

М. И. Ершов, Ю. А. Каграманов, Е. С. Лабинцев

ГАЗИФИКАЦИЯ БОРОДИНСКИХ УГЛЕЙ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

На сегодняшний день, когда вопросы экологии и энергоэффективности выходят на первый план, технологии получения искусственного газа из твердых топлив для использования в энергетических установках, включая когенерационные, являются весьма актуальными. К наиболее перспективным относятся низкотемпературные технологии химико-термической переработки углей в псевдооживленном слое. Насколько нам известно, они уже применяются в установках большой энергетики, однако возможности их применения в малой энергетике являются малоизученными. Нами была проведена разработка конструкции, а также исследование работы двухзонного реактора пузырькового псевдооживленного слоя малой мощности для нужд локальной энергетики, например, в составе мини-ТЭЦ (тепло-электроцентрали) с газопоршневым приводом либо в гибридных ПГУ (парогазовых установках). Расчеты и экспериментальные данные показывают, что состав и теплота сгорания получаемого в реакторе синтез-газа позволяют использовать его в качестве низкокалорийного топлива в камерах сгорания вышеупомянутых энергетических установок, что требует дальнейшего изучения и развития технологии.

Ключевые слова: *уголь, выход летучего вещества, воздух, тепло, продукты газификации, КПД, константа скорости, равновесие*

Nowadays, as the energy efficiency and ecology issues prevail, gas generation from solid fuels technologies and their application in energy installations are essential. The low temperature technologies with thermo-chemical coal conversion in fluidized bed reactors are the most perspective. To the best of authors' knowledge, these practices are already implemented in some large-scale energy plants, yet their small-scale implementation capabilities are still underinvestigated. The low power two zone gas reactor with fluidized bed for small-scale applications such as gas reciprocating engines co-generation and combined-cycle plants was designed and analyzed by us. Calculations and experimental data show the output synth-gas with its composition and combustion heat values can be used as a low-cal fuel in combustion cameras of these units which requires more researches and development of this technology.

Keywords: *coal, volatile content, air, heat, gasification products, chemical efficiency factor, velocity constant, equilibrium.*

Многие современные технологии использования твердых топлив базируются на их термохимической переработке в искусственный газ, который затем может сжигаться в технологических и энергетических установках, включая когенерационные, или преобразуется в жидкое топливо [1]. Одним из направлений развития таких технологий является снижение температуры в активной зоне термохимического реактора, поскольку при этом уменьшается образование оксидов азота и серы,

шлакование поверхностей реактора [2], расширяются возможности использования низкосортных топлив [3], и снижается капиталоемкость оборудования.

Используются и продолжают исследоваться три основные низкотемпературные технологии: 1) низкотемпературная вихревая технология (НТВ), которая применяется для сжигания угольной пыли в энергетических котлах, как правило мощностью в сотни мегаватт, и позволяет снизить температуру в топке котла до 1100...1250 °С [4]; 2) низкотемпературная карбонизация углесодержащих топлив в потоке, успешно опробованная при подготовке угольной пыли перед вводом в топку парового котла мощностью 420 т/ч [5] и находящая применение в разрабатываемых схемах гибридных ПГУ [6]; 3) слоевые технологии газификации твердых топлив [7], включающие газификацию в плотном слое (по методу Лурги) [8], газификаторы с пузырьковым кипящим слоем (по методу Винклера) [9] и установки с форсированными режимами псевдоожижения (ЦКС — циркуляционный кипящий слой), имеющие большую производительность и используемые в основном в энергоблоках угольных ТЭС (тепловых электрических станций) [10].

Технологии псевдоожижения относятся к наиболее перспективным и непрерывно совершенствуются. Компанией «Foster Wheeler» разработаны схемы ПГУ, использующие карбонизатор твердого топлива под давлением с пузырьковым псевдоожиженным слоем — topping cycle [11] и с ЦКС под давлением — схема HIPPS (high integrity pressure protection system) [10]. В обоих случаях продуктами карбонизации (частичной газификации) при температурах 850...930 °С являются газ для газотурбинной установки (ГТУ) и полукокс для парового котла ЦКС. Низкий уровень температур позволяет обессмоливать получаемый газ и после циклонной пылеочистки подавать в камеру сгорания ГТУ. Японскими энергетическими центрами разработан цикл ПГУ с внутрицикловой паровой газификацией угля повышенной эффективности (advanced cycle A-IGCC (advanced integrated gasification combined cycle)) [12] с КПД нетто 53...57 %. В цикле пар после паровой турбины нагревается до 700 °С газами, выходящими из газовой турбины, и подается в газификатор с псевдоожиженным слоем, работающий в интервале температур 700...1000 °С. В США исследуется цикл ПГУ с «мягкой» частичной газификацией угля (mild gasification cycle — IMGCC) в реакторе с пузырьковым псевдоожиженным слоем [13]. Основным элементом цикла является разработанная система высокотемпературной газоочистки (при температурах больше 500 °С), позволяющая избегать потерь энергии синтез-газа при термическом разложении тяжелых летучих на легкие компоненты (СО, Н₂, СН₄).

