
УДК 662.6/.9

**ОБОСНОВАНИЕ РЕЖИМОВ И УСЛОВИЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА
ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ УЧЕТА
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА И ВОДЯНЫМ ПАРОМ**

© 2021 г. Е. А. Бойко¹, *, А. В. Страшников¹, **

¹ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия

*e-mail: EBoiko@sfu-kras.ru

**e-mail: savtr@mail.ru

Поступила в редакцию 09.03.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

На основе комплексного термического анализа канско-ачинских и кузнецких углей экспериментально получены кинетические параметры процесса газификации коксового нелетучего остатка при взаимодействии с углекислым газом и водяным паром. Установлено, что наблюдается прямо пропорциональная зависимость между максимальной скоростью реагирования коксового остатка с CO_2 и H_2O в исследованной температурной области 600–1300°C и максимальной скоростью выделения летучих веществ ($W_{\text{л}}^{\text{max}}$), а также повышенная склонность коксовых остатков канско-ачинских углей к участию в реакциях с CO_2 и H_2O . Показано, что полученные характеристики реакционной способности коксовых остатков по отношению к углекислому газу и водяному пару могут быть использованы для расчетной оценки протекания процессов термохимического превращения топлива и научно-обоснованного определения оптимальных условий и режимов его газификации в реальных газогенерирующих установках. Предложена технология и техническое решение для многостадийной термохимической обработки твердого органического топлива, предусматривающие организацию трех последовательных стадий в рамках единой конструкции газогенератора с индивидуальными условиями газификации и подводом теплоты при температурах процесса 400, 600 и 800°C.

Ключевые слова: кинетика, реакционная способность, твердое органическое топливо, газификация, коксовый остаток, углекислый газ, водяные пары, двухрежимный газогенератор

DOI: 10.31857/S0002331021030031

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствованию технологии производства и потребления энергии, вырабатываемой на твердом органическом топливе (бурые и каменные угли, древесина, твердые бытовые отходы), уделяется значительное внимание в энергетической отрасли и жилищно-коммунальном хозяйстве. Существующие проблемы энергетического использования твердых органических топлив в значительной степени можно решить за счет их газификации для получения синтез-газа с последующей выработкой электрической и тепловой энергии в газопоршневых или газотурбинных установках. Хорошая

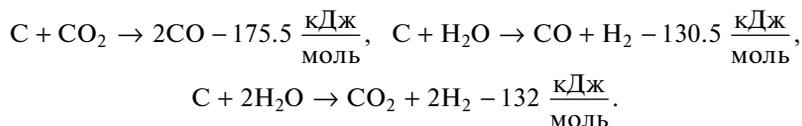
воспламеняемость газообразных продуктов газификации, их удовлетворительная калорийность, высокая реакционная способность и экологическая безопасность открывают широкие возможности для применения данной технологии на электрогенерирующих установках небольшой мощности в системах малой распределенной энергетики при использовании твердых топлив местных месторождений. Однако, вопросы влияния режимов и способов реализации процесса газификации твердого органического топлива на показатели энергетической эффективности газогенерирующего оборудования, надежности его эксплуатации и экологической безопасности требуют дальнейших исследований.

Скорость термохимического превращения твердого органического топлива за счет его термической деструкции и газификации во многом зависит от средней температуры процесса, которая может быть повышена ступенчатым подводом продуктов сгорания к потоку угольной пыли. Экспериментально доказано [1], что достигается значительно более высокая скорость конверсии, если топливо в этом процессе продолжают нагревать. В [1] приведены данные, свидетельствующие о том, что топливо, нагреваемое в процессе газификации от 600 до 700°C, имеет в два раза более высокую реакционную способность, чем при поддержании постоянной температуры 700°C. Полагают, что при газификации топлива и активированном повышении температуры, образуются промежуточные соединения, которые существенно изменяют механизм реакции по сравнению с условиями, имеющимися при постоянной температуре.

В данной статье для практического обоснования эффективности организации ступенчатого подвода тепла в процессе газификации твердого органического топлива выполнено сравнение возможных вариантов реализации данного процесса в газогенерирующей установке на основе исследования и учета кинетики процесса взаимодействия топлива с диоксидом углерода и водяным паром. Для каждого варианта принято ограничение по максимальной температуре зоны газификации после смешения топлива с высокотемпературными газообразными продуктами.

Следует отметить, что при разработке научно-обоснованных рекомендаций по выбору наиболее оптимальных способов и режимов газификации твердых органических топлив необходимо установить связь между качеством исходного топлива и его реакционной способностью по отношению к CO_2 и H_2O .

Помимо процессов испарения влаги, термического разложения твердого органического топлива, а также первичных реакций взаимодействия углерода коксовой основы и выделившихся летучих веществ с кислородом, которыми обусловлено образование CO , H_2O и CO_2 в области высоких температур, например, при газификации топлива в газогенерирующих установках или в ядре пылеугольного факела, особенно в зоне активного горения камерных топок с жидким шлакоудалением, со значительными скоростями протекают и вторичные реакции восстановления CO_2 и H_2O . Это – гетерогенные эндотермические многостадийные реакции, протекающие на поверхности [2]:



Вследствие соударения атомов и молекул с поверхностью нелетучих остатков и благодаря значительным валентным силам образуются промежуточные комплексы. Последние стимулируют электронный перенос, обеспечивая сильные связи между газом и нелетучим коксовым остатком, т.е. хемосорбцию [3]. Экспериментальные исследования реакций углерода с газами [4] свидетельствуют о том, что на поверхности нелетучих остатков диссоциируют и хемосорбируются атомы, а не молекулы. При этом можно говорить об аналогии между хемосорбированным комплексом в гетерогенной реакции и радикалом в гомогенной кинетике. В обоих случаях создаются промежуточ-

ные активные соединения. В связи с вышеизложенным эффективным инструментом для определения реакционной способности коксовой основы топлива по отношению к CO_2 и H_2O может служить применение комплексного термического анализа [5].

Также, как и в случае использования O_2 в качестве окислителя, неизотермическая кинетика взаимодействия коксовой основы с CO_2 и H_2O позволяет обойти необходимость учета изменения поверхности реагирования по мере развития процесса [6]. Последнее обстоятельство, оказывающее решающее влияние на оценку константы скорости реагирования при $T = \text{const}$ учитывается в неизотермических условиях осреднением кинетических параметров на всем температурном интервале взаимодействия окислителя с нелетучим остатком.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Для изотермического процесса реагирования CO_2 и H_2O в объеме коксовой частицы, согласно [7], уравнения скорости реакции имеют соответствующий вид:

$$W_{\text{CO}_2} = \frac{dC_{\text{CO}_2}}{d\tau} = \alpha k_{\text{CO}_2} (P_{\text{CO}_2})^n (1 - C_{\text{CO}_2}), \quad (1)$$

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = \alpha k_{\text{H}_2\text{O}} (P_{\text{H}_2\text{O}})^n (1 - C_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (2)$$

где α – относительная, доступная для реагирования, поверхность пор; k_{CO_2} , $k_{\text{H}_2\text{O}}$ – константа скорости процесса взаимодействия соответственно CO_2 и H_2O с нелетучим коксовым остатком; P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – соответственно концентрации CO_2 и H_2O ; C_{CO_2} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – текущие значения относительного превращения углерода нелетучего остатка при взаимодействии с CO_2 и H_2O .

