

ТЕПЛОФИЗИКА

УДК 662.74; 662.71

Н.А. Прибатурин, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев, С.А. Шевырев

КОНВЕРСИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОДЯНОГО ПАРА

Введение

Энергетическая ситуация в мире диктует необходимость более бережного и ответственного отношения к ископаемым топливам, активного использования в балансе угольного топлива, разработки безотходных угольных технологий, экологически безопасных технологий использования топлива, повышения КПД тепловых электростанций, вовлечения возобновляемых нетрадиционных источников энергии, низкосортных энергетических топлив. Так доля угля в топливно-энергетическом балансе США составляет 60%, в Европе в целом – 60, в Китае – более 80, а в России – менее 20 [1], что недопустимо мало. Главная причина данной ситуации заключается в низкой стоимости газа (в топливно-энергетическом балансе России на долю газа приходится 60%) в России для внутреннего потребления и ценовая диспропорция между углем и газом. Научные прогнозы показывают, что мировая добыча нефти и природного газа достигнет максимума к 2020-2030 гг., а затем начнется неизбежное, в глобальном масштабе, снижение их добычи [2]. Этот прогноз исходит из оценки извлекаемых запасов угля. Прогнозные запасы угля, доступного к разработке, оцениваются в 2,5 -3 трлн. тонн. Если исходить из современной ежегодной мировой добычи угля (примерно 3 млрд. тонн), то его хватит на 1000 лет. В [2] отмечено, что геологические запасы угля составляют 68% от общих ресурсов горючих ископаемых планеты, на долю же нефти и газа приходится лишь 13 и 19% соответственно.

Поэтому задачи роста добычи и переработки твёрдого топлива в нашей стране приобретают исключительное народнохозяйственное значение. Наиболее полно энергетической стратегии при этом соответствуют технологии с газификацией угля, оптимизация процессов сжигания углей и их смесей с биомассой и бытовыми отходами. Использование в качестве газифицируемого сырья смеси угля с биомассой, остатков переработки нефти и других отходов обеспечивают его минимальную стоимость.

Газификация твердого топлива является универсальным методом его переработки. Во-первых, методам газификации легко подвергаются любые твердые топлива, начиная от торфа – самых молодых бурых углей и кончая каменными углами и

антрацитом, независимо от их химического состава, состава зольной части, примесей серы, крупности, влажности и других свойств. Во-вторых, методами газификации твердого топлива можно получать горючие газы любого состава, начиная от чистых водорода (H_2), оксида углерода (CO), метана (CH_4), их смесей в различных пропорциях пригодных для синтеза аммиака, метанола, и кончая генераторным газом, который можно использовать для энергетических установок любых типов. Наконец, в-третьих, немаловажной особенностью методов газификации твердого топлива являются их масштабные применения.

В настоящее время существует более 70 типов газогенераторных процессов, часть которых используется в промышленных масштабах. Многообразие разрабатываемых и действующих процессов находит свое объяснение. Первое заключается в исключительном различии физических и химических свойств твердых топлив разных месторождений: по элементарному составу, происхождению, содержанию летучих веществ, содержанию и составу золы, влажности, соотношению в угольной массе H/C , спекаемости углей, их термической стойкости. Второе – в различии во фракционном составе добываемых углей: крупнокусковой уголь, угольная мелочь, топливная пыль. Третья причина – различные состав и требование к получаемому конечному продукту: генераторный (энергетический) газ – теплота сгорания 3800-4600 кДж/ nm^3 ; синтез-газ (технологический) для химической технологии – 10900-12600 кДж/ nm^3 ; восстановительный газ (для металлургических и машиностроительных производств) – 12600-16800 кДж/ nm^3 ; городской газ (отопительный) – 16800-21000 кДж/ nm^3 ; синтетический природный газ (богатый газ) для транспортировки на дальние расстояния – 25000-38000 кДж/ nm^3 .

Не последнюю роль здесь играют и постоянные поиски новых технических решений для снижения энергоматериальных затрат на процесс, затрат на обслуживание, капитальных вложений, повышение надежности процесса. Наиболее перспективными являются автотермические процессы. Газификацию угля проводят при различных условиях дутья: воздушное, паровоздушное, кислородное, парокислородное, паровое, при сверхкритических параметрах воды и т.п.

