

Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

КУЗБАССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 662.7; 66-977; 536.66

№ 01201064387

Инв. № 609к-2010

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ГУ КузГТУ

_____ Е. К. Ещин
«__» _____ 2011 г.

Государственный контракт от 08.сентября.2010 г. № 14.740.11.0101
Шифр «2010-1.1-229-093-003»

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры
инновационной России» на 2009-2013 годы

по теме:

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В СРЕДЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОДЯНОГО ПАРА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ С
ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОКАЛОРИЙНОГО ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА, СИНТЕЗ-
ГАЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ И КОКСА
(промежуточный, этап № 2)

Наименование этапа: «Исследование влияния определяющих параметров водяного пара на
эффективность процесса конверсии органического сырья. Экспериментальные
исследования влияния состава углей, древесины, шламов на состав продуктового газа и
характеристики коксового остатка»

Руководитель НИР

А. Р. Богомолов

Москва 2011

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, д-р техн. наук, ст.н.с. ИТ СО РАН	_____	А. Р. Богомолов (введение, заключение)
Исполнители темы:		
Д-р техн. наук, гл.н.с. ИТ СО РАН	_____	Н. А. Прибатурин (раздел 3, заклучение)
Д-р хим. наук, профессор КузГТУ	_____	Е. И. Кагакин (разделы 2, 5, заклучение)
Д-р физ.-мат. наук, профессор ТПУ	_____	В. С. Логинов (разделы 1, 4, 6)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	Ю. О. Афанасьев (раздел 2)
Канд. техн. наук, ст.н.с. ИТ СО РАН	_____	М. В. Алексеев (раздел 3)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	С. С. Азиханов (раздел 5)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	Е. Ю. Темникова (раздел 2)
Канд. техн. наук, доцент КузГТУ	_____	Т. С. Котельникова (разделы 2, 5)
Ст. препод. КузГТУ	_____	Н. В. Тиунова (раздел 5)
Ст. препод. КузГТУ (аспирант)	_____	Р. Н. Воронов (раздел 3)
Аспирант КузГТУ	_____	С. А. Шевырев (разделы 2, 5)
Аспирант ТПУ	_____	Д. В. Феоктистов (разделы 1, 4, 6)
Магистрант НГУ	_____	Г. В. Власов (раздел 3)
Магистрант НГУ	_____	И. С. Вожаков (раздел 3)
Магистрант ТПУ	_____	Л. В. Орлова (разделы 1, 4, 6)
Студент КузГТУ	_____	М. А. Кривоносова (разделы 2, 5)
Студент КузГТУ	_____	Е. А. Тихомиров (разделы 2, 5)
Инженер КузГТУ	_____	А. Н. Гулев (разделы 2, 5)
Нормоконтроллер	_____	Вяч. А. Плотников

УДК 001.891[047]:006.354

МКС 01.140.20

T62

ОКСТУ 0007

Ключевые слова: научно-технический документ, отчет, научно-исследовательская работа, промежуточный отчет

РЕФЕРАТ

Отчет 90 с., 1 ч., 23 рис., 9 табл., 67 источника, 1 прил.

ФИЗИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЖИМЫ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ, АНАЛИЗ НЕСГОРЕВШЕЙ СМЕСИ ГАЗОВ, СОСТАВ ПРОДУКТОВОГО ГАЗА

Объектом исследования являются процессы: конверсии органического сырья и влияние определяющих параметров водяного пара и состава органического сырья на эффективность этих процессов и качественный выход продуктового газа; горения водородно-кислородной смеси и горючей смеси в потоке водяного пара; физическое и математическое описание взаимодействия высокотемпературного водяного пара атмосферного давления на твердое органическое сырье.

Цель работы – исследование влияния определяющих параметров водяного пара на эффективность процесса конверсии органического сырья; экспериментальные исследования влияния состава углей, древесины, шламов на состав продуктового газа и характеристики коксового остатка.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования полноты сгорания водородно-кислородной смеси и горючей смеси с водяным паром, расчетное моделирование работы водородного высокотемпературного пароперегревателя, экспериментальные исследования процесса конверсии органического сырья при различных температурах и на различном исходном сырье, физическое и математическое моделирование процесса конверсии.

При выполнении экспериментальных работ использовались термодинамические методы измерения расхода водяного пара и водородно-кислородной смеси, методы контактного и бесконтактного измерения температуры в перегревателе, проницаемом слое органического сырья, отработанные стандартные методики анализа продуктового газа.

В результате исследования предложена физическая и математическая модель процесса конверсии органического сырья, установлена зависимость

влияния температуры водяного пара на скорость и степень конверсии, а также состав продуктового газа, оценена закономерность влияния состава углей на качественный состав получаемого газа. Проведенный химический анализ несгоревшей смеси газов водорода и кислорода, а также горючей смеси в потоке водяного пара показал, что доля этих компонентов фактически не зависит от расходов водяного пара и исходной водородно-кислородной смеси, а также несгоревшая горючая смесь имеет молярный состав, близкий к стехиометрии.

Одной из основных областей применения результатов НИР может быть создание оригинальной технологии для переработки органического сырья (древесины, древесных отходов, угольных шламов и их смесей) в мобильных реакторах-газификаторах на высокотемпературном перегретом водяном паре атмосферного давления с целью получения высококалорийного топлива, синтез-газа, синтетических жидких топлив и кокса.

Выводы

1. С повышением температуры реагирующего агента перегретого водяного пара с 800 до 900°C скорость конверсии повышается для Кузбасского угля и шламов ЦОФ «Березовская», но понижается для угля разреза «Междуреченский».

2. Минеральная часть угля в большей степени оказывает влияние на скорость конверсии и на качественный выход продуктового газа, чем состав органической части.

3. Газификация углеродсодержащих материалов в среде водяного пара при температурах выше 800°C атмосферного давления позволяет получить продуктовый газ с соотношением $H_2/CO \geq 2$.

4. Количество несгоревшего газа относительно суммарного расхода пара и горючей смеси не превышает 0,6 % в диапазоне изменения доли горючей смеси в общем расходе смеси и водяного пара от 10 до 30%, причем несгоревшая горючая смесь имеет молярный состав, близкий к стехиометрии.

5. Оценка структуры уравнений, описывающих процессы тепломассопереноса при конверсии органического сырья в среде водяного пара, показала, что в разработанной обобщенной математической модели нестационарной составляющей и влиянием теплообмена можно пренебречь.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Физическое описание процесса конверсии органического сырья (на примере конкретного исходного топлива)	11
1.1 Физико-химические процессы при горении топлива	11
1.2 Физическое описание процесса конверсии твердого топлива в газогенераторе...	16
1.3 Элементарная динамическая модель топки котельного агрегата	18
1.4 Газификация каменных углей при сверхкритических условиях	23
2 Установление зависимости влияния температуры водяного пара на процесс конверсии (скорость процесса и состав продуктового газа).....	26
2.1 Способы и устройства конверсии органического сырья в среде водяного пара при различных температурах	26
2.2 Изучение влияния температуры и количества водяного пара на скорость конверсии угля.....	32
3 Проведение химического анализа несгоревшей смеси газов.....	41
3.1 Стенд для исследования	41
3.2 Полнота сгорания водородно-кислородной смеси в потоке водяного пара.....	48
3.3 Состав продуктов горения.....	50
3.4 Расчетное моделирование горения смеси	54
4 Оценка структуры уравнений, описывающих процессы теплопереноса при конверсии конкретного органического сырья в среде водяного пара.....	59
5 Установление закономерности влияния состава углей, угольных шламов, древесины на качественный и количественный выход продуктового газа	62
5.1 Методика определения состава газа	62
5.2 Изучение влияния состава минеральной части угля на процесс газификации	67
6 Разработка математической модели процесса конверсии органического сырья в среде водяного пара.....	73
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	78
Список использованных источников.....	80
Приложение А.....	89

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы структурная перестройка топливного баланса с целью уменьшения зависимости от нефти и газа возродила интерес к угольной тематике с целью получения экологически чистого топливного газа высокой калорийности или синтез-газа для производства химической продукции или жидких топлив. Однако, быстрое удовлетворение рыночного спроса практически невозможно, так как разработка различных способов наукоемкой и инновационной комплексной переработки угля чаще всего находится на стадии лабораторных исследований. Конверсию угля проводят при различных условиях дутья: воздушное, паровоздушное, кислородное, парокислородное, паровое, при сверхкритических параметрах воды и т.п. С экономической точки зрения одним из наиболее приемлемых способов газификации угля может быть способ в присутствии высокотемпературного водяного пара при давлениях, близких к атмосферному.

В России и за рубежом в настоящее время опубликовано большое число научных исследований и запатентовано огромное количество изобретений, связанных с переработкой (газификацией, конверсией, пиролизом) материалов в топливные или технологические газы при различных условиях проведения процесса.

Топливные или технологические газы получают низкотемпературным пиролизом, газификацией, например: обработка бытовых отходов при подаче пароводяной смеси с температурой 150-250°C [1], паровоздушная – обработка торфа при температуре 180-220°C в присутствии палладиевого катализатора [2] и обработка торфа, бурого угля, древесины при обычном нагреве до 400°C и при пароводяном нагреве в присутствии катализатора оксидов железа и алюминия и без катализатора [3].

Авторы [4-15] провели полупромышленные испытания на газогенераторных установках с целью получения дешевого газообразного

высококалорийного топлива (авторы [12-14] получали синтез-газ), работающих при температурах 700–1300°C (авторы [13, 14] проводили испытания переработки ТБО в вихревых газификаторах при температурах 1250–2200°C) на различных углеродсодержащих материалах и в большей части на паровоздушном дутье. При подаче водяного пара на конверсию твердого топлива авторы [12] получили газ с соотношением $H_2/CO \geq 2$, а в [13, 14] было достигнуто 100% разложение органических веществ на CO и H_2 , а твердый остаток отходов выводился в виде гранулированного шлака, не содержащего углерода.

Преимущество газифицирующего агента в виде водяного пара можно увидеть по представленным результатам работы [16], в которой газификацию проводили при температуре 1800-2000°C. Обогащенный водородом газ в присутствии водяного пара имел состав CO 42 %, H_2 22% и др., а без пара – CO 51 %, H_2 16% и др.

Твердый остаток после карбонизации угля при температуре 800-1000°C подвергают газификации, например в [25], смесью водяного пара и кислорода с получением топливного газа и синтез-газа, который не содержит азота и смол, удаляемых в процессе карбонизации. Авторы отмечают, что наиболее приемлемый температурный диапазон карбонизации составляет 800-1000°C и установка обеспечивает совместное получение топливного газа и синтез-газа.

Группой исследователей [27] представлен способ получения газообразного топлива путем газификации древесного сырья при температуре 900-1100°C водяным паром. Способ позволяет получить горючий газ с теплотворной способностью 11-12 МДж/м³ и энерговыходом не менее 80 % от теплотворной способности исходной древесины.

Необходимо отметить, что газификация углеродсодержащих материалов в среде водяного пара при температурах выше 800°C позволяет получить разнообразный газ по составу, в основном это синтез-газ или газ, обогащенный в большей степени водородом, а при определенных условиях

можно достигать соотношение $H_2/CO \geq 2$. Кроме того, использование перегретого водяного пара не требует высоких давлений для ведения процесса.

Наиболее полно энергетической стратегии при этом соответствуют технологии с газификацией угля, в частности, с использованием исключительно перегретого водяного пара атмосферного давления, оптимизация процессов сжигания углей и их смесей с биомассой и бытовыми отходами. Использование в качестве газифицируемого сырья смеси угля с биомассой, остатков переработки нефти и других отходов обеспечивают технологии газификации этого сырья в среде водяного пара минимальную стоимость.

Перегретый высокотемпературный водяной пар по отработанной нами методики достаточно просто получают сжиганием водородно-кислородной смеси. Продуктом полного сгорания водородно-кислородной смеси является высокоэнтальпийный пар воды, взаимодействующий с поступающим низкоэнтальпийным водяным паром. Полученный высокотемпературный пар, являющийся в большей степени хорошим окислителем можно использовать в качестве газифицирующего агента. Исследования направлены на реализацию программы по разработке технологий конверсии органического сырья на основе использования перегретого водяного пара с целью получения высококалорийного продуктового газа или синтез-газа для химических производств.

Целью исследования данного 2 этапа НИР является исследование влияния определяющих параметров водяного пара на эффективность процесса конверсии органического сырья; экспериментальные исследования влияния состава углей, древесины, шламов на состав продуктового газа и характеристики коксового остатка.

Для достижения цели были поставлены задачи:

– разработка физического описания процесса конверсии органического сырья на примере конкретного исходного сырья;

- определение полноты сгорания водородно-кислородной смеси и горючей смеси в среде водяного пара;

- установление закономерности влияния температуры водяного пара и состава углей на процесс конверсии с определением качественного состава продуктового газа;

- разработка математической модели процесса конверсии органического сырья в среде водяного пара;

- оценка структуры уравнений, описывающих процессы тепломассопереноса при конверсии органического сырья в среде водяного пара.

Область использования результатов исследований определяется конкретными условиями ведения процесса конверсии в зависимости от вида сырья и параметров ведения процесса. При частичной газификации в зависимости от условий процесса может быть получен газ для использования в качестве высококалорийного топлива, либо как сырье для получения углеводородов, а также получения твердого углеродсодержащего остатка. Полная газификация направлена на получение газа различного состава для использования в производстве химических продуктов или энергии. Зольный мелкодисперсный остаток используют, в частности, в строительном производстве.

1 ФИЗИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ (НА ПРИМЕРЕ КОНКРЕТНОГО ИСХОДНОГО ТОПЛИВА)

1.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ГОРЕНИИ ТОПЛИВА

Известно, что натуральное твердое топливо состоит из органической и минеральной частей. В состав органической части входит углерод, водород, кислород, сера и азот. Они непосредственно принимают участие при горении топлива.

Минеральная часть топлива состоит из таких элементов – кремний, кальций, магний, железо, серный колчедан. Характеристикой твердого топлива является его элементный состав, например, по массовому содержанию химических элементов. Горение и газификация твердого топлива это сложный комплекс физико-химических процессов термического разложения органической массы топлива и взаимодействия твердого углерода с кислородом, двуокисью углерода, водяным паром, водородом и другими газами. В процессе термического разложения из твердого топлива выделяются летучие вещества в виде газообразных и жидких продуктов: углеводородов, окислов углерода, смол, кислот, азота- и серосодержащих соединений. Количество и состав летучих зависит в основном от термических условий – скорости нагрева частиц, максимальной температуры, состава окисляющего или газифицирующего агента. Выходу летучих предшествует испарение воды из влажного топлива. После испарения влаги и выхода летучих, часть остатка топлива называется коксовым остатком. С целью упрощения расчетов предполагается, что горючая масса кокса состоит из углерода, горения и газификации не происходит [1]. Поэтому простым способом характеристики твердого топлива является задание массовых

содержаний влаги W_0 , летучих продуктов V_0 , твердого углерода C_{f_0} и золы A_0 . Принято [1], что между ними соблюдается соотношение:

$$W_0 + V_0 + C_{f_0} + A_0 = 1 \quad . \quad (1.1)$$

Плотность угольной частицы связана с плотностью исходного топлива:

$$r_p = r_{p_0} (W + V + C_{f_0} + A) \quad (1.2)$$

Теплоемкость угля вычисляется по известному выражению:

$$C_{p_p} = \frac{C_{p_w} \cdot W + C_{p_v} \cdot V + C_{p_c} \cdot C_f + C_{p_A} \cdot A}{W + V + C_f + A}, \quad (1.3)$$

здесь $C_{p_w}, C_{p_v}, C_{p_c}, C_{p_A}$ - теплоемкости воды, летучих продуктов, твердого углерода и золы.

Теплоемкость золы слабо зависит от состава и рассчитывается по [2]:

$$C_{p_A} = 0,8 + 0,51 \cdot 10^{-3} T - 0,13 \cdot 10^{-6} T^2, \text{ кДж} / (\text{кгК}), \quad 0 < T < 1000^0 \text{C} \quad (1.4)$$

Теплоемкость горючей массы кокса для беззольного кокса равна [2]:

$$C_{p_c} = 0,84 + 0,54 \cdot 10^{-3} T - 0,54 \cdot 10^{-6} T^2, \text{ кДж} / (\text{кгК}), \quad 0 < T < 1000^0 \text{C} \quad (1.5)$$

При высоких температурах справедлив закон Дюлонга и Пти

$$C_v = 3R.$$

Теплоемкость летучих веществ, согласно [2], находится в диапазоне

$$2 - 5 \text{ КДж}/(\text{кгК}).$$

Согласно [3], процесс горения твердого топлива подразделяют на следующие стадии: прогрев частиц, выход и горение летучих, прогрев коксового остатка и его выгорание.

Прогрев частиц до воспламенения летучих осуществляется путем лучистого теплообмена [1, 3, 4] и занимает небольшую часть времени. 10% от общего времени выгорания частиц занимает выход и горение летучих [1]. Эта стадия характеризует выделение большого количества теплоты, и она важна для формирования условий воспламенения коксового остатка.

Все перечисленные процессы учитываются одновременно и включаются в уравнение баланса массы и энергии при математическом описании горения частиц.

Тогда уравнение массового и теплового баланса запишем в виде [1]:

$$\frac{d r_p w_p}{dt} = -J \cdot S_p, \quad (1.6)$$

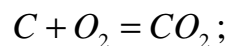
$$C_{p_p} \cdot r_p \cdot w_p \frac{dV_p}{dt} = \left[a_p (t - V_p) + W_G^+ - W_G^- - q_w \cdot J_w - q_{v_d} \cdot J_v + W_{c_p} + W_{v_p} \right] S_p, \quad (1.7),$$

где $w_p = \rho d_p^3 / 6$ – объем частицы; $S_p = \rho d_p^2$ – площадь поверхности частицы; $J = J_w + J_v + J_c + J_A$; J_w, J_v, J_c, J_A – массовые скорости связанного углерода, уноса золы; W_G^+, W_G^- – поглощаемый и излучаемый радиационные тепловые потоки; q_w – теплота испарения воды; q_{v_d} – тепловой эффект термической деструкции (он не превышает 100 кДж/кг [5]); W_{c_p} – тепловой поток, обусловленный горением (или газификацией) связанного углерода; W_{v_p} – тепловой поток, поступающий к частице в результате горения летучих.

Теплоту сгорания частицы твердого топлива q_p оцениваем по формуле [1]:

$$q_p = q_1 \cdot C_{f_0} + \left(q_{v_c} - q_{v_d} \right) V_0 - q_w W_0, \quad (1.8)$$

где $q_1 = 33$ МДж/кг – тепловой эффект химической реакции



q_{v_c} – теплота сжигания летучих.

Определение массовых скоростей выхода летучих J_v и горения коксового остатка рассмотрим ниже.

Динамика выхода летучих описывается уравнением [1]:

$$\frac{dV w_p}{dt} = -\frac{J_v}{r_{p_0}} S_p = -c_v V w_p. \quad (1.9)$$

Величина c_p определяется по закону Аррениуса

$$c_v = c_{v_0} \exp\left[-E_v / (RV_p)\right]. \quad (1.10)$$

В литературе используется разный набор значений: $c_{v_0} = 1,14 \cdot 10^5$ 1/с, $E_v = 74$ кДж/моль [6]; $c_{v_0} = 10^4$ 1/с, $E_v = 41,9$ кДж/моль [7]; $c_{v_0} = 2,04 \cdot 10^4$ 1/с, $E_v = 43$ кДж/моль [8].

Для крупных частиц при высоких тепловых потоках скорость выделения летучих лимитируется диффузионным (фильтрационным) сопротивлением прохождению летучих через твердую массу топлива [1, 9].

Скорость пиролиза контролируется не объемом, а поверхностью частицы и динамика выхода летучих определяется уравнением [1]

$$\frac{dVw_p}{dt} = -k_{vD}VS_p. \quad (1.11)$$

Величина $k_{vD} = D_v / d_p$ характеризует скорость летучих на поверхности частицы. Для оценки эффективного коэффициента диффузии летучих, согласно [3], принимают значение $D_v \cong 10^{-6}$ м²/с.

Как показывает анализ, основанный по однокомпонентной схеме, описание процесса выхода летучих является слишком грубым приближением. Поэтому в ряде последующих публикаций сделана попытка уточнения однокомпонентной схемы суммарного выхода летучих при введении плотности вероятности распределения энергии активации пиролиза по нормальному закону [1]

$$p(E_v) = \frac{1}{\sqrt{2ps}} \exp\left[-\frac{(E_v - E_{v_0})^2}{2s^2}\right], \quad (1.12)$$

где E_{v_0} и s – среднее значение и дисперсия энергии активации.

Одна из трудностей при описании суммарного выхода летучих состоит в необходимости задания начальных условий при решении нестационарных уравнений. Однако при этом возникает вопрос о составе выхода летучих,

определяющих их теплотворную способность, т.е. тепловой эффект горения летучих.

Принято [10-13], что летучие состоят из шести компонентов: водорода, метана, водяного пара, окиси углерода, двуокиси углерода и смолы.

Массовые доли зависят только от содержания летучих в исходном топливе и имеют вид [1]:

$$\left. \begin{aligned} m_{H_2} &= 0,157 - 0,868V_d + 1,338V_d^2, \\ m_{CH_4} &= 0,201 - 0,469V_d + 0,241V_d^2, \\ m_{H_2O} &= 0,409 - 2,389V_d + 4,845V_d^2, \\ m_{CO} &= 0,423 - 2,653V_d + 4,845V_d^2, \\ m_{CO_2} &= 0,135 - 0,900V_d + 1,906V_d^2, \\ m_{tar} &= -0,325 + 7,279V_d + 12,884V_d^2, \end{aligned} \right\} \quad (1.13)$$

где m_i – массовая доля i -го компонента в летучих; V_d – содержание летучих на сухую беззольную массу топлива при стандартных условия пиролиза. Состав летучих зависит от температуры, скорости нагрева и размера частиц.

Применение многокомпонентной схемы расчета выхода летучих [14-16] позволяет определить не только количество, но и состав выделившихся летучих компонент в зависимости от свойств топлива и условий термического разложения. Метод [1] основан на представлении органической массы угля в виде функциональных групп, объединенных в комплексы из ароматических колец. При нагреве угля происходит разрыв связей между функциональными группами и кольцевыми комплексами, в результате происходит выход летучих.

Кинетика выхода функциональных групп из угля в процессе термической деструкции описывается системой линейных уравнений:

$$\frac{dV_i w_p}{dt} = -c_{v_i} \exp(-E_{v_i} / Rv_p) V w_p, \quad t = 0, V_i = V_{i_0}. \quad (1.14)$$

1.2 ФИЗИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В ГАЗРГЕНЕРАТОРЕ

Газификация твердого топлива – универсальный метод его переработки [18]. Это дает возможность получать горючие газы от чистых водорода (H_2), оксида углерода (CO), метана (CH_4), а также их смесей в различных пропорциях.

Внедрение нового вида теплоэнергетического оборудования – парогазовых установок с внутрицикловой газификацией твердого топлива (ПГУ с ВЦГ) повысит КПД тепловых электрических станций с высокими экономическими и экологическими показателями. О чем свидетельствуют полученные экспериментальные разработки ВТИ на Зуевской экспериментальной ТЭЦ (ЗуЭТЭЦ) [2].

Проведем небольшой анализ этих работ с описанием физических процессов.

