

**ГАЗИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ****С.А. Шевырёв<sup>1</sup>, С.С. Азиханов<sup>1</sup>, М.В. Алексеев<sup>2</sup>, А.Л. Сорокин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово, Россия, [ssa.pmahp@kuzstu.ru](mailto:ssa.pmahp@kuzstu.ru), [azihanov@rambler.ru](mailto:azihanov@rambler.ru)

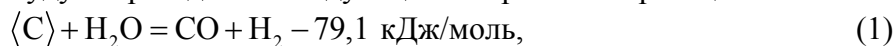
<sup>2</sup>Институт Теплофизики им. С.С. Кутателадзе, г. Новосибирск, Россия  
[alekseev@itp.nsc.ru](mailto:alekseev@itp.nsc.ru), [als52@inbox.ru](mailto:als52@inbox.ru)

В последнее десятилетие все более актуальной становится проблема энергетической независимости и безопасности производственных процессов и объектов жизнеобеспечения. Одним из основных приоритетов в развитии топливно-энергетического комплекса (ТЭК) на период до 2050 года является повышение доли угля в топливно-энергетическом балансе России. Необходимо также расширение нетопливного использования органической части угля, в частности, создание индустрии глубокой комплексной переработки с получением широкого ассортимента сырья для химической промышленности. С другой стороны, рост темпа добычи и увеличение доли обогащения угля влечет за собой возрастание количества угольных отходов, содержащих органическую составляющую в количестве, экономически целесообразном для использования, но не вполне пригодных для переработки с использованием существующих традиционных технологий. К таким отходам можно отнести высокотемпературные шламы углеобогащительных фабрик, а также штыб, образующийся при угледобыче.

Применение нетрадиционных технологий позволяет перерабатывать такие материалы, в результате чего образуется технологический газ с высоким содержанием  $H_2$  и  $CO$ . Как одну из таких технологий можно выделить высокотемпературную (до  $1200^\circ C$ ) бескислородную паровую газификацию. Преимущество использования газифицирующего агента в виде водяного пара подтверждается недавними зарубежными исследованиями, представленными, в частности, в работах [1-5]. Исследования направлены на реализацию технологий конверсии органического сырья на основе использования перегретого водяного пара с целью получения высококалорийного продуктового газа или синтез-газа для химических производств.

Среди достоинств технологии паровой газификации отходов угледобычи и углеобогащения особо стоит выделить следующие: возможность перерабатывать твердые органические вещества с различными физико-химическими характеристиками; снижение вредных выбросов при утилизации опасных и вредных веществ; возможность организовать безотходное производство; применение внутрициклового газификации в производстве тепла и электрической энергии позволяет повысить энергетический КПД ТЭЦ [6]; технологический газ, получаемый в процессе газификации углеродсодержащего материала, может быть использован как среднекалорийное топливо ( $6,7-18,8$  МДж/м<sup>3</sup> [7]), и как исходный продукт для синтеза химических веществ (спирты, синтетическое жидкое топливо и др.).

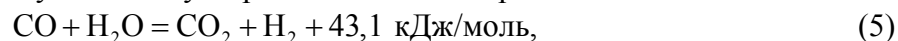
Газификация твердых топлив и их отходов в потоке водяного пара может быть охарактеризована как совокупность гетерогенных и гомогенных реакций [8-11]: Для некоторых реакций можно не учитывать наличие в топливе и газифицирующем агенте небольших количеств неосновных составляющих как азот, сера, инертные газы. В исследованиях авторов использовались карбонизированные отходы угольной промышленности, вследствие чего, если допустить, что они состоят только из углерода и минеральной составляющей, будут справедливы следующие гетерогенные реакции:





Приведенные реакции являются стехиометрическими, т.е. характеризуют суммарные количественные соотношения исходных и конечных продуктов газификации углерода. Они не отражают последовательности реакций топлива, так как в действительности они проходят в определенной последовательности и с образованием промежуточных продуктов. Этими уравнениями с достаточной полнотой описываются гетерогенные реакции образования требуемых или желаемых газообразных соединений. Реакции (1)-(3) эндотермические, однако именно эти реакции определяют газификацию угля. Одновременно учитывается, что первичные продукты газификации, например  $CO_2$ , могут в дальнейшем взаимодействовать с углеродом, еще находящимся в реакционном объеме, или с соединениями натрия, калия, кальция, входящими в состав минеральной части. При этом не принимается во внимание, что из твердого топлива также получают продукты его термического разложения: углекислота, вода, водород и продукты полукоксования (углеводороды) которые могут взаимодействовать с углеродом при высоких температурах. Гомогенные превращения первоначально образовавшихся газов описываются уравнениями:

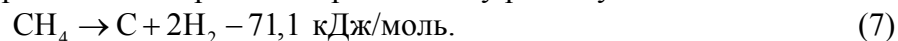
возможна реакция между оксидом углерода и водяным паром



при взаимодействии оксида углерода и водородом может образоваться метан



который в условиях процесса подвергается термическому распаду



Из изложенного выше следует, что газификация представляет собой сложное сочетание гетерогенных и гомогенных процессов. Возможно и последовательное, и параллельное протекание этих реакций. Механизм этих процессов до сих пор еще до конца не выяснен. Вопрос о том, что является первичным продуктом взаимодействия водяного пара с раскаленным коксом, является предметом дискуссий. Равновесия эндотермических реакций (1)-(3) при повышении температуры смещены в сторону образования соответственно  $CO$  и  $H_2$ , но выход указанных продуктов (равновесный) уменьшается при повышении давления при не высоких температурах. Равновесие экзотермической реакции (5) сдвинуто в сторону образования исходных продуктов при температурах выше  $1000^\circ C$  и не зависит от давления. Образование метана по реакции (6) более вероятно при повышении давления газификации. Приведенные уравнения не учитывают образования углеводородов  $C_2$  и выше. Это ограничение обоснованно, потому что реакции газификации протекают со скоростью, достаточной для технических целей, только при таких высоких температурах, когда образование высших углеводородов практически исключается.

Термодинамические расчеты позволяют определить равновесные составы газов в зависимости от температуры и давления газификации. Однако использовать результаты этих расчетов для предсказания реального состава газов трудно из-за значительных различий в скоростях реакций и влияния на процесс ряда технологических факторов. Скорость реакций газификации лимитируется: скоростью химических превращений в газовой фазе; скоростью химических реакций на поверхности твердой фазы, скоростью диффузии реагентов и продуктов реакций в пограничном слое и скоростью диффузии в порах. При температурах  $600-900^\circ C$  процесс газификации протекает преимущественно в кинетической области, а при температурах выше  $900^\circ C$  – преимущественно в диффузионной. В реальных условиях процесс газификации протекает в промежуточной области, и скорость его зависит от кинетических и диффузионных факторов. Процессы газификации интенсифицируют путем

повышения температуры, а также увеличения скорости дутья водяного пара или развития реакционной поверхности.

Для изучения реального состава продуктового газа в процессе конверсии углерода в данной работе исследована газификация массива частиц карбонизированных угольных отходов Кузбасского угольного бассейна в потоке водяного пара атмосферного давления. Для приближения процесса газификации к кинетической области использовали измельченные карбонизированные отходы угольной промышленности и вели процесс при высоких температурах и скоростях паровых потоков. Полный процесс газификации, включающий реакции (1)-(5), является эндотермическим, в связи с чем, для поддержания процесса конверсии в изотермических условиях, принята схема организации аллотермического процесса, когда требуемое тепло подводится с помощью газифицирующего агента – водяного пара.

