

УДК 662.764

ГАЗИФИКАЦИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В РЕАКЦИОННУЮ МАССУ

Непомнящих Е.К., аспирант, ст. преподаватель кафедры ТЭ,

Тырышкин П.Е., студент гр. ТЭб-131, IV курс

Азиханов С.С., к.т.н., доцент кафедры ЭПиХНТ,

Научный руководитель Богомоллов А.Р. д.т.н., зав. каф. ТЭ,

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В Кузбассе, где с 2010 года ежегодная добыча каменного и бурого угля составляет более 200 млн. т, а переработка на обогатительных фабриках составляет больше 50% добываемого угля, а в перспективе планируется довести обогащение до 80%, отходов в виде кеков, шламов и штыба в отведенных накопителях становиться все больше и больше.

Вывозимые в накопители углеродсодержащие отходы, содержащие до 60% горючей массы, трудно подвергаются традиционному сжиганию по нескольким причинам: высокая дисперсность, влажность, зольность. Наиболее технологичным процессом утилизации отходов добычи и обогащения для получения энергии является газификация.

Разработанных в России газогенераторных установок достаточно, чтобы произвести выбор наиболее подходящей конструкции для ведения процесса. Большой выбор видов и принципов дутья требует предварительного проведения в лабораториях исследований для получения обобщенных зависимостей влияния минеральной части и содержания летучих компонентов на скорость конверсии, состав и количество получаемого газа. Наиболее проработанным газификатором и конструктивно позволяющим проводить в одном аппарате процесс выделения летучих веществ с производством топливного газа и процесс превращения оставшегося карбонизата в синтез-газ, является двухзонный газификатор обращенного дутья.

Если целью процесса газификации карбонизата принять генерацию синтез-газа, то выбор вида дутья ограничивается паровой, парокислородной или пароуглекислотной газификацией с получением мало балластной газовой смеси для проведения реакции Фишера-Тропша с получением синтетических жидких топлив [1].

В [2] предложено, что для того, чтобы оценить любой процесс, связанный с переработкой угля, необходимо знать его реакционную способность CRI и послереакционную прочность CSR, благодаря которым можно сказать заранее, в какой полезной мере будет проходить процесс. Согласно методике, используемой в институте УХИН (г. Харьков, Украина), реакционная способность CRI рассчитывается по уравнению:

$$CRI = 13.39 + 9.35 \cdot I_0 - 0.45 \cdot I_0^2, \quad (1)$$

где I_0 - индекс основности золы угля, %

$$I_0 = \frac{100 \cdot A^d \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{(100 - V^{daf}) \cdot (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)}, \quad (2)$$

где A^d - зольность угля, %; V^{daf} - выход летучих веществ из угля, %; Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 - содержание оксидов в золе угля, %.

Показатель послереакционной прочности CSR рассчитывается по уравнению:

$$\text{CSR} = 94.23 - 1.275 \cdot \text{CRI}, \quad (3)$$

В Восточном научно-исследовательском углехимическом институте ОАО ВУХИН (г. Екатеринбург) для оценки показателей CRI и CSR используют показатель индекса основности I_0 , рассчитываемый по формуле:

$$I_0 = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (4)$$

Анализ формул (2) и (4) для вычисления индекса основности показывает, что формула (2) более точно отражает химические свойства угля, так как дополнительно учитывает такие важные показатели, как зольность угля и выход летучих веществ [2].

Целью работы является изучение влияния минеральной составляющей углей на скорость конверсии карбонизата и состава газообразных продуктов паровой бескислородной газификации угля. Газификации подвергался уголь марки ССр разреза «Междуреченский» со следующими параметрами: $A^d = 14,4\%$; $V^{daf} = 16,6\%$, а также $I_0 = 0,25$, $\text{CRI} = 15,7$, которые были рассчитаны по формулам (1) и (4). Фракционный состав частиц варьировался в пределах 3-4 мм; масса образца 2,8-3,3 г. Карбонизат получен после процесса предварительного удаления из угля летучих компонентов. Проведены опыты для выявления влияния дополнительно вводимых модельных минеральных компонентов каменного угля (CaO) на скорость конверсии при паровой газификации.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о повышении скорости конверсии k при добавлении оксида кальция CaO (10% от массы рабочего образца).

Исследования проведены в диапазоне температур в плотном слое карбонизата (образца) от 850 до 1075°C.

Из графика (рис. 1) видно, что скорость конверсии углерода при паровой газификации при добавлении оксида кальция в объеме равном 10% от массы рабочего образца незначительно увеличивается в пределах от 850 до 910°C. При дальнейшем повышении температуры, возможно, не будет наблюдаться положительного эффекта, как показывает линия тренда, усредняющая экспериментальные результаты.