На рисунке 1.1 представлена схема газогенератора. Острое дутье с угольной пылью направляется через фурмы в нижнюю часть кускового топлива, где в ограниченной зоне создается высокотемпературный очаг горения с расплавлением золы. Шлак удаляется через щелевую проточную летку. Она расположена вблизи очага горения. Продукты сжигания проходят через слой топлива. В этой зоне происходят эндотермические восстановительные химические реакции и пиролиз топлива с формированием горючих компонентов генераторного газа: CO , H_2 , CH_4 , небольшая доля сложных углеводородов и пары смол. Кусковое топливо подается самотеком через точки в верхней зоне реактора в свободную от топлива зону камеры, а генераторный газ отводится через боковой отвод 3.

Высокая температура газов на входе в зону восстановительных реакций и продолжительное время пребывания кускового топлива в камере обеспечивает высокие показатели газификации. Анализ полученных данных показывает, что повышенная влажность топлива приводит к снижению

температуры горения топлива и температуры газа за реактором. При этом

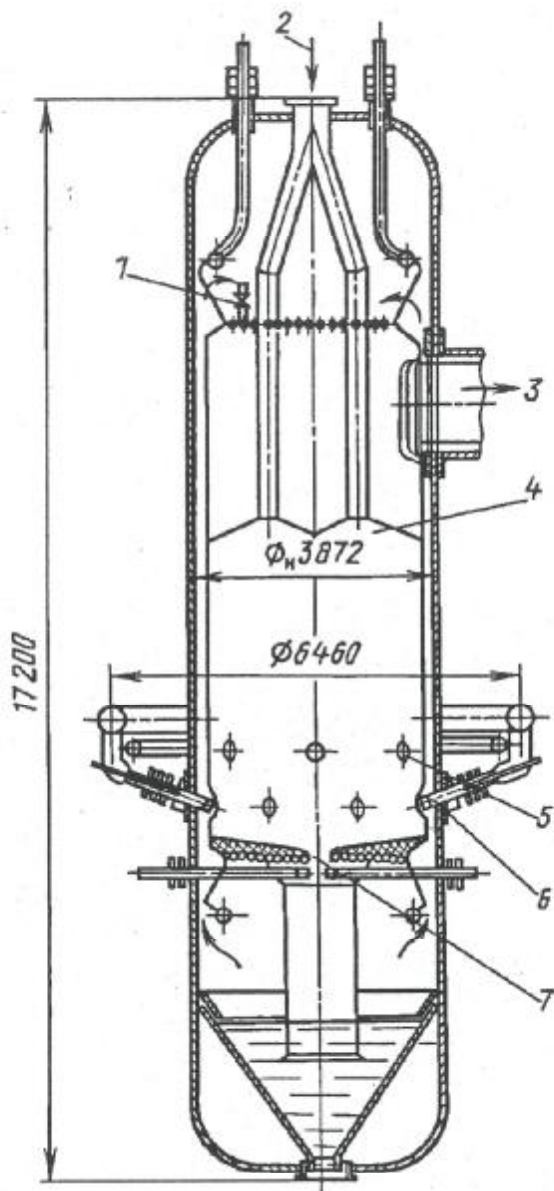


Рисунок 1.1 – Газогенератор

1 - ввод газа из проточной шлаковой летки; 2 - ввод кускового топлива; 3 - выход генераторного газа; 4 - слой топлива; 5 - фурмы паровоздушного дутья; 6 - фурмы воздушного дутья; 7 - проточная шлаковая летка.

содержание диоксида углерода (CO_2) значительно меньше (не более 4,3%), чем при обычном сжигании твердого топлива. Более того, показано увеличение процентного содержания оксида углерода (CO) и чистого водорода (H_2), например, для Канско-Ачинского бурого угля. Эти данные получены при паровоздушной газификации характерных топлив.

В связи с этим в дальнейшем для сравнения

полученных результатов следует провести опыты на стенде при чисто воздушной и паровой газификации.

По словам авторов [19] основными свойствами горнового газогенератора является быстрота растопки (путем вдувания горячего воздуха), простая регулировка нагрузки при изменении расхода дутья, качество генераторного газа сохраняется стабильным [20]. Основным недостатком горнового газогенератора – наличие смольных паров в составе

генераторного газа. Они способны конденсироваться при охлаждении, а это ведет к осложнению процесса очистки застывшей смолы. Поэтому при высокой температуре необходимы условия для полного разложения смол с образованием из них газообразных компонентов и сажи.

1.3 ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОПКИ КОТЕЛЬНОГО АГРЕГАТА

При изучении студентами теплотехнических дисциплин, и в частности, по курсу котельные агрегаты (КА) возникает необходимость при самостоятельном исследовании провести моделирование на ПЭВМ процессов сжигания топлива в топочном пространстве. Поэтому целью является прежде всего обратить внимание читателя на методическую сторону исследования сравнительно простой технологии моделирования процессов конверсии твердого топлива в КА. Как известно, ее роль в настоящее время велика на предпроектной стадии разработки КА с многовариантным выбором технических решений, из которых впоследствии выбирается наиболее оптимальный по массогабаритным размерам, надежности, эксплуатационным затратам, энергосбережения и т.д.

Для численного моделирование процессов происходящих в топке котельного агрегата [21-25] необходимо записать дифференциальные уравнения, более точно описывающие физические процессы и выбрать метод для их решения. Для реализации поставленных задач был проведен анализ литературы на тему процессов гидродинамики и теплообмена в топке котельного агрегата для элементарной динамической модели с некоторыми допущениями [25]. На основе проведенного анализа создана программа для расчета зависимости температуры от времени для элементов КА.

Рассмотрим топку котельного агрегата, изображенную на рисунке 1.2. Топка имеет некоторый объем цилиндрической формы. Размеры топки: Н-

высота, диаметр топочного пространства $D=2R_1$, где R_1 радиус топочного пространства.

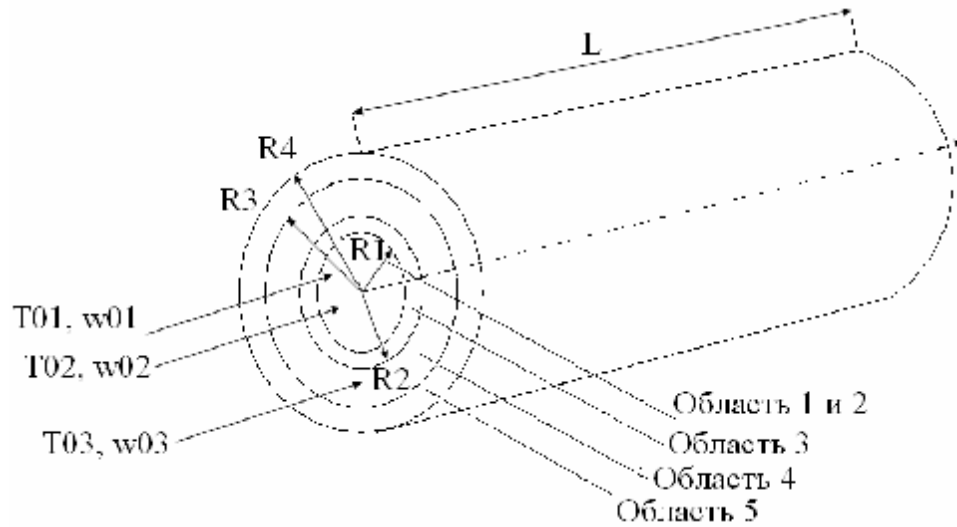


Рисунок 1.2 – Элементарная динамическая модель топки котельного агрегата: где область 1и 2- поток газа и частиц топлива, область 3 – поток частиц топлив, область 4 – внутренняя стенка канала, область 5 –внешняя стенка канала [25]

Для реализации модели необходимо иметь решение следующей системы дифференциальных уравнений [25], составленных для областей камеры сгорания в соответствии с рисунком 1.2.

Уравнение для потока газа в области 1:

$$(1-e)r_{11}V_1\left(\frac{\partial T_1}{\partial t} + w_1 \frac{\partial T_1}{\partial z}\right) = -a_{13}F_{13}(T_1 - T_3) - a_{12}F_{12}(T_1 - T_2) + q_V V ;$$

для потока частиц в области 2

$$er_{22}V_2\left(\frac{\partial T_2}{\partial t} + w_2 \frac{\partial T_2}{\partial z}\right) = a_{12}F_{12}(T_1 - T_2) ;$$

для внутренней стенки канала в области 3

$$r_{33}c_3V_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = a_{13}F_{13}(T_1 - T_3) - a_{34}F_{34}(T_3 - T_4) ;$$

для потока жидкости внутри канала в области 4

$$r_{44}V_4\left(\frac{\partial T_4}{\partial t} + w_4 \frac{\partial T_4}{\partial z}\right) = a_{34}F_{34}(T_3 - T_4) - a_{45}F_{45}(T_4 - T_5) ;$$

для внешней стенки канала в области 5

$$r_{55}V_5 \frac{\partial T_5}{\partial t} = a_{45}F_{45}(T_4 - T_5).$$

В приведенных уравнениях использованы следующие параметры: α_{12} – коэффициент теплоотдачи при теплообмене между частицами топлива и потоками газа; α_{13} – коэффициент теплоотдачи между потоками газа и внутренней стенкой канала; α_{34} – коэффициент теплоотдачи между потоками жидкости в канале и внутренней стенкой канала; α_{45} – коэффициент теплоотдачи между потоками жидкости в канале и внешней стенкой канала; ε – объемная концентрация частиц топлива в топочном пространстве; ρ_i , c_i – плотность и теплоемкость материала в соответствующей области ($i = 1, 2, \dots, 5$); $V = \pi R_1^2 L$ – объем топочного пространства; $V_3 = \pi L (R_2^2 - R_1^2)$ – объем внутренней стенки; $V_4 = \pi L (R_3^2 - R_2^2)$ – объем потока жидкости в канале; $V_5 = \pi L (R_4^2 - R_3^2)$ – объем внешних стенок; F_{12} – поверхность соприкосновения частиц с потоком газа, d_m – размер частиц топлива; $F_{13} = 2\pi R_1 L$ – поверхность соприкосновения газового потока с внутренней стенкой канала; $F_{34} = \pi R_2 L$ – поверхность соприкосновения потока жидкости с внутренней стенкой канала; $F_{45} = \pi R_3 L$ – поверхность соприкосновения потока жидкости с внешней стенкой канала; w_1 и w_2 – скорость потоков газа и частиц, соответственно, $q_v = \varepsilon \rho_2 w_2 F_{13} Q_n^p / V$ – мощность внутренних источников теплоты определенная по расходу топлива с использованием его низшей теплоты сгорания Q_n^p .

Проведен численный эксперимент расчета процессов теплообмена в цилиндрической топке КА. Исходные данные приведены в [25], расчеты по которым показали на их удовлетворительное совпадение с расчетами [25]. Проведено численное моделирование процесса сжигания в топке КА для различных марок углей (рисунок 1.3; таблица 1.1).

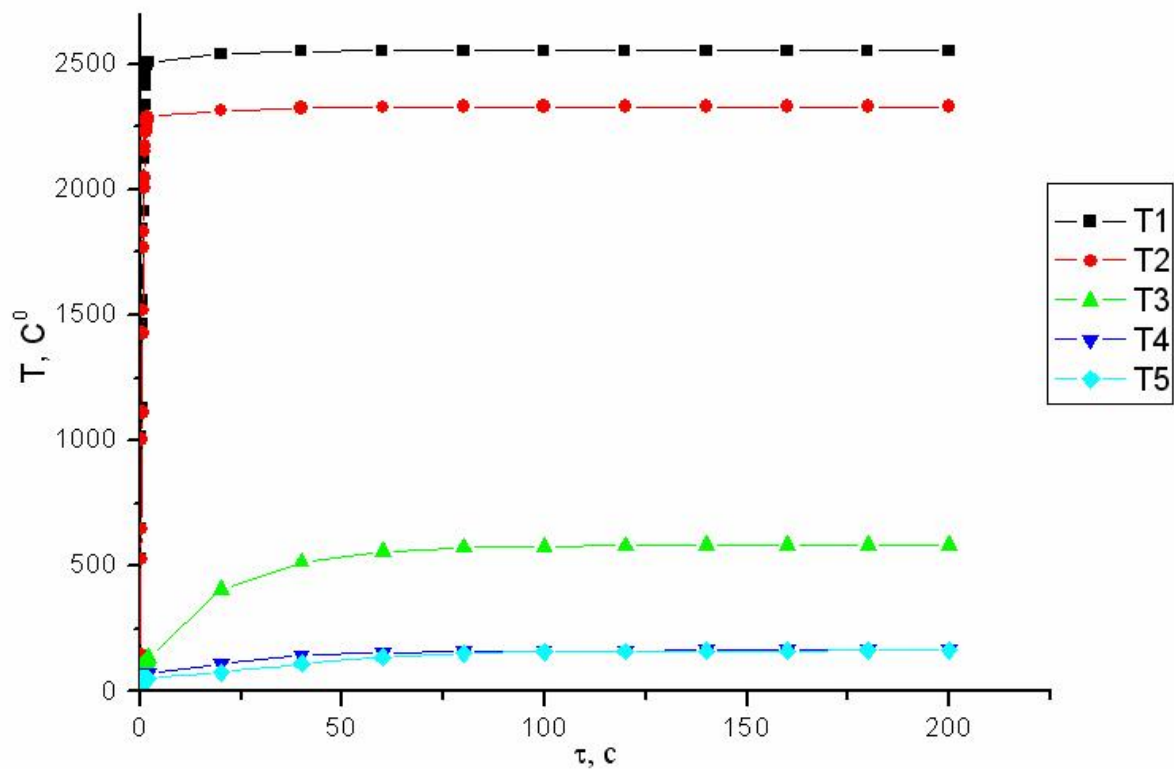


Рисунок 1.3 – График зависимости температуры на выходе из топки от времени: T1 – температура газа, T2 – температура частиц топлива, T3 – температура первой стенки, T4 – температура воды, T5 – температура второй стенки

Таблица 1.1 Сравнение максимальных температур в топке КА для различных сортов каменного угля

Марка топлива	Q^p_n , кДж/кг	T_{max} , °C	Марка топлива	Q^p_n , кДж/кг	T_{max} , °C
Кузнецкий уголь	27822	1997,96	Ангренский Б.	14455	1077,67
Донецкий АШ	25182	1816,2	Ирша-Бородинский	14960	1112,44
Подмосковный Б.	10517	806,55	Донецкий Г.	24720	1784,39

Из этой таблицы видно, что максимальную температуру имеет Кузнецкий уголь (1998°C). Были проведены численные расчеты при различных значениях: теплоты сгорания топлива, геометрических размерах модели КА, скорости движения газов в топке (таблица 1.2).

Таблица 1.2 Влияние исходных параметров топочного процесса на максимальную температуру газов

Показатель	Изменяемый параметр	Tmax, °C
Теплота сгорания топлива Q^p , кДж/кг	20000	1459.43
	14455	1077.67
	14960	1112.44
	24720	1784.39
	25182	1816.20
	27822	1997.96
Длина топки КА-L, м	4	2489.62
	5	2008.88
	6	1688.37
	7	1459.43
	8	1287.73
	9	1154.18
	10	1047.34
Радиус топки- R1, м	1	1289.85
	1.5	1380.97
	2	1429.43
	2.5	1459.43
	3	1479.81
	3.5	1494.55
	4	1505.71
Скорость частиц и газов w, м/с	1	807.44
	2	1075.80

	4	1277.56
	6	1366.13
	8	1420.25
	10	1459.43
	12	1490.79
	14	1517.55
	16	1541.37
	18	1563.20
	20	1583.61

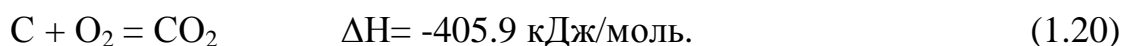
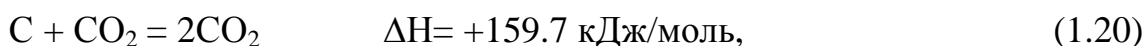
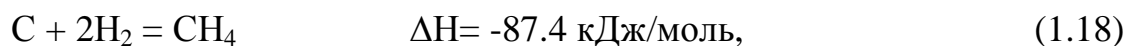
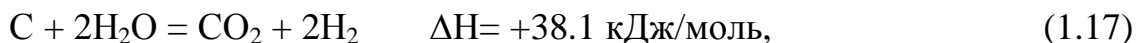
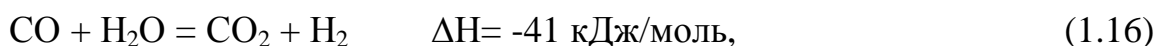
Из этой таблицы видно, что увеличение теплоты сгорания при сохранении всех остальных параметров приводит к увеличению максимальной температуры газов. Практически это подтверждает известный факт. Увеличение длины КА приводит к снижению T_{\max} , а увеличение радиуса к ее повышению. Остается пока неясным с физической точки зрения увеличение скорости газов и частиц, например, в 20 раз приводит к росту температуры почти в 2 раза.

В дальнейшем предполагается продолжить более тщательно исследование всех процессов, связанных с конверсией твердого топлива и с проверкой полученных результатов, и выбрать наилучший вариант сжигания топлива с экономической точки зрения.

1.4 ГАЗИФИКАЦИЯ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Перспективный метод конверсии угля – паровая газификация [26, 27]. Вода наиболее дешевый и экологически чистый теплоноситель. При сверхкритических параметрах вода является универсальным растворителем органических веществ [28]. При этом свойства донора водорода и кислорода

проявляются уже при $T > 600^{\circ}\text{C}$ [29]. Основные химические реакции паровой газификации [30]:



Реакции (1.5), (1.17), (1.19) – эндотермические, которые определяют газификацию угля. Для обеспечения автотермичности необходимо окисление угля в реакции (1.20). Следует отметить, что при повышении концентрации воды и давления скорость реакций (1.16) –(1.18) увеличивается и в результате полный процесс газификации (1.15)-(1.19) может оказаться экзотермическим без добавления кислорода [30]. На основе экспериментальных исследований каменных [30] углей марок Д Кузнецкого и Якутского угольных бассейнов были измерены остатки угля в реакторе и определены его элементный состав, что позволило найти скорость конверсии угля k и степень конверсии $X = (M^{\text{ОМУ}}_0 - M^{\text{ОМУ}}) / M^{\text{ОМУ}}_0$ в процессе опыта. Здесь $M^{\text{ОМУ}}_0$ – начальная органическая масса. Реактор загружали ($\approx 1/2$ объема) углем и заполняли водой в таком количестве, что при $T = 550^{\circ}\text{C}$ давление становилось равным 30 МПа. Скорость нагрева реактора была почти $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Из баланса массы кислорода в исходном угле и в продуктах конверсии угля получено, что доля водорода, образовавшегося при диссоциации воды, составила 7,1% от исходного количества водорода в угле. Массовая доля воды, диссоциировавшей в реакторе при этих условиях, составила 14,4%. Масса углерода, перешедшего из угля в газовые продукты с увеличением времени стремится к предельной величине $M_{\text{С пред.}} = 0,21\text{г/г}$. Скорость конверсии рекомендуется выбирать по следующей зависимости [30]:

$$k(X) = 0.38(1-X)\sqrt{1 - 1.59 \ln(1 - X)} \quad . \quad (1.21)$$

Приведенная зависимость удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [30]. При $X < 0.4$ скорость перехода углерода в газофазные продукты является суммой скоростей пиролиза и газификации. При увеличении X скорость образования H_2 и CO_2 достигает максимума в интервале $X=0.2...04$, а затем непрерывно уменьшается. Этот опытный факт авторы [30] объясняют следствием увеличения пористости и реакционной способностью частиц, например, в процессе выделения органической массы угля кислородсодержащих веществ. При $X > 0.4$ основным источником метана становятся реакции взаимодействия водорода и воды (реакции (1.15), (1.18)) с углеродным остатком. Скорость разложения воды k_{H_2O} при $X=0.3$ оказалась равной 0.4 г/(г.мин). Понижение температуры не вызывает качественного изменения состава продуктов, но приводит к уменьшению скорости конверсии. Поэтому при $T=700$ °C при увеличении времени реакции до 12 мин наблюдается линейный рост массы продуктов конверсии [30]. *Поэтому при дальнейших исследованиях следует обратить внимание на эти опытные факты.*

2 УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ (СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА И СОСТАВ ПРОДУКТОВОГО ГАЗА)

Развитию энерготехнологического использования угля в разное время препятствовали объективные условия. В последние годы структурная перестройка топливного баланса с целью уменьшения зависимости от нефти и газа возродила интерес к угольной тематике с целью получения экологически чистого топливного газа высокой калорийности или синтез-газа для производства химической продукции или жидких топлив. Однако, быстрое удовлетворение рыночного спроса практически невозможно, так как разработка различных способов наукоемкой и инновационной комплексной переработки угля чаще всего находится на стадии лабораторных исследований. Конверсию угля проводят при различных условиях дутья: воздушное, паровоздушное, кислородное, парокислородное, паровое, при сверхкритических параметрах воды и т.п. С экономической точки зрения одним из наиболее приемлемых способов газификации угля может быть способ в присутствии высокотемпературного водяного пара при давлениях, близких к атмосферному.

2.1 СПОСОБЫ И УСТРОЙСТВА КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В России и за рубежом в настоящее время опубликовано большое число научных исследований и запатентовано огромное количество изобретений, связанных с переработкой (газификацией, конверсией, пиролизом) материалов в топливные или технологические газы при различных условиях проведения процесса. Есть необходимость рассмотреть наиболее интересные разработки в этой области.

Топливные или технологические газы получают низкотемпературным пиролизом, газификацией, например: обработка бытовых отходов при подаче

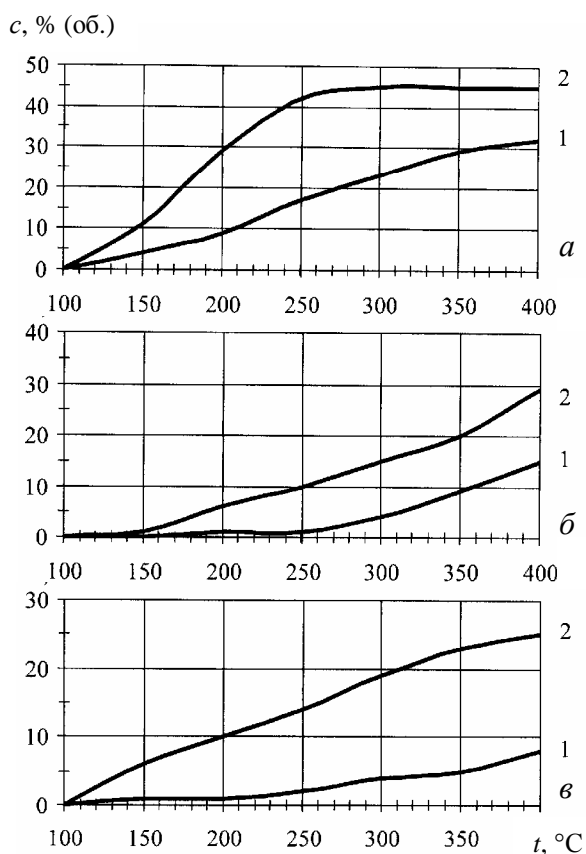


Рисунок 2.1 – Зависимость количества образовавшегося водорода c при обычном нагреве (кривая 1) и с использованием высокотемпературного пара и каталитических присадок (кривая 2) [3] из: a – торфа; b – бурого угля; v –

пароводяной смеси с температурой 150-250°C [1], паровоздушная – обработка торфа при температуре 180-220°C в присутствии палладиевого катализатора [2] и обработка торфа, бурого угля, древесины при обычном нагреве до 400°C и при пароводяном нагреве в присутствии катализатора оксидов железа и алюминия и без катализатора [3].

