

УДК 532.529: 517.4

Б.Б.Рохман, докт.техн.наук (Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев)

Исследование различных схем парокислородной газификации углей в вертикальном поточном газогенераторе под давлением 3 МПа

Получена детальная информация о рабочем процессе в поточном реакторе при одно- и двухступенчатой схемах парокислородной газификации каменных и бурых углей под давлением 3 МПа. Установлена зависимость соотношений массовых расходов $O_2/уголь$ и $H_2O/уголь$ от вида исходного топлива и найдены их оптимальные значения для процесса газификации по технологии Shell. При заданном соотношении расходов каменного ГСШ и бурого Б1 углей найдены оптимальные диаметры частиц, обеспечивающие минимальный мехнедожог бинарной угольной смеси. Выявлено, что содержание метана в синтетическом газе при двухстадийном процессе газификации значительно выше, чем при одностадийном. Показано преимущество схемы с рециркуляцией коксозольного остатка над однопроходным двухстадийным процессом.

Ключевые слова: парокислородная газификация, реактор, уголь, пиролиз, бинарная смесь, синтетический газ, частица.

Отримано детальну інформацію про робочий процес у потоковому реакторі при одно- і двоступеневій схемах парокисневої газифікації кам'яного і бурого вугілля під тиском 3 МПа. Встановлено залежність співвідношень масових витрат $O_2/вугілля$ і $H_2O/вугілля$ від виду вихідного палива та знайдено їх оптимальні значення для процесу газифікації за технологією Shell. При заданому співвідношенні витрат кам'яного ГСШ і бурого Б1 вугілля знайдені оптимальні діаметри частинок, що забезпечують мінімальний мехнедопал бінарної вугільної суміші. Виявлено, що вміст метану в синтетичному газі при двостадійному процесі газифікації значно вищий, ніж при одностадійному. Показано перевагу схеми з рециркуляцією коксозольного залишку над однопрохідним двостадійним процесом.

Ключові слова: парокиснева газифікація, реактор, вугілля, піроліз, бінарна суміш, синтетичний газ, частинка.

Обозначения

A, N, O, S, V, C	массовые доли золы, азота, кислорода, серы, летучих веществ и углерода в исходном топливе	R	объемная доля компонента газовой смеси
B	расход, кг/ч	t	температура, °C
E	энергия активации, кДж/кмоль	z	аксиальная координата, м
f	сечение, м ²	α	коэффициент массообмена, м/с
H	высота газогенератора, м или массовая доля водорода в исходном топливе	β	истинная объемная концентрация частиц
k	константа скорости реакции, м/с	γ	массовая доля компонента в парокислородной смеси
P	давление, Н/м ²	δ	диаметр частицы, мм
Q	удельный тепловой поток излучения, кДж/(с·м ²)	ε	относительный расход угля
Q_n^c	низшая теплота сгорания генераторного газа, МДж/м ³	φ	степень конверсии углерода

Индексы нижние: ash – зола; C – углерод; CO, CO₂, CH₄, H₂O, N₂, O₂, H₂ – окись и двуокись углерода, метан, водяной пар, азот, кислород и водород; C + O₂, C + 0,5O₂, C + CO₂, C + H₂O – гетерогенные реакции; D – диффузия; fuel – исходный уголь; g – газ; j – номер фракции; gad – лучистый теплообмен; w – поверхность; I-XIV – номера вариантов; ГСШ – газовый каменный уголь; АШ – антрацитовый штыб; Б1, Б2 – марки бурых углей (БУ).

Индексы верхние: d – сухая масса; daf – горючая масса; газ – зона газификации; ош – ошипованная зона.

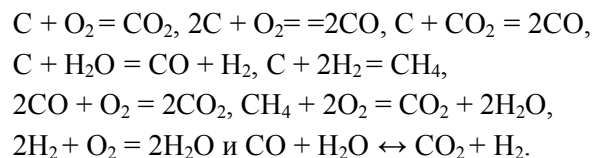
Настоящая работа посвящена теоретическому анализу различных схем газификации в высокотемпературном потоке таких твердых топлив как газовый каменный уголь марки ГСШ (шахта Добропольская, Донбасс), антрацитовый штыб

(Донецкий бассейн), бурые угли (БУ) марок Б1 (Днепровский бассейн) и Б2 (Канско-Ачинский бассейн). Рассматриваются три принципиальные схемы термохимической переработки углей под давлением 3 МПа (рис. 1). Первая (одноступен-

чатая) предполагает подачу сухой мелкодисперсной угольной пыли (или бинарной угольной смеси) 1, пара и кислорода 2 в нижнюю оштупованную зону реактора 5 (рис. 1а). Вторая (двухступенчатая) представляет собой комбинированный процесс газификации (рис. 1б), когда в зоне 5 происходит термохимическая переработка ГСШ (или АШ), а в верхней части газогенератора 7 – газификация БУ (или ГСШ). В отличие от второй схемы, в третьей уголь 3 подается непосредственно в зону газификации 7, в то время как в нижней части реактора 5 происходит термохимическая переработка рециркулирующего коксоугольного остатка 10, поступающего в газогенератор из циклона 9 (рис. 1в).

Численные исследования особенностей одно- и двухстадийного процессов парокислородной газификации углей в вертикальном поточном газогенераторе проводились с использованием пакета прикладных программ, разработанных на основе математической модели [1]. Методика учитывает лучистый и конвективный теплообмен

между газом и частицами, газовзвесью и экранами реактора, межфракционное переизлучение, гетерогенные и гомогенные реакции, полидисперсность, силы тяжести и аэродинамического сопротивления. Стехиометрическая схема включает в себя девять реакций:



Предполагается, что выход летучих веществ (CO , CH_4 , CO_2 , H_2O , H_2 и H_2S) происходит мгновенно на входе в рассматриваемую зону. При этом часть летучих в виде тяжелых углеводородов C_6H_6 остается в частице и подвергается термохимической переработке вместе с фиксированным углеродом.

Проанализируем результаты расчетов четырнадцати вариантов газификации различных марок углей в вертикальном поточном газогенераторе, работающем под давлением $P_g = 3$ МПа. Исходные данные представлены в табл. 1, 2.

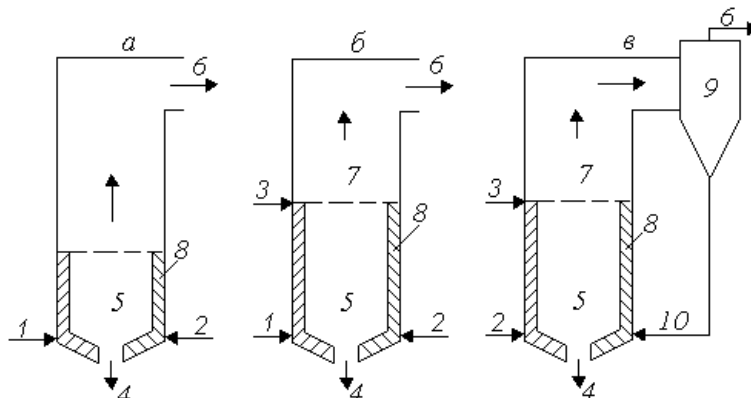


Рис. 1. Схемы газификации углей: а – одноступенчатая; б – двухступенчатая; в – то же с рециркуляцией дисперсной фазы; 1 – твердое топливо (или бинарная угольная смесь); 2 – смесь кислорода и водяного пара; 3 – уголь; 4 – шлак; 5 – оштупованная зона реактора; 6 – синтетический газ; 7 – зона газификации; 8 – огнеупорная масса; 9 – циклон; 10 – рециркулирующая масса.

Таблица 1. Элементарный состав исходных углей

Марка угля	Размерность	C^d	H^d	N^d	O^d	S^d	V^{daf}	A^d
ГСШ	%	69,66	4,51	1,36	7,88	1,62	36,43	15
Б1	%	58,65	4,93	0,85	17,17	3,4	60	15
Б2	%	60,78	4,25	0,85	18,87	0,25	47	15
АШ	%	71,4	1,39	0,76	1,93	1,79	3,5	22,694