С экономической точки зрения одним из наиболее приемлемых способов газификации угля может быть способ в присутствии высокотемпературного водяного пара невысоких давлений (до 1200°C), получаемого при горении водородно-кислородной смеси с инжекцией низкопотенциального водяного пара в водородную горелку. Прорабатывается новая технология производства водорода в составе атомных комплексов (атомно-водородная энергетика) [3]. Предполагается использование электроэнергии, вырабатываемой на АЭС в ночное время, для получения водорода из воды с помощью электролизеров.

Экспериментальное оборудование и исследование

Для исследования пиролиза и газификации углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара был разработан экспериментальный стенд, схема которого показана на рис. 1. Стенд состоит из нескольких систем, который включает в себя: систему подачи, термостабилизации и огнезащиты горючей смеси (поз. 3, 4 и 5); рабочего участка – высокотемпературного водородного пароперегревателя – ВВП (поз. 6); систему подачи водяного пара (поз. 1 и 2); систему конденсации высокотемпературного пара, продуктов пиролиза и газификации, а также сепарации неконденсирующихся газов (поз. 7 и 8); систему регистрации массы конденсированной фазы и объема неконденсируемых газов (поз. 11 и 12); аналого-цифровой системы регистрации па-

раметров на экспериментальном стенде (поз. 9).

В рабочий участок ВВП 6 одновременно подается водяной пар из парогенератора 1 и горючая смесь из электролизера 3. Диаметр сопла, через которое подается горючая смесь – 1,1–1,3 мм. Расход горючей смеси определяется производительностью электролизной установки, максимальное значение которого составляет 5 л/мин. Расход водяного пара, подаваемого в рабочий участок ВВП, изменяется от 15 до 50 л/мин. Рабочий участок ВВП представляет собой полый цилиндр из кварцевого стекла внутренним диаметром 41 мм и длиной 350 мм. С одной стороны ВВП в торцевой части по оси вварена трубка, которая является обоймой для сопла и через него подается горючая смесь, а осесимметрично через 12 отверстий диаметром 4 мм в кварцевой перегородке, вваренной на конце трубы-обоймы, равномерно расположенных по концентрической окружности диаметром 28 мм, подается водяной пар. Внутренний диаметр трубы для сопла 10 мм. Диаметр трубы подбирался с условием исключения возникновения напряжения, возможно, создаваемого медным соплом в горячем состоянии.

Для получения водяного пара используется электрический парогенератор 1, объем которого 20 л. Давление водяного пара до 0,3 МПа. Мощность нагревателя до 6 кВт. Расход воды – до 9 кг/час. Время непрерывной работы около 2 часов. Для регулирования давления и температуры получаемого водяного пара применена система термостабилизации. Блок термостабилизации парогене-

