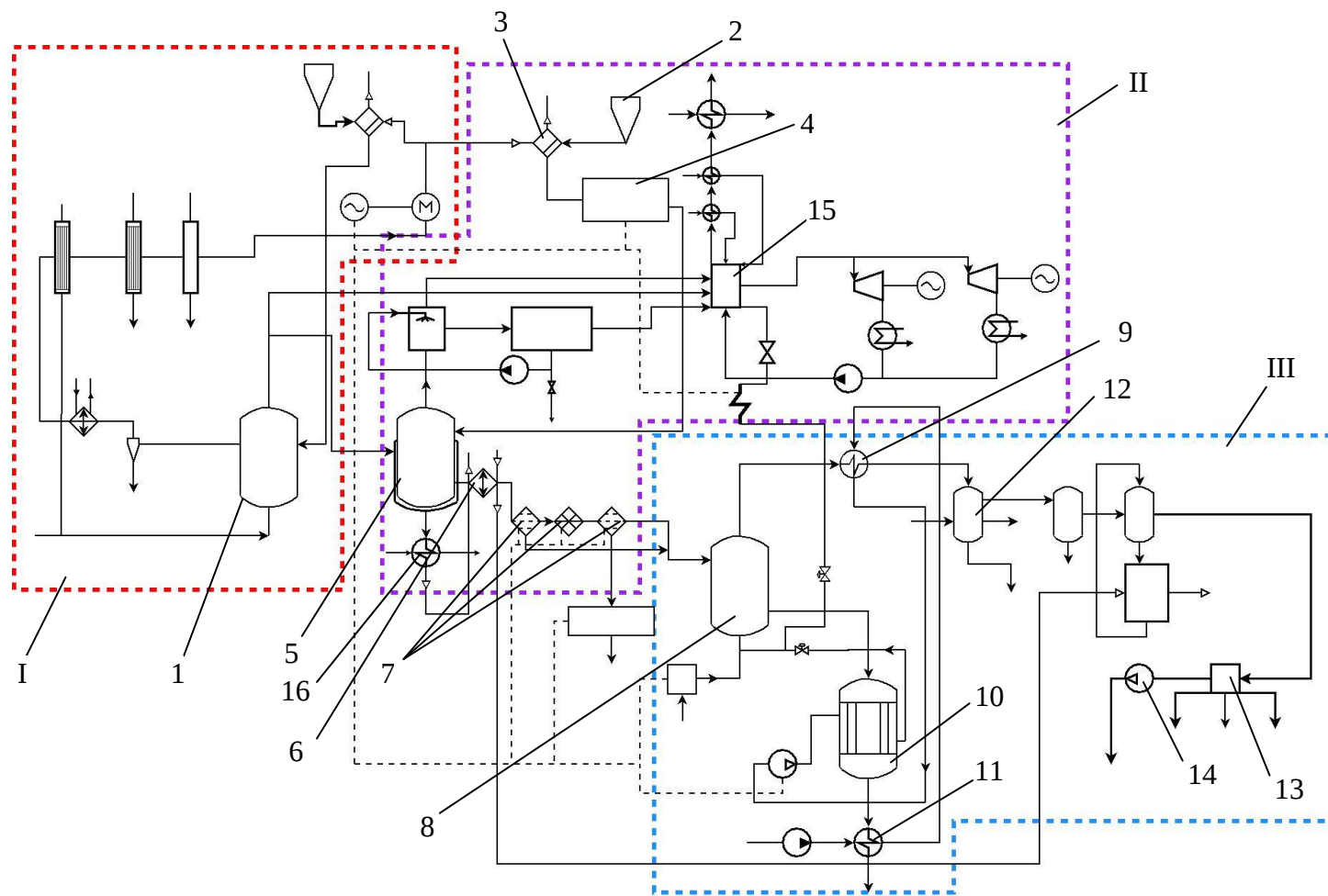


Рисунок 9. Энерготехнологическая схема производства синтез-газа из низкосортных углеродсодержащих веществ угольной промышленности

I – энергетический блок; II – коксо-энергетический блок; III – газовый блок

1 – газификатор; 2 – приемный бункер; 3 – сушильный аппарат; 4 – установка брикетирования; 5 – аппарат пиролиза; 6 – коксовый теплообменник; 7 – блок подготовки; 8 – газификатор; 9 – теплообменник пар (ПГС)-вода; 10 – теплообменник зола-пар; 11 – теплообменник зола-вода; 12 – конденсатор-сепаратор; 13 – блок очистки синтез-газа; 14 – компрессор; 15 – котлоагрегат; 16 – теплообменник дымовой газ-вода