Таблица 2. Исходные данные для расчетов

Номера вариантов	B_{O_2} , кг/ч	B_{H_2O} , кг/ч	B_{N_2} , кг/ч	B_{fuel} , кг/ч	δ_C , мм	δ_{ash} , мм	t_{fuel} , °C	f , м ²	H , м	Марка угля
I	5800	700	850	7400	0,1	0,1	230	0,49	5	ГСШ
II	6200	1800	150	7823	0,22	0,22	230	0,518	4	ГСШ
III	6600	1170	500	13375	0,1	0,1	230	0,532	5	Б1
IV	7100	1170	900	13375	0,2	0,2	230	0,532	5	Б1
V	5800	700	800	9514	0,08	0,08	230	0,525	5	Б2
VI	5800	700	800	9387	0,1	0,1	230	0,518	5	Б2
VII	9975	1197	1530	16526	0,07-ГСШ 0,08- Б1	0,07-ГСШ 0,08-Б1	30	0,602	5	Б1 и ГСШ
VIII	$\frac{3000}{0}$	$\frac{1600}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{3099}{2284}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{30}{200}$	$\frac{0,245}{0,35}$	$\frac{0,9}{5,9}$	$\frac{АШ}{Б1}$
IX	$\frac{3000}{0}$	$\frac{1600}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{3099}{1695}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{30}{200}$	$\frac{0,245}{0,35}$	$\frac{0,9}{5,9}$	$\frac{АШ}{Б2}$
X	$\frac{3000}{0}$	$\frac{1000}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{3276}{840,6}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{30}{200}$	$\frac{0,259}{0,35}$	$\frac{0,5}{5,9}$	$\frac{АШ}{ГСШ}$
XI	$\frac{3000}{0}$	$\frac{800}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{3136}{840,6}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{300}{200}$	$\frac{0,259}{0,35}$	$\frac{0,5}{5,9}$	$\frac{ГСШ}{ГСШ}$
XII	$\frac{3000}{0}$	$\frac{800}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{3136}{1910}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{300}{200}$	$\frac{0,259}{0,35}$	$\frac{0,5}{5,9}$	$\frac{ГСШ}{Б1}$
XIII	$\frac{3000}{0}$	$\frac{800}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{3136}{1412,5}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{0,1}{0,05}$	$\frac{300}{200}$	$\frac{0,259}{0,35}$	$\frac{0,5}{5,9}$	$\frac{ГСШ}{Б2}$
XIV	$\frac{3000}{0}$	$\frac{1200}{0}$	$\frac{100}{0}$	$\frac{2613}{5102}$	$\frac{0,085}{0,091}$	$\frac{0,091}{0,091}$	$\frac{300}{200}$	$\frac{0,259}{0,35}$	$\frac{0,6}{5,9}$	$\frac{ГСШ}{ГСШ}$

Примечание. В числителе приведены параметры нижней зоны реактора, в знаменателе – верхней.

В вариантах I-VI рассматривается одностадийный процесс парокислородной газификации одного вида топлива ГСШ (или БУ), а в VII – бинарной угольной смеси ГСШ и Б1 (рис. 1а). Варианты VIII-XIII описывают комбинированный процесс газификации, когда в нижней зоне 5 происходит термохимическая переработка ГСШ (или АШ), а в верхней зоне 7 – газификация БУ (или ГСШ) (рис. 1б). В варианте XIV используется двухступенчатая схема газификации ГСШ, в которой уголь вводится в бескислородную зону 7, а нижняя часть газогенератора 5 предназначена для парокислородной конверсии рециркулирующего коксозольного остатка 10 (рис. 1в). Во всех вариантах темпе-

ратура открытых загрязненных цельносварных экранов верхней зоны 7 принималась 800°C, а ошипованной нижней зоны 5-1350°C.

Обсудим результаты расчетов одностадийного процесса газификации ГСШ и БУ марок Б1 и Б2 по технологии *Shell* [2]. Этот способ предусматривает подачу сухой мелкодисперсной угольной пыли ($\delta_{fuel} \leq 0,1$ мм) и парокислородной смеси в нижнюю зону газогенератора 5 (см. рис. 1а). Характерной особенностью рассматриваемого процесса является большая величина B_{O_2}/B_{fuel} и малая – B_{H_2O}/B_{fuel} , поэтому на выходе из реактора получается синтетический газ с высоким содержанием СО. Основные трудности, возникающие при организации

данного процесса, связаны с выбором соотношений B_{O_2}/B_{fuel} и B_{H_2O}/B_{fuel} , величины которых непосредственно влияют на состав генераторного газа и степень конверсии углерода и зависят от марки исходного угля. На основе широких численных исследований, проведенных с использованием пакета прикладных программ, найдены оптимальные значения указанных отношений для исследуемых видов топлив: вариант I – $B_{O_2}/B_{ГСШ} = 0,784$, $B_{H_2O}/B_{ГСШ} = 0,0945$;

III – $B_{O_2}/B_{Б1} = 0,49$, $B_{H_2O}/B_{Б1} = 0,087$; V – $B_{O_2}/B_{Б2} = 0,61$, $B_{H_2O}/B_{Б2} = 0,0736$; VI – $B_{O_2}/B_{Б2} = 0,62$, $B_{H_2O}/B_{Б2} = 0,0745$ (см. табл. 2). Эти отношения обеспечивают состав синтетического газа, характерный для технологии *Shell*, о чем свидетельствуют рис. 2а, 3а, 5 и табл. 3. Из численного анализа результатов следует, что основное количество углерода реагирует в очень узком диапазоне $0 < z < 0,1$ м ($\varphi_I = \varphi_{VI} = 75\%$, $\varphi_{III} = 65\%$, $\varphi_V = 81,8\%$; рис. 2б; рис. 4а, кривая 3).

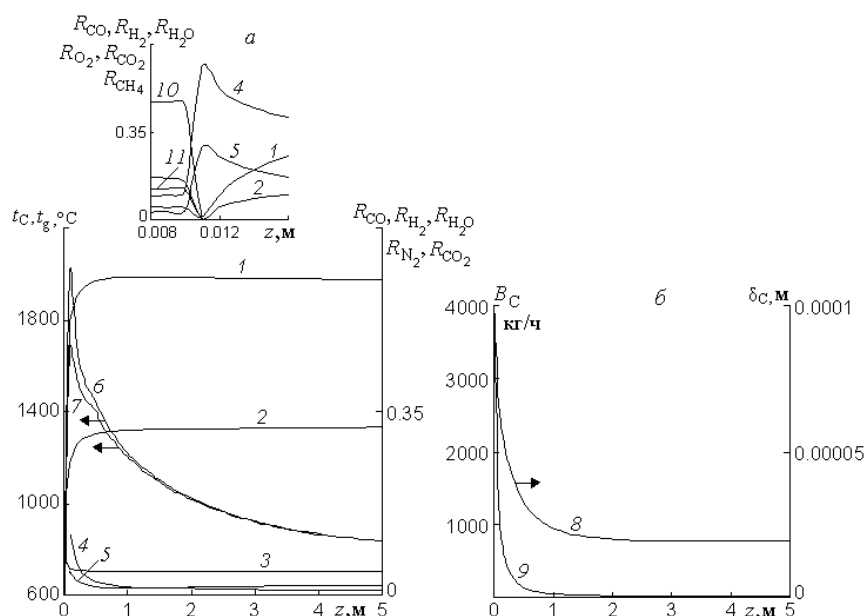


Рис. 2. Распределение объемных долей компонентов газовой смеси, температур несущей среды и частиц кокса (а), диаметров и расходов углерода (б) по высоте реактора при одноступенчатой схеме газификации ГСШ для варианта I: 1 – CO; 2 – H₂; 3 – N₂; 4 – H₂O; 5 – CO₂; 6 – t_g; 7 – t_c; 8 – δ_c; 9 – B_c; 10 – O₂; 11 – CH₄; $B_{O_2}/B_{ГСШ} = 0,784$; $B_{H_2O}/B_{ГСШ} = 0,0945$.

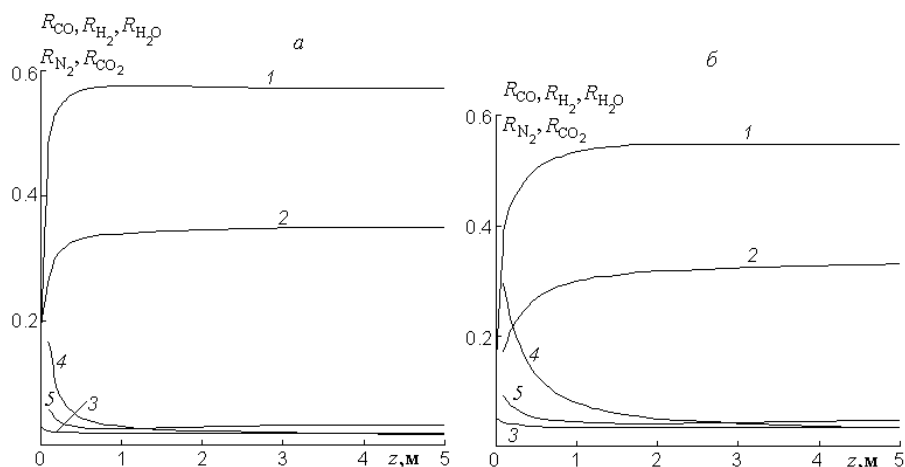


Рис. 3. Распределение объемных долей компонентов газа по высоте реактора при одноступенчатой схеме газификации бурого угля марки Б1: 1 – CO; 2 – H₂; 3 – N₂; 4 – H₂O; 5 – CO₂; а – вариант III: $B_{O_2}/B_{Б1} = 0,49$, $B_{H_2O}/B_{Б1} = 0,087$; б – вариант IV: $B_{O_2}/B_{Б1} = 0,53$, $B_{H_2O}/B_{Б1} = 0,087$.