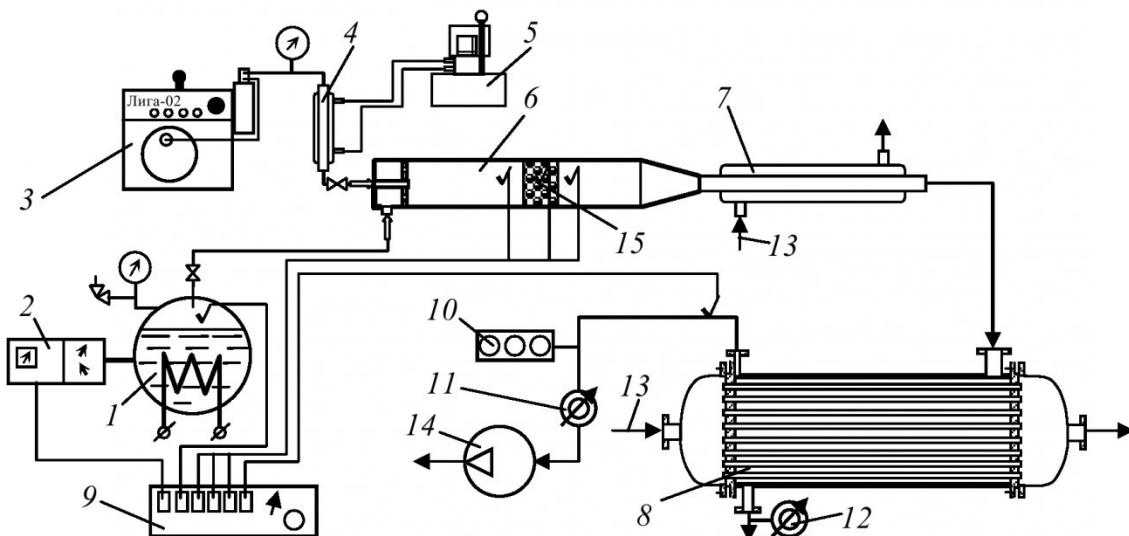


Рис. 1. Схема экспериментального стенда конверсии углеродсодержащих материалов

1 – парогенератор; 2 – система термостабилизации генератора; 3 – генератор водород-кислородной горючей смеси «Лига-02» (электролизер); 4 – система термостабилизации и огнезащиты горючей смеси; 5 – терmostat; 6 – высокотемпературный водородный пароперегреватель (ВВП); 7 – первичный охладитель-конденсатор; 8 – конденсатор-сепаратор; 9 – система термопар с АЦП (аналого-цифровая система сбора регистрации параметров); 10 – система сбора газовых проб для хроматографического анализа; 11 – система измерения расхода газа; 12 – система измерения расхода конденсата; 13 – магистраль оборотной воды; 14 – вакуум-насос – компрессор; 15 – слой углеродсодержащего материала (сборка)

ратора автоматически регулирует напряжение, подаваемое к электрическим нагревателям парогенератора по давлению и температуре в нем. Предел изменения мощности от 1 до 10 кВт. Точность стабилизации по давлению – $\pm 0,01$ МПа, по температуре – $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Парогенератор снабжен манометром и предохранительным клапаном.

Для регулировки расхода пара на выходе парогенератора используется блок из 4-х диафрагм. Диафрагмы установлены параллельно друг другу и включаются и выключаются с помощью вентилей. Диаметр диафрагм 1 мм. Расход пара на диафрагмах измерялся весовым способом, для чего в течение определенного промежутка времени производилась полная конденсация пара с последующим определением его веса.

Для выставления точного расхода горючей смеси на сопле при подаче в ВВП производится измерение давления на выходе из газовой системы. Манометр измеряет давление на выходе газовой системы со шкалой 0–1 Бар, точностью измерения 0,005 Бар.

Для измерения температуры водяного пара, температуры внутри рабочего участка ВВП, температуры на выходе из ВВПП, температуры внутри углеродсодержащего материала, подвергающегося пиролизу и газификации, температуры конденсата используются хромель-копелевые XK и хромель-алюмелевые XA термопары с диаметром проволоки 0,2 и 1,2 мм, соответственно.

Образовавшийся высокотемпературный водяной пар в смесительной области рабочего участка ВВП, поступает в сборку 15, представляющую собой плотный слой измельченного углеродсодержащего (уголь, шламы, древесина и их смеси), при температуре в диапазоне 800–1200°C. Фракционный состав исследуемого материала, подвергающегося пиролизу и газификации при указанных температурах, имеет размер в диапазоне 0,3–2,0 мм. Плотный слой материала (сборка) 15 в ВВП удерживается с двух сторон ограничительными сетками из нержавеющей стали с ячейкой 0,4×0,4 мм и имеет толщину слоя от 20 до 50 мм. При движении высокотемпературного пара в поперечном пространстве углеродсодержащего материала, происходит его пиролиз и газификация.

После прохождения углеродсодержащего ма-

териала газ, полученный в процессе пиролиза и газификации, и перегретый пар, подаются в первичный конденсатор-охладитель 7. Первичный конденсатор-охладитель выполнен в виде теплообменника трубы в трубе. В кольцевом пространстве конденсатора-охладителя циркулирует охлаждающая вода из магистрали 13. После предварительного охлаждения газопаровая смесь подается в конденсатор-сепаратор 8. В нем происходит полная конденсация пара и сепарация конденсата от не конденсируемых газов. Конденсатор-сепаратор выполнен в виде трубчатого теплообменника из нержавеющей стали, в трубном пространстве которого циркулирует охлаждающая вода из магистрали 13.

На выходе из конденсатора-сепаратора конденсированной фазы и неконденсируемых газов производится отбор проб для аналитического исследования состава продуктого газа и конденсата. Проводится также общий и элементный анализ коксового остатка. Химический анализ жидких и твердых образцов проводится на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Химический анализ проб продуктого газа проводится с использованием газового хроматографа Цвет-800 для определения H₂, O₂, CH₄, CO и CO₂.