Пропорциональность скорости реагирования окислителя учитывается показателем степени n . Влияние концентрации на скорость процесса подробно исследовано в работе Г.Де Соэте [8]. Классическая работа Е.С. Головиной [9] также выполнялась при различных концентрациях CO_2 и H_2O в потоке – 25, 50 и 100%. В работе [9] установлено, что влияние концентрации CO_2 и H_2O существенно сказывается при температурах реагирования 1350°C и выше. Обработка К. Вином и сотрудниками [10] экспериментальных данных по газификации углей разных месторождений, полученных различными авторами, показала, что скорости реакции газификации коксовой основы углекислым газом и водяным паром в низкотемпературной области (до 1700°C) можно принимать по первому порядку реакции от концентрации CO_2 и H_2O при давлениях ниже и в пределах атмосферного, и по нулевому – при давлениях больше 1.5 МПа.

Уравнения (1) и (2) применимы при отсутствии диффузионных осложнений в объеме коксовой частицы (чисто кинетический режим) [11] при температурах процесса газификации ниже 1350°C, присущих условиям большинства газогенерирующих установок. С увеличением температуры процесса (более 1700°C) они начинают сказываться существенно, что приводит к необходимости вводить дополнительную поправку (фактор эффективности, по [9]), учитывающий изменение концентрации CO_2 и H_2O по глубине реагирования.

Использование комплексного термического анализа для оценки реакционной способности коксового остатка натуральных углей по отношению к CO_2 и H_2O в неизотермических условиях позволяет на основе уравнений (1) и (2) без специальной оцен-

Таблица 1. Кинетические параметры процесса взаимодействия нелетучих остатков канско-ачинских и кузнецких углей с CO_2

Марка угля	Температура максимума реакции, t_{max} , °C	Максимальная скорость реакции, W_{max} , мг/(г · град)	Энергия активации, E , кДж · моль ⁻¹	Вероятностный фактор, k_0 , м · с ⁻¹
Бородинский	990	6.16	214.0	7.9×10^6
Назаровский	1000	7.61	221.9	3.8×10^6
Березовский (рядовой)	980	7.54	210.1	5.5×10^6
Березовский (окисленный)	980	7.88	211.2	6.2×10^6
Березовский (сажистый)	990	8.14	208.5	2.4×10^6
Кузнецкий Г	1030	2.35	230.5	4.7×10^8
Кузнецкий СС	1080	0.7	229.4	0.5×10^8
Кузнецкий Т	1000	0.45	209.2	2.6×10^8

ки коэффициента α и, используя в низкотемпературной области первый порядок реагирования, оценить константу скорости процессов (см³/(моль · с)) по выражениям:

$$k_{\text{CO}_2} = \frac{W_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}_2}(C_0 - C_{\text{CO}_2})}, \quad (3)$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}(C_0 - C_{\text{H}_2\text{O}})}, \quad (4)$$

где C_0 – общее количество прореагировавшего коксового материала.

Уравнения (3) и (4) имеют вид, аналогичный уравнению, использованному ранее для оценки кинетических характеристик взаимодействия коксового остатка с кислородом воздуха (O_2) [6]. Константа скорости k , также как и в случае реакции $\text{C} + \text{O}_2$, учитывает изменение начальной концентрации реагирующих с CO_2 и H_2O активных центров углеродной поверхности с увеличением температуры процесса, а также изменение площади поверхности реагирования коксовых частиц в процессе выгорания в неизотермических условиях [12].

Для определения реакционной способности нелетучего коксового остатка по отношению к углекислому газу и водяному пару использовались фракции бородинского, березовского и назаровского углей Канско-Ачинского и марок Г, СС и Т Кузнецкого бассейнов размером от 1 до 3 мм. Характеристика исследованных углей представлена в табл. 1. Предварительно исходные образцы угля подвергались термическому разложению на установке комплексного термического анализа с использованием термогравиметрического анализатора TGA-701 фирмы Лесо в инертной среде (Ge) при скорости нагрева $\beta = 10$ град/мин. Непосредственно из термограмм рассчитывались: максимальная скорость выделения летучих веществ ($W_{\text{л}}^{\text{max}}$, мг/(г · град), соответствующая ей температура ($T_{\text{л}}^{\text{max}}$, °C). Аналогичные характеристики при термическом разложении бородинского угля составили $W_{\text{л}}^{\text{max}} = 1.672$ мг/(г · град), $T_{\text{л}}^{\text{max}} = 440^\circ\text{C}$; березовского угля $W_{\text{л}}^{\text{max}} = 1.65$ мг/(г · град), $T_{\text{л}}^{\text{max}} = 440^\circ\text{C}$; назаровского угля $W_{\text{л}}^{\text{max}} = 1.58$ мг/(г · град), $T_{\text{л}}^{\text{max}} = 430^\circ\text{C}$; кузнецкого Г $W_{\text{л}}^{\text{max}} = 2.1$ мг/(г · град), $T_{\text{л}}^{\text{max}} = 440^\circ\text{C}$; кузнецкого СС $W_{\text{л}}^{\text{max}} = 0.375$ мг/(г · град), $T_{\text{л}}^{\text{max}} = 520^\circ\text{C}$; кузнецкого Т $W_{\text{л}}^{\text{max}} = 0.212$ мг/(г · град),

$T_{\text{л}}^{\text{max}} = 575^{\circ}\text{C}$. Эти результаты находятся в соответствии с данными, полученными при исследовании бурых и каменных углей других месторождений [6, 13].

Нелетучие остатки канско-ачинских и кузнецких углей, полученные при термическом анализе в инертной среде с конечной температурой нагрева 900°C , затем подвергались на установке комплексного термического анализа обработке диоксидом углерода и водяным паром в условиях непрерывного подъема температуры. Скорость нагрева в опытах по определению реакционной способности коксовых остатков по отношению к CO_2 и H_2O составляла 5 град/мин; концентрация $\text{CO}_2 = 100\%$, $\text{H}_2\text{O} = 100\%$ (при атмосферном давлении); масса навески – 150 мг; расход CO_2 в печь термогравиметрического анализатора составлял 220–240 $\text{см}^3/\text{мин}$, расход $\text{H}_2\text{O} = 250\text{--}290 \text{ см}^3/\text{мин}$. В качестве объектодержателя использовались стандартные керамические тарельчатые тигли [11]. Определение оптимальных условий проведения комплексного термического анализа угольного вещества, минимизирующих влияние диффузионных процессов основано на выполнении расчетных и экспериментальных исследования влияния теплообмена на поверхности образца, скорости нагрева, массы навески и размера пылеугольных частиц на характер термогравиметрических кривых [6]. Анализ полученных результатов позволил установить минимальную чувствительность терморегистрирующего прибора (0.0625 $\text{см}/\text{град}$), линейную скорость движения тренда (0.01 $\text{см}/\text{с}$), минимальный угол наклона термической кривой $t = f(\tau)$ к оси абсцисс (1°), оптимальный диапазон темпа нагрева навески ($\beta_{\text{опт}} = 0.018\text{--}20$ град/мин, где нижний предел обусловлен ограничением совокупности технических характеристик, верхний – инерционностью установки). С уменьшением размера пылеугольных частиц при постоянной скорости нагрева, величине навески и прочих равных условиях ширина и высота пика теплового эффекта увеличиваются, а температура, соответствующая максимальной скорости реакции, сдвигается в область более высоких температур. Экспериментально подтверждено предположение о независимости значения температуры начала термохимической реакции от условий проведения термоаналитического эксперимента. Для контроля и прогноза области протекания исследуемых процессов при выполнении комплексного термического анализа угольного вещества, обеспечивающего получение объективных кинетических характеристик широкого класса термохимических реакций в зависимости от наиболее значимых режимных факторов, обоснован и применен критерий, характеризующий отношение количества прореагировавшего вещества на единице поверхности в единицу времени (“потока реакции”) к диффузионному потоку через слой продукта

$$\frac{N}{q} = \frac{\mu m_0}{4\pi D_c r_0 r_n} \frac{(r_0 - r_n)}{(\mu\rho - [C_0])} \frac{d\alpha}{d\tau}, \quad (5)$$

где μ – стехиометрический коэффициент; m_0 – начальная масса исходного вещества, кг; D_c – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; r_0 и r_n – соответственно начальный и текущий радиус пылеугольных частиц, м; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; $[C_0]$ – концентрация продуктов реакции в окружающей угольную частицу среде, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ – время, с; $\alpha = (m_0 - m)/m_0$ – доля прореагировавшего вещества; m – текущая массы навески, кг.