В данной работе предложена конструкция и исследуется работа реактора пузырькового псевдоожиженного слоя малой мощности для нужд локальной энергетики, например в составе мини-ТЭЦ с газопоршневым приводом либо в гибридных ПГУ. В нашем случае требуется получение чистого газа, поскольку присутствие углеводородов способствует образованию высокотоксичных оксидов азота в процессе сжигания газа [14], а для удаления смоляных включений требуется создание

дорогостоящих очистных блоков [15]. В целях снижения капиталоемкости оборудования и упрощения условий эксплуатации использован метод автотермичной воздушной газификации с комбинированной схемой движения дисперсных и газовых потоков.

Схема газогенератора

Принципиальная схема двухзонного газогенератора показана на рис. 1. В газогенераторе выделяется камера сгорания при помощи центральной трубы 2. В камеру сгорания подводится дробленый и отгрохоченный уголь.

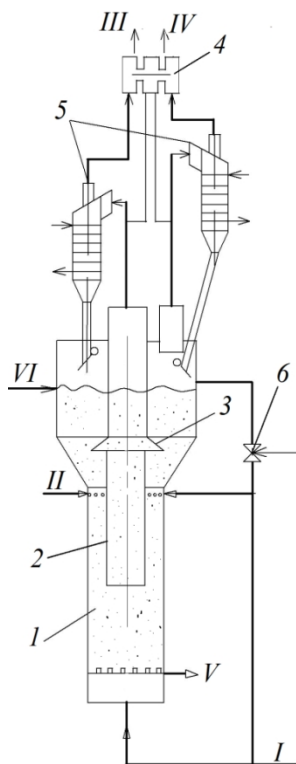


Рис. 1. Принципиальная схема двухзонного газогенератора для воздушной газификации углей:

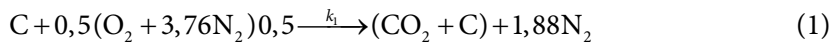
I — подвод воздуха; II — ввод угля; III — отвод продуктов газификации; IV — отвод продуктов сгорания; V — отвод золы; VI — ввод инерта.

1 — псевдооживленный слой; 2 — труба для отвода полезного продукта; 3 — зонтик для перемешивания продуктов газификации с воздухом; 4 — регулятор равенства давлений в камерах; 5 — водоохлаждаемые циклоны; 6 — регулирующий клапан.

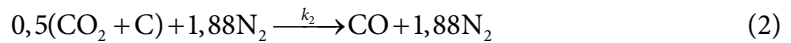
Через газораспределительную решетку вводится воздух. Для поддержания оптимальной температуры в псевдооживленном слое в кольцевой зазор между обмуровкой газогенератора и центральной трубой вводится дополнительный воздух, необходимый для сгорания летучих, выходящих из угля, и части продуктов газифи-

кации, входящих в кольцевой зазор. Дополнительная теплота, образующаяся в камере сгорания, переносится в реакционный объем посредством циркуляции дисперсных частиц кокса, золы и шлака. Продукты сгорания летучих и части продуктов газификации отводятся отдельно от полезного продукта, что дает возможность избавиться от смолы, уксусной кислоты, скипидаров, фенолов и упростить конструктивные решения газоочистных устройств.