Качественный и количественный состав синтез-газа во время проведения процесса без добавления оксида кальция представлен на рис. 2. На рис. 3

представлен состав синтез-газа с 10% добавкой оксида кальция к массе образца

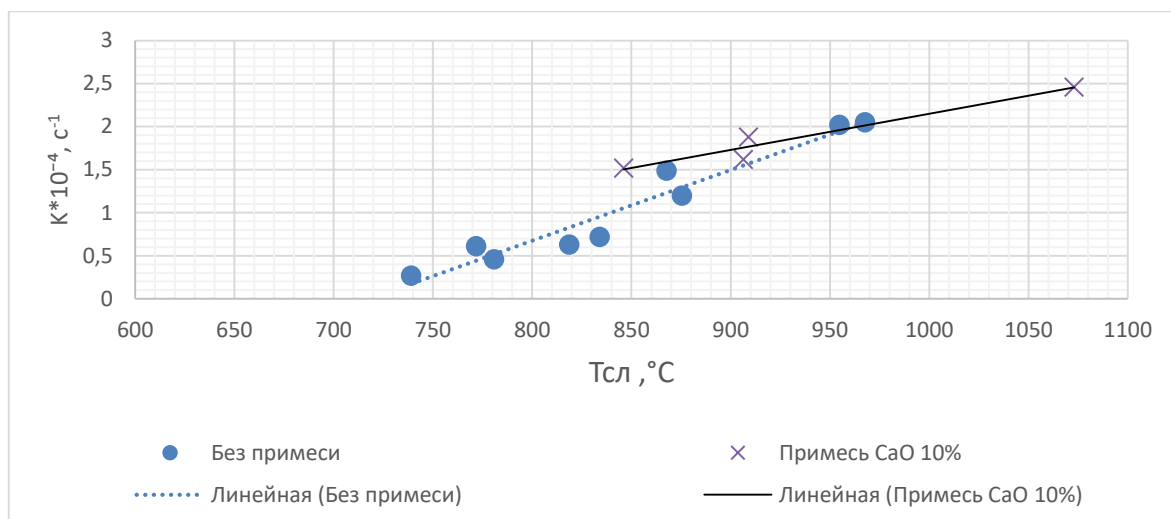


Рис 1. Влияние добавленного CaO в карбонизат из угля «Междуреченский» на скорость его конверсии

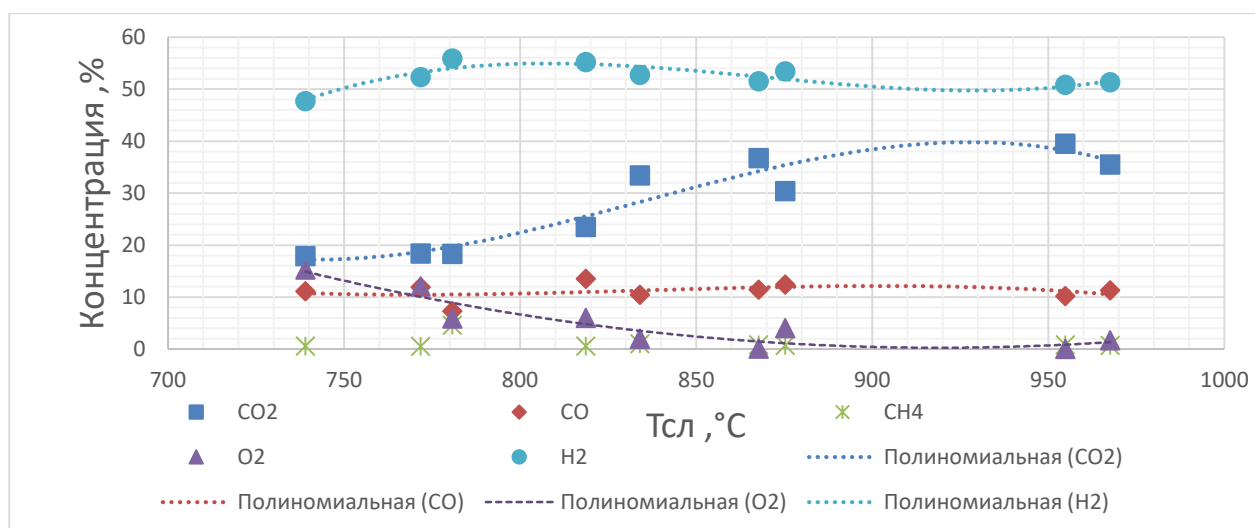
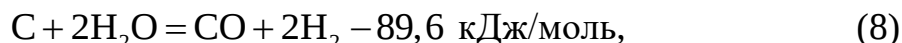


Рис 2. Концентрация компонентов синтез-газа при паровой газификации карбонизата с материнскими минеральными компонентами

Анализ представленных результатов на рис. 2 показывает, что в случае участия в процессе газификации исключительно материнских минеральных компонентов образца, наблюдается достаточно большое количество не вступившего в реакцию кислорода O_2 в области температур до 750°C (около 13%). При повышении температуры в слое карбонизата до $830\text{--}850^\circ\text{C}$ содержание кислорода в синтез-газе постепенно уменьшается практически до нуля в диапазоне указанных температур и продолжает оставаться на этом уровне вплоть до максимально реализуемой температуры 940°C . Содержание монооксида углерода в рассматриваемом диапазоне температур в среднем остается постоянным и составляет около 10-11%. С повышением температуры в слое карбонизата от 820°C до 940°C происходит одновременное незначительное снижение

ние концентрации водорода (с 55 до 51%) и более значительное увеличение в составе газовой смеси диоксида углерода (с 23 до 38%). В составе генерируемой газовой смеси имеется незначительное количество метана.