При $N/q \ll 1$ обеспечивается кинетический режим протекания термохимической реакции; при $N/q \approx 1$ реакция протекает в промежуточной области; при $N/q \gg 1$ – в диффузионной области. Согласно уравнению (5), факторы, определяющие режимные условия проведения комплексного термического анализа пылевидного твердого топлива, подбираются таким образом, чтобы гарантировать протекание исследуемого процесса в строго кинетической области.

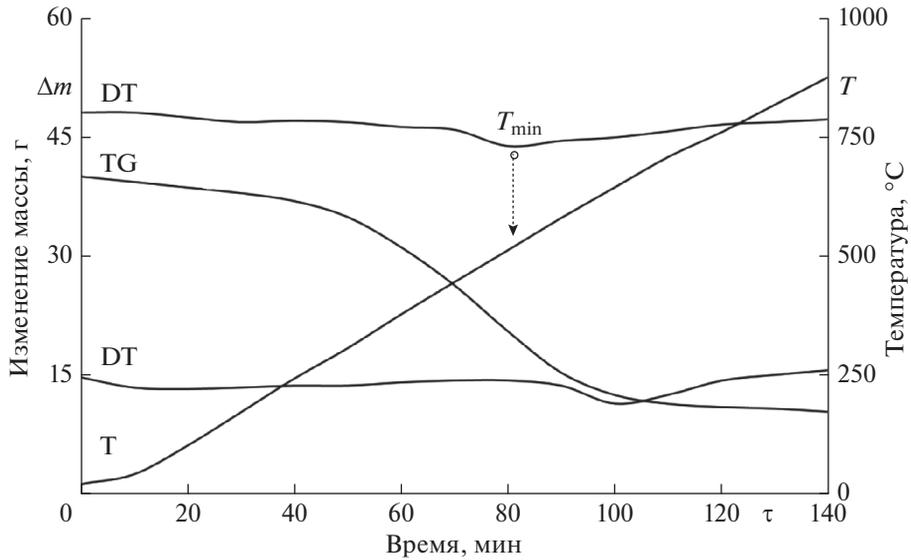


Рис. 1. Термограмма взаимодействия нелетучего остатка бородинского угля с углекислым газом (CO_2) при $\beta = 5$ град/мин.

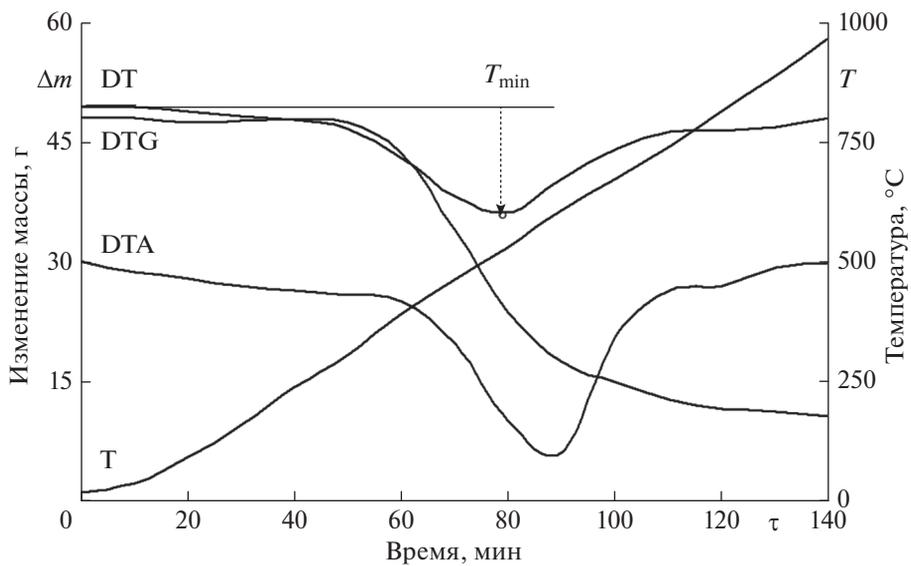


Рис. 2. Термограмма взаимодействия нелетучего остатка бородинского угля с водяным паром (H_2O) при $\beta = 5$ град/мин.

Термограммы процесса реагирования коксовой основы с CO_2 и H_2O на примере бородинского угля представлены на рис. 1 и 2. Обработка ТГ-, ДТГ- и Т-кривых, полученных в опытах, осуществлялась по методике, изложенной в работе [6]. Для расчета кинетических параметров взаимодействия CO_2 и H_2O с коксовым нелетучим остатком твердого органического топлива использовано уравнение (6):

$$k = \frac{Wd_i}{(C_0 - C)} \times 10^{-1}, \quad (6)$$

где k – константа скорости реакции горения коксовых частиц, м/ч; W – скорость реагирования по коксу (скорость убыли массы коксовой навески, определяемая по ДТГ-кривой) в i -ый момент времени (при i -ой температуре), мг/мин.

В связи с тем, что по мере газификации коксовых частиц изменяется размер частиц [14] в соответствии с формулой (7) площадь реагирования органической части с газифицирующим агентом, и, следовательно, при прочих равных условиях скорость реакции горения. Характер изменения размера реагирующей коксовой частицы от степени термохимического превращения нелетучего остатка в данной работе описывался зависимостью [6]:

$$d_i = d \sqrt[3]{\frac{C_0 - C}{C}}, \quad (7)$$

где d_i – текущий (по мере взаимодействия) размер коксовой частицы, м; C_0 – начальная масса нелетучего остатка, кг; C – текущая по мере термохимического превращения масса прореагировавшего кокса, кг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные зависимости $W_{\text{CO}_2}^{\max}$, $T_{\text{CO}_2}^{\max}$, E_{CO_2} , $k_{0\text{CO}_2}$ и $W_{\text{H}_2\text{O}}^{\max}$, $T_{\text{H}_2\text{O}}^{\max}$, $E_{\text{H}_2\text{O}}$, $k_{0\text{H}_2\text{O}}$ от содержания углерода на горючую массу (C^{daf}) дополненные данными других авторов [15, 16] представлены на рис. 3 и 4 и табл. 1 и 2. Как видно из рисунков, экстремальные значения этих величин приходятся на угли с $C^{\text{daf}} = 87\text{--}89\%$. Общий характер изменения кинетических параметров газификации коксовой основы согласуется с реакционной способностью при стандартном ее определении (рис. 5). На рисунке 5 в качестве показателя степени метаморфизма (ось абсцисс) использована средняя отражательная

Таблица 2. Кинетические параметры процесса взаимодействия нелетучих остатков канско-ачинских и кузнецких углей с H_2O

Марка угля	Температура максимума реакции, t_{\max} , °C	Максимальная скорость реакции, W_{\max} , мг/(г · град)	Энергия активации E_i , кДж · моль ⁻¹	Вероятностный фактор, k_0 , м · с ⁻¹
Бородинский	700	1.25	191.4	2.6×10^5
Назаровский	675	1.18	189.4	2.9×10^5
Березовский (рядовой)	705	1.33	201.2	5.8×10^5
Березовский (окисленный)	440	1.15	198.2	4.2×10^5
Березовский (сажистый)	430	1.07	190.5	2.4×10^5
Кузнецкий Г	530	0.32	276.3	1.7×10^7
Кузнецкий СС	575	0.25	284.4	2.5×10^7
Кузнецкий Т	560	0.27	286.2	2.6×10^7