Исследования процесса паровой газификации отходов проводились на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рисунке 1. Конверсия образцов осуществлялась в плотном слое в среде высокотемпературного (до 1200°C) водяного пара без доступа кислорода при давлении, незначительно превышающем атмосферное. Высокотемпературный водяной пар получали смешиванием низкопотенциального пара, получаемого в парогенераторе, и высокотемпературного пара, получаемого в результате горения кислородно-водородной смеси. Расходные характеристики по низкопотенциальному пару и горючей смеси составляли соответственно 5...10 л/мин ( $T=120-130^{\circ}\text{C}$ ) и 2...5 л/мин. В качестве исходного материала использовали карбонизированные отходы при добыче угля шахты «Березовская» и разреза «Междуреченский», а также шлам ЦОФ «Березовская» (таблица 1). Внутренний диаметр реактора составлял 21 мм.

Таблица 1. Характеристика используемых материалов

Образец	Элементный состав, %			Технический анализ		
	N	C	H	Влагосодержание $W^a$ , %	Выход летучих веществ $V^d$ , %	Зольность $A^d$ , %
Штыб угля шахты «Березовская»	1,51	77,27	3,94	1,08	19,27	9,59
Штыб угля разреза «Междуреченский»	1,89	80,04	3,94	1,07	19,76	7,96
Шлам ЦОФ «Березовская»	-	83,8	4,84	1,92	30,61	46

Фракционный состав частиц 3-4 мм; масса засыпки: для углей около 2,5 г, для шлама около 3,5 г. Измерения концентраций продуктов реакций ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) осуществлялись на поточном газоанализаторе Тест-1.

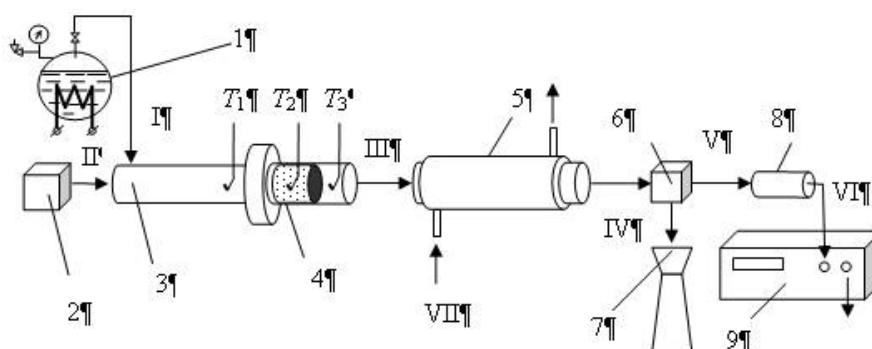


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

- I – вход низкотемпературного пара; II – вход высокотемпературного пара; III – выход паро-газовой смеси;
- IV – выход конденсата; V – выход влажного газа; VI – выход сухого газа; VII – охлаждающая вода
- 1 – парогенератор; 2 – генератор горючей смеси; 3 - зона смешения рабочего участка;
- 4 – реакционная зона рабочего участка; 5 – конденсатор; 6 – емкость разделения;
- 7 – емкость сбора конденсата; 8 – емкость осушения газа; 9 – газоанализатор
- $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  – соответственно измерение температуры перед реакционной зоной, в реакционной зоне и после нее

В результате экспериментальных исследований были получены зависимости образования основных продуктов процесса паровой газификации от времени процесса при постоянных расходах пара, его температуры, а также исходного сырья. На рисунке 2 показан один из характерных графиков, иллюстрирующий стационарные условия процесса газификации при температуре в слое кокса  $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ , тогда как температура пара перед слоем составляла  $T_1 = 1200^\circ\text{C}$ . Время выхода на стационарный режим процесса газификации, который фиксировали по неизменности температуры в плотном слое кокса, не превышал 80-360 с в зависимости от начальной температуры и расхода пара перед слоем.