В реакционный объем поступает практически чистый углерод кокса [16]. Поэтому горючий газ образуется в соответствии с обобщающей реакцией: $C + 0,5(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow CO + 1,88N_2$, которая из-за существенной разности скоростей реакции горения углерода с кислородом воздуха с образованием CO_2 и реакции восстановления CO_2 углеродом топлива до CO , разделяется в пространстве и во времени на две: очень быстро протекающую экзотермическую реакцию (1) горения углерода с кислородом воздуха



с теплотой $q_{x1} = 16419$ кДж на 1 кг исходного углерода и медленную эндотермическую реакцию (2) восстановления CO_2 до CO углеродом топлива



с теплотой $q_{x2} = 7136$ кДж на 1 кг исходного углерода. k_1 и k_2 — константы скорости реакции $m^3/(m^2 \cdot c)$. В камере сгорания окисляется часть продуктов газификации по реакции $CO + 1,88N_2 + 0,5(O_2 + 3,76N_2) \rightarrow CO_2 + 3,76N_2$ с экзотермическим тепловым эффектом $q_{x3} = 23\,596$ кДж на 1 кг исходного углерода. Летучие при сгорании с воздухом дают теплоту сгорания $q_l = 12\,863$ кДж на 1 кг исходного углерода.

Над кипящим слоем в камеру сгорания вводится дополнительный расход воздуха для дожигания CO , выходящего из кипящего слоя углерода в небольших количествах.

Состав продуктов газификации и их теплота сгорания определяются месторождением угля [17], высотой и температурой псевдоожиженного слоя. Так, при температуре $650^\circ C$ в равновесных продуктах воздушной газификации углерода содержится 17 % CO , а теплота сгорания такой смеси составит 2149 кДж/ m^3 ; при температуре $1000^\circ C$ продукты газификации содержат 34,5 % CO , а их теплота сгорания в два раза выше — 4298 кДж/ m^3 .

Моделирование процесса газификации

Для определения оптимальной доли x продуктов газификации углерода топлива, отводимых для полезного использования, составляется система уравнений, включающих в себя:

1) уравнение теплового баланса газогенератора

$$\begin{aligned} & \left[(1-x) \cdot q_{x_3} + q_l \right] \eta + q_y + q_{vy} + q_{b_1} + q_{b_2} (1-x) + q_{b_3} = \\ & = q_{x_2} \left(1 - \frac{r_{CO_2}}{0,21} \right) + [C_{п.г.} \cdot x + C_{п.с.} (1-x) + C_{п.л.}] \cdot t + q_n. \end{aligned} \quad (3)$$

2) уравнения материального баланса [18]:

– для кислорода на выходе из пузырей

$$r_{O_2}^h = 0,21 \exp \left(-\frac{sk_1^* \cdot h}{w_b} \right); \quad (4)$$

– для диоксида углерода на выходе из пузырей

$$r_{CO_2}^h = \frac{0,21 \cdot k_1^*}{k_1^* - k_2^*} \left[\exp \left(\frac{sk_2^* \cdot h}{w_b} \right) - \exp \left(\frac{sk_1^* \cdot h}{w_b} \right) \right]; \quad (5)$$

– для оксида углерода на выходе из пузырей

$$r_{CO}^h = \frac{0,21 - r_{O_2} - (1 - \beta^*) r_{CO_2}}{\beta^* + 0,21 + 0,5 \cdot 0,79}, \quad (6)$$

где $\beta^* = \frac{3 \cdot 0,79 (H^r - 0,126 O^r + 0,429 N^r)}{C^r}$.

Концентрацию азота находим из балансового уравнения:

$$N_2^h = 1 - (r_{O_2}^h + r_{CO_2}^h + r_{CO}^h), \quad (7)$$

где h — высота псевдоожиженного слоя, м.

В уравнениях (3)–(7): $q_y, q_{vy}, q_{b_1}, q_{b_2}, q_{b_3}$ — теплота, вносимая с сухим углем, с влагой угля, первичным воздухом, подаваемым под газораспределительную решетку, идущим на горение части продуктов газификации и, наконец, на сгорание летучих (их значения для экспериментального газогенератора соответственно равны 27; 66; 116; 227 и 375 кДж на 1 кг исходного углерода); q_n — теплота, затраченная на нагрев до температуры кипения, испарение и нагрев пара, образовавшегося из влаги угля, равная 1230 кДж на 1 кг исходного углерода; $C_{п.г.}, C_{п.с.}, C_{п.л.}$ — удельные теплоемкости продуктов газификации, продуктов сгорания и продуктов сгорания летучих (равные соответственно 9,68; 19,2; и 25 кДж/К на 1 кг исходного углерода); t — температура псевдоожиженного слоя, η — КПД камеры сгорания; $\eta = 1 - (q_3 + q_4 + q_5 + q_6)$, где $q_3; q_4; q_5; q_6$ — потери теплоты с химическим и механическим недожогами, потери теплоты в окружающую среду через обмуровку и с золой, $\eta = 0,8$; \bar{r}_{CO_2} — концентрация CO_2 на выходе из псевдоожиженного слоя;