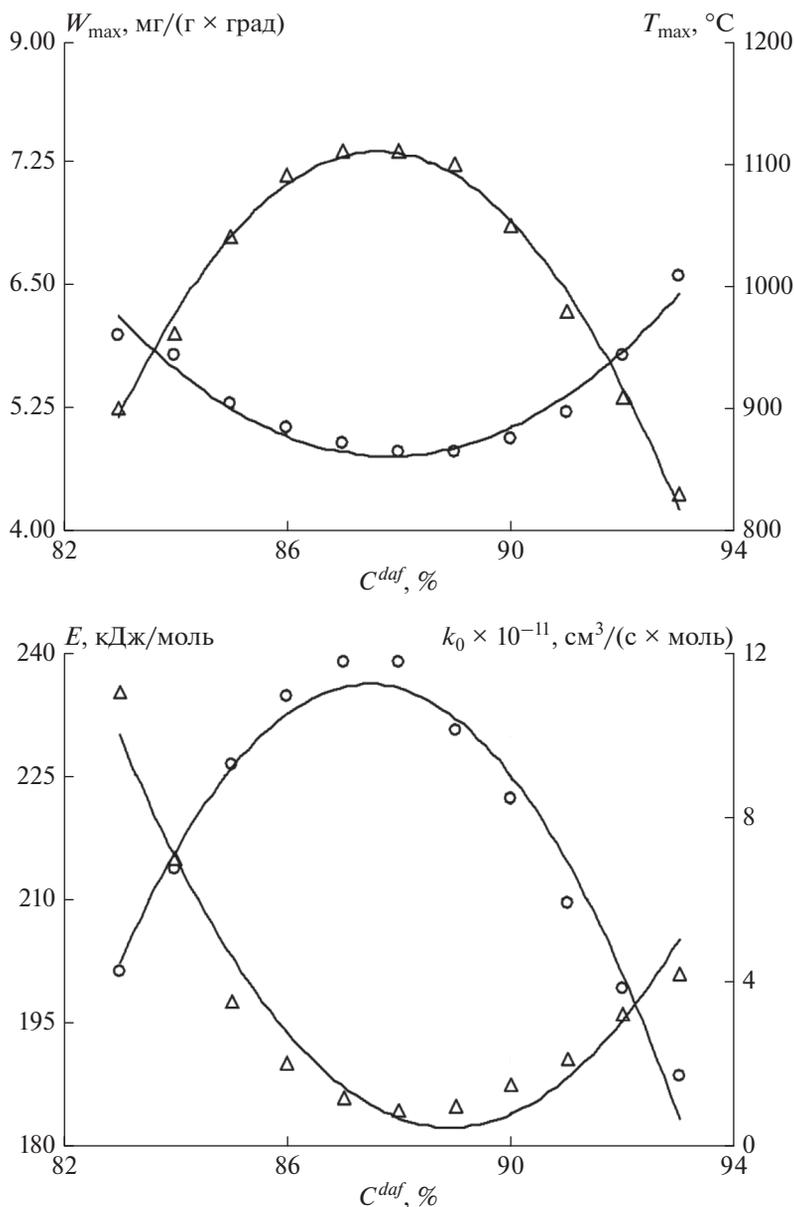


Рис. 3. Кинетические параметры взаимодействия CO_2 с коксовыми остатками углей по данным комплексного термического анализа: \circ – соответственно W_{max} (мг/(г · град)) и E (кДж/моль); \triangle – соответственно T_{max} ($^\circ\text{C}$) и $k_0 \times 10^{-11}$ ($\text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{моль})$).

способность углей по витриниту (R_0^{CP}). Для исследованных топлив (бородинский, березовский, назаровский уголь) величина R_0^{CP} соответственно равна: 0.87; 1.28; 1.84%. Кроме того, на рис. 3 и 4 представлены дополнительные данные о реакционной способности нелетучих остатков по отношению к CO_2 и H_2O некоторых каменных углей [6].

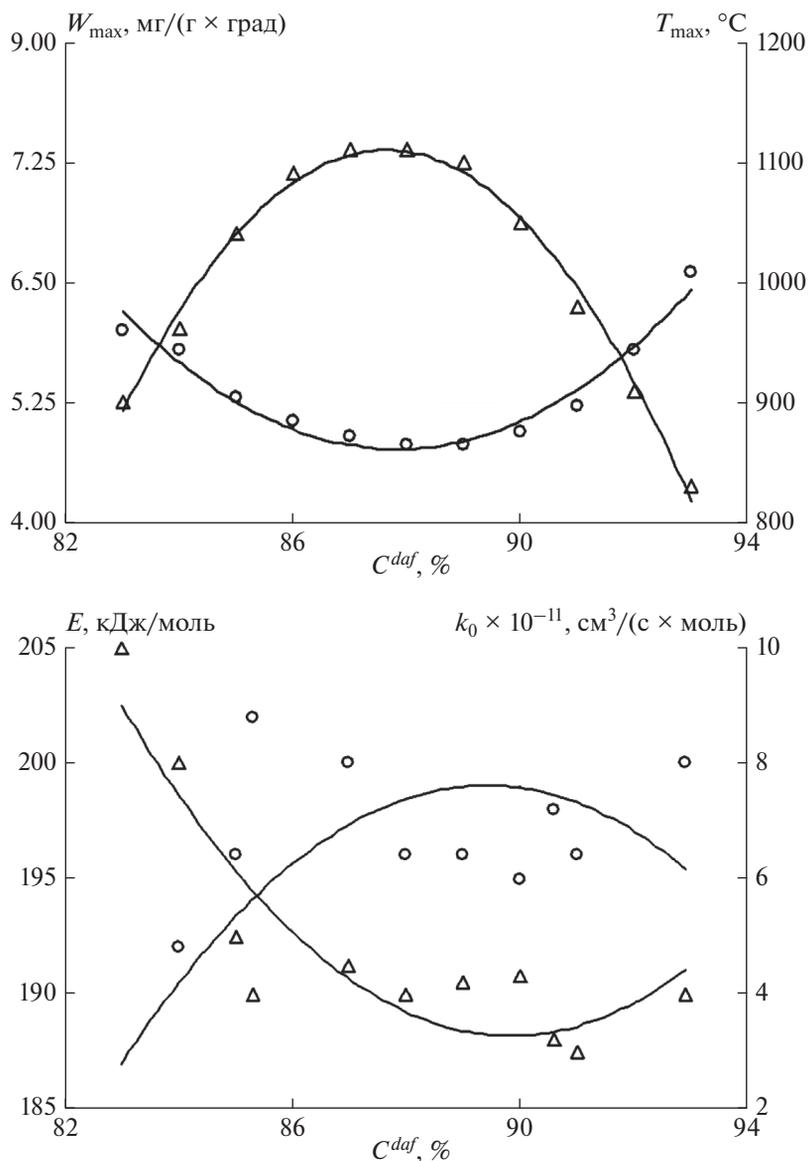


Рис. 4. Кинетические параметры взаимодействия H_2O с коксовыми остатками углей по данным КТА: \circ – соответственно W_{max} (мг/(г · град)) и E (кДж/моль); \triangle – соответственно T_{max} ($^\circ\text{C}$) и $k_0 \times 10^{-11}$ (см³/(с · моль)).