Таблица 3

Элемент ЭТС	Вещество, г/с	Энергия, Вт	Вещество (энергия), г/с	Энергия, Вт	Вещество, г/с	Энергия, Вт
	Приход		Расход		Небаланс (погрешность, %)	
5	Шлам-7,03 Дымовые газы-23,6	657 31671	Пиролизный газ-2,11 Кокс-4,92 Дымовые газы-23,6	4622 3513 24473	0	-280 (0,87%)
6	Кокс-4,9 Дымовые газы-23,6 Воздух-18,85	3513 3625 190	Кокс-4,92 Дымовые газы-23,6 Воздух-18,85	585 5558 950	0	235 (3,2%)
7	Кокс-4,92 Воздух-40,6	585 410	Отсев-1,47 Кокс-3,45 Воздух-40,6	52 123 819	0	1 (0,1%)
8	Кокс-3,45 ВТВП-23	123 118461	ПГС-24,17 Зольный остаток-2,28 Компенсация эндотермических реакций	95942 3345 19846	0	-362 (0,46%)
9	ПГС-24,17 Холодная вода -13,17	95942 1380	ПГС-24,17 Пар-13,17	59847 37147	0	328 (0,34%)
10	Зольный остаток-2,28 Пар-13,17	3140 37147	Зольный остаток-2,28 Пар-13,17	1115 39175	0	-3 (0,01%)
11	Зольный остаток-2,28 Холодная вода-13,17	1115 552	Зольный остаток-2,28 Холодная вода-13,17	287 1380	0	0 (0%)
12	ПГС-24,17 Оборотная вода-221	59847 9260	Смольная вода-21,25 Оборотная вода-221 Синез-газ-2,93	8457 60189 541	0	-80 (0,12)
16	Дымовые газы-23,6 Холодная вода -58,5	24473 2451	Дымовые газы-23,6 Горячая вода-58,5	3625 23276	0	23 (0,08)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследования:

- 1) Установлено:
 - а) повышение температуры в слое газифицируемого материала способствует увеличению образования СО и одновременному снижению СО₂ в получаемом газе, в частности для штыба шахты «Березовская» в интервале температур 700°C-1020°C, концентрация СО возрастает от 20% до 37% в объеме получаемого газа; концентрация СО₂ снижается с 11% до 6,5%;
 - б) концентрация водорода в интервале температур 700-1020°C для газифицируемых веществ остается практически постоянной на уровне 52-55%;
 - с) с повышением температуры возрастает объемный выход получаемого газа. На объемный выход синтез-газа существенно влияет содержание минеральной части используемых материалов. При зольности карбонизированного штыба шахты «Березовская» 12,04% максимальный выход синтез-газа составляет 1,25 л/(кг·с). При повышении зольности на 5% выход синтез-газа составляет 1,55 л/(кг·с).
- 2) Конверсия исходных карбонизированных образцов штыба позволяет получать до 90% (об.) смеси Н₂ и СО. Штыб шахты «Березовская» наиболее интенсивно газифицируется среди всех использованных материалов – при одинаковом времени конверсии он обладает максимальной степенью и скоростью конверсии в 58,16% и $38,77 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно.
- 3) Количество карбонизированной древесины в смеси с угольными отходами до 10% (мас.) не оказывает влияния на состав синтез-газа. При увеличении количества древесины в смеси происходит возрастание концентрации СО₂ при одновременном снижении концентрации СО.
- 4) Численное решение математической модели на примере конверсии штыба шахты «Березовская» удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами. Максимальное абсолютное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает ±5%.
- 5) Разработана ЭТС по переработке шлама ЦОФ «Березовская» в синтез-газ с выработкой тепловой и электрической энергии. ЭТС позволяет передавать на сторону потребителю 10,5 кг/ч синтез-газа при тепловой мощности перегретого пара в 50 кВт и относительном расходе в газификаторе $R = 0,15$.
- 6) Проведен анализ энергетических и эксергетических потоков при производстве синтез-газа из углеродсодержащих веществ угольной промышленности, составлена эксергетическая диаграмма Грассмана-Шаргута, которая позволила качественно оценить параметры ВЭР. Анализ диаграммы показал, что эксергия получаемого синтез-газа на 23% превышает эксергию коксового остатка шлама ЦОФ «Березовская».

Полученные экспериментальные данные и результаты математического моделирования могут быть использованы для разработки оригинальной конструкции газификатора, либо модернизации существующих конструкций.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Работы, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Шевырёв, С. А. Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара / Н.А. Прибатурин, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев, С.А. Шевырёв // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2010, № 4. – С. 89-93.
2. Шевырёв, С. А. Конверсия углеродсодержащих материалов / С.А. Шевырёв, А.Р. Богомолов // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2011. - № 3. – С. 91-98.
3. Шевырёв, С. А. Исследование процесса водородно-кислородного перегрева пара в процессе высокотемпературной паровой газификации твердого топлива / М.В. Алексеев, А.Л. Сорокин, С.А. Шевырёв, А.Н. Гулев // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2012. – № 1. – С. 102-105.
4. Шевырёв, С. А. Перспективы высокотемпературной газификации угля и шлама / А.Р. Богомолов, С.А. Шевырёв, М.В. Алексеев // Теплоэнергетика. – 2013. – № 2. – С. 76-80.
5. Шевырёв, С. А. Взаимодействие карбонизированного угля с перегретым водяным паром / Е.И. Кагакин, А.Р. Богомолов, С.А. Шевырёв, Н.А. Прибатурин // Ползуновский вестн. – 2013. – № 1. – С. 135-138.
6. Шевырёв, С. А. Моделирование слоевого противоточного газификатора для конверсии шлама угля ЦОФ «Березовская» в потоке перегретого пара / М.В. Алексеев [и др.] // Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та. – 2013. – № 1. – С. 79-84.
7. Шевырёв, С. А. Исследование конверсии углей и шламов в потоке перегретого пара / А. Р. Богомолов [и др.] // Теплоэнергетика. – 2013. – № 12. – С. 33-39.