0,21 — начальная концентрация CO_2 ; множитель $\left(1 - \frac{\bar{r}_{CO_2}}{0,21} \right)$ учитывает неполноту

расходования теплоты на эндотермическую реакцию (2). $1-x$ — доля продуктов газификации, отводимых на сжигание для увеличения температуры в псевдооживленном слое (при $x=1$ температура в слое равна 760°C); удельная площадь поверхности угольных частиц в псевдооживленном слое [19] определяется по следующему выражению:

$$s = \frac{6 \cdot \rho(1 - \varepsilon_{mf})z^*}{d_k \rho_k}, \quad (8)$$

где $\rho = \rho_n(1-z^*) + \rho_k \cdot z^*$, — средняя плотность псевдооживленного слоя; ρ_n и ρ_k — плотности инертного материала (золы и шлака) и кокса, равные соответственно 3760 и 1650 кг/м^3 ; z^* — концентрация кокса в слое, кг на 1 кг смеси; ε_{mf} — порозность псевдооживленного слоя при минимальной скорости псевдооживления [20]; d_k — размер частиц кокса, м. Скорость продуктов газификации увеличивается в 1,21 раза с уменьшением концентрации CO_2 от 0,21 до 0 и описывается зависимостью

стью $w = \frac{w^*}{1+r_{\text{CO}_2}}$, а средняя скорость продуктов газификации

$\bar{w} = \frac{w^* \int_{0,21}^0 \frac{dr_{\text{CO}_2}}{1+r_{\text{CO}_2}}}{0,21} = 0,9w^*$, где w^* — скорость на выходе из газогенератора в расчете на пустое сечение при нормальных условиях. Скорость при рабочих параметрах

t и p $w_p = 0,9w^* \frac{(273+t)p_0}{273p}$, где p_0, p — атмосферное давление и давление в газогенераторе, МПа. Скорость подъема пузырей $w_b = \frac{(w_p - w_{mf})(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_p - \varepsilon_{mf}}$, где ε_p и ε_{mf} — по-

розности псевдооживленного слоя при рабочей скорости и минимальной скорости псевдооживления, $\text{м}^3/\text{м}^3$ [5]. k_1^*, k_2^* — эффективные константы скорости взаимодействия O_2 и CO_2 с углеродом топлива, рассчитываются по методике [19] на основании известных констант скоростей, $\text{м}^3/(\text{м}^2\text{с})$ для плотного слоя при реагировании:

– кислорода с углеродом бородинского угля [21] $k_1 = 3 \cdot 10^3 \exp\left[-\frac{11065}{t+273}\right]$;

– CO_2 с углеродом того же угля $k_2 = 35 \cdot 10^3 \exp\left[-\frac{17621}{t+273}\right]$.

Эффективная константа скорости расходования O_2 при взаимодействии с углеродом твердого топлива в псевдооживленном слое $k_1^* = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{d_k}{\text{Sh} \cdot D} + \frac{s}{\beta}}$, где D —

эффективный коэффициент молекулярной диффузии реагирующего газа, $\text{м}^2/\text{с}$ [22].

Эффективная константа скорости расщепления CO_2 при взаимодействии с углеродом твердого топлива в псевдооживленном слое $k_2^* = \frac{1}{\frac{1}{k_2} + \frac{d_k}{\text{Sh} \cdot D} + \frac{s}{\beta}}$, где β — инте-

гральный коэффициент массоотдачи: $\beta = \int_0^h \frac{6 \cdot K(w_p - w_{mf})}{d_b(w_p - 0,9w_{mf} + 0,71\sqrt{g \cdot d_n})} \cdot dh$,

где диаметр пузыря, м — $d_n = 0,53(w_p - w_{mf})^{0,4} \cdot h^{0,7}$, а коэффициент K , м/с —

$$K = 0,75 \cdot 0,9w_{mf} + 0,975D^{0,5} \left(\frac{g}{d_n} \right)^{0,25}.$$

Критерий Шервуда, определяющий массоперенос реагента из плотной фазы через пограничный слой в облако пузыря: $\text{Sh} = 0,24\text{Ar}^{0,333} \left(\frac{d_k}{d_u} \right)^{0,5}$; Ar — критерий Архимеда рассчитывается по методике [20]; d_k и d_u — диаметры частиц кокса и инертного материала (зола и шлака), м.