По данным С.П. Родькина [17], для предварительной оценки реакционной способности коксового остатка по отношению к CO_2 и H_2O при использовании комплексного термического анализа в неизотермических условиях следует ориентироваться на величину максимальной скорости (W^{max} , мг/(г · град)), оценка которой в данном случае не представляет затруднений. Значение W^{max} чувствительно к свойствам исходного материала, из которого получен коксовый остаток, а также к условиям его получения;

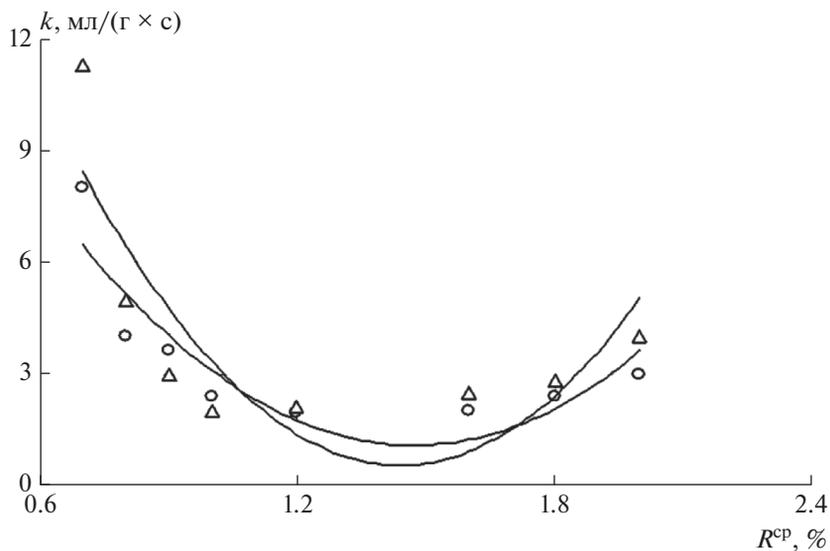


Рис. 5. Реакционная способность коксовых остатков канско-ачинских углей (стандартный метод): \circ – по отношению к CO_2 ; Δ – по отношению к H_2O .

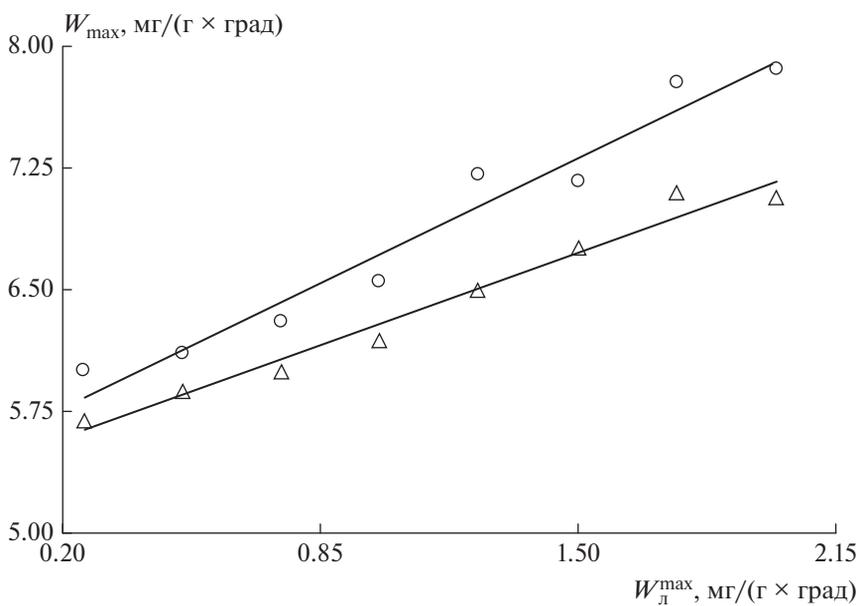


Рис. 6. Корреляционная зависимость между максимальными скоростями термического разложения ($W_{дmax}$) и взаимодействия CO_2 (\circ) и H_2O (Δ) с коксовыми остатками ($W_{дmax}$) канско-ачинских углей (полифракция).

существует тесная связь между W^{\max} и показателем реакционной способности по ГОСТ 10089-62 (коэффициент корреляции составляет 0.84); наблюдается прямопропорциональная зависимость между максимальной скоростью реагирования коксового остатка с CO_2 и H_2O в исследованной температурной области 600–1300°C и максимальной скоростью выделения летучих веществ ($W_{\text{л}}^{\max}$) [6]; коэффициент корреляции этой связи для CO_2 составляет 0.78, для H_2O – 0.84.

Подтверждение вышеизложенному получено в работе Г.П. Алаева [18] применительно к исследованию реакций газификации петрографических микрокомпонентов слабоспекающихся углей Кузбасса. Пользуясь этими выводами, можно отметить повышенную склонность коксовых остатков канско-ачинских углей к участию в реакциях с CO_2 и H_2O . Этот вывод имеет важное значение при газификации и пылеугольном сжигании энергетических углей, в частности, канско-ачинских, и он полностью коррелирует с результатами комплексного термического анализа по отношению к кислороду и опытно-промышленных испытаний газогенерирующих установок при использовании бородинских, березовских и назаровских углей [18–20].

Практическая значимость полученных результатов заключается в научно-обоснованном подходе к учету протекания восстановительных реакций в зависимости от исходного качества топлива [20].

Полученные характеристики реакционной способности коксовых остатков по отношению углекислому газу и водяному пару используются в дальнейшем для научно-обоснованного выбора оптимальных условий и режимов газификации твердого органического топлива в реальных газогенерирующих установках. В частности, ключевым вопросом эффективности работы газогенерирующих установок является вопрос организации конкретного числа ступеней подвода тепла, температурного режима и динамики распределения процесса газификации топлива по времени.

ОБОСНОВАНИЕ РЕЖИМОВ И УСЛОВИЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА

В первом традиционном варианте (рис. 7а) все топливо смешивается сразу с газифицирующим агентом (высокотемпературным газом) [19]. Для реализации процесса по формированию стадий газификации с индивидуальными температурными условиями (второй альтернативный вариант, рис. 7б) высокотемпературный газифицирующий агент делят на несколько частей, который последовательно и ступенчато подмешивают к топливу таким образом, чтобы температура на каждой стадии процесса газификации имела индивидуальный характер и не превышала заданного максимального значения [21].

Скорости химических реакций при газификации твердого органического топлива (на примере бородинского угля) описываются следующими уравнениями:

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3.44 \times 10^5}{T_{\text{тп}}} C_{\text{H}_2\text{O}} \exp\left(-\frac{16000}{T_{\text{тп}}}\right); \quad W_{\text{CO}_2} = \frac{9.0 \times 10^5}{T_{\text{тп}}} C_{\text{CO}_2} \exp\left(-\frac{17500}{T_{\text{тп}}}\right), \quad (8)$$

где $W_{\text{H}_2\text{O}}$, W_{CO_2} – соответственно скорость реакции водяного пара и диоксида углерода с нелетучим (коксовым) остатком топлива, кг/(м² · с); $C_{\text{H}_2\text{O}}$, C_{CO_2} – соответственно концентрация водяного пара и диоксида углерода, кг/м³; $T_{\text{тп}}$ – температура процесса газификации (термохимической обработки), К.