Режимы работы ВВП. В режиме запуска вначале подается в пароперегреватель поток водяного пара с заданным расходом, а затем включается подача горючей смеси и инициируется ее поджог. В рабочем режиме пароперегревателя происходит перегрев поступающего водяного пара путем его смешения с высокотемпературным водяным паром, образующимся в результате сгорания водород-кислородной смеси. Температура получаемого водяного пара характеризуется высокими значениями и зависит от концентрации горючей смеси в потоке поступающего водяного пара. Рекомендуемая концентрация горючей смеси для достижения температур водяного пара в ВВП на уровне 1000–1200°C составляет 20–30% объемных значений к объемной подаче водяного пара. В режиме прекращения работы ВВП вначале выключается подача горючей смеси и после этого происходит прекращение подачи водяного пара.

В настоящее время известны исследования по конверсии углеродсодержащих материалов в сре-

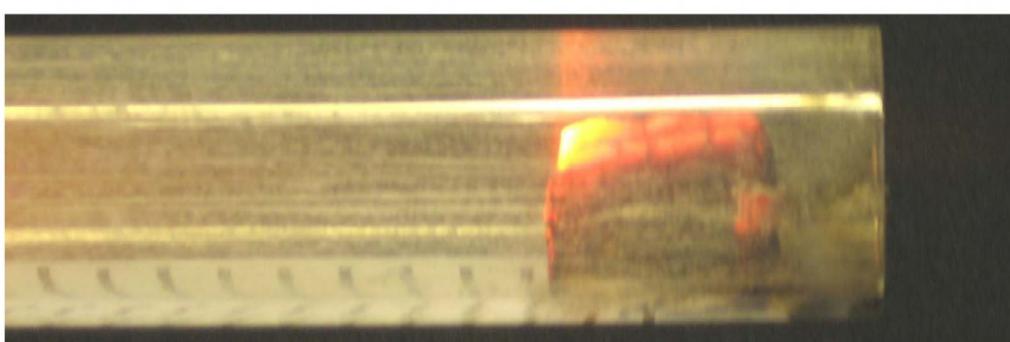


Рис. 2 Процесс газификации древесины в пароперегревателе в течение 110 с

де водяного пара в пределах 750-900°C низкого давления [5, 6]. Способ переработки органического сырья в СКВ и водяном паре при температурах до 900°C имеют определенные недостатки. В первом случае процесс имеет достаточно сложное и дорогостоящее аппаратурное оформление (процессы в СКВ требуют металлоемких реакторов). Во втором случае – достигаемые в настоящее время температуры (до 900°C) при давлениях, близких к атмосферному, не являются оптимальными с точки зрения эффективного ведения процесса. Так, в [4, 5] отмечено, что с ростом температуры пара в процессе конверсии органического сырья имеет место тенденция к значительному увеличению выхода основных продуктов реакций (H_2 , CO , CH_4). В настоящее время Институтом теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН предложен способ получения высокотемпературного водяного пара низкого давления вплоть до 1200°C.

Для конверсии углерода имеем:

$$X = (W - W_{ash}) / (W_0 - W_{ash}), \quad (1)$$

где W_0 – масса угля (древесины), измеренная до конверсии; W_{ash} – масса золы, определяемая после

завершения конверсии углерода в рабочем участке при соответствующей продолжительности процесса; W – масса угля (древесины) в зависимости от времени τ пребывания его в перегретом паре.

Скорость конверсии по времени для различных температур реакции определена на основе поверхностной модели, в которой предполагается, что конверсия происходит только на поверхности частицы и не учитываются изменения структуры частиц угля при конверсии. Площадь поверхности при этом уменьшается пропорционально $(1-X)^{2/3}$, поэтому [4]

$$dX/d\tau = k \cdot \exp(-E/RT) P^n (1-X)^{2/3}, \quad (2)$$

где k – константа скорости и E – энергия активации. Для реакции пароводяной газификации n в уравнении (2), как сообщается в предыдущей работе [4], имеет различное значение. Для парциального давления водяного пара в пределах 0,025-0,08 МПа $n = 1,0$. В нашем случае при давлении пара 0,1 МПа также принято $n = 1,0$.