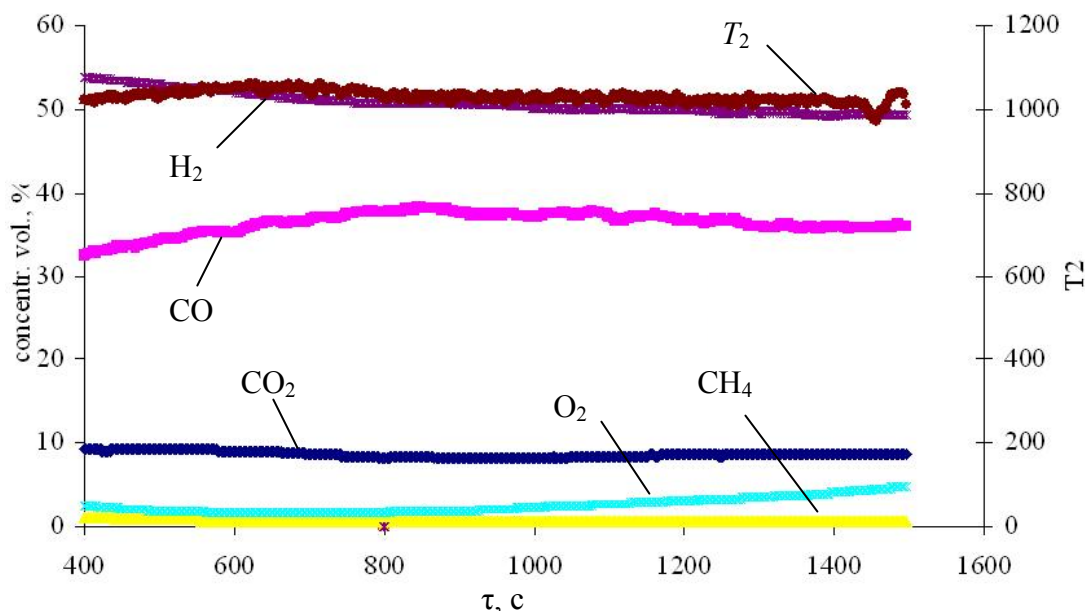


Рис. 2. Зависимости образования характерных продуктов реакций при газификации отходов шахты «Березовская» (стационарные условия); температура в слое материала  $1000^\circ\text{C}$

Из графика 2 видно, что при постоянной температуре процесса газификации (характерно для экспериментов при диапазоне температур процесса от  $700$  до  $1000^\circ\text{C}$ ) наблюдается незначительное снижение доли водорода на протяжении всего времени процесса. Вероятно, этот факт можно объяснить результатом совместных эндотермических химических реакций (1)-(3), по которым происходит образование оксида углерода и водорода и реакции (4), равновесие которой в условиях проведения процесса сдвигается в сторону термодеструкции метана. Эти три гетерогенные реакции лимитируются диффузией в пограничном слое и в порах. С другой стороны, возможно образование метана в газовой фазе при гомогенном превращении по реакции (6) из образовавшегося оксида углерода и водорода. Об этом свидетельствуют результаты измерений концентраций  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  на всем протяжении стационарного периода процесса газификации. В период с  $400$  до  $800$  с происходит увеличение концентрации  $\text{CO}$  при одновременном снижении  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а далее продолжается некоторое снижение концентрации оксида углерода при практически неизменной концентрации метана. В этом случае можно говорить о том, что вначале скорость процесса газификации определяется химической газофазной реакцией, а затем – диффузией в порах и граничном слое. При объяснении процессов, влияющих на состав получаемого газа, можно полагать, что происходит термодеструкция метана по реакции (7), а реакция (5) тормозится вследствие необходимости повышенного давления для ее эффективного протекания.

В проводимых авторами опытах было исследовано влияние на содержание компонентов в технологическом газе температуры в плотном слое углеродсодержащего

материала при обработке газифицирующим водяным паром. На рисунке 3 представлены характерные зависимости изменения концентрации CO для карбонизированных угольных отходов шахты «Березовская» в зависимости от времени процесса при различных температурах, а на рисунке 4 – зависимости изменения концентрации CO<sub>2</sub>. Данные приведены для стационарного режима работы реактора.