Эффективность сравниваемых вариантов определяется отношением скоростей реакций, протекающих при газификации топлива:

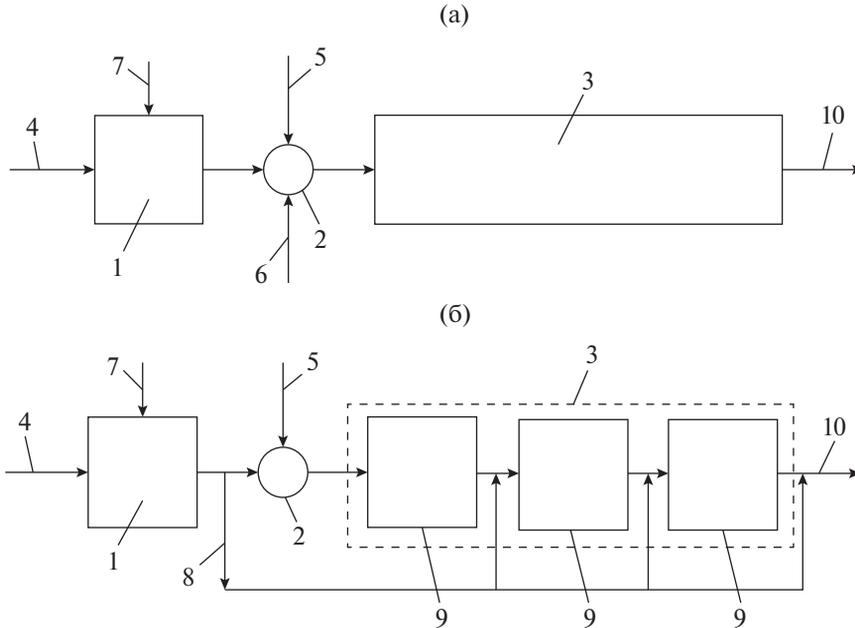


Рис. 7. Расчетные схемы разных способов организации процесса газификации твердого органического топлива: (а) с подводом всего количества теплоты в начале процесса; (б) со ступенчатым подводом теплоты; 1 – камера сгорания части топлива для получения высокотемпературных продуктов сгорания; 2 – смеситель; 3 – камера термообработки; 4 – подвод части топлива для получения высокотемпературных продуктов сгорания; 5 – подвод основной части топлива на термообработку; 6 – подвод газов рециркуляции; 7 – подвод воздуха; 8 – тракт продуктов сгорания для ступенчатого подвода теплоты; 9 – ступени термохимической обработки; 10 – отвод газообразных продуктов термохимического превращения угля.

– для водяного пара

$$\frac{W_{\text{H}_2\text{O}}^1}{W_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{T_{\text{тп}}^2}{T_{\text{тп}}^1} \exp \left[-\frac{16000(T_{\text{тп}}^2 - T_{\text{тп}}^1)}{T_{\text{тп}}^1 T_{\text{тп}}^2} \right], \quad (9)$$

– для углекислого газа

$$\frac{W_{\text{CO}_2}^1}{W_{\text{CO}_2}^2} = \frac{T_{\text{тп}}^2}{T_{\text{тп}}^1} \exp \left[-\frac{17500(T_{\text{тп}}^2 - T_{\text{тп}}^1)}{T_{\text{тп}}^1 T_{\text{тп}}^2} \right], \quad (10)$$

где индекс 1 относится к варианту смешения всех продуктов сгорания с угольной пылью в начале процесса (рис. 7а), а индекс 2 – к ступенчатому подводу продуктов сгорания (рис. 7б).

Температура процесса газификации твердого органического топлива определяется как среднearифметическая величина температур смеси на входе и выходе из каждой расчетной стадии. Приняв температуру гетерогенной смеси на входе в устройство по газификации топлива (ступень, стадия) – t' , определим температуру гетерогенной смеси на выходе из устройства (ступени, стадии) – t'' путем составления теплового баланса установки по газификации топлива, с учетом термического разложения топлива и физико-химического механизма реагирования твердых нелетучих остатков с газиз-

фицирующим агентом (высокотемпературными газообразными продуктами сгорания части топлива).

$$t'' = \frac{\frac{k}{n} G_y c'_y t' + G_{k+1} c_{r,kc} t_{kc} + G_r c'_r t'}{\frac{k-1}{n} G_y c''_y + G_r c''_r + G_{k+1} c''_r - (C_{CO_2} c''_{CO_2} - G_{CO} c''_{CO})(k+1)} - \frac{(G_{CO_2} c'_{CO_2} - G_{CO} c'_{CO}) k t' + Q_1}{\frac{k-1}{n} G_y c''_y + G_r c''_r + G_{k+1} c''_r - (C_{CO_2} c''_{CO_2} - G_{CO} c''_{CO})(k+1)}. \quad (11)$$

Определим температуру t'' на выходе из ступени газификации твердого органического топлива высоковолажными газообразными продуктами:

$$t'' = \frac{\frac{k}{n} G_y t' (g_{п} c'_{п} + \psi c'_y) + (G_{k+1} + \beta V_r^0) c_{r,kc} t_{kc}}{\frac{k-1}{n} G_y (\psi c''_y + c''_{п} g_{п}) + (G_{k+1} + \beta V_r^0) c''_r - G_{п} c''_{п} (k+1)} + \frac{G_{п} c'_{п} t' k - Q_2}{\frac{k-1}{n} G_y (\psi c''_y + c''_{п} g_{п}) + (G_{k+1} + \beta V_r^0) c''_r - G_{п} c''_{п} (k+1)}, \quad (12)$$

где n – число ступеней предварительной термической обработки твердого органического топлива; k – индекс рассчитываемой ступени; G_y , G_{k+1} , G_r , G_{CO_2} , G_{CO} , $G_{п}$ – соответственно расход угля высокотемпературных газообразных продуктов для повышения температуры гетерогенной смеси перед $(k+1)$ -ой ступенью, первоначальный расход газифицирующего агента, диоксида углерода, оксида углерода и синтез-газа, кг/с; c'_y , $c_{r,kc}$, c'_r , c'_{CO_2} , c'_{CO} , $c'_{п}$ – соответственно теплоемкость угля газифицирующего агента, дымовых газов, диоксида углерода, оксида углерода и синтез-газа при температуре t' , кДж/(кг · град); c''_y , c''_r , c''_{CO_2} , c''_{CO} , $c''_{п}$ – соответственно теплоемкость угля газифицирующего агента, диоксида углерода, оксида углерода, синтез-газа при температуре t'' , кДж/(кг · град); Q_1 , Q_2 – тепловые эффекты реакций термохимического превращения угля; $g_{п}$ – количество водяного пара, кг/кг; ψ – весовой расход угля в смеситель в долях от суммарного количества угля, подведенного в камеру газификации; V_r^0 – теоретический объем газообразных продуктов сгорания единицы массы топлива, м³/кг.

На рисунке 8 показано изменение температуры процесса газификации твердого органического топлива в зависимости от величины изменения массы прореагировавшего топлива, при условии ограничения максимальной температуры гетерогенной смеси.