Усреднение концентрации O_2 и CO_2 на выходе из псевдооживленного слоя производилось на основании двухфазной модели псевдооживленного слоя. На выходе из плотной фазы продукты имеют равновесный состав (табл. 1), а на выходе из пузырей рассчитываются по уравнениям (4), (5).

$$\bar{r}_{\text{O}_2} = \frac{w_{mf} \cdot r_{\text{O}_2}^p + (w_p - w_{mf})r_{\text{O}_2}^h}{w_p}; \quad \bar{r}_{\text{CO}_2} = \frac{w_{mf} \cdot r_{\text{CO}_2}^p + (w_p - w_{mf})r_{\text{CO}_2}^h}{w_p}.$$

В уравнение (6)

подставляются средние концентрации \bar{r}_{O_2} и \bar{r}_{CO_2} и получают среднюю \bar{r}_{CO} на выходе из газогенератора. Здесь $r_{\text{O}_2}^p$ и $r_{\text{CO}_2}^p$ — равновесные концентрации O_2 и CO_2 на выходе из плотной фазы (табл. 1).

Таблица 1

Равновесный состав воздушной газификации углерода в зависимости от температуры (давление 0,1 МПа, коэффициент расхода воздуха 0,5) [23]

$t, ^\circ\text{C}$	Состав, % об.		
	CO	CO ₂	N ₂
650	17	11	72
750	27	5	68
800	32	2	66
850	33	1,55	65,45
900	33,5	1,1	65,4
950	34	0,65	65,35
1000	3,5	0,2	65,3

Моделирование оптимальных параметров

При моделировании процесса оптимизации параметров газификации задавался ряд температур в диапазоне 760...1000 °С с интервалом 50 °С, для каждой температуры из уравнений (4)—(7) рассчитывался полный состав продуктов газификации на выходе, а из уравнения теплового баланса определялась доля полезно отводимого продукта $x = \frac{q_{x_2} \left(1 - \frac{\bar{r}_{CO_2}}{0,21}\right) + (C_{ПС} + C_{ПГ}) \cdot t + q_H - q_Y - q_{ВУ} - q_{В_1} - q_{В_2} - q_{В_3} - (q_{x_3} + q_L) \eta}{(C_{ПС} - C_{ПГ}) \cdot t - q_{x_3} \eta - q_{В_2}}$.

При уменьшении доли x (увеличении $1 - x$) температура в псевдооживленном слое увеличивается, что приводит к повышению концентрации СО в продуктах газификации и их теплоты сгорания. Производство $x \cdot r_{CO}$ возрастает, достигает максимального значения, затем убывает.

Максимальному значению произведения $x \cdot r_{CO}$ соответствует оптимальная температура процесса газификации. При этом углерод не тратится на перегрев продуктов газификации. Остается больше углерода на газификацию диоксидом углерода для получения СО.

В результате расчетов было установлено, что максимальная концентрация СО при минимальном расходе топлива на нагрев продуктов газификации равная $(1 - x)q_{x_3} \eta$ соответствует значению $x = 0,92$, при этом оптимальная температура в слое равна 820 °С, а продукты газификации имеют теплоту сгорания 3680 кДж/м³.

Эксперимент

Для проверки модели были проведены опыты на экспериментальном газогенераторе с внутренним диаметром 0,2 м. Инертным заполнителем служили частицы электрокорунда размером 0,5 мм, топливом — частицы бородинского угля средним размером 0,32 мм. Характеристика топлива (марка 2Б, класса Р), (% по массе): $W^r = 33$; $A^r = 7,4$; $C^r = 46,6$; $H^r = 3$; $N^r = 0,6$; $O^r = 13,2$; $V^{daf} = 47$; $Q^r_i = 15\,280$ кДж/кг. Концентрация кокса в слое $z^r = 0,1$ кг на 1 кг смеси, $d_k = 0,32 \cdot 10^{-3}$ м, $\varepsilon_{mf} = 0,218$ м³/м³, удельная площадь поверхности угольных частиц в слое $S \approx 700$ м²/м³. Высота слоя $h = 1$ м. Расход угля 25,4 кг/ч, общий расход воздуха 105 м³/ч, в том числе под газораспределительную решетку 50 м³/ч, на сжигание части продуктов газификации и летучих 13...55 м³/ч, температура в слое 820 °С. Потеря углерода с уходящей золой 2 %. Сравнение расчетов с экспериментом представлено в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение расчетов по модели с экспериментом