Из экспериментальных результатов [3], представленных на рисунке 2.1 и в таблице 2.1, видно, что с использованием водяного пара и каталитических присадок увеличилась степень

конверсии топлива, повысилась теплота сгорания полученного горючего газа по сравнению с обычным нагревом.

Таблица 2.1 [3]

Способ конверсии	Теплота сгорания газа (МДж/м ³)		
	Торф	Бурый уголь	Древесина
При нагреве с использованием высокотемпературного пара и каталитических присадок	6÷14	2÷12	7÷13
При обычном нагреве	2÷10	0÷10	5÷12

Авторы [4-15] представляют результаты полупромышленных испытаний на газогенераторных установках с целью получения дешевого газообразного высококалорийного топлива (авторы [12-14] получали синтез-газ), работающих при температурах 700–1300°C (авторы [13, 14] проводили испытания переработки ТБО в вихревых газификаторах при температурах

1250–2200°С) на различных углеродсодержащих материалах и дутье. Древесина или торфяное брикетированное топливо использовалось в [4] а уголь в [10, 11] на паровоздушном дутье; твердое топливо с подачей перегретого пара – в [5, 12]; твердое топливо, торф, влажная древесина с подачей паро-кислородо-воздушной смеси – в [6-9]. При подаче водяного пара на конверсию твердого топлива авторы [12] получили газ с соотношением $H_2/CO \geq 2$, а в [13, 14] было достигнуто 100% разложение органических веществ на CO и H_2 , а твердый остаток отходов выводился в виде гранулированного шлака, не содержащего углерода.

Необходимо отметить сложность конструкций газификаторов, используемых в упомянутых работах. Кроме того, авторы не представили режимные расходные параметры по газифицирующему агенту и твердому топливу, а также по давлению, что не дает возможности провести сравнение по кинетическим характеристикам процесса, являющимися важными при экономической оценке.

Преимущество газифицирующего агента в виде водяного пара можно увидеть по представленным результатам работы [16], в которой газификацию проводили при температуре 1800-2000°С. Обогащенный водородом газ в присутствии водяного пара имел состав CO 42 %, H_2 22% и др., а без пара – CO 51 %, H_2 16% и др.

Интересным, на наш взгляд, представляется способ [17] обработки твердого топлива при температуре 700°С агентом, получаемым при сжигании углеводородного топлива. Пары воды при сжигании метана взаимодействуют с углеродом топлива, образуя водород, который выполняет восстановительную функцию при прохождении железной руды с образованием железа и воды. При этом пары воды, образующиеся при восстановлении железа, дополнительно газифицируют твердое топливо, повышая коэффициент использования его теплотворной способности. Следует отметить, что предложенная схема организации процесса достаточно

универсальна, но осуществить такой способ в одном устройстве довольно сложно.

В [18, 20] газификацию твердого углеродистого топлива проводят при давлении около 4 МПа и температуре 1030°C. В [20] в качестве агента использовали кислород в присутствии водяного пара и получали синтез-газ следующего состава: H_2 – 5 %, CO – 95% и CH_4 менее 1 %. В [18] газифицирующим агентом выступал воздух, пар, кислород и углекислый газ. Газификация [19] угля, кокса, необработанной нефти проводится при температуре до 2200°C в присутствии воздуха и пара.

При давлении около 0,7 МПа [21] и температуре 800–1525°C в трех реакторах проводят конверсию угля в псевдооживленном слое в присутствии водяного пара. Между реакторами циркулирует смесь материалов из соединений железа и кальция. Технология позволяет получить несмешанные H_2 , CO_2 и воздух, обедненный O_2 . В [24] проводится конверсия угля в вихревой камере топливным газом и водяным паром под давлением 16 МПа и при температуре 1400°C с получением горючего газа с теплотой сгорания 11,4 МДж/м³ с весьма низким содержанием балластных компонентов в газе. При пониженном давлении (5 МПа) и температуре 1300°C получен горючий газ с низким содержанием частиц недогоревшего топлива и теплотой сгорания 10,9 МДж/м³. Как видно, с понижением давления и температуры теплота сгорания газа незначительно, но уменьшается.

В [22] представлен реактор и способ высокотемпературной переработки углеводородсодержащих продуктов. Конверсия бурого угля при температуре 1100°C с подачей кислородсодержащего агента и водяного пара получают углеводороды, которые разделяют охлаждением на жидкую C_6 - C_{18} (в том числе октан, бензол, изомеры ксилола, декан, н-гексадекан) и газовую составляющую, имеющую состав, % масс.: N_2 - 64,8; CO_2 - 31,88; H_2O - 2,17; CO - 0,2; H_2S+SO_2 - 0,75; H_2 - 0,2. В газификаторе угля [23] проведен процесс в кипящем слое частиц угля топливным газом и паром при температуре 750-

1000 °С с получением газа следующего состава: H₂ – 58 %, CO – 38 %, CH₄ – 2 %.

Твердый остаток после карбонизации угля при температуре 800-1000°С подвергают газификации [25] смесью водяного пара и кислорода с получением топливного газа и синтез-газа, который не содержит азота и смол, удаляемых в процессе карбонизации. Результаты исследования авторов [25] представлены в таблице 2.2 на примере Канско-Ачинского бурого угля.

Таблица 2.2 [25]

№ оп.	Параметры процесса				
	Расход воздуха, нм ³ /ч	Температура в зоне карбонизации, °С	Расход кислорода, нм ³ /нм ³ синтез-газа	Выход синтез-газа, нм ³ /ч	Выход топливного газа, МДж/ч
1	-	-	0,32	8,9	-
2	52,0	800	0,17	9,2	303,1
3	59,1	900	0,12	9,8	292,7
4	64,7	1000	0,09	10,3	284,1
5	71,9	1100	0,06	11,2	269,9
6	45,8	700	0,21	5,4	353,4

Из таблицы 2.2 видно, что наиболее приемлемый температурный диапазон карбонизации составляет 800-1000°С. Установка обеспечивает совместное получение топливного газа и синтез-газа, но конструктивное оформление достаточно сложное. Газогенератор состоит из двух коаксиально расположенных сосудов, причем внутренний сосуд находится под высоким давлением, и в него частицы попадают из внешнего сосуда путем центробежного отделения (по типу циклона) от топливного газа.

В [26] предложен способ переработки горючих твердых бытовых отходов (ТБО) путем пиролиза и газификации органической составляющей отходов с получением углеводородных продуктов и топливного газа при температуре 800-1300°С. В качестве газифицирующего агента применяется смесь из воздуха и водяного пара. Элементный состав горючей части ТБО отвечает брутто-формуле CH_{1,72}O_{0,76}N_{0,1}S_{0,003}. Состав получаемых дымовых газов при сжигании продуктового газа (об. %): N₂ - 53,9, CO₂ - 11,0, Ar - 0,6, H₂O - 33,2; выход дымовых газов - 3450 нм³ на тонну ТБО.

В [27] представлен способ получения газообразного топлива путем газификации древесного сырья при температуре 900-1100°С водяным паром. Способ позволяет получить горючий газ с теплотворной способностью 11-12 МДж/м³ и энерговыходом не менее 80 % от теплотворной способности исходной древесины. Экспериментальные данные авторов [27] сведены в таблицу 2.3.

Таблица 2.3 [27]

При- мер, № п.п.	Продо- лжите- льност ь, мин	Выход газа, л/г а.с.д.	Состав газа, %					Теплот- ворная способ- ность топлива, КДж/м ³	Энерго- выход, КДж	% от теплот- ворной способ- ности древеси- ны
			CO ₂	CnHm	CO	H ₂	CH ₄			
1	24	1,37	13,7	0,1	37,5	42,9	5,8	11504	15760	83,4
2	6,5	1,17	10,8	0,1	35,4	47,3	6,4	11986	13955	73,8
3	11,0	1,32	11,1	0,0	34,8	46,9	7,2	12034	15884	84,1
4	19,5	1,39	13,9	0,3	37,6	42,6	5,7	11666	16077	85,1
5	30,5	1,38	12,4	0,2	37,5	45,3	4,6	11355	15670	83,0
6	35,0	1,34	12,5	0,0	40,6	42,6	4,3	11267	15098	80,0
7	40,0	1,38	12,1	0,2	40,9	45,2	1,6	10754	14813	78,4

Из таблицы 2.3 видно, что осуществление процесса по предложенному способу позволяет получать газообразное топливо с большими в 1,6 раза теплотворной способностью и в 1,3 раза энерговыходом по сравнению со способом, использующим паровоздушную смесь.

В заключение можно отметить, что газификация углеродсодержащих материалов в среде водяного пара при температурах выше 800°С позволяет получить разнообразный газ по составу, в основном это синтез-газ или газ, обогащенный в большей степени водородом, а при определенных условиях можно достигать соотношение $H_2/CO \geq 2$. К этому можно добавить, что использование перегретого водяного пара не требует высоких давлений для ведения процесса.

2.2 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОЛИЧЕСТВА ВОДЯНОГО ПАРА НА СКОРОСТЬ КОНВЕРСИИ УГЛЯ

Температура, при которой проводится процесс газификации твердого топлива, является немаловажным (а, скорее всего важнейшим) параметром, определяющим как скорость процесса, так и состав продуктов газификации.

Нами к настоящему времени проведены исследования влияния параметров газифицирующего агента (водяного пара) на эффективность процесса, которую определяли по скорости конверсии углерода твердого топлива. Исследования проводились на углях разреза «Междуреченский» и шахты «Березовская». Кроме того газификации были подвергнуты угольные шламы ЦОФ «Березовская». Исходные угли подверглись предварительной карбонизации (удаление летучих веществ) путем прогрева при температуре 600°С в течении 30 минут. Полученный при этом кокс измельчали и подвергали классификации на ситах. Для исследований использовали частицы класса крупности от 3 до 4 мм. Масса навесок загружаемых в реактор для газификации составила 3,0-3,3 г, что соответствует толщине слоя 27-30 мм. При проведении процесса непрерывно регистрировали температуру пара, подаваемого в реактор (T_1), температуру внутри слоя газифицируемого кокса (T_2), температуру продуктов на выходе из образца (T_3) и расход пара, подаваемого в реактор. По завершении эксперимента определяли степень конверсии:

$$X_k = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100\% ,$$

где m_0 – исходная масса образца; m_t – масса образца по окончании эксперимента.

Скорость процесса, собственно и характеризующую эффективность процесса, определяли как отношение степени конверсии ко времени проведения газификации:

$$k = \frac{X_k}{t}$$

Так как процесс газификации останавливали до прекращения газовыделения (не полная конверсия углерода образца), то применение такого метода определения скорости конверсии вполне правомерно.

На рисунке 2.3 представлена 3D модель рабочего участка с расположением штуцеров для ввода термомпар и их обозначением. А на рисунке 2.2 представлена схема рабочего участка в разрезе.

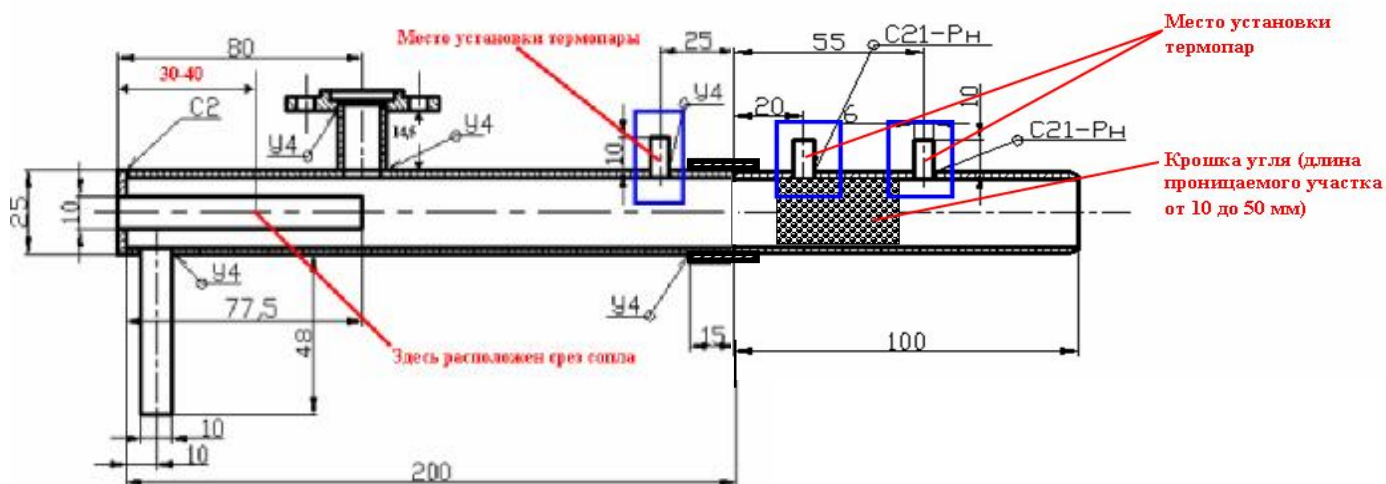


Рисунок 2.2 – Схема рабочего участка в разрезе

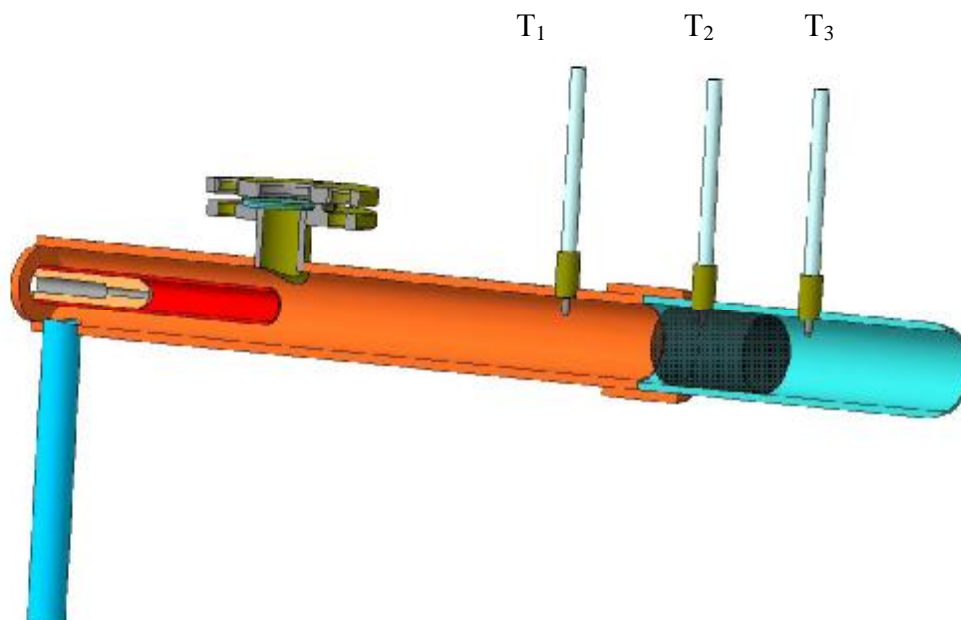


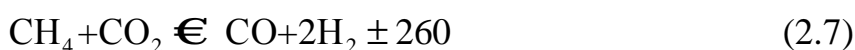
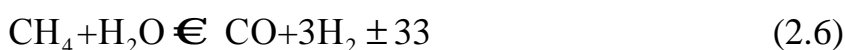
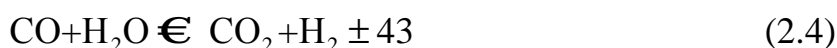
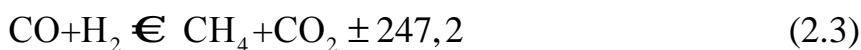
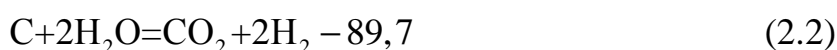
Рисунок 2.3 – 3D модель рабочего участка

Экспериментальные результаты представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

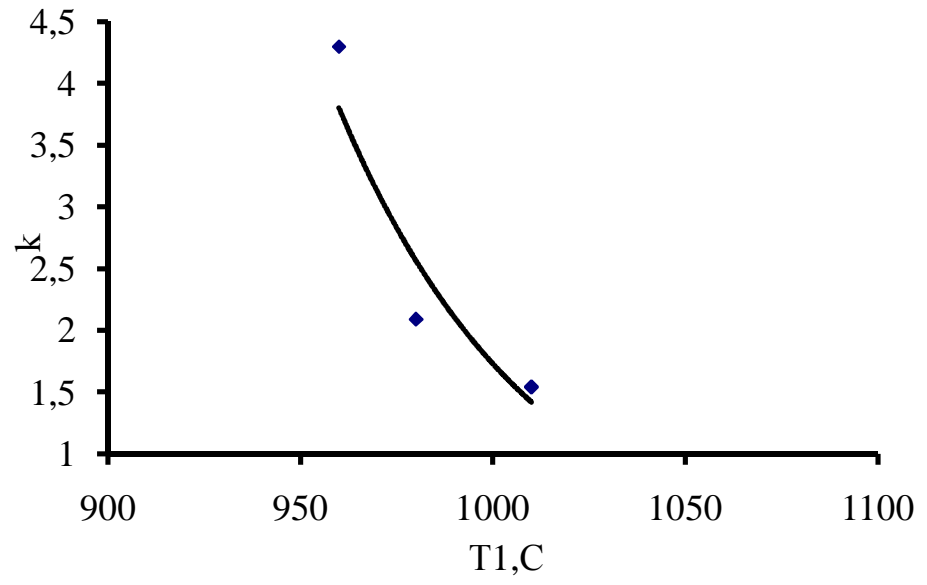
№ п/п	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C	Расход пара, л/мин	X _к	к·10 ⁴	Сырьё
1	980	840	560	14,5	15,9	2,09	Уголь «Междуреченский»
2	1010	825	525	13,5	13,9	1,54	Уголь «Междуреченский»
3	960	900	600	15,5	24,0	4,30	Уголь
4	1000	840	600	15,5	15,4	4,25	«Междуреченский»
5	970	825	525	14,0	10,0	1,66	Уголь «Березовская»
6	980	840	585	15,0	22,5	2,69	Уголь «Березовская»
7	1010	850	530	14,5	22,0	1,37	Уголь «Березовская» Шламы ЦОФ «Березовская»

Как видно из представленных результатов температура в слое образца значительно ниже, чем температура пара на входе в реактор. Это объясняется тем, что реакции протекающие, протекающие при паровой газификации являются эндотермическими, идущими с поглощением тепла, что и вызывает снижение температуры в слое:

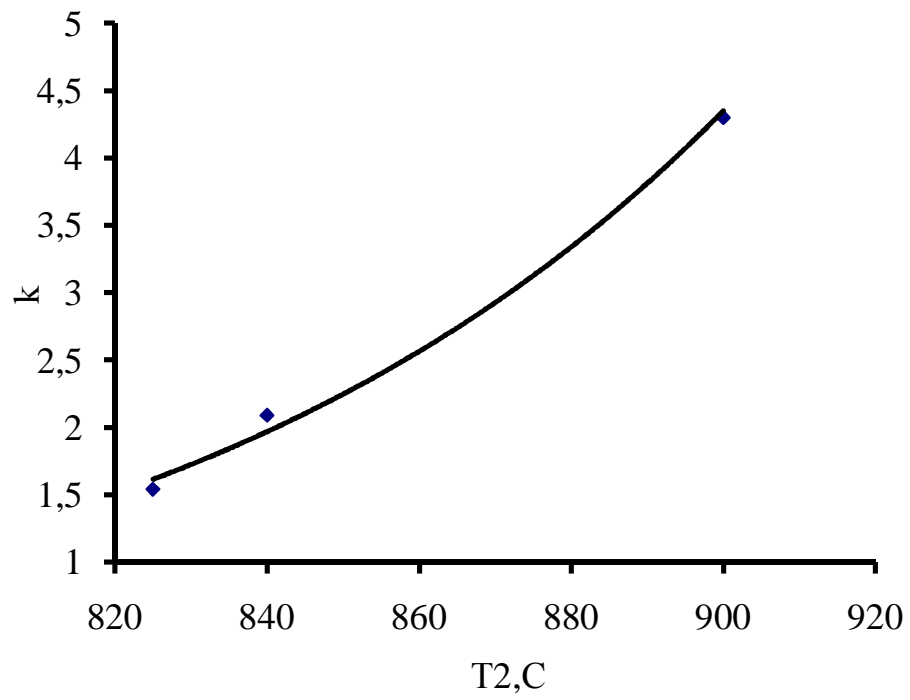


При выходе из слоя образца наблюдается еще одна ступень снижения температуры газа, причем на величину, большую, чем снижение в слое. Скорость конверсии, очевидно, связана с этими изменениями температуры, учитывая многообразие возможных химических процессов как непосредственно в слое образца, так и сразу после выхода продуктов из слоя (до поступления в холодильник-конденсатор), рисунок 2.4.