Необходимо отметить, что ступенчатый подвод теплоты в процессе термической обработки и газификации топлива повышает скорость процессов термического разложения и физико-химического реагирования нелетучего остатка с водяными парами и углекислым газом. Так, при трех ступенях подвода теплоты и термохимического превращения 50% органической массы топлива скорость процесса увеличивается в 2.5–2.8 раза для кузнецких и канско-ачинских углей. При этом эффективность ступенчатого подвода тепла будет еще выше, если температуру процесса на каждой ступени термообработки поддерживать не постоянную, а увеличивать ее по мере увеличения номера ступени (кривая 3 на рис. 8). Предлагается на первой ступени температуру процесса поддерживать на уровне 400°C, на второй – 600°C и на третьей – 800°C. Такая последовательная стадийная организация процесса газификации топлива обеспечивает наибольшую его неизотермичность, что позволяет повысить эффективность

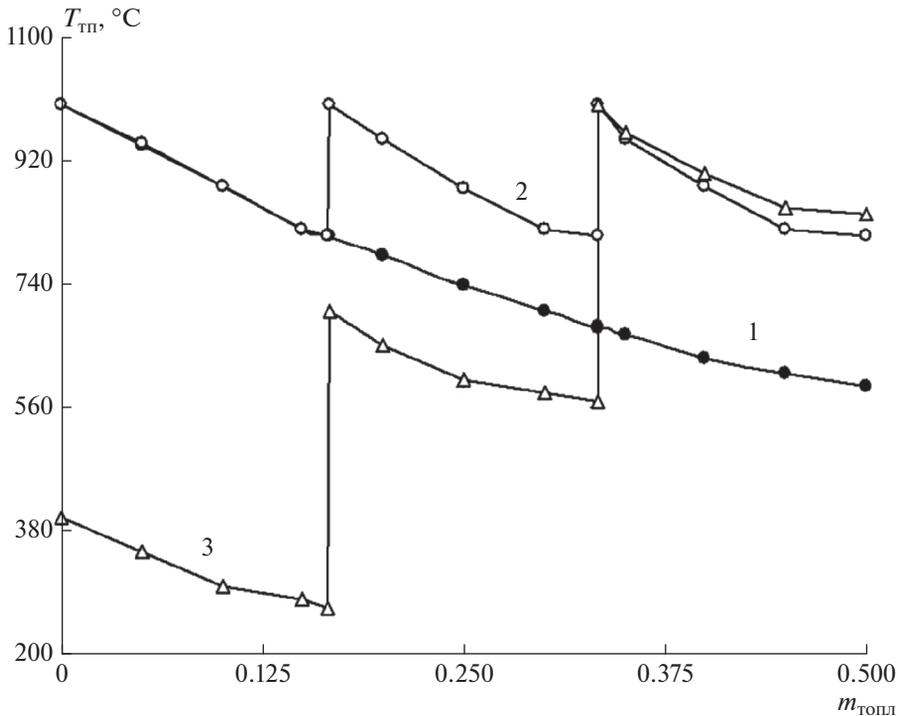


Рис. 8. Зависимость температуры процесса газификации твердого органического топлива ($T_{\text{тп}}$, °C) от величины массы прореагировавшего вещества (m , доли) при максимальной температуре 1000°C: 1 – подвод всех продуктов сгорания в начале процесса; 2 – ступенчатый подвод газифицирующего агента в равном соотношении; 3 – ступенчатый подвод газифицирующего агента в неравном соотношении (по нарастающей).

процесса еще на 15–20%, снизить затраты топлива на получение высокотемпературных продуктов сгорания, рационально реализовать схему и конструкцию устройства для практического осуществления процесса с учетом физико-химических свойств исходного топлива. Предполагается, что в первой ступени протекает процесс глубокой сушки топлива с выделением балластных летучих веществ (преимущественно углекислого газа). Во второй ступени осуществляется глубокая термическая деструкция топлива, сопровождаемая выделением низкокалорийных газообразных летучих веществ (оксида углерода, метана, водорода и т.д.). В третьей ступени осуществляется газификация топлива с выделением синтез-газа и основной массы высококалорийных парогазовых компонентов.

Для определения длительности процесса термохимической обработки и газификации топлива выражения (8) представим в следующем виде

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{T_{\text{тп}}} \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau}; \quad W_{\text{CO}_2} = \frac{1}{T_{\text{тп}}} \frac{dC_{\text{CO}_2}}{d\tau}. \quad (13)$$

Откуда находим время протекания процессов:

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}} = - \frac{\ln \left(1 - \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C'_{\text{H}_2\text{O}}} \right)}{0.344 \times 10^6 \exp \left(- \frac{16000}{T_{\text{тп}}} \right)}, \quad (14)$$

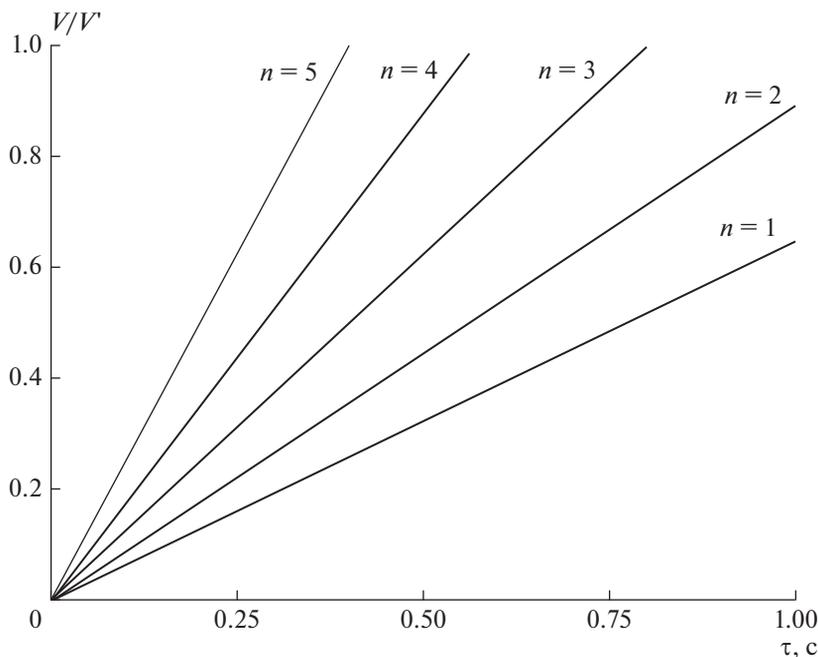


Рис. 9. Расчетная динамика процесса термохимической обработки и газификации твердого органического топлива при максимальной температуре 1000°C.

$$\tau_{\text{CO}_2} = - \frac{\ln \left(1 - \frac{C_{\text{CO}_2}}{C'_{\text{CO}_2}} \right)}{0.9 \times 10^6 \exp \left(- \frac{17500}{T_{\text{тп}}} \right)}, \quad (15)$$

где $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$, τ_{CO_2} – соответственно время процесса термохимического превращения топлива при взаимодействии ее с водяным паром и углекислым газом, с; $C'_{\text{H}_2\text{O}}$, C'_{CO_2} – соответственно начальные концентрации водяного пара и углекислого газа в высокотемпературных продуктах сгорания, кг/нм³.

Выражения (11), (12), (14) и (15) позволяют рассчитать динамику процесса газификации твердого органического топлива при различном числе ступеней подвода теплоты. На рисунке 9 представлены результаты расчета динамики процесса термической подготовки бородинского угля при организации ступенчатой термохимической обработки и газификации твердого органического топлива.

Расчеты показывают, что время пребывания твердого органического топлива в газогенераторе зависит от числа ступеней n_i подвода продуктов сгорания. При этом получена следующая универсальная зависимость определения времени термообработки от количества ступеней подвода тепла

$$\frac{\tau_1 n_2}{n_1 \tau_2} = \frac{\tau_2 n_3}{n_2 \tau_3} = \dots = \frac{\tau_i n_{i+1}}{n_i \tau_{i+1}}, \quad (16)$$

где $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_i, \tau_{i+1}$ – время пребывания твердого топлива в устройстве по термообработке, с; $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, n_{i+1}$ – число ступеней подвода продуктов сгорания в устройстве термообработки.

Необходимый температурный уровень процесса газификации топлива на каждой стадии достигается посредством сжигания части топлива с помощью воздуха, дозируемого индивидуально через регуляторы, режим работы которых задается устройством регулирования с учетом реакционной способности по отношению к CO_2 и H_2O на основе данных комплексного термического анализа. Таким образом, организация многостадийной термохимической обработки и газификации топлива позволяет повысить эффективность процесса, повысить калорийность синтез-газа, обеспечить возможность регулирования условий и режима газификации в зависимости от качества исходного топлива.