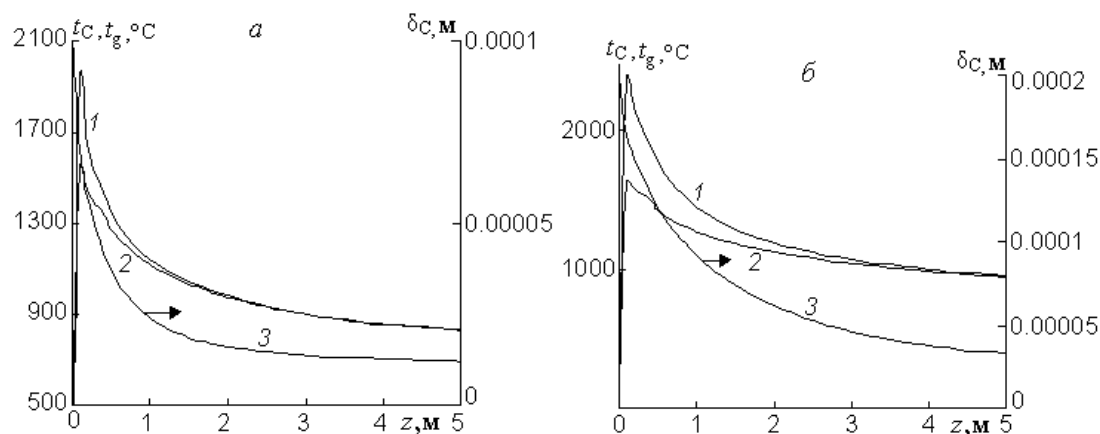


Рис. 4. Распределение температур газа и частиц кокса, их диаметров по высоте реактора при одноступенчатой схеме газификации бурого угля марки Б1 для вариантов III (а) и IV (б): 1 – t_g ; 2 – t_c ; 3 – δ_c .

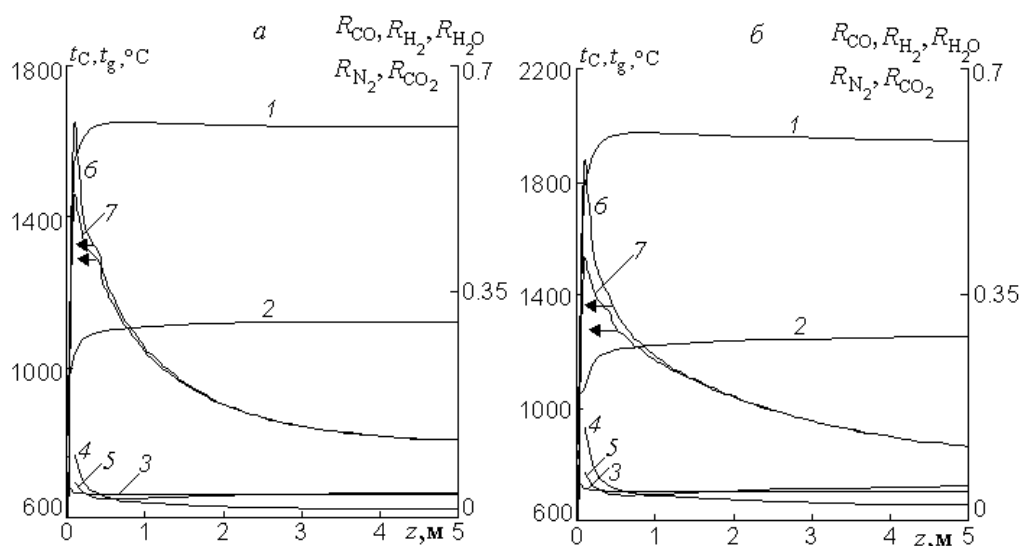


Рис. 5. Распределение объемных долей компонентов газовой смеси, температур несущей среды и частиц кокса по высоте реактора при одноступенчатой схеме газификации бурого угля марки Б2: 1 – CO ; 2 – H_2 ; 3 – N_2 ; 4 – H_2O ; 5 – CO_2 ; 6 – t_g ; 7 – t_c ; а – вариант V: $B_{O_2}/B_{Б2}=0,61$, $B_{H_2O}/B_{Б2}=0,0736$; б – вариант VI: $B_{O_2}/B_{Б2}=0,62$, $B_{H_2O}/B_{Б2}=0,0745$.

Таблица 3. Результаты расчетов

Номера вариантов	CO , %	H_2 , %	CO_2 , %	CH_4 , %	H_2O , %	H_2S , %	N_2 , %	Q_H^c , МДж/м ³	Марка угля
I	60,2	32,1	1,93	0,079	0,88	0,3	4,5	11,17	ГСШ
II	53,8	36,4	4,23	0,073	4,55	0,28	0,68	10,82	ГСШ
III	57,1	35	3,367	0,045	1,75	0,82	1,93	11,2	Б1
IV	54,6	33	4,7	0,047	3,46	0,8	3,39	10,67	Б1
V	62	29,3	3,3	0,0286	1,22	0,058	4,06	11,03	Б2

Номера вариантов	CO, %	H ₂ , %	CO ₂ , %	CH ₄ , %	H ₂ O, %	H ₂ S, %	N ₂ , %	Q _n ^c , МДж/м ³	Марка угля
VI	61,4	29	3,88	0,0288	1,48	0,058	4,11	10,92	Б2
VII	59,96	31,1	2,71	0,046	1,13	0,598	4,45	11,1	Б1 и ГСШ
VIII	61,5	21,6	5,37	3,33	6,9	0,34	0,96	11,38	АШ Б1
IX	62,2	21,7	5,75	2	7,3	0,02	0,998	10,93	АШ Б2
X	73	15,3	2,59	1,74	6,12	0,08	1,23	11,5	АШ ГСШ
XI	61,1	24,5	1,55	1,53	9,98	0,33	1,1	10,98	ГСШ ГСШ
XII	61,3	27,4	1,54	2,8	5,5	0,52	0,95	11,82	ГСШ Б1
XIII	61,99	27,6	1,6	1,66	5,89	0,255	0,99	11,5	ГСШ Б2
XIV	59,5	23,4	3,6	7,96	4,26	0,36	0,92	12,98	ГСШ ГСШ

Примечание. В числителе приведены марки углей, поступающие в нижнюю зону реактора, в знаменателе – в верхнюю.

Здесь температуры газа и частиц кокса резко возрастают вследствие преобладания тепловыделения за счет экзотермических реакций над теплопоглощением из-за эндотермических реакций и лучистого теплообмена между газодисперсным потоком и ошипованными экранами (рис. 2а, кривые 6, 7; рис. 4а, кривые 1, 2; рис. 5, кривые 6, 7). В этом интервале можно выделить два характерных участка: окислительный и восстановительный. В кислородной зоне $0 < z < 0,012$ м происходит выгорание компонентов пиролизных газов CO, CH₄, H₂ и продуктов газификации, образовавшихся в результате взаимодействия углерода с окислителем, водяным паром и двуокисью углерода, вследствие чего объемные доли H₂O и CO₂ достигают своих максимальных значений (рис. 2а, кривые 1, 2, 4, 5, 10, 11). В восстановительном интервале $0,012\text{ м} < z < 0,1\text{ м}$, где гетерогенные реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ и $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ протекают в диффузионной области реагирования ($k_{\text{C}+\text{H}_2\text{O}}/\alpha_{\text{D}}=9,39$, $k_{\text{C}+\text{CO}_2}/\alpha_{\text{D}}=3,9$), наблюдается значительный рост концентраций CO и H₂ и уменьшение содержания H₂O и CO₂ в газовой смеси. Анализ результатов расчетов показывает, что степень конверсии углерода в варианте I в

кислородной зоне $\phi_1 = 14\%$ оказывается намного меньше по сравнению с восстановительной – $\phi_1 = 61\%$. В бескислородной области $z > 0,1$ м температуры фаз и концентрации H₂O и CO₂ заметно уменьшаются из-за протекания эндотермических гетерогенных реакций и лучистого теплообмена между газозвесью и загрязненными экранами (рис. 2а, кривые 4-7; рис. 3а, кривые 4, 5; рис. 4а, кривые 1, 2; рис. 5, кривые 4-7). В результате на выходе из газогенератора получается синтетический газ, содержание CO в котором существенно превалирует над H₂. Отношение объемных долей CO/H₂ в рассматриваемых вариантах изменяется от 1,63 до 2,12, что характерно для процесса *Shell* (рис. 2а, рис. 3а, рис. 5 кривые 1, 2; табл. 3, варианты I, III, V и VI).