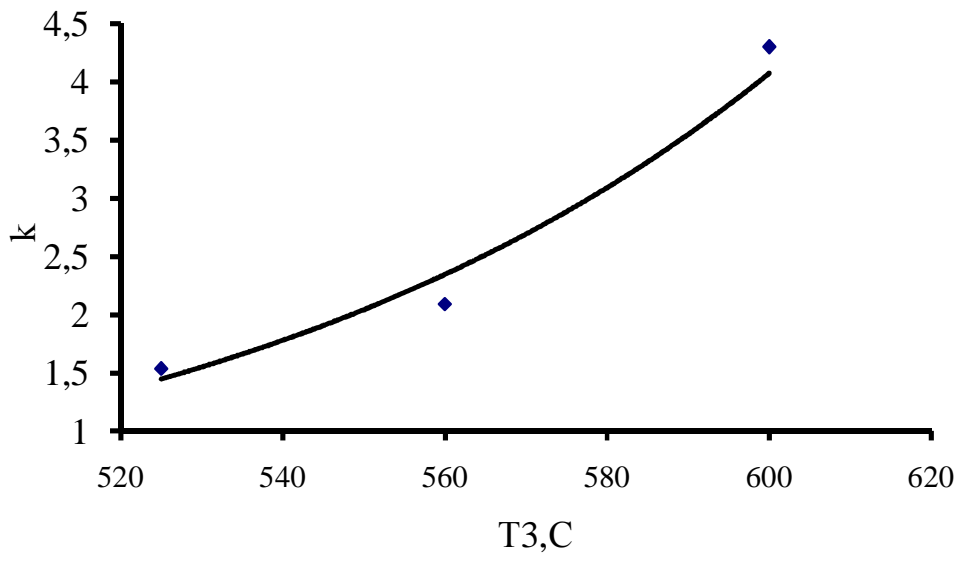
a



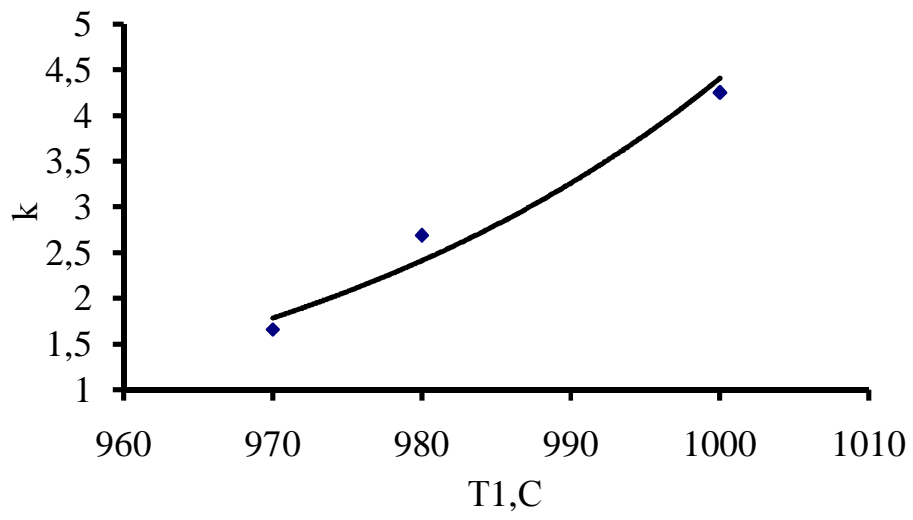
б



B



Г



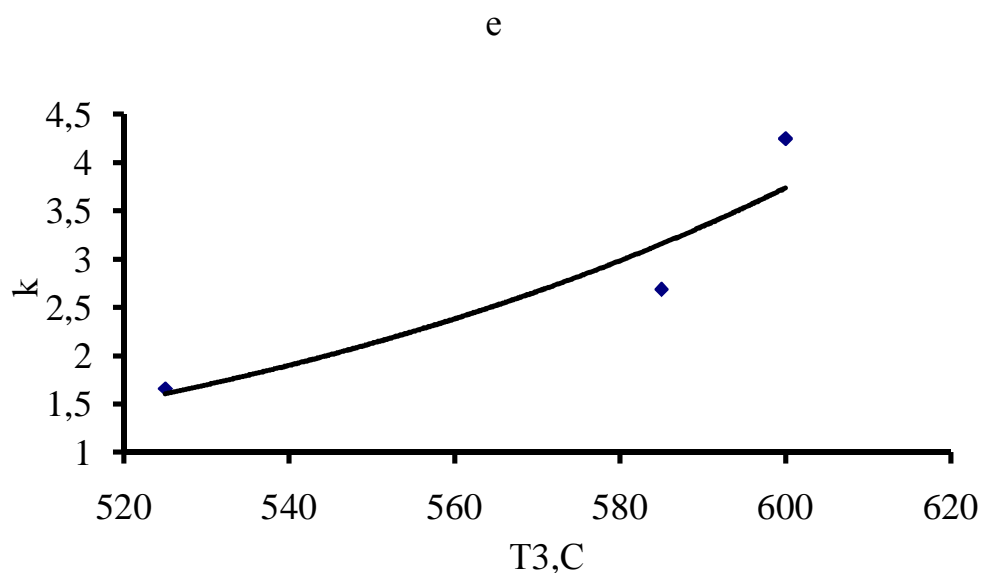
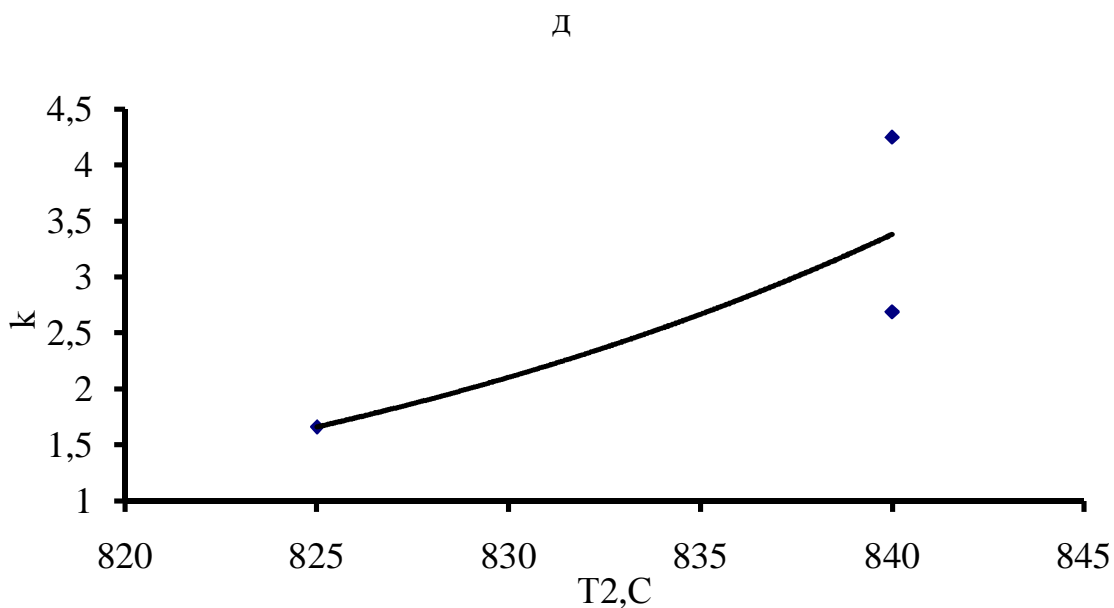


Рисунок 2.4 – Влияние температуры на скорость конверсии углерод: а, б, в – уголь р. «Междуреченский»; г, д, е – уголь ш. «Березовская»

Как видно из представленных зависимостей, для угля шахты «Березовская» их ход вполне соответствует представлениям о термической активации химических процессов – с увеличением температуры их скорость увеличивается, а увеличение температуры в нашем случае обеспечивается увеличением температуры водяного пара, то есть с увеличением температуры пара растет и скорость конверсии.

Для образцов угля разреза «Междуреченский» наблюдается обратная картина – при увеличении температуры водяного пара на входе в реактор скорость конверсии снижается. Это может быть связано с составом угля который может оказывать влияние на кинетику процесса и состояние равновесия, учитывая, что некоторые реакции являются обратными. Подробнее данный результат будет обсужден в разделе 2.5.

Перегретый водяной пар в нашей установке выполняет роли и реагента и теплоносителя. Поэтому от количества пар, подаваемого в реактор должны зависеть температура в зоне реакции и следовательно скорость конверсии углерода. Если же учесть использование пара как реагента, то избыток пара (или увеличение его количества) должен приводить к увеличению скорости кинетических реакций с его участием, что иллюстрируется рисунками 2.3 и 2.4.

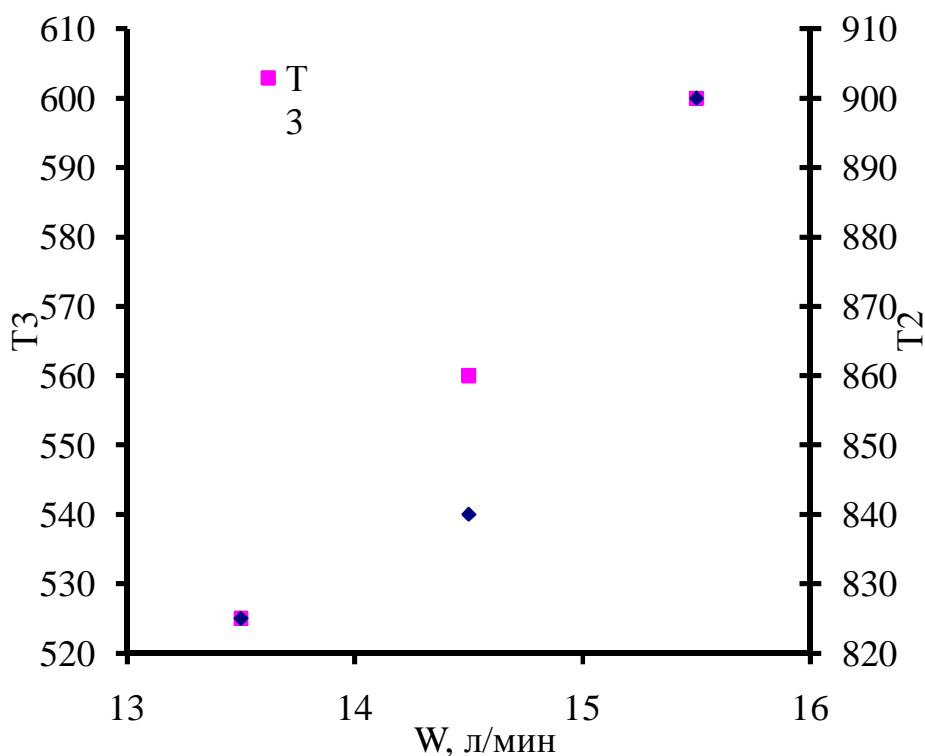


Рисунок 2.5 – Влияние расхода водяного пара на температуру в реакционных зонах

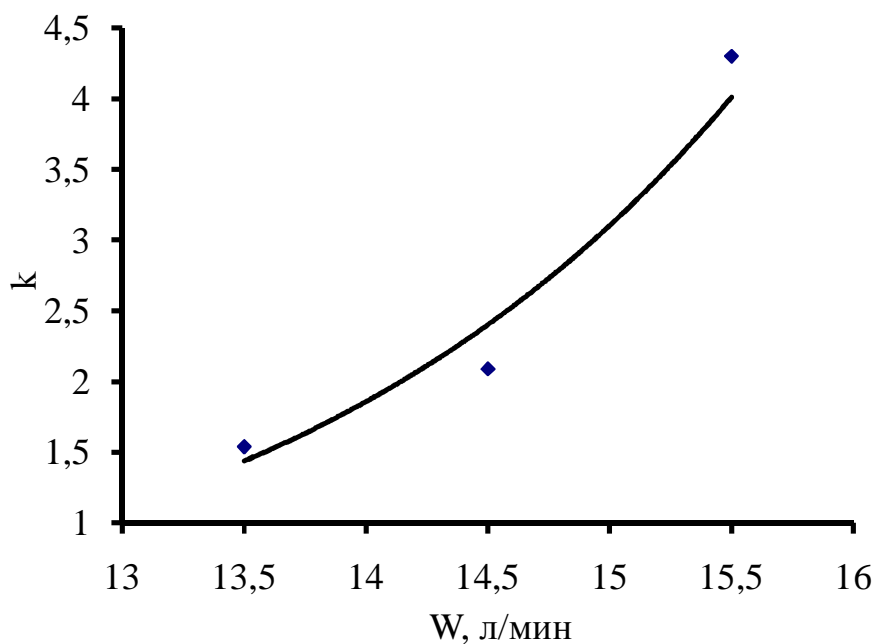


Рисунок 2.6 – Влияние расхода водяного пара на скорость конверсии углерода

Таким образом, на основании анализа экспериментальных результатов можно констатировать, что увеличение температуры в зоне протекания химических реакций (до поступления парогазовой смеси в холодильник-конденсатор) положительно сказывается на скорости процесса и глубине его протекания. Количество подаваемого в реактор водяного пара так же вносит существенный вклад в регулирование эффективности процесса и, по-видимому, влияет на состав продуктового газа, так как пар используется и как теплоноситель и как основной химический реагент.

3 ПРОВЕДЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НЕСГОРЕВШЕЙ СМЕСИ ГАЗОВ

Задачами исследований является получение опытных данных и проведение анализа работы высокотемпературного водородного пароперегревателя (ВВП) на лабораторном стенде путем измерения температуры, полноты сгорания, состава газов, а также расчетного моделирования работы ВВП с учетом кинетики процесса горения водород-кислородной смеси.

3.1 СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальное исследование горения стехиометрической водород-кислородной смеси в металлическом высокотемпературном водородном пароперегревателе проводилось на лабораторном стенде, изготовленном в Кузбасском государственном техническом университете (КузГТУ) и Институте теплофизики СО РАН, смонтированном в научно-исследовательской лаборатории КузГТУ. Конструкция модельного кварцевого пароперегревателя, лабораторного стенда и его основные узлы подробно описаны в работах [15, 16]. Кварцевый пароперегреватель показал надежную работу по конструкции, но ненадежную по материалу исполнения. Время работы каждого вновь изготовленного кварцевого пароперегревателя не превышало 36 часов. В связи с этим были разработаны и изготовлены несколько конструкций пароперегревателей из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, геометрии которых представлены на рис. 3.1.

Целью данных экспериментальных исследований было:

- исследование полноты сгорания водородно-кислородной смеси в потоке пара, выявление доли несгоревшего (неконденсирующегося) газа в потоке высокотемпературного пара на выходе из ВВП;
- проведение химического анализа несгоревшей смеси газов;

- проведение исследований о самовозгорании горючей смеси внутри ВВП при внезапном срыве пламени.

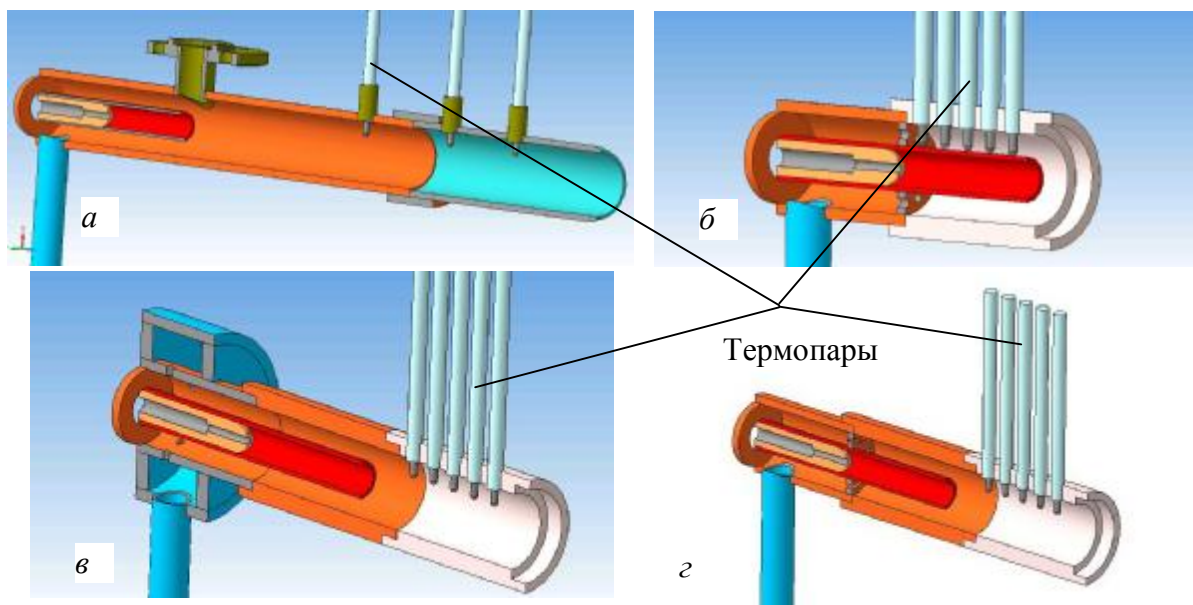


Рисунок 3.1 – Геометрия рабочих участков, используемых в эксперименте: *а* – стандартная геометрия подвода пара с одной стороны стенки; *б* – подвод пара с осесимметричными соплами, выстроенными параллельно стенке камеры горения пароперегревателя; *в* – подвод пара с осесимметричными соплами, перпендикулярными к стенке камеры горения пароперегревателя; *г* – подвод пара с осесимметричной кольцевой щелью

Из представленных конструкций пароперегревателей испытывался пароперегреватель конструкции со стандартным боковым подводом пара, изображенный на рис. 3.1, *а*. Преимущество этой конструкции состоит в простоте исполнения рабочего участка (пароперегревателя), а также в том, что для движения низкопотенциального пара достаточно просто создается большое пропускное сечение между камерой горения и корпусом в отличие от геометрий, представленных на рис. 3.1, *б*, *в*, *г*, что влечет за собой, как следствие, малое гидравлическое сопротивление. Кроме того, при высоких скоростях водяного пара не происходит срыва пламени горючей смеси. Необходимо отметить и недостатки разработанной конструкции пароперегревателя. Во-первых – это неравномерность охлаждения стенок камеры горения (центральной трубки) из-за несимметричности течения пара, в которой развиваются высокие температуры пламени горючей смеси. К этому необходимо присовокупить следствие этого момента – неравномерность прогрева пара, движущегося в кольцевом зазоре и при

перемешивании с высокотемпературным паром (в области пламени горючей смеси после среза трубки камеры горения) также не достигается симметричность профиля температуры пара по сечению на выходе из парогенератора.

Детальное описание экспериментальной установки дано в [15]. Блок-схема представлена на рисунке 3.2. Лабораторный стенд состоит нескольких крупных систем, таких как: система подачи пара *1*, системы подачи горючей смеси *2*, сменного рабочего участка ВВП (пароперегревателя) *4*, системы конденсации высокотемпературного пара *5* и сепарации не сгоревшего газа *6*, системы регистрации массы конденсата *10* и объема несгоревшего газа *11*, аналого-цифровой системы регистрации параметров (АЦП) на лабораторном стенде *7*.

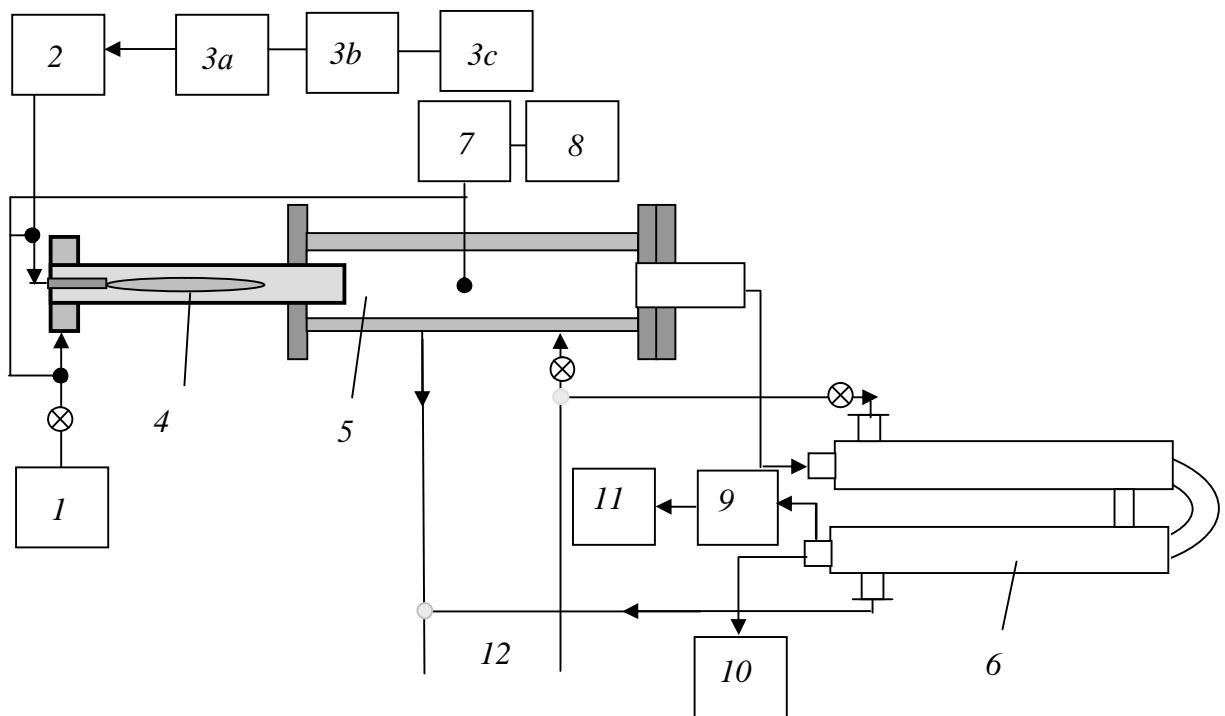


Рисунок 3.2 – Блок-схема стенда для испытания макетных образцов ВВП.

1 – парогенератор и система термостабилизации пара; *2* – система подачи, термостабилизации и огнезащиты горючей смеси; *3 (a, b c)* – генераторы кислородно-водородной смеси «Лига-02»; *4* – испытуемый парогенератор; *5* – первичный охлаждающий конденсатор; *6* – конденсатор-сепаратор; *7* – система термопар с АЦП; *8* – компьютер; *9* – система изменения расхода газа; *10* – система измерения расхода конденсата; *11* – система сбора газовых проб для хроматографического анализа; *12* – магистраль оборотной воды

Серия исследований производилось на проточном одноконтурном осесимметричном металлическом (сталь 12Х18Н10Т) ВВП внешним диаметром 25 мм и внутренним диаметром 21 мм. Конструкция и характеристика ВВП приведены на рис. 3.3.

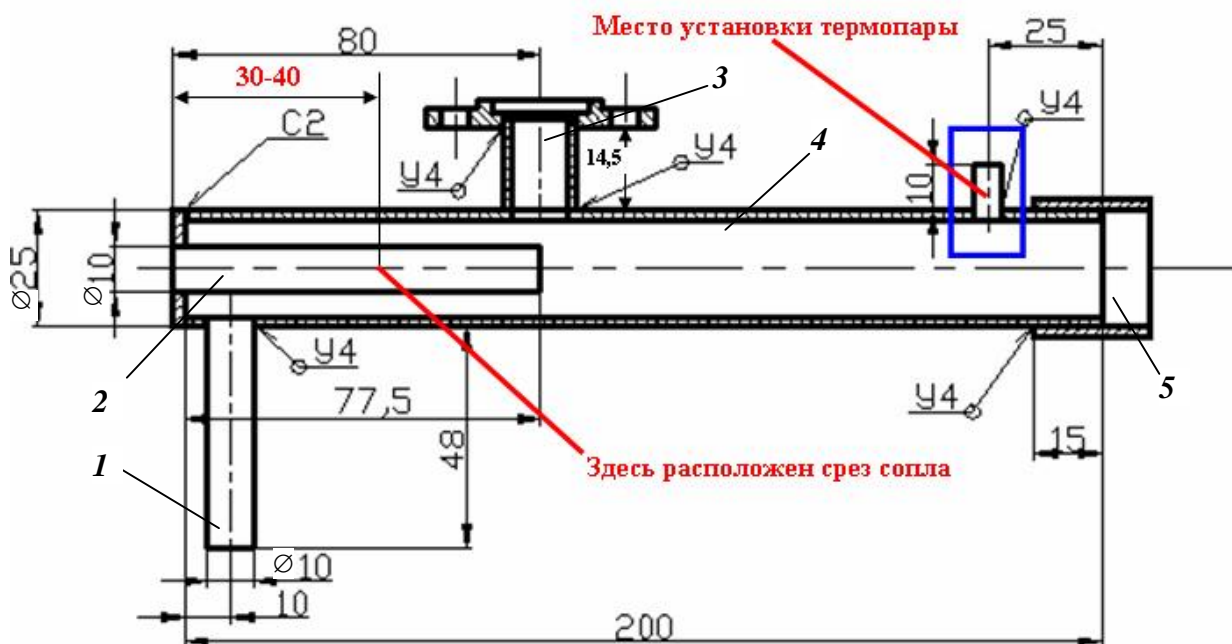


Рисунок 3.3 – Высокотемпературный водородный пароперегреватель (ВВП):
 1 – штуцер ввода низкпотенциального водяного пара; 2 – камера сгорания;
 3 – смотровое окно; 4 – корпус пароперегревателя; 5 – кольцо соединительное

За отчётный период было проведена модернизация системы подачи, огнезащиты горючей смеси и системы подачи пара. Горючая смесь подавалась из трех электролизеров Лига-02, соединенных общим коллектором. Производство и подача незначительно перегретого водяного пара с температурой 115–125°C осуществлялась из парогенератора электродного марки ПЭЭ 30/15 Н. Создана дополнительная система сбора газовых проб для хроматографического анализа.

В системе подачи, термостабилизации и огнезащиты горючей смеси было модернизировано гидрозатворное устройство, включён в состав системы измерительный манометр.

Для выставления точного расхода горючей смеси на сопле в ВВП производилось измерение давления на выходе из газовой системы. Манометр

измеряет давление на выходе газовой системы в диапазоне 1 Бар, точностью измерения 0,005 Бар.

Для предотвращения поломки манометра при детонационном ударе при гашении пламени в ВВП манометр включался в газовую систему через предохранительный клапан.