Данные	Концентрация компонентов в продуктах воздушной газификации, % об.					
	r_{CO_2}	r_{O_2}	r_{N_2}	r_{CO}	r_{CH_4}	r_{H_2}
Экспериментальные	7,7	3,1	61,7	19,5	1,2	6,8
Расчетные по модели	11,3	3,0	64,9	20,8	0	0

Доли продуктов газификации x и $1 - x$ изменяли варьированием диаметра внутренней трубы для отвода полезного продукта.

Скорость на пустое сечение газогенератора при нормальных условиях $w^* = 0,56$ м/с. Состав получаемых продуктов газификации определяли на хроматографе. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

При уменьшении доли x с 1 до 0,65 удалось повысить температуру с 760 до 1000 °С, концентрацию CO с 14 до 26%, теплоту сгорания Q_H^c с 2400 до 4100 кДж/м³, которую рассчитывали по уравнению Д. И. Менделеева по составу продуктов газификации.

На рис. 2 приведены результаты оптимизации мощности газогенератора $N = VxQ_H^c$, где V — объемная производительность газогенератора на все сечение, м³/с, при нормальных условиях. Максимальное значение N приходится на $x = 0,92$, $N = 47$ кВт.

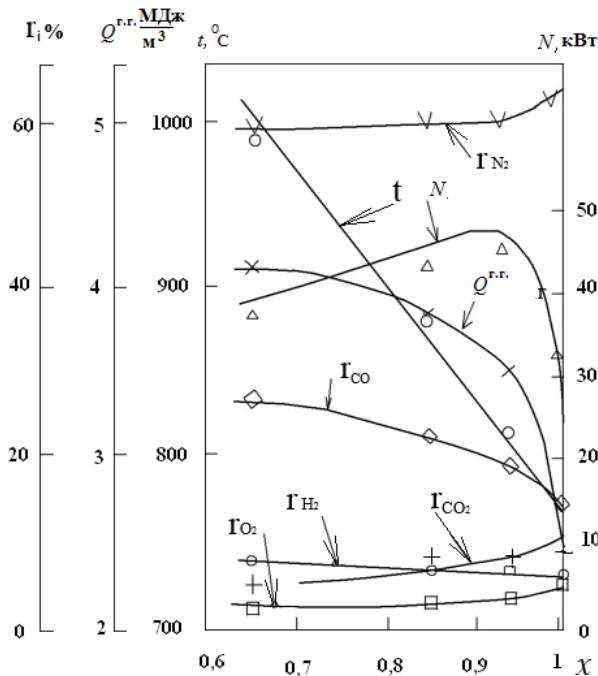


Рис. 2. Зависимость температуры, состава продуктов воздушной газификации ирша-бородинского угля, теплоты сгорания газа и мощность газогенератора от x

Выход сухих продуктов газификации на 1 кг рабочего угля приблизительно равен 2,0 м³.

Химический КПД газогенератора, %:

$$\eta_x = \frac{2,0 \cdot Q_H^c \cdot x \cdot 100}{Q_i^r} = \frac{2,0 \cdot 3680 \cdot 0,92 \cdot 100}{15280} = 44$$

Заключение

1. Конструкция двухзонного газогенератора обеспечивает получение бессмольных низкокалорийных продуктов газификации твердого топлива, пригодных для сжигания в когенерационных установках малой мощности.

2. Предложенная кинетическая модель процесса газификации позволяет рассчитывать состав продуктов газификации и проводить оптимизацию процесса по температуре слоя. Для бородинских углей оптимальная температура 830 °С (при этом доля отводимых продуктов газификации $x = 0,92$), теплота сгорания продуктов газификации составляет 3860 кДж/м³.

3. Согласно литературным источникам, получаемый низкокалорийный газ может сжигаться в камерах сгорания газопоршневых мини-ТЭЦ и в гибридных ПГУ с двухступенчатым подогревом циклового воздуха.