Рассмотрим ситуацию, когда в газогенератор вместо мелкодисперсной пыли $\delta_{\text{Б1}}=0,1$ мм (вариант III) подается бурый уголь марки Б1 грубого помола $\delta_{\text{Б1}}=0,2$ мм (вариант IV) при $B_{\text{O}_2}/B_{\text{Б1}}=0,53$ и $B_{\text{H}_2\text{O}}/B_{\text{Б1}}=0,087$ (см. табл. 2). В этом случае в зоне максимальных тепловыделений $0 < z < 0,1$ м, где процессы горения и газификации БУ протекают преимущественно в диффузионной области

реагирования ($k_{C+H_2O}/\alpha_D = 16,8$, $k_{C+CO_2}/\alpha_D = 6,2$, $k_{C+O_2}/\alpha_D = 46,4$, $k_{C+0,5O_2}/\alpha_D = 39$), степень конверсии углерода составляет $\varphi_{IV} = 44\%$ ($\varphi_{III}/\varphi_{IV} = 1,48$), поэтому объемные доли H_2O и CO_2 в газовой смеси соответственно в 1,6 и 2,6 раза выше, чем в варианте III (рис. 3, кривые 4, 5; рис. 4, кривые 3). В результате на выходе из реактора получается генераторный газ, в котором величина балласта (CO_2 , H_2O , N_2) оказывается в 1,64 раза больше, чем в варианте III, вследствие чего калорийность газа снижается на 3% по сравнению с вариантом III (см. табл. 3).

Возможен и другой способ термохимической переработки угольной пыли грубого помола (вариант II), когда в реактор поступает твердое топливо марки ГСШ ($\delta_{ГСШ} = 0,22$ мм) и парокислородная смесь, состав которой $B_{O_2}/B_{ГСШ} = 0,793$ и $B_{H_2O}/B_{ГСШ} = 0,23$ характерен для метода *Texaco* (см. табл. 2). Поэтому объемные доли газовых компонентов на выходе из газогенератора (рис. 6а) мало отличаются от экспериментальных данных, полученных на пилотной установке с использованием технологии *Texaco* [3]. Калорийность этого газа оказывается на 3% ниже, чем в

варианте I, и на 1,4% выше, чем в IV (см. табл. 3), а степень конверсии углерода составляет $\varphi_{II} = 99,4\%$ (рис. 6б, кривая 8). Характерной особенностью исследуемого процесса является превышение максимального значения температуры частиц золы $t_{ash,max}$ над величиной $t_{C,max}$ из-за теплоглощения эндотермических реакций, протекающих на поверхности частиц углерода (рис. 6б, кривые 6, 7).

Сопоставим результаты расчетов процессов горения и газификации ГСШ в интервале $0 < z < 0,1$ м для вариантов I и II, отличающихся между собой размером частиц $\delta_{ГСШ,II}/\delta_{ГСШ,I} = 2,2$ и составом (по массе) парокислородной смеси: $\gamma_{O_2,II}/\gamma_{O_2,I} = 0,87$ и $\gamma_{H_2O,II}/\gamma_{H_2O,I} = 2,05$ (см. табл. 2). Как отмечалось ранее, в кислородной зоне (вариант I) происходит полное выгорание компонентов пиролизных газов CO , CH_4 , H_2 , в отличие от варианта II, где степень превращения CO составляет 60%, $CH_4 \sim 100\%$ и $H_2 - 78,5\%$ из-за $R_{O_2,I} > R_{O_2,II}$ (ср. рис. 2а, кривые 1, 2, 10, 11 и рис. 6а, кривые 1, 2, 9, 10). Анализ численных результатов показывает, что интенсивность процесса газификации, а следовательно, и степень конверсии углерода в окислительной ($\varphi_I/\varphi_{II} = 7,53$) и восстановительной ($\varphi_I/\varphi_{II} = 1,33$) зонах в варианте I значительно выше, чем в II (ср. рис. 2б, кривая 9 и рис. 6б, кривая 8).

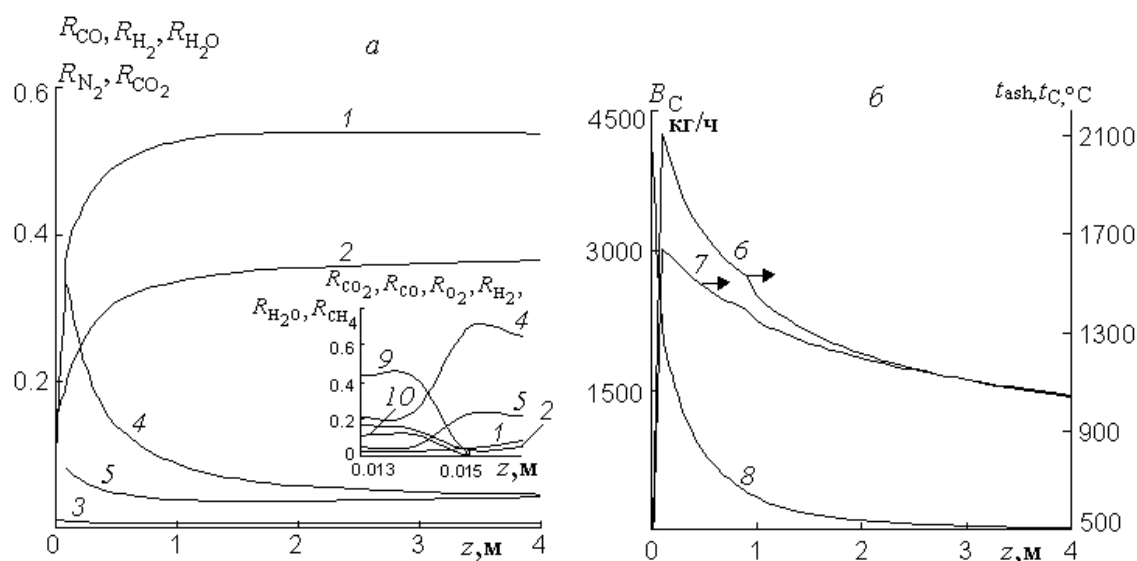


Рис. 6. Распределение объемных долей компонентов газа (а), температур частиц золы и кокса и расходов углерода (б) по высоте реактора при одноступенчатой схеме газификации ГСШ для варианта II: 1 – CO ; 2 – H_2 ; 3 – N_2 ; 4 – H_2O ; 5 – CO_2 ; 6 – t_{ash} ; 7 – t_C ; 8 – B_C ; 9 – O_2 ; 10 – CH_4 ; $B_{O_2}/B_{ГСШ} = 0,793$; $B_{H_2O}/B_{ГСШ} = 0,23$.

На рис. 7 проілюстровано розподілення удельних теплових потоків излучения газа $Q_{\text{rad,g}}$, коксовых $Q_{\text{rad,C}}$ и золовых $Q_{\text{rad,ash}}$ частиц ГСШ на настенные поверхности реактора для варианта II. Видно, что основным источником передачи тепла экранам газогенератора являются частицы золы (кривая 2). На участке $0 < z < 0,8$ м, предназначенном для жидкого шлакоудаления ($t_w=1350^\circ\text{C}$), происходит резкое уменьшение удельных тепловых потоков за счет падения температур фаз (рис. 6б, кривые 6, 7). Скачок функций $Q_{\text{rad,C}}(z)$, $Q_{\text{rad,ash}}(z)$ и $Q_{\text{rad,g}}(z)$ на входе в верхнюю неошипованную зону реактора $0,8 \text{ м} < z < 4 \text{ м}$ обусловлен уменьшением температуры загрязненной поверхности с 1350°C до 800°C . Дальнейшее снижение удельных тепловых потоков связано с эндотермическими реакциями и лучистым теплообменом между газодисперсным потоком и загрязненными цельносварными экранами газогенератора.

Рассмотрим одностадийную схему парокислородной газификации мелкодисперсной бинарной угольной смеси (ГСШ и БУ марки Б1) в вертикальном поточном реакторе с использованием технологии *Shell*. Основные трудности, возникающие при организации указанного процесса, связаны с выбором оптимальных параметров бинарной угольной смеси (расходов и диаметров дисперсной фазы), при которых механические недожоги ГСШ

и Б1 были бы минимальными. Здесь возможны два случая: а) при фиксированном отношении $B_{\text{C,Б1}}/B_{\text{C,ГСШ}}$ подбираются размеры $\delta_{\text{C,ГСШ}}$ и $\delta_{\text{C,Б1}}$; б) при заданных значениях $\delta_{\text{C,ГСШ}}$ и $\delta_{\text{C,Б1}}$ находится величина $B_{\text{C,Б1}}/B_{\text{C,ГСШ}}$. Исследования рабочего процесса (первый случай) показывают, что при соотношении $B_{\text{C,Б1}}/B_{\text{C,ГСШ}}=0,85$ (вариант VII) оптимальными являются размеры частиц $\delta_{\text{C,Б1}} = 0,08$ мм и $\delta_{\text{C,ГСШ}} = 0,07$ мм (см. табл. 2), которые обеспечивают минимальный мехнедожог ГСШ ($\varphi_{\text{VII,ГСШ}} = 98,7\%$) и Б1 ($\varphi_{\text{VII,Б1}} = 98,4\%$), о чем свидетельствует рис. 8а. Как и в предыдущих вариантах, где газифицировался один вид топлива, основное количество углерода реагирует в зоне максимальных температур $0 < z < 0,1$ м ($\varphi_{\text{VII,ГСШ}} = 79\%$; $\varphi_{\text{VII,Б1}} = 71,5\%$), причем в окислительной области $0 < z < 0,012$ м, в которой выгорают в основном пиролизные газы (рис. 8б, кривые 5, 6, 13), степень превращения углерода составляет $\varphi_{\text{VII,ГСШ}} = 6,8\%$ и $\varphi_{\text{VII,Б1}} = 6,9\%$. В восстановительной зоне $0,012 \text{ м} < z < 0,1 \text{ м}$, где гетерогенные реакции протекают преимущественно в диффузионной области реагирования (ГСШ: $k_{\text{C+H}_2\text{O}}/\alpha_{\text{D}} = 3,4$, $k_{\text{C+CO}_2}/\alpha_{\text{D}} = 1,1$; Б1: $k_{\text{C+H}_2\text{O}}/\alpha_{\text{D}} = 5,64$, $k_{\text{C+CO}_2}/\alpha_{\text{D}} = 1,94$), степень конверсии углерода ($\varphi_{\text{VII,ГСШ}} = 72,2\%$, $\varphi_{\text{VII,Б1}} = 64,6\%$) значительно выше, чем в кислородном диапазоне.