Газификация может быть описана системой гетерогенных и гомогенных реакций [3, 4]. Основные реакции, которые наиболее вероятно совместно происходят при паровой газификации, являются эндотермические:



и экзотермические:



По изменяющемуся составу газовой смеси с повышением температуры от 740°C до 820°C можно предположить, что в этом диапазоне повышения температуры происходят совместные реакции (5), (8) и (9), когда количество водорода незначительно возрастает, растет содержание CO₂ при неизменном содержании CO. Условия проведения процесса не созданы для осуществления реакций (6) и (7). Реакции (10) и (11) проявляют совместное влияние с повышением температуры, вплоть до температуры 850°C, отчего снижается концентрация молекулярного O₂.

При повышении температуры от 820°C до 940°C обратимая реакция (9) идет в сторону образования продуктов реакции в большей степени, чем при температуре ниже 820°C. Постоянство CO в газовой смеси, малое содержание O₂ и незначительное снижение H₂ определяется действием реакций (5), (8) и (10). Действие реакции (6) на состав продукционного газа незначительно.

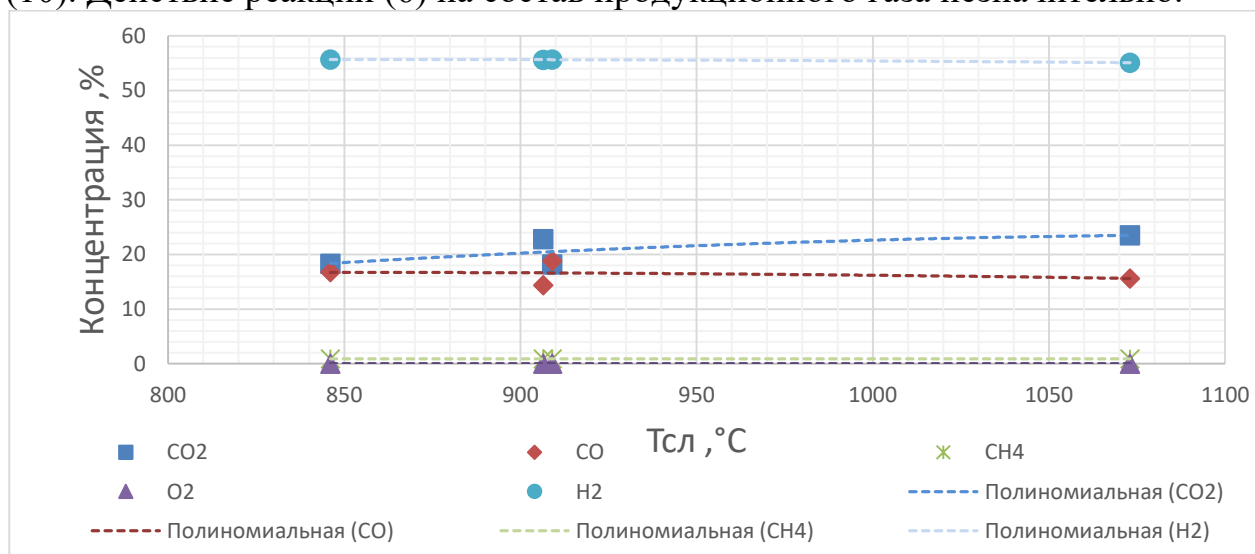


Рис 3. Концентрация компонентов синтез-газа при паровой газификации с 10% добавкой оксида кальция к массе образца (карбонизат)

При добавлении оксида кальция в количестве 10% от общей массы образца в процессе конверсии карбонизата в диапазоне температур 840-1075°C получен состав газовой смеси, отличающийся от состава при проведении газификации с содержанием исключительно с материнской минеральной частью.

Произошло значительное увеличение содержания монооксида углерода (с 10-11 до 16-17%). При этом одновременно произошло увеличение концентрации водорода (с 51 до 56%), а диоксид углерода в указанном интервале температур находился в составе газовой смеси в количестве 19-22%, что на 15% меньше, чем при газификации контрольного образца. При этом соотношение H_2/CO составило 3,5, против 5,0 в процессе газификации карбонизата на материнской минеральной части. Одновременно с уменьшением соотношения H_2/CO произошло увеличение общего содержания суммы этих газов.

Список литературы:

1. Yonghui Bai, Shenghua Zhu, Kang Luo, Meiqi Gao, Lunjing Yan, Fan L, Coal char gasification in H_2O/CO_2 : Release of alkali and alkaline earth metallic species and their effects on reactivity, Applied Thermal Engineering (2017), p. 156-163
2. Козлов, В. А. Влияние химического состава золы углей на технологические свойства кокса / А.В. Козлов // ГИАБ. – №5, 2012. – С. 231-237.
3. Химические вещества из угля / Под ред. И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
4. Головин, Г. С. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог справочник / Г. С. Головин, А. С. Малолетнев ; под общ. ред. В. М. Щадова. М : НТК «Трек», 2007. – 292 с.