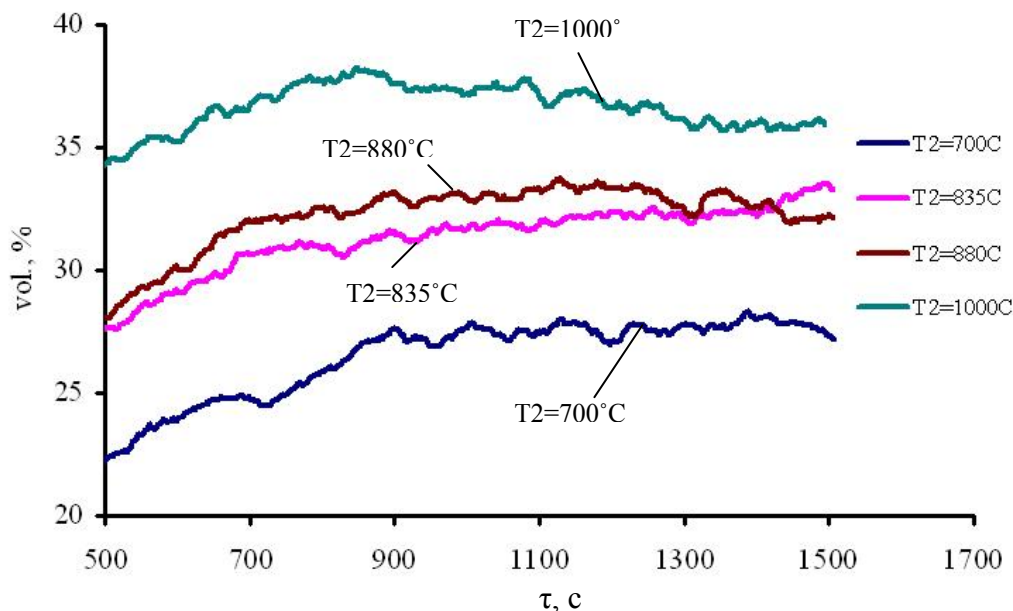


Рис. 3. Зависимость влияния температуры в слое материала на содержание CO в технологическом газе. Отходы угля шахты «Березовская» (стационарные условия)

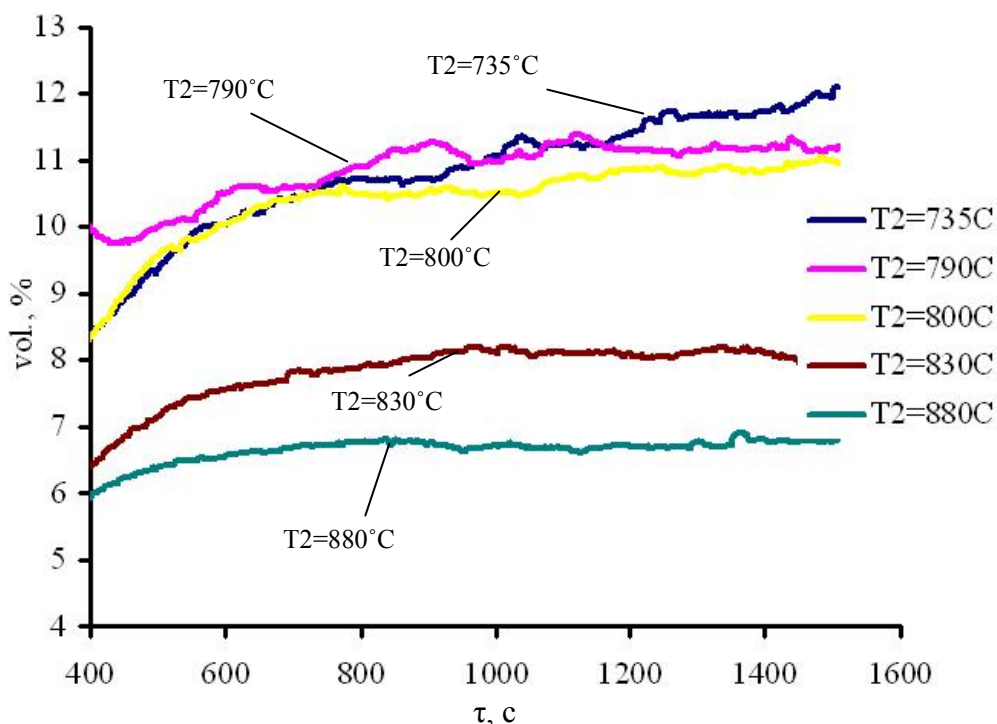


Рис. 4. Зависимость влияния температуры в слое материала на содержание CO<sub>2</sub> в технологическом газе. Отходы угля шахты «Березовская» (стационарные условия)