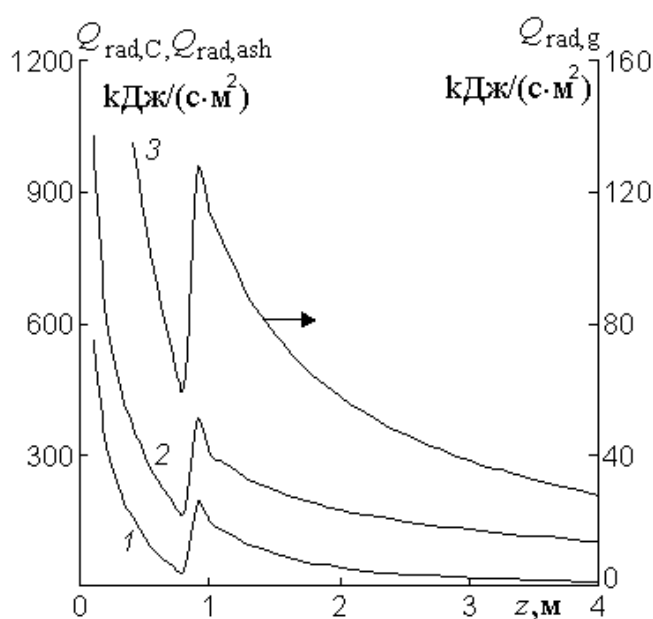


Рис. 7. Распределение удельных тепловых потоков излучения газа, частиц кокса и золы на экранные поверхности по высоте реактора при одноступенчатой схеме газификации ГСШ для варианта II: 1 – кокс; 2 – зола; 3 – газ.

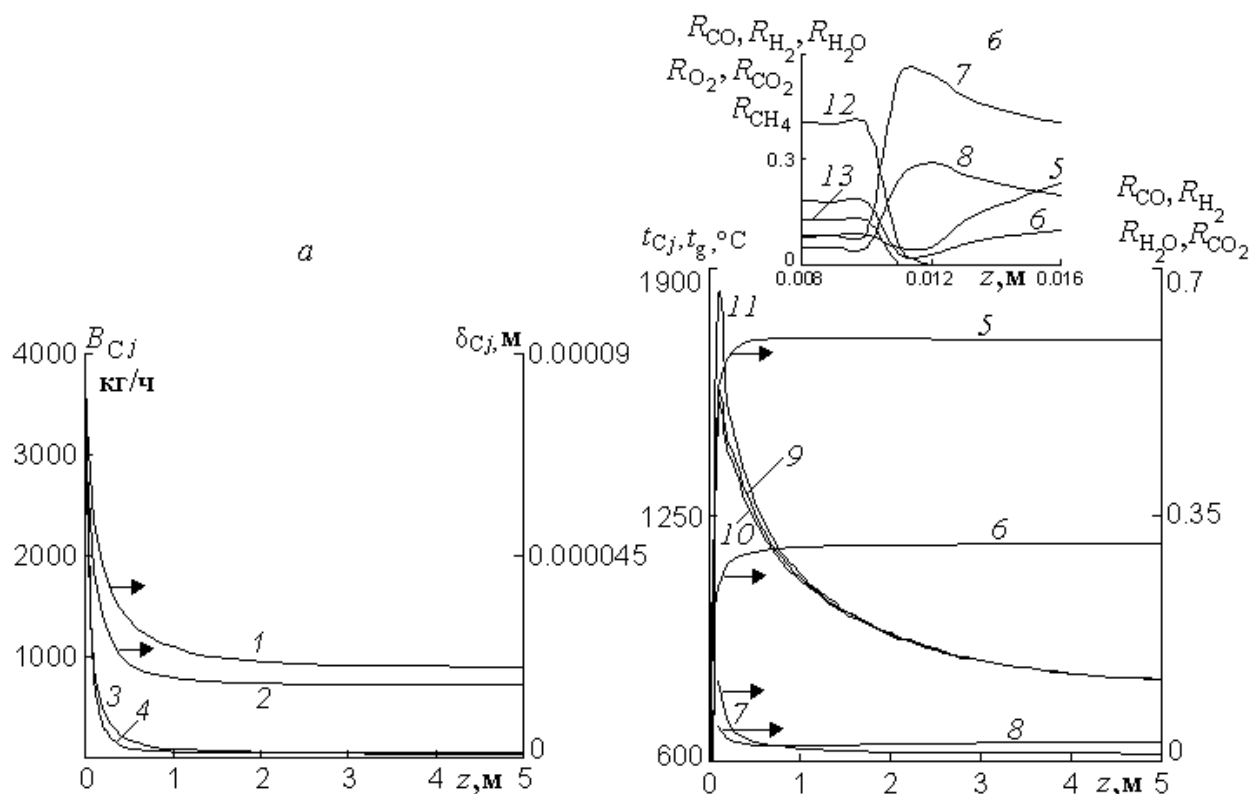


Рис. 8. Распределение диаметров и расходов кокса ГСШ и бурого угля марки Б1 (а), температур несущей среды и углеродных частиц, объемных долей компонентов газовой смеси (б) по высоте реактора при одноступенчатой схеме газификации для варианта VII: 1 – $\delta_{c,B1}$; 2 – $\delta_{c,GCSH}$; 3 – $B_{c,B1}$; 4 – $B_{c,GCSH}$; 5 – CO; 6 – H₂; 7 – H₂O; 8 – CO₂; 9 – $t_{c,GCSH}$; 10 – $t_{c,B1}$; 11 – t_g ; 12 – O₂; 13 – CH₄; $B_{O_2}/B_{fuel} = 0,61$; $B_{H_2O}/B_{fuel} = 0,072$.

Совершенно иная картина наблюдается, если в варианте VII изменить начальные размеры частиц $\delta_{ash,B1} = \delta_{c,B1} = 0,1$ мм и $\delta_{ash,GCSH} = \delta_{c,GCSH} = 0,05$ мм. В отличие от варианта VII, где в области максимальных тепловыделений $0 < z < 0,1$ м величины степени превращения углерода $\varphi_{VII,GCSH}$ и $\varphi_{VII,B1}$ отличаются на 9,5%, в рассматриваемом случае – $\varphi_{GCSH} = 96,6\%$ и $\varphi_{B1} = 46,6\%$. Такая организация процесса приводит к тому, что в зоне охлаждения $0,2 \text{ м} < z < 4 \text{ м}$, где температура частицы $t_{c,B1}$ изменяется от 1526°C до 850°C, должно прореагировать углерода бурого угля марки Б1 на 18% больше, чем в варианте VII, вследствие чего мехнедожог Б1 на выходе из реактора возрастает до 14,5%.

Вышеизложенное дает основание говорить о чувствительности рассматриваемого процесса к

отклонениям отношений $\delta_{c,B1}/\delta_{c,GCSH}$ и $B_{c,B1}/B_{c,GCSH}$ в ту или другую сторону от оптимальных значений, из-за чего происходит рост мехнедожога и создаются значительные трудности в эксплуатации установки.

Перейдем к анализу двухстадийного (комбинированного) процесса парокислородной газификации в вертикальном поточном газогенераторе (рис. 1б, в), когда в нижней ошипованной зоне 5 происходит термохимическая переработка АШ (или ГСШ), а в верхней области 7 – газификация БУ (или ГСШ). Суть двухступенчатой схемы газификации – получение в зоне 5 расплавленной золы и генераторного газа с большим содержанием балласта (CO₂, H₂O), обладающих высокими тепловыми энергиями (рис. 9а, рис. 10а, рис. 11а, рис. 12а, кривые 2, 4, 6, 7).