Тарировка потока горючей смеси, проходящей через сопло, производилась двумя методами: методом отбора пробы в газовый пакет объёмом 10 литров с последующим пропусканием через газовый счетчик, а также методом непосредственного пропускания газовой смеси через барабанный газовый счетчик с жидкостным затвором типа ГСБ-400 классом точности 1. Диаметр сопла был 1,3 мм. В обоих методах газ проходил через прямой участок с сужающим устройством, в котором измерялся перепад давления дифференциальным датчиком давления MPX10DP или MPX12DP диапазоном измерения 0–10 кПа, имеющем выходной сигнал в мА, который фиксировался одноканальным измерителем-регулятором ТРМ1 (ОВЕН).

При использовании первого метода воздух перед тарировкой из пакета откачивался вакуумным насосом, так что стенки пакета плотно прилегали друг к другу. Производилось измерение времени заполнения объёма пакета. Объём газа из пакета подавался на газовый счётчик при меньшем расходе, чем при расходе, получаемом при тарировке. Данное ограничение обусловлено рабочим диапазоном работы газового счётчика. Тарировка с помощью газового пакета позволила не вносить дополнительного сопротивления на сопло. Расход горючей смеси соотносился с давлением, измеренным манометром на выходе из системы подачи. На рисунке 3.4 представлен график тарировки расхода горючей смеси на выходе из газовой системы по перепаду давления в сужающем устройстве. На графике представлена также аппроксимация тарировочных данных. Аппроксимация тарировочных данных проведена методом наименьших квадратов.

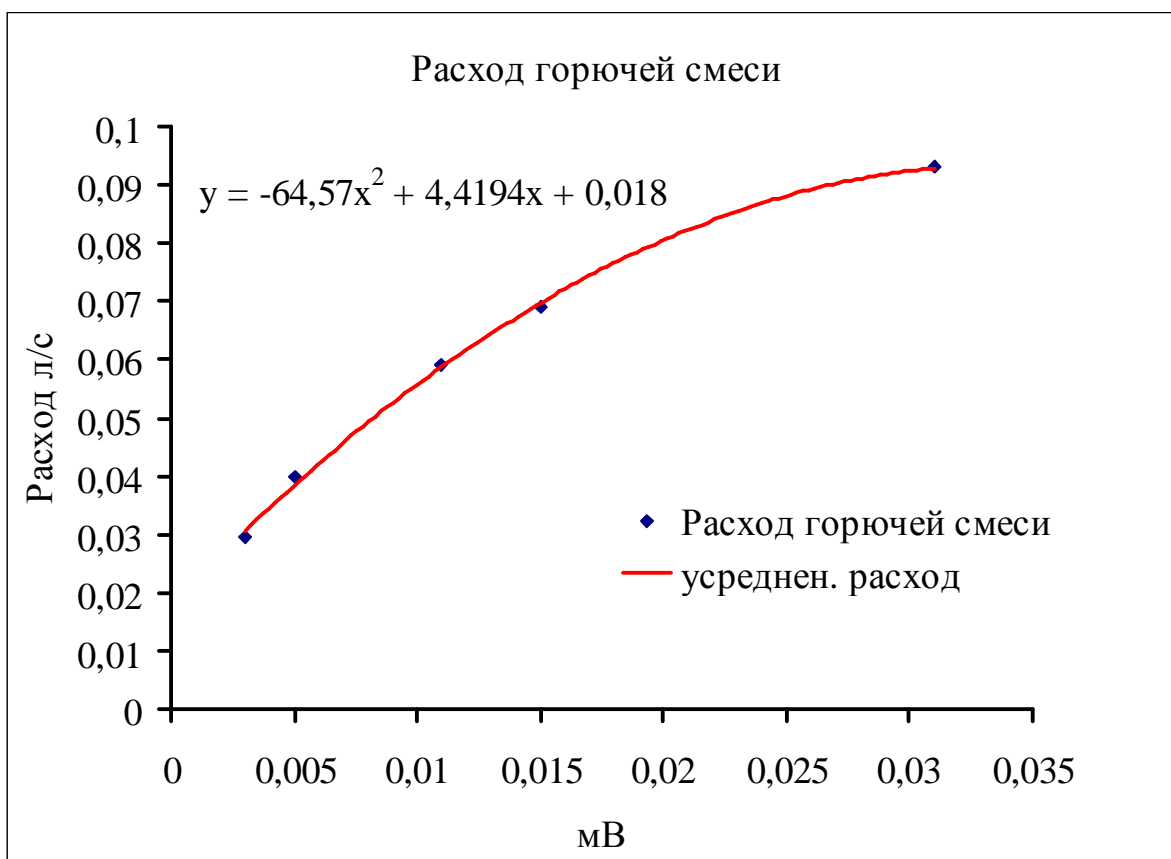


Рисунок 3.4 – Тарифовочная кривая расхода горючей смеси

За отчётный период была модернизирована система подачи пара. Для точной установки расхода пара был создан прямой участок с сужающим устройством, как и в случае газовой системы. До сужающего устройства прямой участок составлял длину в 20 калибров (внутренний диаметр), а после – 10 калибров. Расход пара измерялся весовым способом, для чего в течение определенного промежутка времени производилась полная конденсация пара с последующим определением его веса. В дальнейшем пересчет на объемный расход производился по давлению и температуре водяного пара до сужающего устройства. Перегрев пара составлял 5°С при температуре 125°С. Перепад давления измерялся дифференциальным датчиком давления MPX100DP диапазоном измерения 0–100 кПа, имеющем выходной сигнал в мА, который фиксировался одноканальным измерителем-регулятором ТРМ1 (ОВЕН).

На рисунке 3.5 представлен график тарифовки расхода водяного пара с температурой 125°С по перепаду давления в сужающем устройстве.

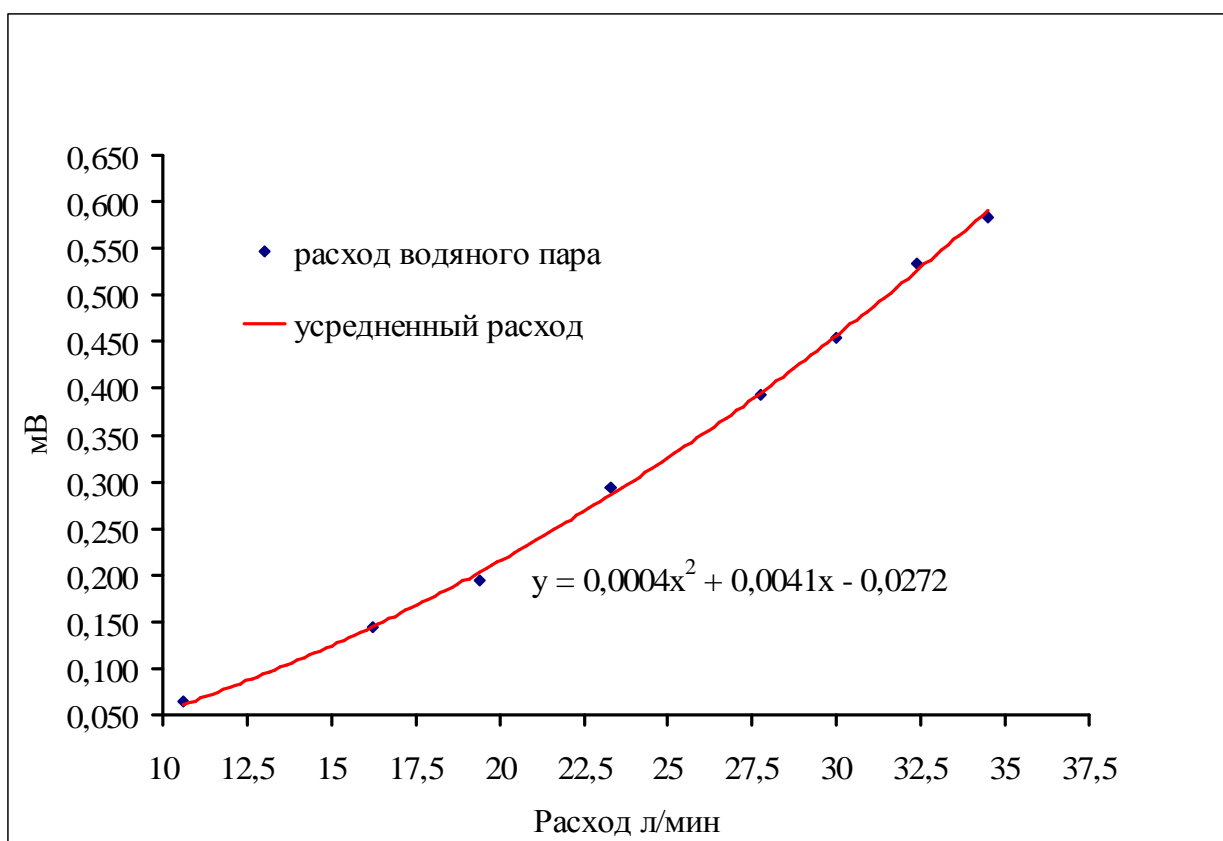


Рисунок 3.5 – Тарифовочная кривая расхода водяного пара

В отчётный период для исследования химического состава несгоревшего газа была разработана и создана система отбора газовых проб для хроматографического анализа. Отбор проб производился с помощью пакетов объёмом 150-200 мл из многослойной фольгированной плёнки, используемой для длительного хранения гелия. Фольгированная плёнка предотвращала быструю диффузию компонентов газовых смесей через стенки пакета и швы, образованные термическим склеиванием. Забор проб производился перистальтическим насосом фирмы Zalimp типа pp1-05 через медицинскую иглу в пакет. После забора проб производилась термическое запечатывание пакета, что позволяло сохранить неизменным состав смеси в течение нескольких суток. Химический анализ проб проводился газовым хроматографом ЦВЕТ-100 и ЦВЕТ-800 с колонкой типа Unabead C на основе углеродных молекулярных сит с детектором типа катарометр, носитель газа

гелий. Вскрытие пробных пакетов производилась медицинской иглой и производился отсос газа в шприц хроматографа.

3.2 ПОЛНОТА СГОРАНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ В ПОТОКЕ ВОДЯНОГО ПАРА

В отчётный период проведены исследования полноты сгорания водородно-кислородной смеси в потоке водяного пара в металлическом одноконтурном осесимметричном высокотемпературном водородном пароперегревателе (ВВП) (рис. 3.3). Как было показано в предыдущих исследованиях, температура пара на выходе одноконтурного ВВП при постоянном расходе горючей смеси уменьшается при увеличении расхода пара. Уменьшение температуры связано как с увеличением расхода пара так, и с увеличением неполноты сгорания горючей смеси. Для понятия роли процесса неполноты сгорания были и проведены данные исследования.

Отбор несгоревшего газа из потока пара производился с помощью охлаждения и конденсации потока в конденсаторе-сепараторе б (рис. 3.2). Расход конденсата измерялся с помощью электронных весов модификации ВСЛ-200/0,1. Отсепарированный несгоревший газ измерялся газовым счетчиком. Во время эксперимента проводились измерения температуры пара на выходе из ВВП.

На рисунке 3.6 представлена зависимость температуры пара на выходе из осесимметричного металлического ВВП от доли горючей смеси в суммарном потоке пара и горючей смеси. На оси абсцисс x – доля горючей смеси в суммарном потоке пара и горючей смеси в процентах. На оси ординат отложена температура пара на выходе ВВП в °С. Серии экспериментов проводились в разной последовательности установки расхода пара и расхода горючей смеси. В одной серии вначале устанавливался постоянный расход горючей смеси и происходило изменение расхода пара. В другой серии – вначале устанавливали постоянный расход пара и далее производили изменение расхода горючей смеси. На графике заметно

увеличение температуры пара на выходе ВВП при увеличении доля горючей смеси в общем потоке пара и горючей смеси.

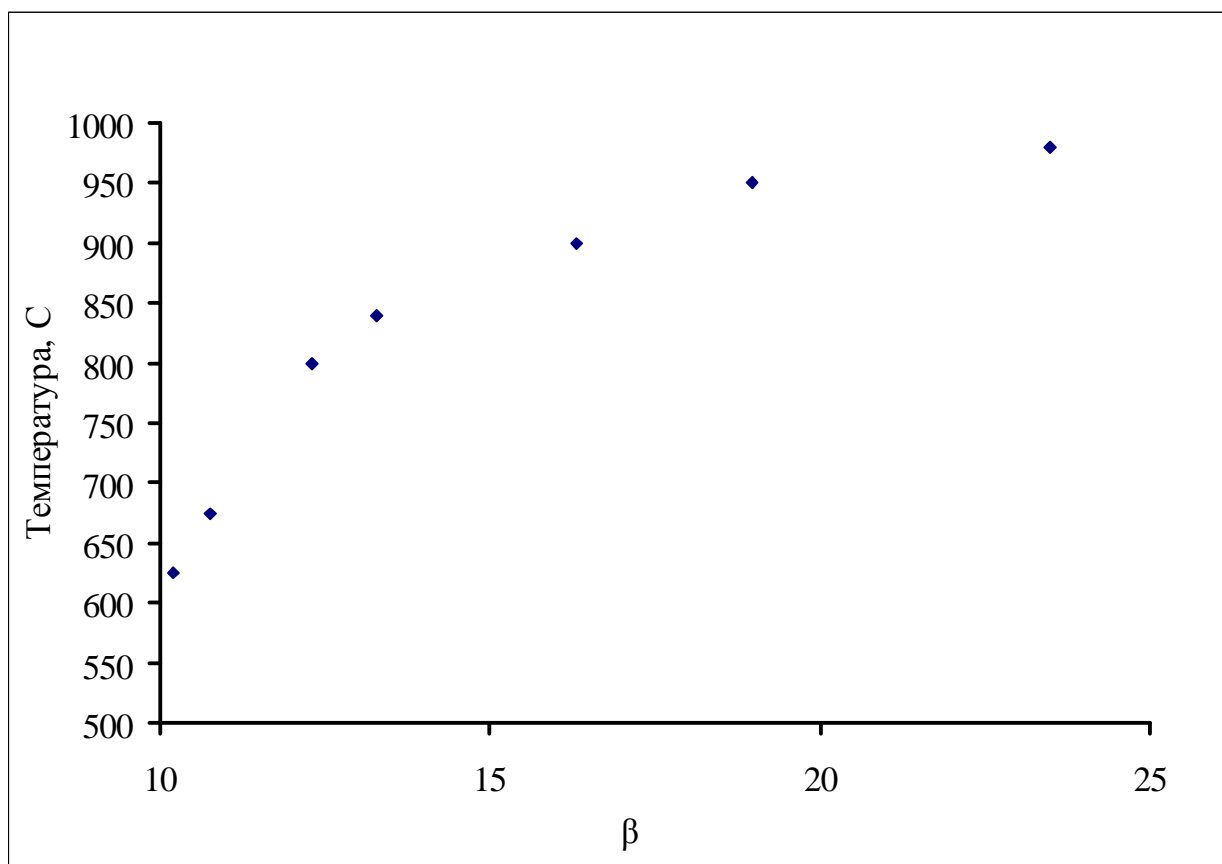


Рисунок 3.6 – зависимость температуры пара на выходе из осесимметричного металлического ВВП от доли горючей смеси в суммарном потоке пара и горючей смеси β

Результаты экспериментов по определению доли неконденсирующегося газа, содержащегося на выходе из ВВП представлены на рисунке 3.7 – отношение несгоревшего (неконденсирующегося) газа к потоку горючей смеси $\gamma = Q_{\text{газа}}/Q_{\text{гор.см.}}$ (%) от доли горючей смеси в суммарном потоке пара и горючей смеси $\beta = Q_{\text{гор.см.}}/(Q_{\text{пара}}+Q_{\text{гор.см.}})$ (%). Как можно заметить, относительное количество несгоревшего (неконденсирующегося) газа на выходе из ВВП γ уменьшается с 5,8% до 2 % при увеличении доли горючей смеси в суммарном потоке пара и горючей смеси – β с 6% до 29%.

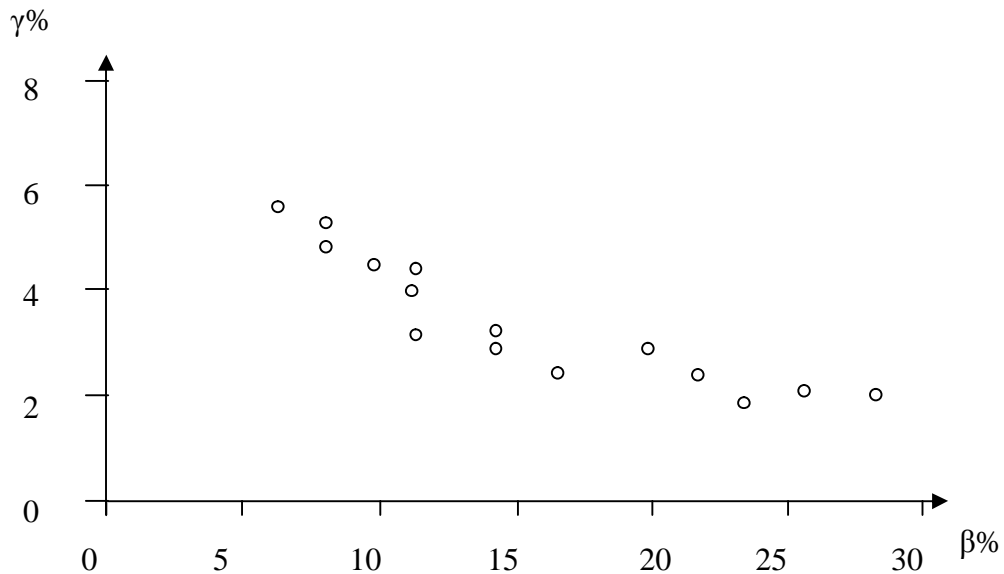


Рисунок 3.7 – Отношение несгоревшего газа к потоку горючей смеси от доли горючей смеси в суммарном потоке пара и горючей смеси

Проведенные расчеты по показателю, как отношение количества несгоревшего (неконденсирующегося) газа к суммарному потоку пара и горючей смеси $\varphi = Q_{\text{газа}} / (Q_{\text{пара}} + Q_{\text{гор.см.}})$ в зависимости от доли горючей смеси в суммарном потоке пара и горючей смеси $\beta = Q_{\text{гор.см.}} / (Q_{\text{пара}} + Q_{\text{гор.см.}})$, выявили, что количество несгоревшего газа относительно суммарного расхода пара и горючей смеси φ не превышает 0,6 % в диапазоне изменения β от 10 до 30%.

3.3 СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Целью данного исследования было изучение влияния расходов водородно-кислородной смеси и водяного пара, поступающих на вход высокотемпературного водородного пароперегревателя (ВВП) на кинетику сгорания смеси в водяном паре и определение химического состава несгораемого (неконденсирующегося) потока газа, присутствующего на выходе из ВВП. Методика исследования базировалась на измерении состава продуктов сгорания. Для этого был применен метод газовой хроматографии.

Для отбора газовых проб для целей хроматографии на экспериментальном стенде была сделана система отбора проб. Данная система находилась на газовой магистрали после измерителя расхода несгораемого газа. Несгораемый газ из магистрали с помощью перистальтического насоса через медицинскую иглу в пакет для отбора проб. Отбор проб производился с помощью пакетов объёмом 150-200 мл из многослойной фольгированной плёнки. Дальнейшее описание отбора проб соответствует разделу 3.1.

Газовая хроматография использует процесс разделения смесей газа в хроматографической колонке в присутствии газа носителя [17-19]. В нашем случае использовался элюентный способ разделения газовой смеси, при котором доза анализируемого вещества с помощью шприца вводится в газ-носитель, поступающий в хроматографическую колонку. Из-за разной скорости прохождения компонентов смеси по колонке на ее выходе компоненты будут регистрироваться через разное время после ввода дозы анализируемого вещества. Основной характеристикой хроматографа является время удержания компонента смеси в колонке. На выходе колонки находится детектор теплопроводности (катарометр). Детектор потока включён мостовым способом с другим детектором, находящимся в потоке газа носителя. Таким образом, возможно найти отклонение в теплопроводности от теплопроводности газа носителя. По времени появления сигнала и его амплитуды возможно получить информацию о наличии компонентов в газовой смеси.

В нашем эксперименте хроматографический анализ несгоревшего газа проводился по водороду, кислороду и азоту. Выбор данных компонентов обусловлен тем, что водород и кислород являются компонентами горючей смеси, а азот с кислородом являются компонентами воздуха, который присутствует в паре и горючей смеси в малых количествах. Отсечения паров воды в пробах производилось высушиванием их в вымораживающей ловушке.

Типичный, график хроматограммы, полученный в исследованиях, представлен на рисунке 3.8.

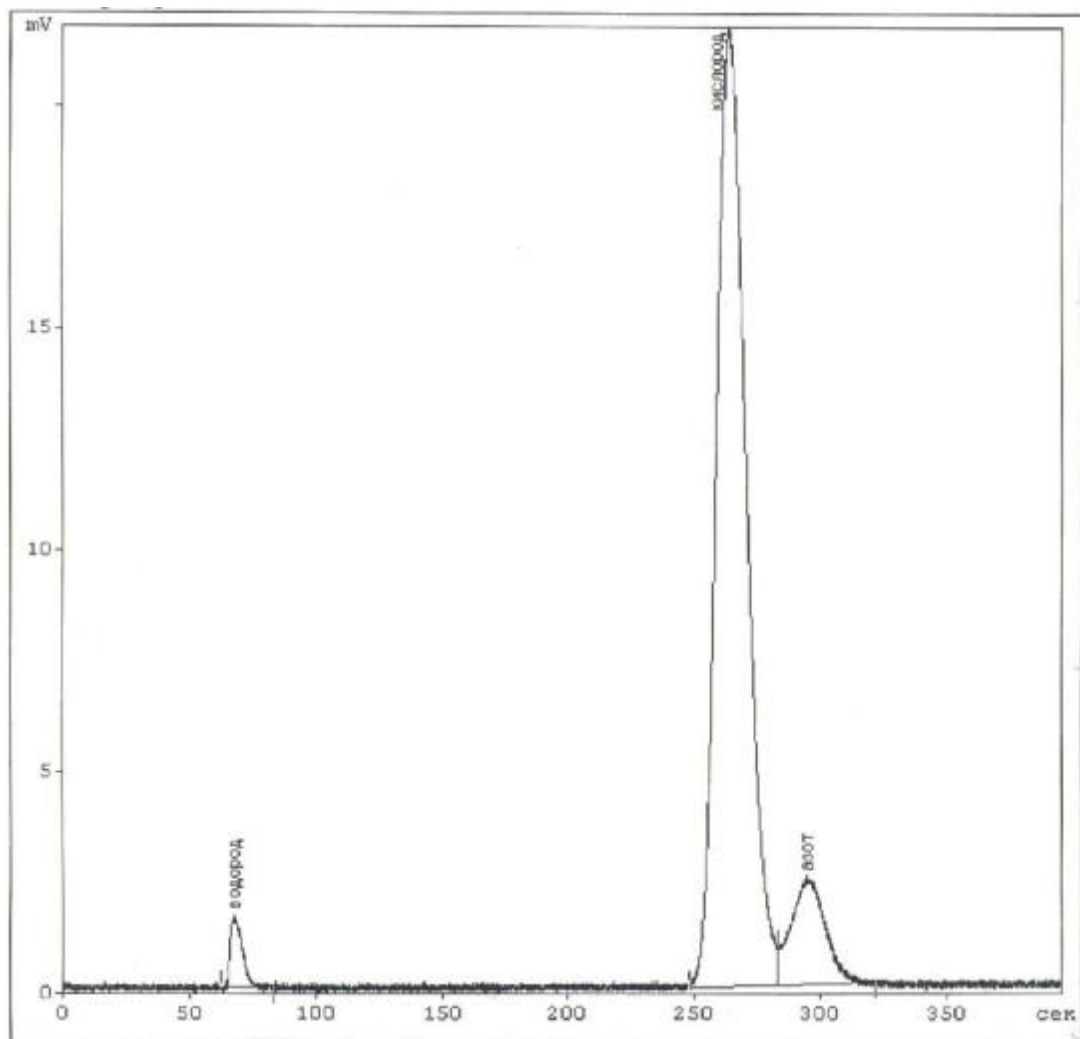


Рисунок 3.8 – График хроматограммы для определения доли водорода, кислорода и азота в горючей смеси:

$$S_{\text{водорода}} = 8,6113 \text{ мВ}\cdot\text{с}, S_{\text{кислорода}} = 295,2573 \text{ мВ}\cdot\text{с}, S_{\text{азота}} = 37,5978 \text{ мВ}\cdot\text{с},$$
$$V_{\text{водорода}} = 63,36\%, V_{\text{кислорода}} = 32,67\%, V_{\text{азота}} = 3,96\%$$

В данном случае взята проба газовой смеси водорода и кислорода, идущая в пароперегреватель из газовой системы после охладителя-сепаратора электролизера. Молярный состав водорода, кислорода и азота в данной смеси определяется следующим образом. На графике по оси y отложен сигнал в мВ с детектора катарометра, по оси x отложено время удержания смеси в колонке в секундах. Первый пик в районе времени удержания 70 с является водородом, второй пик в районе 265 с является

кислородом, третий пик с временем удержания 295 с является азотом. По амплитудам пика и длительности найдем молярную концентрацию компонентов. Для этого нужно найти площади пиков выражающихся в мВ·с. Эти величины хроматограф с АЦП и компьютером автоматически высчитывает сам. Площадь пика водорода $S_{\text{водорода}} = 8,6113$ мВ·с, площадь пика $S_{\text{кислорода}} = 295,2573$ мВ·с, площадь пика $S_{\text{азота}} = 37,5978$ мВ·с. Концентрации вычисляются по следующей формуле:

$$V_i = S_i \cdot K_i / \sum (S_i \cdot K_i),$$

где K_i – коэффициент восприимчивости детектора хроматографа к каждому компоненту. Коэффициент для водорода $K_{\text{водорода}} = 135$, для кислорода $K_{\text{кислорода}} = 2,12$, для азота $K_{\text{азота}} = 2,02$. Подставляя в вышеприведенную формулу полученные значения, получаем относительную долю компонентов в газовой смеси. Проведя такие вычисления, получаем, что молярный состав горючего газа состоит из 63,36% водорода, 32,67% кислорода и 3,96% азота. Видно, что горючая смесь имеет молярный состав, близкий к стехиометрии.