Результаты и обсуждения

Проведены первые эксперименты по конверсии древесины (сосна) с начальной зольностью A^d

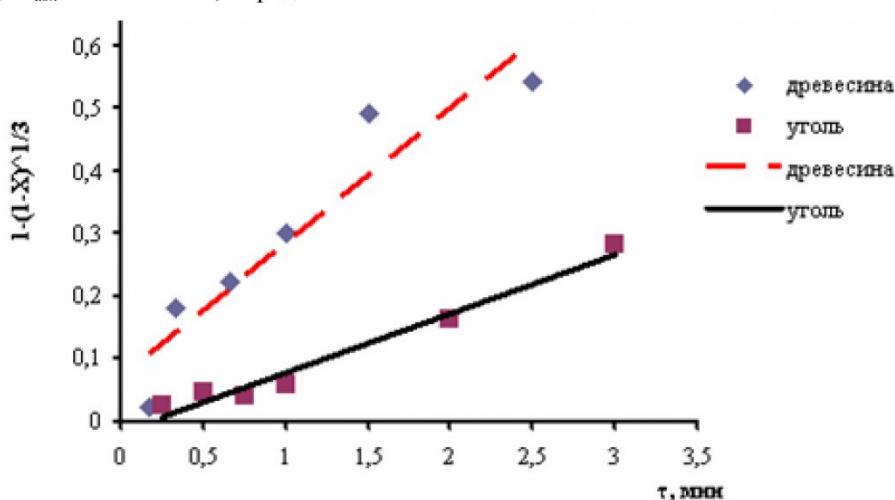


Рис. 3. Сравнение процесса газификации угля и древесины в водяном паре при температуре 850 °C: линии – осреднение экспериментальных данных; X – степень конверсии

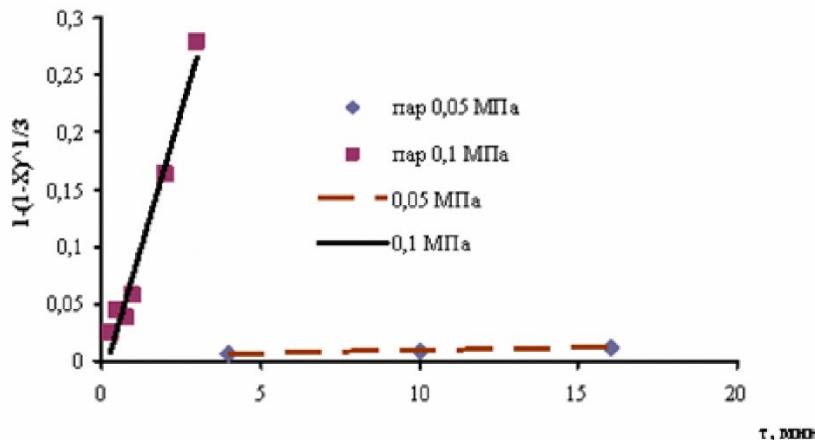


Рис. 4. Сравнение скорости газификации угля в водяном паре при температуре 850 °C: линии – осреднение экспериментальных данных. X – степень конверсии; давление 0,1 МПа – данные авторов (относительная скорость пара 2,3 м/с; 0,05 МПа – данные [4] (относительная скорость 1,8-3,2 м/с)

= 1,3% и угля марки Т при зольности $A^d = 1,7\%$. Установка (рис. 1) работала в режиме без системы конденсации и отбора газовых проб. Исследуемый углеродсодержащий материал (уголь и древесина) представлял собой призму высотой 25 мм с основанием 10×8 мм. Призма закреплялась на выходе из высокотемпературного водородного пароперегревателя ВВП, диаметр которого был 20 мм. Горючие газы выбрасывались в атмосферу через вытяжной шкаф. Опыты проведены на 6-ти образцах древесины и 6-ти образцах угля. Все образцы предварительно были взвешены. Максимальная продолжительность нахождения образцов в ВВП для древесины составляла 150 с, а для угля – 180 с. Расход горючей смеси составлял 8 л/мин, водяного пара – 30. Температура перегретого пара 850°C. Зольность деревянного образца, подвергнувшегося газификации в течение 150 с составила 0,3%, а угольного образца, находящегося в ВВП 180 с – 7%. На рис. 2 показан процесс газификации древесины, находящейся в ВВП 110 с.