Реализация вышеизложенного подхода к формированию условий и режимов газификации твердого органического топлива на основе учета реакционной способности его взаимодействия с диоксидом углерода и водяным паром позволяет не только выполнить оптимизацию конструктивных и режимных параметров перспективных газогенерирующих установок промышленного исполнения, но и сформировать систему автоматического контроля и управления процессом газификации с позиции обеспечения его максимальной энергетической эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы взаимодействия коксовой основы твердого органического топлива с углекислым газом и водяными парами. Экспериментально полученные на основе комплексного термического анализа канско-ачинских и кузнецких углей кинетические параметры процесса газификации коксового остатка. Установлено, что характер изменения показателей реакционной способности бурых и каменных углей носит экстремальный характер в зависимости от содержания углерода на горючую массу в исходном топливе с экстремумом при $C^{daf} = 87\text{--}89\%$.

Значения максимальной скорости реакции (W^{\max} , мг/(г · град)) чувствительны к свойствам исходного материала, из которого получен коксовый остаток, а также к условиям его получения. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость между максимальной скоростью реагирования коксового остатка с CO_2 и H_2O в исследованной температурной области $600\text{--}1300^\circ\text{C}$ и максимальной скоростью выделения летучих веществ ($W_{\text{л}}^{\max}$). Следует отметить повышенную склонность коксовых остатков канско-ачинских углей к участию в реакциях с CO_2 и H_2O .

Показано, что полученные характеристики реакционной способности коксовых остатков по отношению к углекислому газу и водяному пару могут быть использованы для расчетной оценки протекания процессов термохимического превращения топлива и научно-обоснованного определения оптимальных условий и режимов его газификации в реальных газогенерирующих установках.

Предложены технология и техническое решение для многостадийной термохимической обработки твердого органического топлива, предусматривающие организацию трех последовательных стадий в рамках единой конструкции газогенератора с индивидуальными условиями газификации и подводом теплоты при температурах процесса $400, 600$ и 800°C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Донской И.Г., Козлов А.Н., Свищев Д.А., Шаманский В.А. Расчетное исследование эффективности ступенчатого процесса газификации влажной древесины // Теплоэнергетика. 2017. № 4. С. 21–29.

2. *Бойко Е.А., Страшников А.В.* Когенерационная энергетическая установка на основе газификации твердого органического топлива для нужд малой распределенной энергетики // Промышленная энергетика. 2020. № 2. С. 34–43.
3. *Donskoy I., Svishchev D., Ryzhkov A.* Reduced-order modeling of pulverized coal stages gasification: influence of primary and secondary fuel proportion // Energy system research. 2018. Т. 1. № 4. P. 27–35.
4. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В., Бурданов А.В.* Переработка угля в местах его добычи по технологии фаст-инжиниринг // Кокс и химия. 2020. № 7. С. 8–13.
5. *Сучков С.И., Сомов А.А.* Разработка мер подавления образования оксидов азота в ПГУ с внутрицикловой газификацией угля // Известия РАН. Энергетика. 2015. № 4. С. 84–92.
6. *Бойко Е.А.* Реакционная способность энергетических углей // Красноярск: ИПЦ СФУ, 2011. С. 606.
7. *Lopez F.C.R., Tannous K.* Coconut fiber pyrolysis decomposition kinetics applying single- and multi-step reactions models // Thermochemica Acta. 2020. № 691. P. 1–12.
8. *De Soete G.G.* Aspects chimiques de la combustion du charbon pulverize. Part 1 // Revue de l'Institut Francais du Pétrole. 2002. № 3. P. 403–424.
9. *Головина Е.С.* Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 176.
10. *Win C.J.* A kinetics study of reaction of coal char with hydrogen – steam mixtures; fuel gasification; advances in chemistry series // Am. Chem. Soc. Washington. 1997. № 9. P. 253–274.
11. *Boiko E.A.* Research on kinetics of the thermal processing of brown coals of various oxidative ageing degree using the non-isothermal methods // Thermochem. Acta. 2000. № 348. P. 97–104.
12. *Бойко Е.А., Пачковский С.В., Дидичин Д.Г.* Экспериментально-расчетная методика оценки кинетических процессов термодимического превращения твердых органических топлив // Физика горения и взрыва. 2005. № 1. С. 55–65.
13. *Babiskiy P., Labojko G., Kotyczka-Moranska M., Shiazko M.* Kinetics of pressurized oxy-combustion of coal chars // Thermochnica Acta. 2019. № 682. P. 569–588.
14. *Досулов К., Ергазиева Г.В., Ермагамбет Г.Т., Нуралиев Н.У., Мироненко А.В.* Получение синтез-газа газификацией угля и углекислотной конверсией метана // Горение и плазмохимия. 2019. Т. 17. № 2. С. 110–116.
15. *Draiden S.* The chemical Reactivity of Carbons // Carbon. 2008. V. 6. P. 213–221.
16. *Peters A.A., Papavasiliou D., Batos K., Vasalos I.* Product distribution and kinetic predictions of Greek lignite pyrolysis // Fuel. 2010. № 10. P. 1304–1308.
17. *Родькин С.П., Зорин Т.А., Казачков А.И., Юсупова Е.А.* Дериватографический метод исследования коксов в окислительной среде // Кокс и химия. 1984. № 8. С. 22–25.
18. *Алаев Г.П., Федчишин В.В.* Определение степени выгорания пылеугольного факела в вихревой камере горения котла Е-500-140ВЖ // Известия СО АН. Серия технические науки. 1990. Вып. № 6. С. 103–105.
19. *Исламов С.Р.* Частичная газификация угля // М: Горное дело, 2017. С. 384.
20. *Rosdam-Abadi M., Debar J.A., Chen W.T.* Combustion studies of coal derived solid fuels by thermogravimetric analysis. III. Correlation between burnout temperature and carbon combustion efficiency // Thermochemica Acta. 2017. № 4. P. 358–367.
21. *Бойко Е.А., Страшников А.В., Охремчук А.Е., Казанцев В.П.* Двухрежимный газогенератор // Патент на полезную модель RU 191623 U1. 2020.

Justification of the Modes and Conditions of the Organization of the Process of Gasification of Solid Organic Fuel on the Basis of Taking into Account the Reactivity of Its Interaction with Carbon Dioxide and Water Vapor

E. A. Boiko^{a,*} and A. V. Strashnikov^{a,}**

^a*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

^{*}*e-mail: EBoiko@sfu-kras.ru*

^{**}*e-mail: savtr@mail.ru*

On the basis of a complex thermal analysis of Kansk-Achinsk and Kuznetsk coals, the kinetic parameters of the process of gasification of the coke non-volatile residue in the interaction with carbon dioxide and water vapor are experimentally obtained. It is established that there is a directly proportional relationship between the maximum reaction rate of the coke residue with CO₂ and H₂O in the studied temperature range of 600–1300°C and the maximum rate of release of volatile substances ($W_{\text{л}}^{\text{max}}$), as well as the increased propensity of coke res-

idues of Kansk-Achinsk coals to participate in reactions with CO_2 and H_2O . It is shown that the obtained characteristics of the reactivity of coke residues with respect to carbon dioxide and water vapor can be used for the computational evaluation of the thermochemical transformation of fuel and for the scientifically based determination of the optimal conditions and modes of its gasification in real gas generating plants. A technology and a technical solution for multi-stage thermochemical treatment of solid organic fuel is proposed, which provides for the organization of three consecutive stages within a single gas generator design with individual gasification conditions and heat supply at process temperatures of 400, 600 and 800°C.

Keywords: kinetics, reactivity, solid organic fuel, gasification, coke residue, carbon dioxide, water vapor, dual-mode gas generator