Экспериментальное исследование химического состава несгоревшего газа проводили при различных режимах работы ВВП. После обработки всех хроматограмм была составлена сводная таблица 3.1.

Таблица 3.1 Данные хроматограмм

№	Расход горючей смеси, л/мин	Расход пара, л/мин	$\beta = Q_{\text{гор.см.}} / (Q_{\text{пара}} + Q_{\text{гор.см.}}), \%$	Доля водорода, %	Доля кислорода, %	Доля азота, %
1	10,64	0	100	63,36	32,67	3,96
2	10,64	0	100	63,21	32,64	4,14
3	10,64	0	100	63,81	32,76	3,43
4	10,64	161,7	6,17	65,78	29,66	4,56
5	10,64	161,7	6,17	63,12	31,94	4,94
6	10,64	161,7	6,17	64,06	30,5	5,44
7	15,04	161,7	8,5	64,6	31,77	3,63
8	15,04	161,7	8,5	63,13	33,04	3,83
9	15,04	161,7	8,5	65,03	31,71	3,26

Можно заметить, что отношение концентраций водорода и кислорода практически не изменяется при изменении доли горючей смеси в суммарном

потоке пара и горючей смеси. Это означает, что на выходе из ВВП, кроме водяного пара всегда присутствует не прореагировавшие в реакции горения компоненты водорода и кислорода. Причем доля этих компонентов фактически не зависит от расходов водяного пара и исходной водородно-кислородной смеси. Это обстоятельство всегда будет приводить к наличию в получаемом высокотемпературном паре неконденсируемой газовой компоненты. Для исключения этого явления требуются исследования по изучению относительного влияния концентраций водорода и кислорода в исходной газовой смеси на полноту и кинетику сгорания смеси в потоке водяного пара.

Необходимо отметить, что концентрация азота находится на уровне 0,03–0,06 % от общего расхода пара и горючей смеси. Наличие азота в несгоревшем газе существенно зависит от процесса заправки парогенератора и электролизеров водой и качества воды. Эти обстоятельства являются скорее неизбежными и приводят к стохастическому характеру изменения концентрации азота, при этом его концентрация мала и сравнима с ошибкой измерения концентраций.

3.4 РАСЧЕТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СМЕСИ

Для моделирования стационарного горения стехиометрической смеси водорода и кислорода в потоке пара воды часто применяется модель диссипации вихрей ED (Eddy Dissipation) [20, 21]. Физический смысл этой модели состоит в том, что на интервале времени турбулентного перемешивания реагентов скорость реакции лимитируется стехиометрией, т.е. предполагается, что скорости химических реакций достаточно высоки и максимальный выход продукта реакции определяется минимальной концентрацией исходного реагента. Расчеты с применением этой модели показывают, что максимум температуры в расчетной области может превышать температуру адиабатического сгорания стехиометрической смеси

водорода и кислорода. Это обусловлено тем, что модель не учитывает конечную скорость протекания реакции и возможную диссоциацию образовавшихся молекул воды в высокотемпературном потоке.

Для моделирования процесса горения на данном этапе исследований была применена обобщенная модель диссипации вихрей EDC (Eddy Dissipation Concept) [22, 23]. В рамках этой модели предполагается, что при турбулентном перемешивании горение смеси происходит в мелкомасштабных вихрях. Объемная доля этих вихрей в расчетной ячейке определяется по формуле $\xi^* = C_\xi (v\varepsilon/k^2)^{3/4}$, где k – энергия турбулентности; ε – скорость диссипации k ; ν – кинематическая вязкость; $C_\xi = 2,1377$ – эмпирическая константа. Реагирование в этих объемах происходит на интервале времени турбулентного смешения $\tau^* = C_\tau \sqrt{\nu/\varepsilon}$, $C_\tau = 0,4082$ – эмпирическая константа. При проведении расчетов уравнения химической кинетики в каждой расчетной ячейке численно интегрируются на интервале времени смешения. Вклад реакций в уравнение сохранения i -ой компоненты смеси определяется источником членом

$$R_i = \frac{\rho(\xi^*)^2}{\tau^*(1-(\xi^*)^3)}(c_i^* - c_i)$$

где ρ – плотность смеси, c_i - начальная массовая доля i -ой компоненты смеси, c_i^* - массовая доля i -ой компоненты смеси по истечении интервала времени смешения.

Системы реакций для описания горения водорода и кислорода с учетом образования промежуточных радикалов содержат десятки реакций [24]. Численное интегрирование такой системы, особенно при расчетах трехмерных течений, требует больших вычислительных ресурсов. Поэтому в проведенных расчетах использовалась упрощенная модель «глобальной реакции» $\text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, скорость которой вычислялась по формуле Аррениуса с предэкспоненциальным множителем $9,78 \times 10^8 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и

энергией активации $3,1 \times 10^7$ Дж/кмоль. Для учета возможной диссоциации образовавшихся молекул воды в расчетах учитывалась обратная реакция, скорость которой вычислялась по стандартной методике.

Для апробации модели были проведены расчеты горения стехиометрической смеси водорода и кислорода в предположении, что поток осесимметричен и стационарен. Расчетная область моделировала экспериментальный участок. Тепловые граничные условия на стенках соответствовали идеальной теплоизоляции. В расчетах была получена максимальная температура 3090 К, что хорошо согласуется с известной температурой адиабатического сгорания стехиометрической смеси водорода и кислорода 3073 К.

В расчетах, моделирующих условия эксперимента, предполагалось, что смесь подавалась через трубку диаметром 1.3 мм в заглушенную с одного конца трубу диаметром 20 мм и длиной 200 мм. Расход 4 л/мин при стехиометрической концентрации компонент задавался на входе трубки диаметром 1,3 мм. Поток пара 15 л/мин задавался в кольцевой щели торца. На стенках задавались условия прилипания и непротекания для скорости, на выходе трубы – условия свободного истечения при давлении 1 атм. На торце и стенке трубы учитывался теплообмен с внешней средой в сопряженной постановке: при толщине стальных торца и стенки 2,0 мм рассчитывался теплоперенос через стенки, на внешней стороне которых ставилось условие радиационно-конвективного теплообмена. Коэффициент конвективного теплообмена с внешней средой по справочным данным принимался равным $5,6 \text{ Вт/м}^2\text{К}$, температура внешней среды 288 К. Излучательная способность стенки и внешней среды полагались равными 1, т.е., стенка и среда рассматривались в приближении черного тела.

Результаты расчетов полей продольной компоненты скорости и температуры представлены на рисунках 3.9 и 3.10.

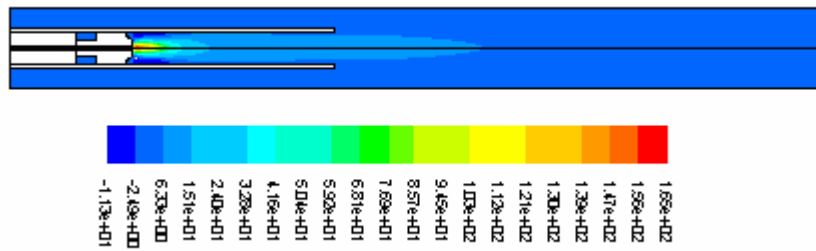


Рисунок 3.9 – Распределение продольной компоненты скорости

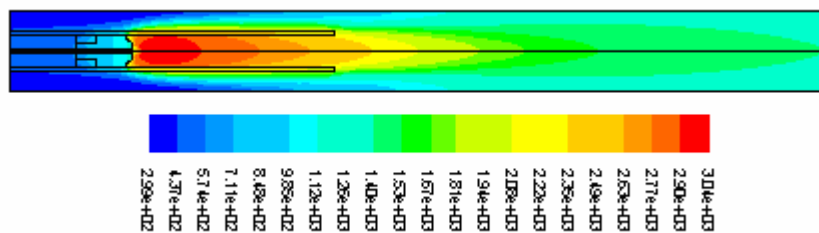


Рисунок 3.10 – Распределение температуры

Вследствие нагрева потока смеси в канале подачи происходит ускорение потока, максимум скорости 162 м/с расположен вблизи среза сопла. Здесь же расположен максимум температуры, практически равный температуре адиабатического сгорания.

Распределение массовых долей водорода, кислорода и пара представлено на рисунках 3.11, 3.12 и 3.13.

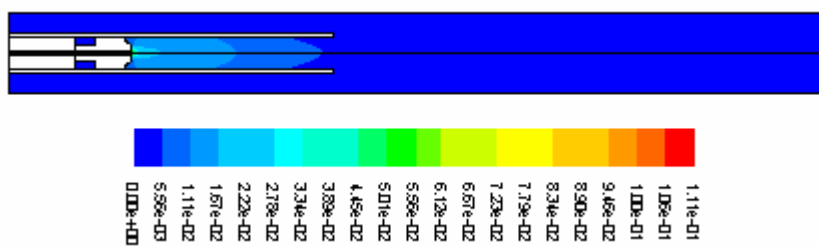


Рисунок 3.11 – Распределение массовой доли водорода

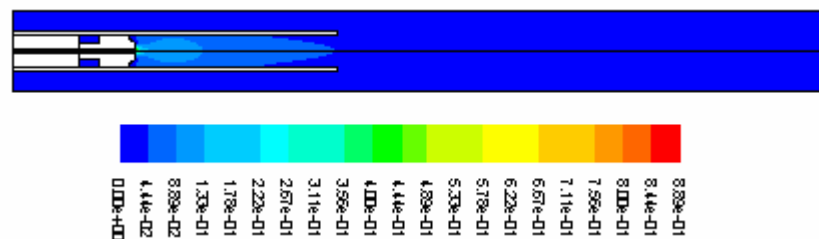


Рисунок 3.12 – Распределение массовой доли кислорода

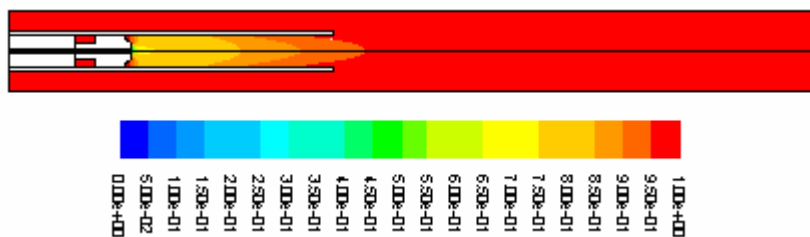


Рисунок 3.13 – Распределение массовой доли пара

Концентрация компонент смеси быстро уменьшается с удалением от среза сопла, т.е. в этой области происходит сгорание смеси, что согласуется с распределением массовой доли пара и температуры.

ВЫВОДЫ

В расчетах, моделирующих условия эксперимента, полное сгорание исходной смеси происходит на расстоянии около 10 калибров от среза трубки подачи смеси. Максимум температуры внутри кожуха сопла практически равен температуре адиабатического сгорания смеси. Температура потока пара перед участком конверсии составляет 1100-1200 К, скорость – 5 м/с. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с данными эксперимента.

4 ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ УРАВНЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ПРОЦЕССЫ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ КОНВЕРСИИ КОНКРЕТНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА

Исследование конверсии органического сырья в среде водяного пара связано с постановкой сопряженной задачи тепломассообмена с фазовыми переходами и наличием гидродинамики газовых потоков при наличии восстановительных химических реакций с учетом краевых условий однозначности. Эта задача описывается дифференциальными уравнениями в частных производных, решение которых при определенных условиях можно найти численными методами.

Основной целью данного раздела является оценка структуры уравнений и их вклада в величину отдельных стадий конверсии твердого топлива в среде водяного пара. Для достижения поставленной цели предлагается провести следующее:

- 1) Анализ уравнений по размерности физических величин (это необходимо для проверки записи уравнений);
- 2) Оценка вклада каждого слагаемого в дифференциальное уравнение с целью, по возможности, его упрощения.
- 3) Приведение уравнений к обобщенному виду для конкретного процесса конверсии органического сырья в среде водяного пара.

Ниже будут рассмотрены сравнительно простые задачи [1, 17, 25].

Оценка структуры уравнений, описывающих процессы тепломассопереноса в элементарной динамической модели топки котельного агрегата при сжигании твердого

Проведем анализ уравнения для потока газа в области 1 (см. п. 1.3).
Уравнение имеет вид:

$$(1-e)r_{11}V_{11}\left(\frac{\partial T_1}{\partial t} + W_1 \frac{\partial T_1}{\partial z}\right) = -a_{13}F_{13}(T_1 - T_3) - a_{12}F_{12}(T_1 - T_2) + q_v V, \text{ при } \tau > 0, \\ 0 < z < L. \quad (4.1)$$

Анализ данного уравнения по размерности физических величин

$$\left[(1-e)r_{11}V_1 \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \right] = \left[\frac{\kappa z}{m^3} \cdot m^3 \cdot K/c \right] = \kappa z \cdot K/c.$$

$$\left[(1-e)r_{11}V_1W_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right) \right] = \left[\frac{\kappa z}{m^3} \cdot m^3 \cdot \frac{m K}{c m} \right] = \kappa z \cdot K/c.$$

Левая часть уравнения (4.1):

$$\text{Первое и второе слагаемые} - [a_{13}F_{13}(T_1 - T_3)] = \left[\frac{Bm}{m^2 K} \cdot m^2 \cdot K \right] = Bm.$$

$$\text{Третье слагаемое} - [q_v V] = \left[\frac{Bm}{m^3} m^3 \right] = Bm.$$

Следовательно, левая часть уравнения имеет размерность $\kappa z \cdot K/c$, а правая часть соответственно в Bm .

Значит следует уже на этой стадии следует уточнить вид этого уравнения.

$$\text{Очевидно, } r_{11} = c\Gamma, \left[\frac{\kappa \text{Дж}}{\kappa z \cdot K} \frac{\kappa z}{m^3} \right].$$

Тогда проверим еще раз:

$$\left[(1-e)r_{11}V_1 \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{m^3 K} \cdot m^3 \cdot K/c \right] = Bm,$$

$$\left[(1-e)r_{11}V_1W_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right) \right] = \left[\frac{\text{Дж}}{m^3 K} \cdot m^3 \cdot \frac{m K}{c m} \right] = Bm.$$

Только в этом случае можно считать, что это уравнение верно.

Оценка вклада каждого слагаемого, входящего в уравнение (4.1). Будем оценивать применительно к реальной установке: теплота сгорания $Q_n^p = 28$ МДж/кг, $d_1=21$ мм, $L=50$ мм – геометрические размеры кускового топлива.

$$\text{Объем засыпки} \quad V = \frac{\rho d_1^2}{4} L = 1,73 \cdot 10^{-2} \quad m^3;$$

$$c_p = 840 \text{ Дж/(кг K)}, \quad \rho = 2000 \text{ кг/м}^3, \quad \varepsilon = 0,2; \quad V=V_1= 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3;$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx 2 K / \text{мин} \approx 0,03 K / c; W_1 = 10 \text{ м/с}; \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1000}{50 \cdot 10^{-3}} = 20 \cdot 10^{-3} \frac{K}{\text{м}}, \text{ тогда}$$

$$\left[(1-e) r_{11} V_1 \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \right] = (1-0,2) 0,840 \cdot 10^3 \cdot 1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 0,03 = 6,8 \cdot 10^2 \text{ Вт.}$$

$$\left[(1-e) r_{11} V_1 W_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right) \right] = (1-0,2) 0,840 \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 1,7 \cdot 10^{-2} \cdot 10 \cdot 20 \cdot 10^3 = 4,6 \cdot 10^6 \text{ Вт.}$$

Оценим правые слагаемые в уравнении (4.1):

$$\alpha_{13} = 100 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К}), T_1 = 2000 \text{ К}, T_3 = 600 \text{ К}, \alpha_{12} = 1500 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \text{ К}), T_2 = 900 \text{ К},$$

$$F_{1,2} = \pi d_2 L = 3,14 \cdot 24 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2. F_{1,2} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2.$$

$$[a_{12} F_{12} (T_1 - T_3)] = 1500 \cdot 3,8 \cdot 10^{-3} (2000 - 900) = 6,27 \cdot 10^3 \text{ Вт},$$

$$[a_{13} F_{13} (T_1 - T_3)] = 100 \cdot 4 \cdot 10^{-3} (2000 - 600) = 0,56 \cdot 10^3 = 5,6 \cdot 10^2 \text{ Вт.}$$

$$Q_v = 10^8 \cdot 1,73 \cdot 10^{-2} = 1,73 \cdot 10^6 \text{ Вт.}$$

Эти оценки показывают о следующем: 1) нестационарной составляющей можно пренебречь (см. рис.2.1.3 – T_1); 2) влиянием теплообмена $a_{13}(T_1 - T_3)$ также пренебрегаем.

Тогда уравнение для области 1 (рисунок 1.2) принимает такой вид

$$(1-e) r_{11} V_1 W_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial z} \right) = -a_{13} F_{13} (T_1 - T_3) + q_v V. \quad (4.2)$$

3. Проведя аналогичные рассуждения, получим следующую систему уравнений:

для потока части в области 2

$$e r_{22} V_2 W_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial z} \right) = a_{12} F_{12} (T_1 - T_2); \quad (4.3)$$

для области 3

$$T_3 \approx T_4; \quad (4.4)$$

для области 4,5

$$T_3 \approx T_4 \approx T_5. \quad (4.5)$$

5 УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА УГЛЕЙ, УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ, ДРЕВЕСИНЫ НА КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ВЫХОД ПРОДУКТОВОГО ГАЗА

Большое количество возможных химических реакций при газификации твердого топлива предполагает возможность получения продуктовых газов различного состава в зависимости от условий проведения процесса. Однако не только от условий проведения процесса и учета термодинамических параметров химических реакций зависит эффективность процесса и состав продуктового газа. Немаловажную роль в этом может играть состав минеральной части твердого топлива. Известно, что увеличение концентрации кальция в угле приводит к увеличению выхода газа и степени конверсии углерода. Имеются сведения о каталитической активности натрия в процессе паровой газификации.

Нами для определения состава продуктового газа использовалась хроматографическая методика. Определения проводились на хроматографе «Цвет-800».

5.1 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ГАЗА

Анализ проводили методом газо-адсорбционной хроматографии. Разделение компонентов осуществляли на двух последовательно соединенных хроматографических колонках, заполненных полисорбом-1 и цеолитом марки NaX (CaX), с последующим фиксированием компонентов с помощью детектора по теплопроводности.

Показатель точности (границы относительной погрешности) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ представлен в таблице 5.1.

Таблица 5.1

№ п/п	Наименование компонента	Среднее значение объемной	Допускаемое расхождение		Показатель точности результатов
			дабс, %	d _{огн} , %	
1	Кислород	0,371	0,10	27,0	11,0
2	Оксид углерода	1,23	0,30	24,0	10,0

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

- Хроматограф лабораторный «Цвет-800»;
- Колонки из нержавеющей стали, длиной 3м, диаметром 3мм -3 штуки;
- Сито лабораторное СЛ-ЭБ 200-1 по ТУ 3618-001-39436682-98, сетка латунная по ГОСТ 6613-80, диаметр ячейки 0,500 мм, предельное отклонение $\pm 0,040$ мм;
- Сито лабораторное СЛ-ЭБ 200-1 по ТУ 3618-001-39436682-98, сетка латунная по ГОСТ 6613-80, диаметр ячейки 0,250 мм, предельное отклонение $\pm 0,020$ мм;
- Электродпечь муфельная лабораторная типа СМОЛ 1,6.2.5.1/11 М.1 ТУ 16-681.139-86 или другого типа, обеспечивающая температуру (1100 ± 50) °С, предел погрешности измерения ± 4 °С;
- Вакуум-насос типа ИЗН-461М ГОСТ 14707-82 или другого типа, обеспечивающий вакуум ПО" мм. рт. ст.;
- Чашка выпарительная 4 ГОСТ 9147-80;
- Ступка 4 ГОСТ 9147-80;
- Пестик 4 ГОСТ 9147-80;
- Эксикатор 1-180 ГОСТ 25336-82;
- Щприц ТУ 38106-479-77;
- Камера резиновая футбольная по ТУ 38106-479-77.

Реактивы и материалы:

- Ацетон по ГОСТ 2603-79;

- Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72;
 - Диметилформамид технический ТУ 2636-056-057 61637-2005;
 - Молекулярные сита (цеолит) марки NaX или CaX, фракция частиц 0,25 - 0,50 мм;
 - Полисорб-1, фракция частиц 0,25 - 0,50 мм, ТУ 6-09-3602-74;
- Стекловолокно или стеклоткань ГОСТ 10727-73.