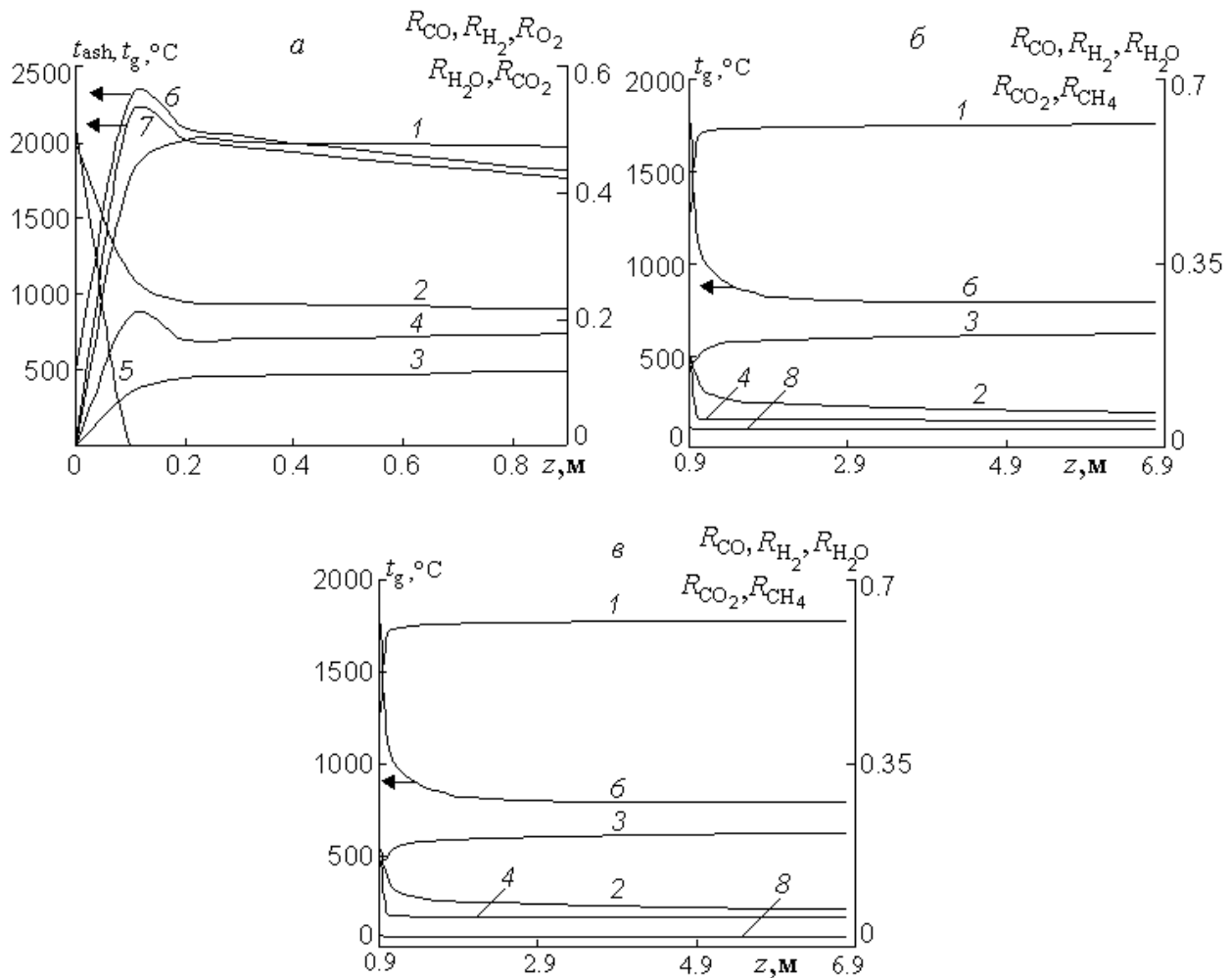


Рис. 9. Распределение температур газа и золы, объемных долей компонентов несущей среды по высоте реактора при двухступенчатой схеме термохимической переработки АШ и БУ: 1 – CO; 2 – H₂O; 3 – H₂; 4 – CO₂; 5 – O₂; 6 – t_g;

7 – t_{ash, АШ}; 8 – CH₄; а – нижняя ошипованная зона реактора, где происходит горение и газификация АШ (варианты VIII, IX); б – верхняя зона газогенератора, предназначенная для газификации бурого угля марки Б1 (вариант VIII); в – то же, бурый уголь марки Б2 (вариант IX).

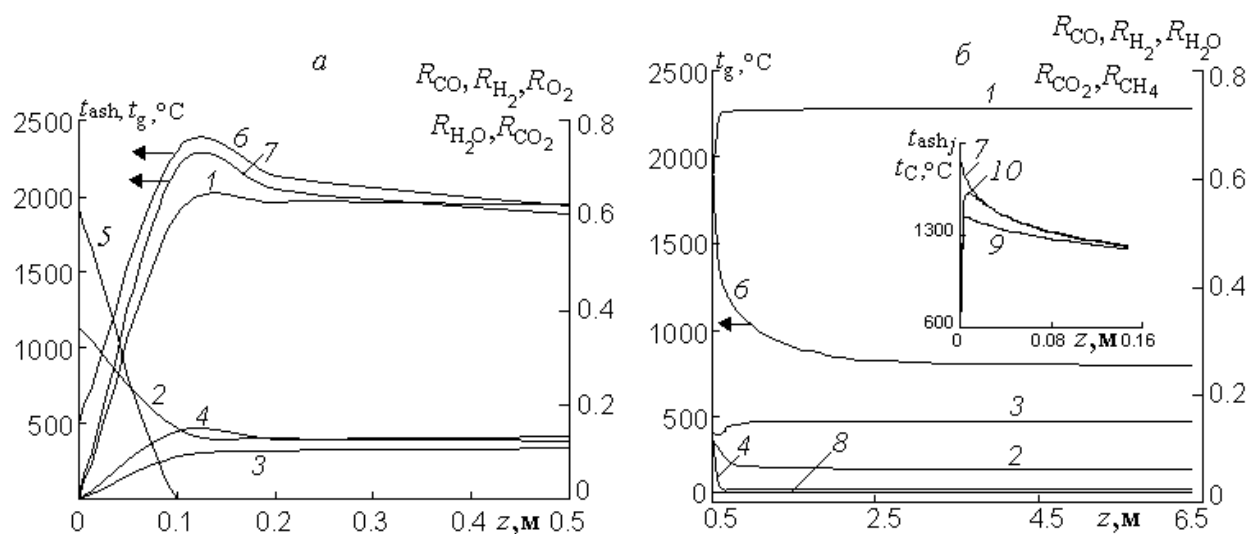


Рис. 10. Распределение температур газа и золы, объемных долей компонентов несущей среды по высоте реактора при двухступенчатой схеме термохимической переработки АШ и ГСШ для варианта X: 1 – CO; 2 – H₂O; 3 – H₂; 4 – CO₂; 5 – O₂; 6 – t_g; 7 – t_{ash, АШ}; 8 – CH₄; 9 – t_{c, ГСШ}; 10 – t_{ash, ГСШ}; а – нижняя ошипованная зона реактора, где происходит горение и газификация АШ; б – верхняя зона газогенератора, предназначенная для газификации ГСШ.