Стоит отметить, что повышение температуры в слое материала способствует значительному возрастанию доли CO и одновременному снижению CO<sub>2</sub> в получаемом

продуктовом газе. Данный факт, полагаем, объясняется тем, что с повышением температуры существенный вклад в образование оксида углерода вносят гетерогенные реакции (1) и (3), где в последней реакции расход диоксида углерода восполняется при протекании реакции (2), а гомогенное взаимодействие образовавшегося оксида углерода с водяным паром по реакции (5) тормозится.

Для установления влияния температуры процесса газификации на степень превращения и его скорость, были проведены расчеты этих величин. Для исследуемых образцов угольных отходов была рассчитана степень конверсии ( $X$ ) и скорость конверсии ( $k$ ) по следующим формулам:

$$X = \frac{m_0^{\text{af}} - m^{\text{af}}}{m_0^{\text{af}}}; \quad (8)$$

$$k = X/\tau, \quad (9)$$

где  $m_0^{\text{af}}$  – исходная масса материала (на беззольную основу);  $m^{\text{af}}$  – масса материала после процесса газификации;  $\tau$  – длительность процесса газификации.

Результаты расчета скорости конверсии и степени конверсии представлены в таблице 2 и на рисунке 5.

Таблица 2 Зависимость скорости конверсии ( $k$ ) от температуры

Междуреченский	Температура, °С	700	760	860	880	900	1000
	$k \cdot 10^5$	5,270232338	7,760395	15,90967	19,82243	24,7661	35,25124
Березовская	Температура, °С	735	790	800	830	880	1000
	$k \cdot 10^5$	8,905313641	8,738113	14,13851	21,29802	16,51076	42,88399
Шлам	Температура, °С	710	780	850	900	1000	
	$k \cdot 10^5$	11,75383705	13,50113	27,19006	34,38209	41,63121	

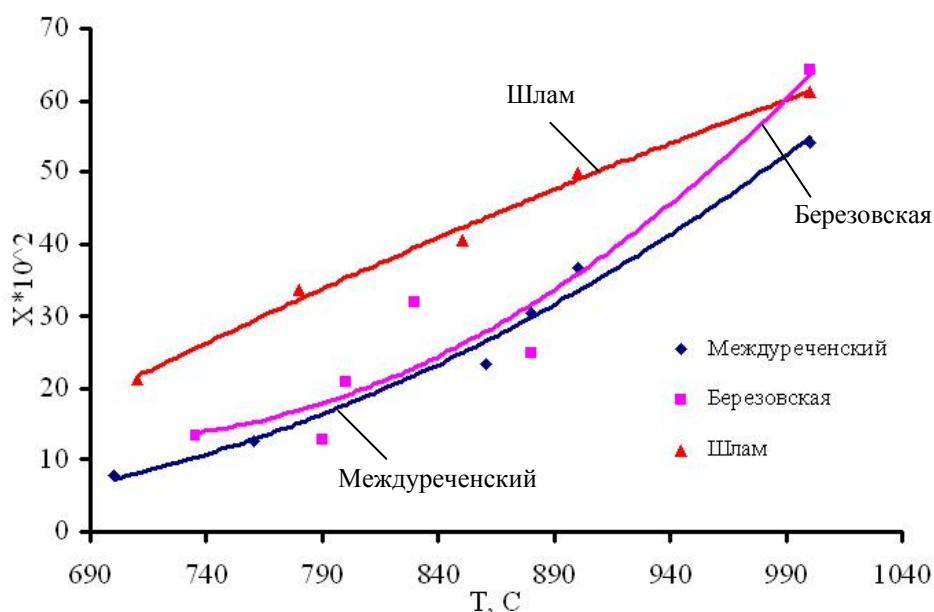


Рис. 5. Зависимость степени конверсии  $X$  от температуры в слое материала для отходов углей и шлама. Время процесса 1500 с