Таблица 5.2 Условия выполнения хроматографических измерений

Хроматографическая колонка, заполненная полисорбом-1:	
длина	3 м
диаметр	3 мм
Хроматографическая колонка, компенсационная:	
длина	2 м
диаметр	3 мм
Хроматографическая колонка, заполненная молекулярными ситами:	
-длина	3 м
-диаметр	3 мм
- Температура термостата колонок	комнатная
- Температура испарителя	100 °С
- Температура термостата детектора	70 °С
- Ток моста детектора по теплопроводности	100 мА
- Объёмный расход аргона	60 см /мин
- Объём дозы крана-дозатора	1 см

Подготовка к выполнению измерений

Молекулярные сита (цеолит) измельчали в фарфоровой ступке пестиком, отсеивали на ситах фракцию частиц 0,25-0,50 мм. Отмеряли цилиндром 50 см³ фракции, помещали в выпарительную чашку, заливали дистиллированной водой, перемешивали стеклянной палочкой, отделяя цеолит от пыли. Воду в чашке меняли несколько раз, пока она не стала

прозрачной. Цеолит высушивали при комнатной температуре и прокачивали в муфельной печи в течение 4-х часов при температуре 400 °С для удаления адсорбционной воды. Охлаждали цеолит в эксикаторе.

Полисорб-1, фракцию частиц 0,25 - 0,50 мм использовали без обработки.

Перед заполнением колонку промывали хлороформом, ацетоном и сушили в потоке сухого воздуха.

Приготовленными абсорбентами при помощи вакуум насоса заполняли две хроматографические колонки: одну – молекулярными ситами, другую – полисорбом-1. С обоих концов колонки закладывают слой стекловолокна высотой 0,5 - 1,0 см.

На линию газа-носителя с краном-дозатором устанавливали колонку с полисорбом-1. где отделяют диоксид углерода от метана и суммы остальных компонентов (водорода, оксида углерода, воздуха). К выходу первой камеры детектора подсоединяли пустую компенсационную колонку (вне термостата колонок) для исключения наложения пиков. Выход компенсационной колонки подсоединяли на вход второй линии газа-носителя. На эту линию в термостате устанавливали колонку с молекулярными ситами для разделения водорода, кислорода, азота, оксида углерода. Цеолит поглощает диоксид углерода.

Во время работы цеолит адсорбирует воду из анализируемых проб, в результате чего происходит изменение времени удерживания пиков компонентов, что затрудняет количественный расчёт.

Для восстановления разделительной способности цеолита проводится его кондиционирование в приборе следующим образом: отключают ток моста детектора по теплопроводности, прогревают колонки с цеолитом в потоке газа-носителя по программе:

температура 1-й изотермы термостата колонок	100°С
время выдержки 1-й изотермы	1800 с
скорость программирования	5 °С/мин

температура 2-й изотермы термостата колонок	200 °С
время выдержки 2-й изотермы	3600 с
скорость программирования	5 °С/мин
температура 3-й изотермы термостата колонок	300 °С
время выдержки 3-й изотермы	9000 с

Подготовка хроматографа

Включают хроматограф согласно инструкции к прибору и выводят на режим при условиях п. 3.

Пробы отбирали в шприцы 150 мл.

Выполнение измерений

Камеру с анализируемым газом подсоединяют через осушитель с ангидроном к крану-дозатору в положении «отбор пробы», продувают кран-дозатор десятикратным объёмом пробы.

Наблюдают за продувкой по прохождению газа через поглотитель, заполненный водой, подкисленной (2 -3) каплями концентрированной серной кислотой с индикатором метиловым красным. Поглотитель подсоединяют на выход крана-дозатора через резиновую трубку. После продувки крана-дозатора пережимают резиновую трубку для уравнивания давления в кране-дозаторе с атмосферным. Переводят кран-дозатор в положение «анализ». Газ-носитель вытисняет анализируемую пробу из крана-дозатора в хроматографическую колонку.

Пипетку с небольшим количеством запирающей воды, оставшейся после отбора анализируемого газа, подсоединяют одним концом к напорной склянке с водой. Другой конец пипетки подсоединяют через осушитель с ангидроном к крану-дозатору и проводят все операции, указанные выше.

При вытеснении анализируемого газа из пипетки необходимо следить за поднятием воды в пипетке, не допуская переброса воды в линию крана-дозатора. Выписывают хроматограмму.

Вычисление результатов измерений

Качественный анализ проводят сравнением времени удерживания компонента в анализируемой смеси и поверочной газовой смеси.

При данных условиях анализа пики компонентов выходят на хроматограмме в следующей последовательности: водород, метан, оксид углерода.

Количественный расчёт проводят методом нормализации. Результат анализа C , % представляют в виде

$$C = C_1 + C_2 / 2,$$

где C – среднее арифметическое значение результатов двух параллельных измерений, %;

C_1, C_2 – результаты параллельных измерений, %.

5.2 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ УГЛЯ НА ПРОЦЕСС ГАЗИФИКАЦИИ

Для оценки влияния состава минеральной части углей и угольного шлама был выполнен анализ минеральной части углей разреза «Междуреченский» и шахты «Березовская». Анализ минеральной части угольных шламов ЦОФ «Березовская» не делается, так как на этой фабрике обогащается уголь шахты «Березовская» и состав минеральной части шламов аналогичен составу минеральной части угля. Результаты анализа приведены в приложении А.

Обращают на себя внимание большие различия в разных углях концентрацией соединений кальция и натрия. В угле разреза «Междуреченский» кальция больше в 3 раза, а натрия в 4,5 раза. Учитывая эти различия в составе минеральной части углей и возможную каталитическую активность указанных элементов можно было ожидать заметных различий как в протекании процесса, так и в составе газа. Экспериментальные результаты исследования процесса газификации представлены в таблицах 5.3; 5.4; 5.5.

Таблица 5.3 Уголь р. «Междуреченский»

№ п/п	Время, с	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C	Расход пара, л/мин	Расход парокисло родной смеси, л/мин	CO %	CH ppm	O ₂ %	CO ₂ %
1	2	3	4	5	6	4	8	9	10	11
1	90	900	825	436	15,33986	5	17,8	460	10,6	
2	210	945	834	520	14,52662	5	19,5	330	4,2	
3	300	960	839	520	13,69944	5	20,8	290	3,4	
4	360	966	842	562	14,52662	5	20	230	6,4	6,5
5	420	968	844	569	14,35054	5	21,3	230	4,5	
6	480	980	844	573	14,05565	5	21,7	200	4	6,6
7	540	997	846	576	13,99646	5	20,7	210	4,2	
8	600	971	850	586	14,4093	5	21,9	220	5,5	6,3
9	660	990	852	568	13,99646	5	20,7	150	3,7	6
10	720	990	855	555	13,52038	5	20	200	3,7	6,3

Таблица 5.4 Уголь ш. «Березовская»

№ п/п	Время, с	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C	Расход пара, л/мин	Расход парокисло родной смеси, л/мин	CO %	CH ppm	O ₂ %	CO ₂ %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	60	967	836	290	15,10892	5				
2	210	974	850	485	14,2917	5				
3	270	976	850	506	14,4093	5				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	330	979	856	520	14,2328	5	20	0	19	6,5

5	390	978	853	529	14,76039	5	22,5	0	5	6,8
6	450	975	854	536	14,2917	5	22,3	0	4	6,6
7	510	979	857	545	14,52662	5	22	0	4,5	6,5
8	570	978	861	547	14,52662	5	22	0	4,8	7
9	630	990	849	549	13,9372	5	22,5	0	3,8	6,5
10	690	990	856	557	14,52662	5	22,5	0	5	6,8

Таблица 5.5 Угольный шлам ЦОФ «Березовская»

№ п/п	Время, с	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T ₃ , °C	Расход пара, л/мин	Расход парокислор одной смеси, л/мин	CO %	CH ppm	O ₂ %	CO ₂ %
1	60	980	785	100	15,16676	5				
2	120	985	810	444	15,05101	5				
3	180	990	829	487	14,99303	5	16,3	210	4	18,4
4	240	1000	837	514	14,52662	5	17,9	180	2,4	15,7
5	300	1000	846	532	14,70206	5	19,63	150	2,1	14,4
6	360	1006	850	543	14,70206	5	20	130	2	13,2
7	420	1008	851	550	14,64365	5	21	130	2	12,5
8	480	1008	854	555	14,52662	5	21,7	90	1,9	12,5
9	540	1004	855	560	14,52662	5	21,8	80	2,1	11,2
10	600	1013	856	564	14,2328	5	21,2	80	2,5	11,2
11	660	1020	859	544	14,11477	5	22,1	70	2,7	9,9
12	720	1013	857	556	14,52662	5	18,5	0	4,7	8,1
13	780	1006	870	565	13,9372	5	19,9	0	6	9,3
14	840	1009	871	563	13,87787	5	22,3	50	3,4	9,8
15	900	1011	866	563	14,46799	5	21,5	0	5	8,7

Полученные результаты показывают, что при проведении паровой бескислородной газификации возможно получение продуктового газа богатого водородом (соотношение $H_2/CO > 2$).

Низшая теплота сгорания (ккал/нм³) чистого сухого газа рассчитанная по формуле Менделеева, представляющей собой выражение:

$$Q_H^c = 30,2 \cdot CO + 25,8 \cdot H_2 + 85,55 \cdot CH_4 + 54,7 \cdot H_2S + 141,07 \cdot C_2H_4 + \\ + 152,26 \cdot C_2H_6 + 217,95 \cdot C_3H_8 + 335,28 \cdot C_6H_6$$

в нашем случае:

$$Q_H^c = 30,2 \cdot CO + 25,8 \cdot H_2 + 85,55 \cdot CH_4$$

составит:

$$Q_H^c = 30,2 \cdot 29 + 25,8 \cdot 62 + 85,55 \cdot 0,1 = 2483,955 \text{ ккал/нм}^3$$

$$Q_H^c = 2483,955 \cdot 4,19 = 10407,77 \text{ кДж/нм}^3$$

Анализ представленных результатов показывает, что процесс газификации разных образцов протекает, очевидно, по-разному. Прежде всего, необходимо отметить наличие метана в газах, полученных из угля шахты «Березовская». Еще одна особенность. Которая обращает на себя внимание, это различия в зависимостях температуры на выходе из газифицируемого образца (T_3) от температуры пара на входе (T_1). Эти зависимости представлены на рисунке 5.1.

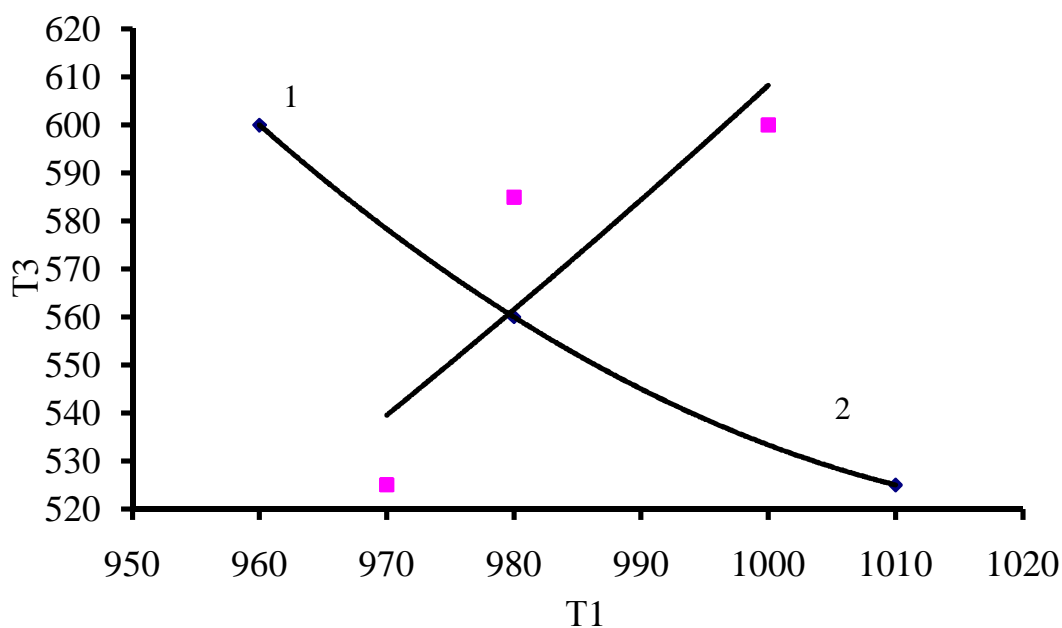


Рисунок 5.1 – Зависимость температуры на выходе из газифицируемого образца (T_3) от температуры газифицируемого водяного пара (T_1); 1 – уголь разреза «Междуреченский», 2 – уголь шахты «Березовская»

Такой неожиданный ход зависимости (1) можно объяснить протеканием наряду с эндотермическими реакциями (2.1) и (2.2) обратных реакций (2.5), (2.6) и (2.7). Если учесть различия в составе минеральной части углей, то можно предположить, что соединения кальция и натрия могут играть важную роль в процессе газификации. В углях соединения натрия находятся в составе соединения $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, а кальция в виде $CaCO_3$. При нагревании первое соединение теряет воду, а второе превращается в оксид:



На рисунке 5.2 представлены зависимости изменения концентрации CO_2 и CH_4 в процессе газификации.

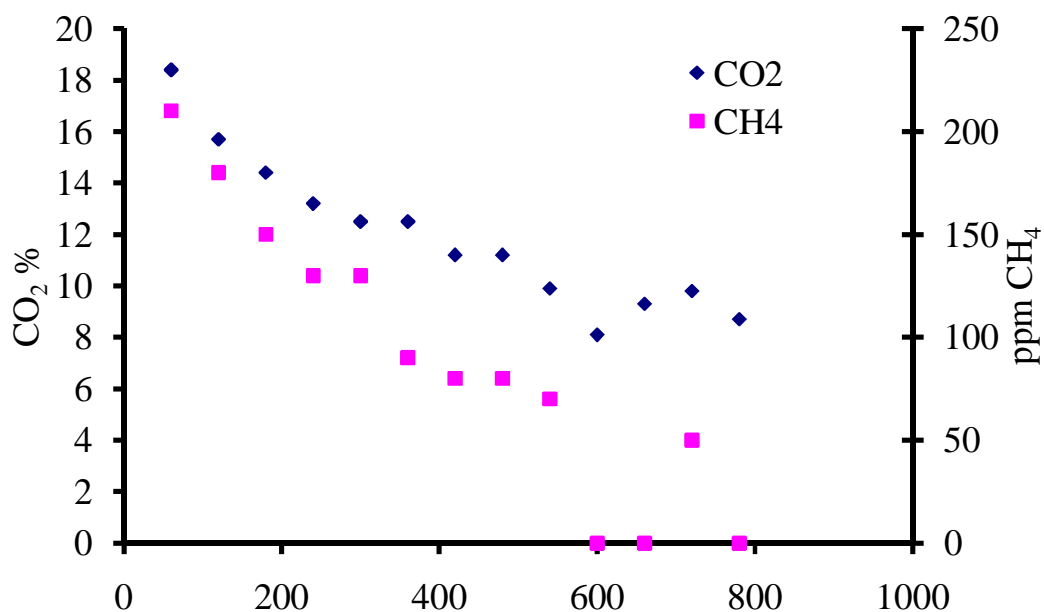


Рисунок 5.2 – Изменение концентраций CO₂ и CH₄ в процессе газификации (шлам ЦОФ «Березовская»)

Уменьшение концентрации CH₄ в продуктовом газе указывает на изменение какого-то внутреннего фактора во времени. Учитывая то, что каталитически активные соединения при нагревании претерпевают изменения, можно предполагать, что *CaO* катализирует реакцию (2.5) дегидрирования метана, а соединение, содержащее *Na₂O* реакцию образования метана (2.6), (2.7). На протекание реакции дегидрирования метана указывает и факт снижения скорости конверсии углерода при увеличении температуры газифицирующего пара (см. раздел 2.2).

Из анализа представленных результатов следует, что для получения продуктового заданного состава следует учитывать не только условия проведения процесса газификации (температуру, давление, состав газифицирующего агента) но и состав минеральной части угля.

6 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В СРЕДЕ ВОДЯНОГО ПАРА

В связи с тем, что имеются экспериментальные данные по газификации твердого топлива в горновом газогенераторе, была сделана попытка в разработке математической модели. Она основана на следующих предположениях :

1. Теплофизические свойства I, C_p, r, D кускового угля, смеси газов, влаги, паров смолы, стенки реактора принимаются постоянными в текущий момент времени и зависящими от температуры.
2. Скорости химических реакций зависят от температуры и подчиняются закону Аррениуса.
3. Геометрические размеры угольных частиц в процессе газификации остаются неизменными.
4. Коэффициенты тепло, массообмена и влагосодержания постоянны, но различны по величине.
5. Реакции пиролиза протекают в кинетическом режиме во всем объеме отдельной частицы.
6. Скорость продвижения фронта горения кускового угля есть величина постоянная.
7. Пылевидное топливо и высокотемпературный водяной пар подается с момента зажигания летучих и их расход остается неизменным во времени.

При формулировке задачи математического моделирования зажигания, горения, подачи дутья и пылевидного топлива в двумерной нестационарной постановке будем использовать накопленный опыт исследований [1–19].

Система уравнений, описывающая отдельные стадии процесса имеет вид:

1. Постоянная во времени подача паровоздушного дутья высокой температуры при атмосферном давлении.

Уравнение неразрывности имеет вид

$$\frac{\partial r_{\partial} U_{\partial}}{\partial x} + \frac{1}{r} (r r_{\partial} U_{\partial}) = 0; \quad 0 < x < l_n, 0 < r < r_{cm}. \quad (6.1)$$

при $x = 0$ $U_{\partial} = U_0; (2.6.2) \quad r = 0 \quad U_{\partial} = U_0; \quad (6.3)$

при $r = r_1$ $\frac{\partial U_{\partial}}{\partial r} = 0. \quad (6.4)$

2. Прогрев кускового топлива с динамикой выхода и горения летучих.

Уравнение неразрывности реагирующей смеси газов запишем так

$$\frac{\partial r U_x}{\partial x} + \frac{1}{r} (r r U_r) = 0; \quad 0 < x < l_n, 0 < r < r_{cm}. \quad (6.5; 6.6)$$

при $x = 0$ $U_x = U_0; (2.6.6) \quad r = 0 \quad U_r = U_0; \quad (6.7)$

при $r = r_1$ $\frac{\partial U_r}{\partial r} = 0. \quad (6.8)$

Уравнение движения газа в осевом, радиальном и тангенциальном направлениях

$$\frac{\partial r U_x^2}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r r U_x U_r) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (2 m_g \frac{\partial U_x}{\partial x}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r m_g \frac{\partial U_r}{\partial r}) +$$

$$+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r m_g \frac{\partial U_r}{\partial x}) - \frac{2}{3} \frac{\partial r k}{\partial x},$$

$$\frac{\partial r U_x U_r}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r r U_r^2) - \frac{r U_q^2}{r} = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial x} (m_g \frac{\partial U_r}{\partial x}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (2 r m_g \frac{\partial U_r}{\partial r}) +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x} (m_g \frac{\partial U_x}{\partial r}) - 2 \frac{m_g U_r}{r^2} - \frac{2}{3} \frac{\partial r k}{\partial r}, \quad (6.9)$$

$$\frac{\partial r U_x U_q}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r r U_r U_q) + \frac{r U_r U_q}{r} = \frac{\partial}{\partial x} (m_g \frac{\partial U_q}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial x} (m_g \frac{\partial U_q}{\partial x}) +$$

$$+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r m_g \frac{\partial U_q}{\partial r}) - \frac{U_q}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r m_g) \quad (6.10)$$

Уравнения диффузии газовых компонентов запишем в таком виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(r_5^j C_j) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r r_5^j U_r C_j) + \frac{\partial}{\partial x}(r_5^j U_x C_j) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r r_5^j D_j \frac{\partial C_j}{\partial r}) + \\ + \frac{\partial}{\partial x}(r_5^j D_j \frac{\partial C_j}{\partial x}) + R_{5j} + R_{5m}, \quad j=1\dots 6. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Уравнение энергии газовых компонентов

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^5 r_i^j C_{pi} \frac{\partial T}{\partial t} + r_5^j C_{p5} (U_r \frac{\partial T}{\partial r} + U_x \frac{\partial T}{\partial x}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r l \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial x}(l \frac{\partial T}{\partial r}) \\ + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial q}(l \frac{\partial T}{\partial r}) + q_p r_1 R_p - q_{2s} r_2 R_{2s} + q_{3s} R_{3s} + q_{CO} R_{CO} + q_{H_2} R_{H_2} + q_{CH_4}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$U_r = \frac{k}{m} \frac{\partial P}{\partial r}, \quad U_x = \frac{k}{m} (\frac{\partial P}{\partial r} - r_5 g), \quad U_q = U \cos q,$$

$$P = \frac{r_5 RT}{M}, \quad M = 1 / \sum_{j=1}^7 \frac{c_j}{M_{5j}}, \quad \sum_{j=1}^7 c_j = 1, \quad \sum_{j=1}^7 j_j = 1.$$

Система уравнений (6.1)-(6.11) решается при краевых условиях:

$$\begin{aligned} t=0: \quad j_i = j_{iH}, \quad i=1\dots 4, \quad c_j = c_{jH}, \quad j=1\dots 6, \quad r_5 = r_{5H}, \\ T(x, r, q) = T_H = idem; \quad T(0 < r < r_1, x=0, 0 < q < p) = T_0, \\ T(r, x=0, q) = T_H, \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$r=0 \quad \frac{\partial c_j}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0; \quad (6.14)$$

$$r=r1: \quad c_j = c_{jH}, \quad P = P_H, \quad l \frac{\partial T}{\partial r} = a_{\text{эфф}}(T - T_{cm}); \quad (6.15)$$

$$x=0: \quad \frac{\partial P(r < r1, q, t)}{\partial x} = r_5 g - \frac{m j_{50} U_x}{k j_5}, \quad l \frac{\partial T(r < r1, q, t)}{\partial x} = a_0(T(r < r1, q, t) - T_0),$$

$$P(r > r1) = P_e, \quad l \frac{\partial T(r > r1, q, t)}{\partial x} = a_1(T(r > r1, q, t) - T_e), \quad (2.6.16)$$

$$r_5 j_5 D_j \frac{\partial c_j(r > r1)}{\partial x} = b_1(c_j - c_{je}), \quad (6.17)$$

$$r_5 j_5 D_j \frac{\partial c_j(r < r1)}{\partial x} = b_0(c_j - c_{j0}); \quad (6.18)$$

$$x=L: \quad \frac{\partial P}{\partial x} = -r_5 g, \quad \frac{\partial c_j}{\partial x} = 0, \quad l \frac{\partial T(r, q, t)}{\partial x} = a_2(T(r, q, t) - T_s); \quad (6.19)$$

$$q=0: \quad T(r < r1, 0 < x < L1, t) = \Theta 1;$$

$$q=p: \quad T(r < r1, 0 < x < L1, t) = \Theta 2; \quad (6.20)$$

$$0 < q < p: \quad \frac{\partial T(r < r1, L1 < x < L2, t)}{\partial q} = 0.$$

Здесь U_d , U_x , U_r – соответственно скорости паровоздушного дутья, газов, м/с;

индексы 0, e, s, H соответствуют величинам, характеризующим источник зажигания, внешнюю среду, конденсированную фазу и начальное состояние твердого топлива; j_i ($i=1...5$) – объемные доли твердого топлива, кокса, золы и газовой фазы соответственно; r_i ($i=1...5$) – плотности твердого топлива, влаги, кокса, золы и газовой фазы, кг/м³; T_e , T_s – температуры внешней среды и конденсированной фазы, К; P – давление газообразных продуктов, в том числе в порах кускового твердого топлива, Па;

$q_p, q_{s2}, q_{s3}, q_{co}, q_{H_2}, q_{CH_4}$ – тепловые эффекты реакций пиролиза твердого топлива, испарения влаги, окисления кокса, оксида углерода, водорода и метана, Дж/кг; $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6, c_7$ – массовые концентрации кислорода, оксида углерода, диоксида углерода, водорода, метана, водяного пара и азота; $C_{p5} = \sum_{j=1}^7 C_{p5j} \cdot c_j, I_5 = \sum_{j=1}^7 I_j \cdot c_j$, Дж/(кгК), Вт/(мК); a_0, a_1, a_2 – соответственно коэффициенты теплообмена, характеризующие теплообмен слоя твердого топлива с внутренней стенкой камеры; теплообмен потока газа со стенкой, для пористой среды $a_1 = a[1 - k_1(r_j U)]$, k_1 – эмпирическая константа, (м²с)/кг; теплообмен наружной стенки камеры с окружающей средой, Вт/(м²К).