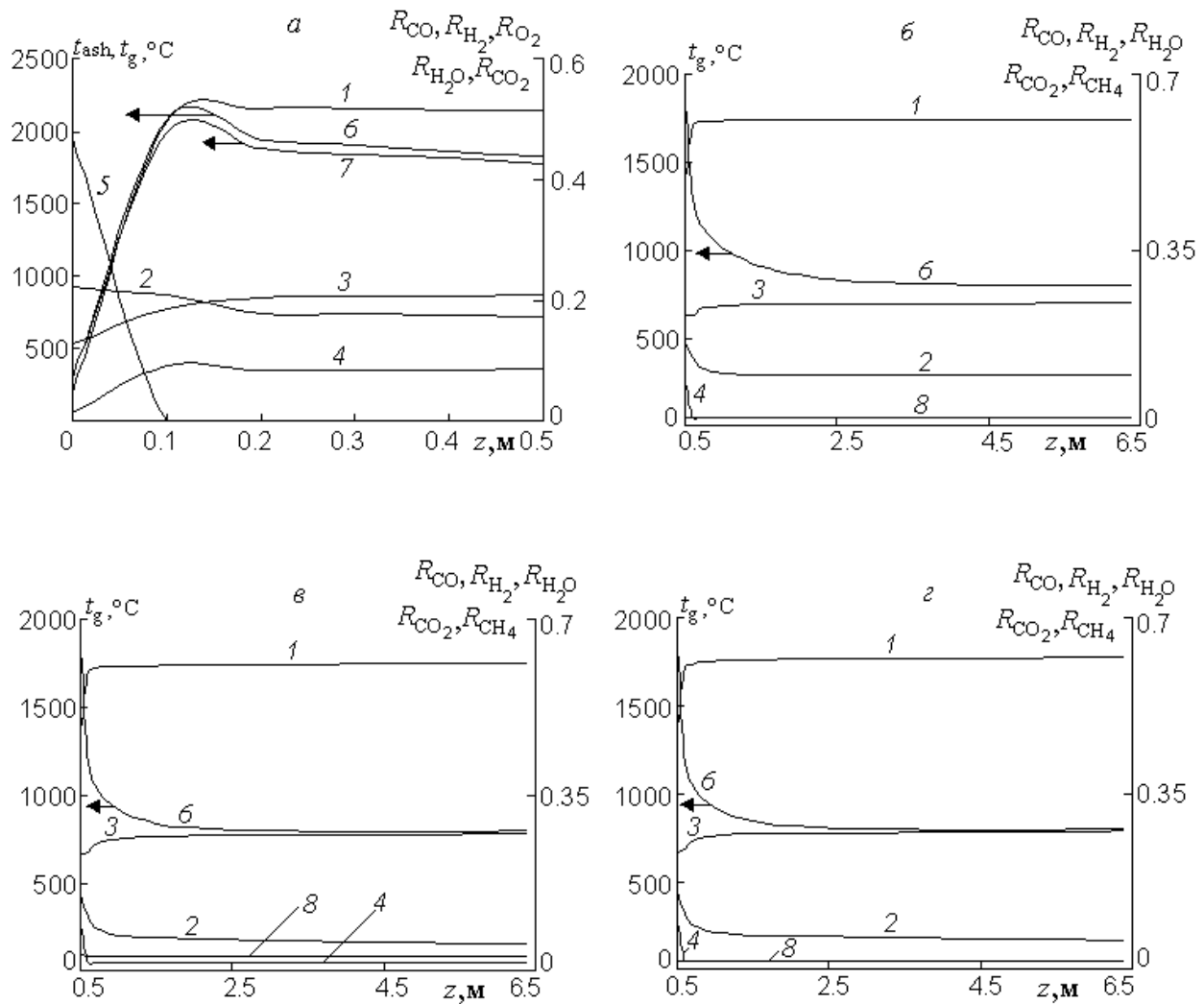


Рис. 11. Распределение температур газа и золы, объемных долей компонентов несущей среды по высоте реактора при двухступенчатой схеме термохимической переработки ГСШ и БУ: 1 – CO; 2 – H₂O; 3 – H₂; 4 – CO₂; 5 – O₂; 6 – t_g; 7 – t_{ash, ГСШ}; 8 – CH₄; а – нижняя ошипованная зона реактора, где происходит горение и газификация ГСШ (варианты XI – XIII); б – верхняя зона газогенератора, предназначенная для газификации ГСШ (вариант XI); в – то же, бурый уголь марки Б1 (вариант XII); г – то же, бурый уголь марки Б2 (вариант XIII).

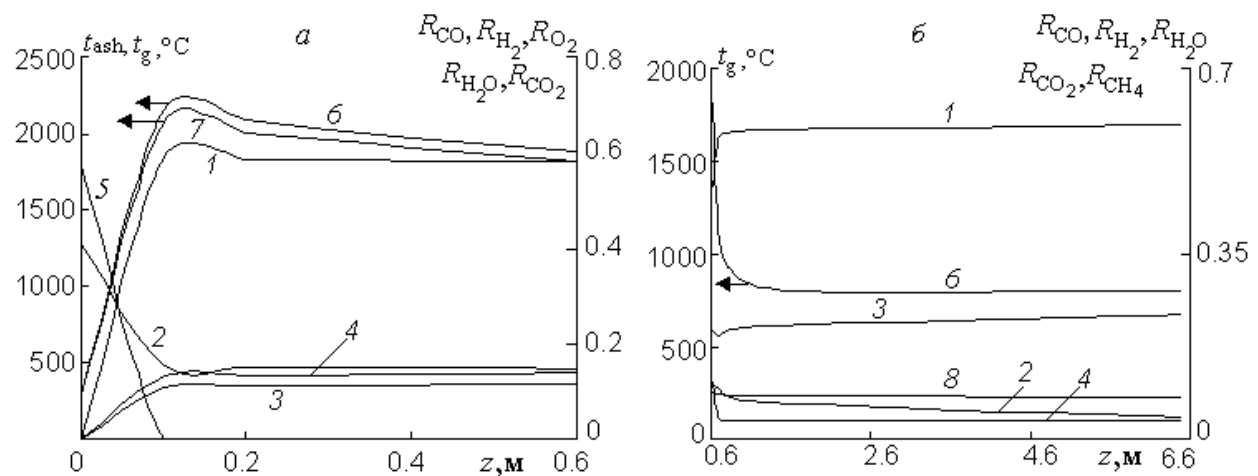


Рис. 12. Распределение температур газа и золы, объемных долей компонентов несущей среды по высоте реактора при двухступенчатой схеме термохимической переработки ГСШ с рециркуляцией дисперсной фазы для варианта XIV: 1 – CO; 2 – H₂O; 3 – H₂; 4 – CO₂; 5 – O₂; 6 – t_g; 7 – t_{ash, ГСШ}; 8 – CH₄; а – нижняя ошипованная зона реактора, где происходит горение и газификация рециркулирующего коксозольного остатка ГСШ; б – верхняя зона газогенератора, предназначенная для газификации ГСШ.

Это является основой для организации процесса газификации угля 3 в зоне 7 (рис. 1б, в), где реагирование углерода постепенно переходит из диффузионной области в кинетическую по мере уменьшения температуры кокса (рис. 10б, кривая 9). Здесь скорости реакций $C + CO_2 = 2CO$ и $C + H_2O = CO + H_2$ зависят от температуры и размера частиц кокса и концентраций газовых компонентов CO_2 и H_2O (рис. 9б, в, рис. 10б, рис. 11б-г, рис. 12б, кривые 2, 4). Еще одним немаловажным параметром рабочего процесса, непосредственно влияющим на скорости восстановительных гетерогенных реакций, а следовательно, на состав генераторного газа и степень конверсии углерода, является удельная реакционная поверхность частиц кокса $6\beta_C/\delta_C$, обратно пропорциональная их диаметру. Для достижения высоких значений $6\beta_C/\delta_C$ в зоне газификации 7 используется угольная пыль более тонкого помола размером $\delta_C = 0,05$ мм, в отличие от ошипованной зоны 5 – $\delta_C = 0,1$ мм (см. табл. 2, варианты VIII-XIII). Чтобы получить такую дисперсность, целесообразно применять струйные мельницы, поскольку использование традиционных (молотковых, среднеходных и т.д.) малоэффективно. Так как данный процесс протекает в бескислородной зоне реагирования 7, содержание метана в синтетическом газе за счет выхода летучих веществ оказывается значительно выше, чем при одноступенчатой схеме термохимической переработки бинарной угольной смеси, благодаря чему калорийность газа в варианте XII на 6% больше, чем в VII (см. табл. 3, ср. варианты VII и XII).

Интересно сопоставить два способа комбинированного процесса парокислородной газификации, в первом из которых в нижнюю зону установки подается угольная пыль АШ (варианты VIII-X), во втором – ГСШ (варианты XI-XIII). Преимущество первого способа над вторым заключается в предотвращении выгорания пиролизных газов (исходного сырья для производства генераторного газа) в обогащенной окислителем зоне 5 путем ввода в нее твердого топлива с малым содержанием летучих веществ. Теоретические исследования показывают, что степень конверсии углерода в зоне 7 слабо зависит от вы-

бранного способа двухстадийного процесса газификации и вида исходного топлива: Б1 – $\varphi_{VIII} = 98,2\%$, $\varphi_{XII} = 97,5\%$; Б2 – $\varphi_{IX} = 98,9\%$, $\varphi_{XIII} = 98,5\%$; ГСШ – $\varphi_X = 97,3\%$, $\varphi_{XI} = 98\%$, чего нельзя сказать о количестве газифицированного угля. В табл. 2 прослеживается четкая зависимость относительного расхода угля $\varepsilon = B_{fuel}^{раз} / (B_{fuel}^{раз} + B_{fuel}^{ом})$, поступающего в зону 7, от вида твердого топлива и выбранного способа газификации: Б1 – $\varepsilon_{VIII} = 42\%$, $\varepsilon_{XII} = 38\%$; Б2 – $\varepsilon_{IX} = 35\%$, $\varepsilon_{XIII} = 31\%$; ГСШ – $\varepsilon_X = 20\%$, $\varepsilon_{XI} = 21\%$. Видно, что расход ε у бурых углей марок Б1 и Б2 значительно выше, чем у ГСШ за счет $V_{B1}^{daf} > V_{ГСШ}^{daf}$, $V_{B2}^{daf} > V_{ГСШ}^{daf}$, $E_{C+CO_2, ГСШ} > E_{C+CO_2, БУ}$ и $E_{C+H_2O, ГСШ} > E_{C+H_2O, БУ}$ [4] (см. табл. 1). При использовании первого способа газификации твердых топлив Б1 и Б2 расходы ε_{VIII} и ε_{IX} оказываются на 9,5% и 11,4% соответственно больше, чем второго – ε_{XII} и ε_{XIII} .