В других печатных изданиях:

8. Шевырёв, С. А. Высокотемпературная бескислородная паровая газификация угля и шлама / С.А. Шевырёв, М.В. Алексеев // II Всероссийская научно-практ. конф. «Теплофизические основы энергетических технологий»: сб. науч. тр. / Национальный исследов. Томский политехн. ун-т. – Томск, 2011. – С. 278-282.
9. Шевырёв, С. А. Высокотемпературная паровая газификация на примере конверсии угля и шламов / С.А. Шевырёв [и др.] // VII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике: сб. докл. / Кузбасский гос. техн. ун-т им. Т.Ф. Горбачева, Институт теплофизики СО РАН им С.С. Кутателадзе. – Кемерово, 2011. – С. 98-101.
10. Шевырёв, С. А. Газификация отходов угольной промышленности / С.А. Шевырёв, С.С. Азиханов, М.В. Алексеев, А.Л. Сорокин // XIV Минский международный форум по тепло- и массообмену: тезисы докл. и сообщ. / Ин-т тепло- и массообмена им А.В. Лыкова. – Минск, 2012. – С. 587-590.
11. Шевырёв, С. А. Моделирование слоевого противоточного газификатора для конверсии углей и шламов в потоке перегретого пара / М.В. Алексеев [и др.] // VIII Всеросс. конференция Горение твердого топлива: сб. докл. / Ин-т теплофизики СО РАН. – Новосибирск, 2012. – С. 3.1.-3.8.
12. Шевырёв, С. А. Экспериментальное исследование кинетики и теплообмена при конверсии углей и шламов в потоке перегретого пара / С.А. Шевырёв [и др.] // VIII Всеросс. конференция Горение твердого топлива: сб. докл. / Ин-т теплофизики СО РАН. – Новосибирск, 2012. – С. 106.1-106.7.
13. Шевырёв, С. А. Экспериментальное изучение процесса газификации кокса в среде высокотемпературного водяного пара в лабораторных условиях / С.А. Шевырёв // Горение твердого топлива: сб. тезисов и докл. / Томский политех. ун-т. – Томск, 2012. – С. 119-122.
14. Шевырёв, С. А. Экспериментальное определение кинетики процесса газификации угольных отходов в широком диапазоне температур / С.А. Шевырёв, М.В. Кривоносова //

Горение твердого топлива: сб. тезисов и докл. / Томский политех. ун-т. – Томск, 2012. – С. 122-125.

15. **Шевырёв, С. А.** Математическая модель газификации кокса в среде высокотемпературного водяного пара и анализ технологической схемы газификатора / А.Н. Субботин, С.А. Шевырёв // Горение твердого топлива: сб. тезисов и докл. / Томский политех. ун-т. – Томск, 2012. – С. 107-111.

16. **Шевырёв, С. А.** Физико-математическая модель газификатора полукокса в среде высокотемпературного водяного пара / А.Р. Богомолов, А.Н. Субботин, С.А. Шевырёв // Энергетическое обследование как первый этап реализации концепции энергосбережения: сб. трудов. / Томский политех. ун-т. – Томск, 2012. – С. 92-94.

17. **Шевырёв, С. А.** Конверсия углей и шламов в потоке перегретого пара / А.Р. Богомолов [и др.] // Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика : збірник наукових праць. – Випуск 5. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 82-90.

18. **Шевырёв, С. А.** Энерготехнологическая схема производства энергии и синтез-газа конверсией отходов угольно промышленности / С.А. Шевырёв, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев // VIII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике: сб. докл. / Уральский федеральный ун-т, Институт теплофизики СО РАН им С.С. Кутателадзе. – Екатеринбург, 2013. – С. 617-623.

19. **Шевырёв, С. А.** Моделирование конверсии углей и шламов в потоке перегретого пара для лабораторных условий эксперимента / М.В. Алексеев [и др.] // VIII Всероссийский семинар вузов по теплофизике и энергетике: сб. докл. / Уральский федеральный ун-т, Институт теплофизики СО РАН им С.С. Кутателадзе. – Екатеринбург, 2013. – С. 16-21.