Отметим, что поставленная задача отличается от известных [1-17]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментальных исследований зависимости влияния температуры водяного пара и состава органического сырья на процесс конверсии и выход продуктового газа, разработки физического и математического описания процесса конверсии, численного моделирования изменения определяющих параметров процессов горения водородно-кислородной смеси и смеси в среде водяного пара, а также химического анализа неполноты сгорания горючей смеси, позволяют сделать следующие выводы:

1. С повышением температуры реагирующего агента перегретого водяного пара с 800 до 900°С скорость конверсии повышается для Кузбасского угля и шламов ЦОФ «Березовская», но понижается для угля разреза «Междуреченский».

2. Минеральная часть угля в большей степени оказывает влияние на скорость конверсии и на качественный выход продуктового газа, чем состав органической части.

3. Газификация углеродсодержащих материалов в среде водяного пара при температурах выше 800°С атмосферного давления позволяет получить продуктовый газ с соотношением $H_2/CO \geq 2$.

4. Количество несгоревшего газа относительно суммарного расхода пара и горючей смеси не превышает 0,6 % в диапазоне изменения доли горючей смеси в общем расходе смеси и водяного пара от 10 до 30%, причем несгоревшая горючая смесь имеет молярный состав, близкий к стехиометрии.

5. Оценка структуры уравнений, описывающих процессы тепломассопереноса при конверсии органического сырья в среде водяного пара, показала, что в разработанной обобщенной математической модели нестационарной составляющей и влиянием теплообмена можно пренебречь.

На втором этапе НИР в результате проведенного аналитического обзора научно-информационных источников, патентного поиска и проведения экспериментальных, теоретических и численных исследований достигнута полнота решения поставленных задач техническим заданием и календарным планом.

Область использования результатов исследований определяется конкретными условиями ведения процесса конверсии в зависимости от вида сырья и параметров ведения процесса. При частичной газификации в зависимости от условий процесса может быть получен газ для использования в качестве высококалорийного топлива, либо как сырье для получения углеводородов, а также получения твердого углеродсодержащего остатка. Полная газификация направлена на получение газа различного состава для использования в производстве химических продуктов или энергии. Зольный мелкодисперсный остаток используют, в частности, в строительном производстве.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Пат. 2254518 Российская Федерация, МПК F 23 G 5/24, F 23 G 5/027, F 23 G 5/16. Способ обработки твердых бытовых отходов / Систер В. Г., Гонопольский А. М., Щепилло Л. В., Нефедова Ю. А.; заявитель и патентообладатель Систер В. Г., Гонопольский А. М. - № 2003131091/03; заявл. 23.10.03; опубл. 20.06.05. – 2 с.: ил.

2. Пат. 2185418 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/00, С 10 J 3/02, В 01 J 23/44. Способ получения газа из торфа / Афанасьев А. Е., Сульман Э. М., Усанов А. Е., Мисников О. С.; заявитель и патентообладатель Тверской государственный технический университет. - № 2000130184/04; заявл. 05.12.00; опубл. 20.07.02. – 1 с.: ил.

3. Пат. 2321617 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/54. Способ получения газа из твердого топлива / Заворин А. С., Макеев А. А., Казаков А. В., Подоров С. В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Томский политехнический университет. - № 2006145105/04; заявл. 18.12.06; опубл. 10.04.08. – 2 с.: ил.

4. Пат. 2225429 Российская Федерация, МПК С 10 В 5/08, С 10 J 3/02, С 10 J 3/20. Опытная газогенераторная установка на древесном или торфяном топливе с паровоздушным дутьем / Ветров И. М., Шабаров А. Б., Андреев О. В., Шатарин А. В.; заявитель и патентообладатель Тюменский государственный университет. - № 2003108085/15; заявл. 24.03.03; опубл. 10.03.04. – 4 с.: ил.

5. Пат. 2238961 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/48, С 10 В 47/06. Установка для производства высококалорийных газов из твердого топлива / Шломин В. В., Вылегжанин Г. Г.; заявитель и патентообладатель Шломин В. В., Вылегжанин Г. Г., Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства. - № 2003120709/15; заявл. 09.07.03; опубл. 27.10.04. – 3 с.: ил.

6. Пат. 2255960 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/20, С 10 J 3/48, F 23 B 7/00. Теплогазогенератор твердого топлива / Шломин В. В., Коркин В. А., Еремеев Н. С.; заявитель и патентообладатель Шломин В. В., ООО ПТФ «Евростиль-НН», ОАО «ЦНИИМЭ». - № 2002119742/15; заявл. 26.07.02; опубл. 27.01.04. – 3 с.: ил.

7. Pat. EP2121874, Int. Cl. C10J3/00. Drying and gasification process / Cork D.; applicant and patentee Corky S Carbon and Comb Pty Ltd - № EP20080706089; appl. 15.02.08; pub. 25.11.09. – 22 p.: fig.

8. Пат. 2337941 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/00. Устройство для газификации твердого топлива / Заворин А. С., Макеев А. А., Казаков А. В., Подоров С. В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Томский политехнический университет. - № 2006145107/15; заявл. 18.12.06; опубл. 10.11.08. – 2 с.: ил.

9. Пат. 2376482 Российская Федерация, МПК F 02 B 43/08. Способ газификации топлива для питания двигателя внутреннего сгорания и установка для его осуществления / Комаров В. П., Ульянов А. Н., Шаповалов Ю. Н., Куфа Э. М., Андреев В. А., Долгих О. В., Складнев Е. В.; заявитель и патентообладатель Ульянов А. Н. - № 2008120836/06; заявл. 27.05.08; опубл. 20.12.09. – 4 с.: ил.

10. Пат. 2282655 Российская Федерация, МПК С 10 В 49/02, С 10 J 3/04, С 10 J 3/20. Система внутрицикловой газификации твердого топлива с промышленной выработкой полукокса / Сучков С. И., Срибнер Н. Г., Сомов А. А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт». - № 2005117739/15; заявл. 09.06.05; опубл. 27.08.06. – 2 с.: ил.

11. Пат. 2315083 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/20. Газификатор твердого топлива / Князев А.Е.; заявитель и патентообладатель ФГУП Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». - № 2006102507/15; заявл. 30.01.06; опубл. 10.08.07. – 3 с.: ил.

12. Pat. CA 2716387, Int. Cl. C 10 J 3/14, C 10 J 3/16. Method and device for converting carbonaceous raw materials / Kammerloher H.; Johannssen S.; Stevanovic D.; applicant and patentee Kronos AG. - № CA20092716387; appl. 28.02.09; pub. 03.09.09. – 19 p.: fig.

13. Пат. 2342598 Российская Федерация, МПК F 23 G 5/027, F 23 G 5/32. Газификатор для термической переработки углеродсодержащих отходов и способ их переработки / Кузнецов А. П., Тоболкин А. С., Макаров П. А., Усачев Н. Я., Крючков В. А., Леванова Л. И.; заявитель и патентообладатель Кузнецов А. П., Тоболкин А. С., Макаров П. А., Усачев Н. Я., Крючков В. А., Леванова Л. И. - № 2007107244/03; заявл. 27.02.07; опубл. 27.12.08. – 7 с.: ил.

14. Пат. 2342599 Российская Федерация, МПК F 23 G 5/027, F 23 G 5/32. Газификатор для термической переработки углеродсодержащих отходов и способ их переработки / Кузнецов А. П., Тоболкин А. С., Макаров П. А., Усачев Н. Я., Крючков В. А., Леванова Л. И.; заявитель и патентообладатель Кузнецов А. П., Тоболкин А. С., Макаров П. А., Усачев Н. Я., Крючков В. А., Леванова Л. И. - № 2007107243/03; заявл. 27.02.07; опубл. 27.12.08. – 5 с.: ил.

15. Pat. EP2195401, Int. Cl. C10J3/14; C10J3/78. Gasification process / Zabolotny E. R.; Tauber C. E.; Yopak F. J.; Barker J. L.; Lahaye P. G.; applicant and patentee Zabolotny E. R.; Tauber C. E.; Yopak F. J.; Barker J. L.; Lahaye P. G. - № EP20070811066; appl. 03.08.07; pub. 16.06.10. – 9 p.: fig.

16. Pat. CA 2730323, Int. Cl. C 10 J 3/46, C 10 J 3/48. Coal gasifier / Yamamoto T.; Yokohama K.; Koyama Y.; Ota K.; Ishii H.; applicant and patentee Mitsubishi Heavy Ind Ltd. - № CA20092730323; appl. 10.07.09; pub. 29.04.10. – 32 p.: fig.

17. Пат. 2345276 Российская Федерация, МПК F 23 B 90/00, F 23 C 1/00. Способ сжигания углеводородного топлива / Дигонский С. В., Тен В. В.; заявитель и патентообладатель Дигонский С. В., Тен В. В.- № 2007125798/06; заявл. 10.07.07; опубл. 27.01.09. – 4 с.

18. Пат. 2084493 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/14. Способ газификации твердого топлива, способ газификации угля и устройства для их осуществления / Садовский Р. С.; заявитель и патентообладатель ЦРС Серрайн Инжиниэс Инк. - № 93004509/04; заявл. 23.07.91; опубл. 20.07.97. – 6 с.: ил.

19. Pat. US 7883556, Int. Cl. C 10 L 3/00. Dual fuel slagging gasifier / Wintrell R.; applicant and patentee Wintrell R. - № US20060601396; appl. 17.11.06; pub. 08.02.11. – 8 p.: fig.

20. Pat. Appl. WO 2010120495, Int. Cl. H 01 L 31/0256. Two stage dry feed gasification system and process / Ji S.; applicant and patentee Conocophillips CO; Ji S. - № WO2010120495; appl. 21.10.10; pub. 21.10.10. – 13 p.: fig.

21. Пат. 2290428 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/54, С 10 J 3/56. Способ конверсии угля с получением качественного водорода для топливных смесей и диоксида углерода, готового к утилизации, и устройство для его осуществления / Лайон Р. К.; заявитель и патентообладатель Дженерал Электрик Компани. - № 2002120963/04; заявл. 30.07.02; опубл. 20.02.04. – 10 с.: ил.

22. Пат. 2385343 Российская Федерация, МПК С 10 В 49/02, F 23 G 5/027. Способ переработки углерод- и/или углеводородсодержащих продуктов и реактор для его осуществления / Анигуркин М. В., Арсамаков А. Х., Бадалян Г. П., Долматов Д. И., Ерусланов А. В., Панфилов В. А., Поляков П. В.; заявитель и патентообладатель ЗАО НПК «Интергаз», ООО «Мировые Экологические Стандарты». - № 2008148491/15; заявл. 10.12.08; опубл. 27.03.10. – 11 с.: ил.

23. Pat. JP7207284, Int. Cl. C10J3/00; C10J3/46; C10J3/48. Coal gasifier / Natate Y.; applicant and patentee Mita Industrial CO Ltd. - № JP19940002834; appl. 14.01.94; pub. 08.08.95. – 3 p.: fig.

24. Пат. 2359011 Российская Федерация, МПК С 10 J 3/00. Способ конверсии твердого топлива и установка для его осуществления (варианты) /

Лурий В. Г., Пузырев Е. М.; заявитель и патентообладатель Лурий В. Г. - № 2008107042/04; заявл. 27.02.08; опубл. 20.06.09. – 9 с.: ил.

25. Пат. 2333929 Российская Федерация, МПК С 10 В 49/10, С 10 J 3/66, С 10 J 3/84. Способ и установка для газификации твердого топлива / Щипко М. Л., Рудковский А. В., Кузнецов Б. Н.; заявитель и патентообладатель Институт химии и химической технологии СО РАН. - № 2007107226/04; заявл. 26.02.07; опубл. 20.09.08. – 5 с.: ил.

26. Пат. 2150045 Российская Федерация, МПК F 23 G 5/027. Способ переработки горючих твердых бытовых отходов / Манелис Г. Б., Фурсов В. П., Полианчик Е. В.; заявитель и патентообладатель Институт проблем химической физики РАН. - № 98101334/03; заявл. 22.01.98; опубл. 27.05.00. – 4 с.: ил.

27. Пат. 2238962 Российская Федерация, МПК С 10 L 3/00, С 10 J 3/02, С 10 J 3/14. Способ получения газообразного топлива / Лебедева З. И., Бондарев В. Я., Ефимов Л. М., Рыжов В. А., Гушер Л. К., Сандлер Ю. А.; заявитель и патентообладатель Российская Федерация в лице государственного заказчика Министерства промышленности, науки и технологии РФ и исполнителя Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности». - № 2003109917/04; заявл. 07.04.03; опубл. 27.10.04. – 2 с.

28. Волков, Э. П. Моделирование горения твердого топлива / Э. П. Волков, Л. И. Зайчик, В. А. Першуков. – М.: Наука, 1994. – 320 с.

29. Агроскин, А. А. Теплофизика твердого топлива. – М.: Недра, 1980. – 256 с.

30. Бабий, В. И. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. / В. И. Бабий, Ю. Ф. Куваев. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 209 с.

31. Сороколуд, Л. М. К вопросу о механизме воспламенения летучих в пылеугольной аэрозвеси. / Теплоэнергетика, 1991, № 3. – С.9-12.

32. Барсамян, Г. Б. Кинетика выделения и горения летучих веществ разных типов углей. / Г. Б. Барсамян, А. О. Назарян, Б. М. Смирнов. // Химия горения твердого топлива. 1992, № 4. – С.102-107.

33. Badzioch, S. Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles. / S.Badzioch, P. B. W. Hawksley. // Industry Eng. Chem. Process. Design Develor. – 1970. Vol. 9, No 4. – P. 521-523 с.

34. Виленский, Т. В. Динамика горения пылевидного топлива. / Т. В. Виленский, Д. Н. Хзмалян. – М.: Энергия, 1978. – 248 с.

35. Mitchell, J. W. A kinetic model of nitric oxide formation and pollutant formation in furnaces / J. W. Mitchell, J.M. Tarbell // Program. Energy Combust. Sci. – 1980. Vol. 6, No 2. – P. 201-222.

36. Wendt, J. O. L. / J. O. L. Wendt // Progr. Energy Combust. Sci. 1982. Vol. 6, No 2. – P. 201-222.

37. Fu, W. / W. Fu, Y. Zhang, H. Har, J. B. Wang // Fuel. – 1989. Vol. 68, No 4. – P. 505-510.

38. Anthony, D. B. / D.B. Anthony, J.B. Howard // AIChE J. – 1976. Vol.22, No 4. – P. 625-656.

39. Covind, R. Modeling and simulation of an entrained flow coal gasifer / R. Covind, J. Shah // AIChE J. – 1984. Vol. 30, No 1. – P. 79-92.

40. Асланян, Г. С. Численное исследование процессов тепло- и массообмена горячей угольной частицы / Г.С. Асланян, Л.Б. Директор // Теплофизика высоких температур. – 1991, Т. 20, № 3. – С. 570-576.

41. Goyal, A. Modeling of entrained flow coal hydrolysis reactors.1. Mathematical formulation and experimental verification / A. Goyal, D. Gidasov // Industr. Eng. Chem. Process Desingn Develop. – 1982. Vol. 21, No 4. – P. 611-624.

42. Жуков, М. Ф. Плазмохимическая переработка угля / М.Ф. Жуков, Р.А. Калинин, А.А. Левицкий, Л.С. Полак. – М.: Наука, 1990. – 200 с.

43. Miller, J. A. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion / J.A. Miller, C.T. Bowman // Program. Energy Combust. Sci. – 1989. Vol. 15, – P. 287-338.
44. Субботин, А. Н. Тепломассоперенос при зажигании и горении структурно неоднородных сред // Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / ТПУ. – Томск, 2011. – 32 с.
45. Прибатурин, Н. А. Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара / Н.А. Прибатурин, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев, С.А. Шевырев // Вестник КузГТУ. – 2010, № 4. – С. 89-93.
46. Сучков, С. И. Экспериментальная разработка системы газификации твердого топлива для ПГУ / С.И. Сучков, В.И. Бабий, Е.В. Щукин, [и др.] // Теплоэнергетика. – 1998, № 6. – С.43-49.
47. Сучков, С. И. Экспериментальная проработка и проектирование горнового газогенератора на паровоздушном дутье для опытной ПГУ / С.И. Сучков, В.И. Бабий, Е.В. Щукин // Электрические станции. – 1991, № 10. – С.27 -34.
48. Пасконов, В. М. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена / В.М. Пасконов, В.И. Полежаев, Л.А. Чудов. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1984. – 288 с.
49. Шестаков, С. М. Расчет выгорания частиц дробленого топлива в топке с низкотемпературным вихрем котла ПК-24/ С. М. Шестаков, А. П. Парамонова // Теплоэнергетика. – 1985, № 1. – С. 39-44.
50. Маршак, Ю. Л. Организация горения в топках с тангенциальным расположением горелок при сжигании бурых углей / Ю.Л. Маршак, М.Я. Процайло, С.Г. Козлов // Теплоэнергетика. – 1986, № 5. – С. 7-9.
51. Бубенчиков, А. М. Математическое моделирование аэродинамики и тепломассопереноса в устройствах с циркулирующим кипящим слое/ А.М. Бубенчиков, А.В. Старченко, В.В. Стрopus // Теплоэнергетика. – 1995, № 9. – С. 37-41.

52. Дорохов, А. Р. Моделирование тепловыделяющих систем: учеб. пособие / А.Р. Дорохов, А.С. Заворин, В.С. Логинов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2000. – 234 с.

53. Ольховский, Г. Г. / Г.Г. Ольховский, А.Г. Тумановский // Новое в российской энергетике. – 2001, № 5. – С. 8-10.

54. Ходаков, Г. С. / Г.С. Ходаков, Е.Г. Горлов, Г.С. Головин // ХТТ. – 2005, № 6. – С. 15-18.

55. Savage, Ph. E. / Ph. E. Savage // Chem. Rev. – 1999. V. 99, No 2. –P. 1723-1733.

56. Востриков, А. А. / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров // Изв. АН. Сер. хим. – 2001, № 8. – С. 1409-1415.

57. Востриков, А. А. / А.А. Востриков, С.А. Псаров, Д.Ю. Дубов, [и др.] // ХТТ. – 2004, № 4. – С. 29-36.

58. Прибатурин, Н.А. Конверсия углеродсодержащих материалов в среде высокотемпературного водяного пара / Н.А. Прибатурин, А.Р. Богомолов, М.В. Алексеев, С.А. Шевырев // Вестник КузГТУ. – 2010, № 4. – С. 89-93.

59. Разработка технологии переработки органического сырья в среде высокотемпературного водяного пара атмосферного давления с получением высококалорийного газообразного топлива, синтез-газа для получения синтетических жидких топлив и кокса: Отчет о НИР (1 этап) / Кузбасский государственный технический университет (КузГТУ); Руководитель А.Р. Богомолов. - Инв. № 609к-2010; № ГК 14.740.11.0101 шифр «2010-1.1-229-093-003», Москва, 2010. – 218 с., 1 ч.: ил. – 47.

60. Айвазов, Б. В. Основы газовой хроматографии / Б.В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1977. – 182 с.

61. Вяхирев, Д. А. Руководство по газовой хроматографии / Д.А. Вяхирев, А.Ф. Шушунова. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.

62. Яшин, Я. И. Физико-химические основы хроматографического разделения / Я.И. Яшин. – М.: Химия, 1976. – 205 с.

63. Magnussen, B. F. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion / B.F. Magnussen, B.H. Hjertage // Proc. 16th Symp. (Int'l.) on Combustion. The Combustion Institute. – 1976.

64. Spalding, D. B. Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames / D.B. Spalding // Proc. Combust. Inst. – 1971, Vol. 13 – P. 649-657.

65. B. F. Magnussen. On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reaction in Turbulent Flow / B.F. Magnussen // Nineteenth AIAA Meeting, St. Louis. – 1981.

66. Gran, I. R. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Part 2. Influence of combustion modeling and finite-rate chemistry / I.R. Gran, B.F. Magnussen // Combustion Science and Technology. – 1996. – P. 119:191.

67. Li, Juan. An Updated Comprehensive Kinetic Model of Hydrogen Combustion / Juan Li, Zhenwei Zhao, Andrei Kazakov, Frederick L. Dryer. – International Journal of Chemical Kinetics. – 2004, Vol. 36. – P. 566-575.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ОАО УГОЛЬ-С
 Центр Новых Технологий Глубокой Переработки Углей и Сертификации
 Россия, 650044, Кемерово, ул Гравийная 40/1, Тел.: 3842+394085, E-mail: coal-c@mail.ru
АККРЕДИТОВАННАЯ ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
 АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии
 № РОСС RU.0001.21ТУ26



УТВЕРЖДАЮ
 Руководитель ИЛ ОАО "Уголь-С"
Манякова Т.П.

ПРОТОКОЛ
№ 312 от 22.04.2011
испытания образца

Заказчик
Ответственный исполнитель
по гос. контракту № 14.740.11.010
Е.И. Кагакин

Адрес
650000 г.Кемерово, ул. Весенняя, 28

Телефон
904-960-93-16
(3842)39-63-32

Наименование продукции
Уголь каменный

Маркировка образца
Березовская

Марка

Описание образца/Комментарии
Проба предоставлена Заказчиком.

Код пробы **04/04/11/312**
 Дата приема образца **04.04.2011**
 Дата выдачи результатов **22.04.2011**

Результаты испытаний

Показатель	Оксида в золе, %	Элемента в угле, %
Кремний	71,11	2,646
Алюминий	16,54	0,697
Титан	0,77	0,037
Железо	5,80	0,323
Кальций	1,48	0,071
Магний	0,46	0,026
Натрий	0,72	0,042
Калий	2,10	0,139
Фосфор	0,26	0,009
Сера	0,76	0,278

Ответственный исполнитель

Продолжение приложения А

ОАО УГОЛЬ-С

Центр Новых Технологий Глубокой Переработки Углей и Сертификации
Россия, 650044, Кемерово, ул Гравийная 40/1, Тел.: 3842+394085, E-mail: coal-c@mail.ru

АККРЕДИТОВАННАЯ ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии
№ РОСС RU.0001.21ТУ26



УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ИЛ ОАО "Уголь-С"
Манякова Т.П.

**ПРОТОКОЛ
№ 317 от 22.04.2011
испытания образца**

Заказчик
Ответственный исполнитель
по гос. контракту № 14.740.11.010
Е.И. Кагакин

Адрес
650000 г.Кемерово, ул. Весенняя, 28

Телефон
904-960-93-16
(3842)39-63-32

Наименование продукции
Уголь каменный

Маркировка образца
Междуреченский

Марка

Описание образца/Комментарии
Проба предоставлена Заказчиком.

Код пробы **04/04/11/317**
Дата приема образца **04.04.2011**
Дата выдачи результатов **22.04.2011**

Результаты испытаний

Показатель	Оксида в золе, %	Элемента в сухом угле, %
Кремний	57,97	2,563
Алюминий	21,43	1,073
Титан	0,86	0,049
Железо	6,23	0,412
Магний	1,95	0,111
Кальций	4,16	0,281
Натрий	3,08	0,216
Калий	1,01	0,079
Фосфор	1,08	0,045
Сера	2,22	0,223

Ответственный исполнитель