Из табл. 3 следует, что содержание метана в синтетическом газе в вариантах VIII-XIII изменяется в зависимости от вида топлива от 1,53% до 3,3% (рис. 9б, в, рис. 10б, рис. 11б-г, рис. 12б, кривые 8). Увеличение концентрации CH_4 в газовой смеси возможно путем повышения расхода угля, поступающего в зону газификации 7, но это уменьшает степень конверсии углерода. Для устранения этого недостатка рассмотрим два подхода. Первый из них базируется на уменьшении диаметра частиц $\delta_{fuel} < 0,05$ мм, что несомненно приведет к неоправданно большим экономически затратам, связанным с приготовлением угольной пыли сверхтонкого помола. Суть второго подхода (вариант XIV) заключается в том, что мелкодисперсное исходное топливо непосредственно направляется в зону газификации 7, в отличие от варианта XI, где предусмотрены две точки ввода ГСШ 1 и 3 (рис. 1б). После реактора газозвесь поступает в циклон 9, где происходит отделение генераторного газа от коксозольного остатка, затем рециркулирующая масса 10 подается в ошипованную зону 5 (рис. 1в). При такой организации процесса количество топлива, поступающего в зону 7, в 6,1 раза больше, чем в варианте XI (см. табл. 2). Поэтому содержание CH_4 в продукте газификации (за счет выхода летучих) и калорийность синтетического газа оказываются соот-

ветственно в 5,2 и 1,18 раза выше, чем в варианте XI (см. табл. 3; ср. рис. 11б и рис. 12б, кривые 8). Этот подход не требует использования угольной пыли сверхтонкого помола. Здесь степень превращения фиксированного углерода в зоне 7 составляет 19%, о чем свидетельствует уменьшение диаметра частиц кокса от 0,091 мм до 0,085 мм. Далее рециркулирующие частицы $\delta_{C, XIV} = 0,085$ мм проходят термохимическую переработку в зоне 5, где $\varphi_{XIV} = 100\%$.

При построении математической модели, описанной в [1], было сделано допущение о том, что часть летучих в виде тяжелых углеводородов C_6H_6 остается в частице и подвергается термохимической переработке вместе с фиксированным углеродом. В действительности при использовании двухступенчатой схемы газификации в генераторном газе будет присутствовать небольшое количество углеводородов C_6H_6 . В связи с этим, в отличие от одностадийного процесса, существует вероятность конденсации тяжелых углеводородов на теплообменные поверхности при глубоком охлаждении продукта газификации. Исходя из изложенного, полученный таким образом синтетический газ целесообразно сжигать без охлаждения в высоконапорном парогенераторе. Такая схема может быть реализована в парогазовых установках с внутрицикловой газификацией угля.

Выводы: 1. С использованием пакета прикладных программ, разработанных на основе модели [1], исследованы одно- и двухстадийный процессы парокислородной газификации ГСШ, АШ и бурых углей марок Б1 и Б2.

2. Установлена зависимость отношения массовых расходов кислород/уголь от вида твердого топлива при одностадийном процессе газификации по технологии *Shell*. Показано, что с увеличением количества летучих веществ в угле указанное соотношение уменьшается. Найдены оптимальные значения B_{O_2}/B_{fuel} (ГСШ–0,784, Б2 – 0,62, Б1–0,49) и $B_{H_2O}/B_{fuel} < 0,1$, которые обеспечивают состав и калорийность синтетического газа, характерные для метода *Shell* ($Q_n^c = 11$ МДж/м³).

3. Показана возможность использования угольной пыли ГСШ и Б1 грубого помола $\delta_{C, ГСШ} = 0,22$ мм и $\delta_{C, Б1} = 0,2$ мм при одностадий-

ном процессе газификации с содержанием H_2O в парокислородной смеси 14% (Б1) и 22,5% (ГСШ), характерном для технологий *Shell* и *Texaco* соответственно. В обоих случаях калорийность генераторного газа близка к 11 МДж/м³ (см. табл. 2, 3).

4. Изучено влияние размеров углеродных частиц двухкомпонентной угольной смеси и соотношения их расходов на основные параметры рабочего процесса при одноступенчатой схеме газификации. Подобраны оптимальные диаметры частиц кокса $\delta_{C, Б1} = 0,08$ мм и $\delta_{C, ГСШ} = 0,07$ мм при $B_{C, Б1}/B_{C, ГСШ} = 0,85$, которые обеспечивают минимальные значения мехнедожога ГСШ ($\varphi_{VII, ГСШ} = 98,7\%$) и Б1 ($\varphi_{VII, Б1} = 98,4\%$). Показано, что указанный процесс чувствителен к отклонениям отношений $\delta_{C, Б1}/\delta_{C, ГСШ}$ и $B_{C, Б1}/B_{C, ГСШ}$ в ту или другую сторону от оптимальных значений, из-за чего происходит рост мехнедожога и создаются значительные трудности в эксплуатации установки.

5. Содержание метана в синтетическом газе при использовании двухступенчатой схемы парокислородной газификации оказывается значительно выше, чем при одноступенчатой. Концентрация CH_4 в газовой смеси возрастает в 5,2 раза при переходе от однопроходного двухстадийного процесса термохимической переработки ГСШ к схеме с рециркуляцией коксозольного остатка.

6. Для исключения выгорания пиролизных газов в нижней ошипованной зоне реактора при двухстадийном процессе целесообразно подавать в нее угольную пыль с малым содержанием летучих веществ (например, АШ).

7. Найдена зависимость относительного расхода угля ε , поступающего в верхнюю зону 7 (рис. 1б) от марки исходного топлива. Показано, что замена бурого угля Б1 каменным ГСШ приводит к уменьшению величины ε на 52,4%.

8. Показано, что генераторный газ, полученный в результате двухстадийного процесса газификации, не подлежит глубокому охлаждению из-за присутствия в нем тяжелых углеводородов C_6H_6 . Этот газ целесообразно сжигать без охлаждения в высоконапорных парогенераторах, которые используются в парогазовых установках с внутрицикловой газификацией угля.

9. Преимуществом комбинированного процесса газификации Б1 и ГСШ над одноступенча-

той схемой термохимической переработки угольной смеси того же состава является гибкость в управлении, простота регулирования и организации процесса.

Автор выражает глубокую признательность господину Чернявскому Н.В. за предоставленную информацию о составе летучих веществ исследуемых марок углей.

1. *Рохман Б.Б.* О технологии газификации твердых

топлив в вертикальном поточном реакторе под давлением // *Відновлювана енергетика*. – 2014. – № 2. – С. 5–15.

2. *McCullough G.R., Van der Burgt M.J., Walker J.* Shell gasification process // *Proc. of the 8th Annual Int. Conf. On Coal Gasification, Liquefaction, and Conversion to Electricity*. Pittsburgh, Pennsylvania. – 1981. – P. 41–64.

3. *Wen C.Y., Chaung T.Z.* Entrainment Coal Gasification Modeling // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1979. – Vol. 18. – № 4. – P. 684–695.

4. *Померанцев В.В., Арефьев К.И., Ахмедов Д.Б.* и др. Основы практической теории горения. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.

УДК 620.92

А.И.Манилов, канд.физ.-мат.наук (Институт высоких технологий, Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, Киев)

Перспективы применения кремниевого сырья в водородной энергетике

Рассмотрены перспективные пути ресурсосбережения, основанные на использовании дешевого кремниевого сырья и отходов полупроводниковой промышленности для задач водородной энергетике. Проанализированы возможности переработки сырья в источники водорода на базе кристаллического, наноразмерного или пористого кремния. Обсуждены современные технологии генерации H_2 и подобраны схемы, применимые для данных материалов. Проведено сравнение энергетической эффективности использования различных композитов в качестве накопителей водорода.

Ключевые слова: кремний, водородная энергетика, источник водорода.

Розглянуто перспективні шляхи ресурсозбереження, засновані на застосуванні дешевої кремнієвої сировини та відходів напівпровідникової промисловості для задач водневої енергетики. Проаналізовано можливості переробки сировини у джерела водню на базі кристалічного, нанорозмірного або пористого кремнію. Обговорено сучасні технології генератії H_2 і підібрано схеми, застосовні для даних матеріалів. Проведено порівняння енергетичної ефективності застосування різних композитів як накопичувачів водню.

Ключові слова: кремній, воднева енергетика, джерело водню.

1. Вступление. Одной из перспективных концепций современной альтернативной энергетики является применение водорода в качестве промежуточного носителя энергии. Реакция окисления H_2 сопровождается выделением значительной энергии (120,6 МДж/кг или 3 кВт·ч/м³) и образованием воды, что определяет эффективность и чистоту этого энергоносителя [1, 2]. Водородные источники питания являются одним из средств сохранения энергии, наряду с механическими, химическими и прочими устройствами.

Одним из материалов, используемых в разработках водородной энергетике, является кремний (Si). Известно, что кремний – это основное сырье полупроводниковой промышленности [3–5]. При-

менение Si в электронных устройствах требует сложных процедур очистки материала от примесей. Условия по чистоте для современных интегральных схем выполняются лишь на предприятиях, оборудованных по последнему слову техники.

Существует множество дешевых видов сырья, таких как неочищенный металлургический, "черный" и поликремний, которые не соответствуют требованиям полупроводниковой электроники. Кроме того, производится немало неиспользуемых отходов кремниевой промышленности. Возникает вопрос о возможности практического применения этих материалов. Одну из таких возможностей предоставляет водородная энергетика.

© А.И.Манилов, 2014