Первичные данные процесса конверсии древесины (сосна) и угля марки Т в потоке водяного пара при температуре 850°C атмосферного давления при относительной скорости движения водяного пара 2,3 м/с, полученные коллективом исполнителей на экспериментальном стенде, представлены на рис. 3 согласно зависимости (1).

Здесь видно, что за одинаковое время конверсия древесины происходит заметно лучше, чем угля. В начальный момент (в течение 15-20 с) потеря массы у древесины составила практически 20%, тогда как уголь потерял в массе около 2-3%. За это время происходило удаление летучих веществ, а так как в древесине их значительно больше, поэтому скорость конверсии выше. Скорость уменьшение массы твердого коксового остатка для древесины также выше. Это, вероятно, связано с различием структуры углерода в иссле-

дуемых образцах.

При сравнении скорости конверсии угля марки Т в потоке водяного пара со скоростью 2,3 м/с при атмосферном давлении и угля, подвергшемуся конверсии из [4] в условиях кипящего слоя в потоке водяного пара при парциальном давлении 0,05 МПа при одинаковой температуре 850°C, также можно видеть (рис. 4), что скорость конверсии, полученная нами в эксперименте, значительно выше, чем в условиях кипящего слоя. Расчеты показали, что авторы [4] проводили газификацию мелкодисперсного угля фракцией 0,25–1,0 мм при относительной скорости потока водяного пара 1,8–3,2 м/с. Скорость потока пара в наших экспериментах практически не отличалась от скорости для витания частиц размером, используемым в [4]. Результаты авторов [4] по скорости конверсии при различных давлениях водяного пара подтверждают увеличение ее почти вдвое при росте давления пара от 0,05 до 0,08 МПа. Как возможное объяснение большей скорости газификации в плотном слое, можно найти в смещения равновесия в сторону конверсии углерода в летучую фазу по основным химическим реакциям, описывающим взаимодействие пара с органическим сырьем.

Заключение

Проведенные предварительные исследования по конверсии угля и древесины в среде высокотемпературного водяного пара показывают на значительное увеличение скорости газификации с повышением парциального давления водяного пара. В связи с этим необходимо провести исследования с целью установления закономерностей процессов конверсии углеродсодержащих материалов при температурах выше 900°C, вплоть до 1200°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурдуков, А. П. Исследование горения механоактивированных углей микропомола / А.П. Бурдуков, В.И. Попов, В.А. Фалеев, Т.С. Юсупов // Горение твердого топлива. в 3 ч. Ч.2: сб. докл. VII Всерос. конф. с международн. уч., 10-13 ноябр. 2009 г., Новосибирск / Институт теплофизики СО РАН. – Новосибирск, 2009. – С. 27-33.
- Пугач, Л. Н. Нетрадиционная энергетика – возобновляемые источники, использование биомассы, термохимическая подготовка, экологическая безопасность / Л.Н. Пугач, Ф.А. Серант, Д.Ф. Серант. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 347 с.
- Баранов, Н. Н. Информация / Н.Н. Баранов // Изв. АН Энергетика. – 2007, № 6. – С. 150-151.
- Lee, J. M. Coal-gasification kinetics derived from pyrolysis in a fluidized-bed reactor / J.M. Lee [et al.] // Energy. – 1998, V. 23, № 6. – P. 475-488.
- Ji, K. H. Steam Gasification of Low Rank Fuel-Biomass, Coal and Sludge Mixture in a Small Scale Fluidized Bed / K.H. Ji [et al.] // Proc. Of the European Combustion Meeting 2009. – P. 1-5.

□ Авторы статьи:

Прибатурина Николай Алексеевич - д.т.н., гл.н.с. Института теплофизики им. С.С. Ку- тателадзе, тел. 8(383)3-16-55-47, email: pribaturin@itp.nsc.ru	Богомолов Александр Романович – докт. техн. наук, с.н.с. Института теплофизики СО РАН, доц. каф. процес- сов, машин и аппаратов химических производств КузГТУ, barom@kuzstu.ru	Алексеев Максим Валерьевич - к.ф.-м.н., с.н.с. Института теплофизики им. С.С. Ку- тателадзе, тел. 8(383)3165547, email: alekseev@itp.nsc.ru	Шевырев Сергей Александрович - студент КузГТУ (гр. ХМ-051) тел. 89234974540
---	--	--	---