Из табл. 2 и рисунка 5 видно, что повышение температуры в слое материала способствует ускорению гетерогенного взаимодействия углерода с потоком высокотемпературного водяного пара, что говорит о повышении реакционной способности

углерода. Видно, что наиболее активно с потоком высокотемпературного водяного пара взаимодействует образец отхода угля шахты «Березовская», а также шламы этих углей после обогащения. Меньшую активность показал образец отхода угля разреза «Междуреченский». Данный факт можно объяснить различием в составе минеральной части использованных образцов. В [12] рассматривался вопрос влияния состава минеральной части на кинетические характеристики процесса газификации. Было отмечено, что существенную роль в образовании конечных продуктов газификации играют соединения щелочных металлов, причем зависимость влияния согласно [12] выглядит следующим образом: Na>K>Ca.

Для исследуемых в эксперименте отходов углей был определен элементный состав минеральной части (таблица 3).

Таблица 3 Содержание минеральных компонентов в угле

Образец	Компонент в сухом угле, %									
	Si	Al	Ti	Fe	Mg	Ca	Na	K	P	S
«Междуреченский»	2,563	1,073	0,049	0,412	0,111	0,281	0,216	0,079	0,045	0,223
«Березовская»	2,646	0,697	0,037	0,323	0,071	0,026	0,042	0,139	0,009	0,278

Сопоставляя элементный состав минеральной части углей (таблица 3) и результаты расчета, представленные на рисунке 5 и в таблице 2, экспериментального исследования процесса газификации можно предполагать, что от элементного состава минеральной части углей зависит степень и скорость конверсии углерода, т.е. минеральные компоненты углей могут обладать каталитическими свойствами, как отмечено в [12]. В нашем случае большее влияние на кинетические характеристики оказывают соединения калия. По-видимому, необходимо учитывать и влияние состояния поверхности газифицируемого материала. Выход газа из образцов в значительной степени зависит от развитой поверхности, наличия и топографии активных центров взаимодействия водяного пара и углерода образца.

Для получаемого технологического газа произведена оценка теплотворной способности по формуле:

$$Q_H^c = \sum_{i=1}^{i=n} q_i^c \cdot v_i^c, \quad (10)$$

где  $q_i^c$  – теплота сгорания горючего газа в смеси;  $v_i^c$  – объемное содержание газа в смеси. Теплотворная способность полученного газа из угольных отходов шахты «Березовская» составляет  $Q_H^c = 11,7$  МДж/нм<sup>3</sup> при следующем компонентном составе технологического газа (температура в слое материала 1000°С): H<sub>2</sub>=55%, CO=35%, CO<sub>2</sub>=8%, CH<sub>4</sub>=0,6%, O<sub>2</sub>=3%.

Одним из показателей эффективности газификации можно принять отношение валовой теплотворной способности технологического газа к валовой теплотворной способности исходного образца при нормальных условиях – теплотворная эффективность охлажденного газа (ТЭОГ) (в зарубежной литературе – cold gas efficiency [13]). Этот показатель характеризует соотношение химической энергии исходного вещества, которая перешла в химическую энергию технологического газа. В связи с этим оценку ТЭОГ можно проводить по следующей формуле:

$$\eta_{\text{когв}} = \frac{V_2 \cdot Q_H^c}{\Delta m \cdot Q_H^{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где  $V_2$  – количество получаемого газа;  $Q_H^c$  – низшая теплота сгорания получаемого газа;  $\Delta m$  – количество вещества, перешедшего в газовую фазу;  $Q_H^{\text{исх}}$  – низшая теплота сгорания исходного вещества.

С целью оценки ТЭОГ для процесса бескислородной паровой газификации был произведен расчет по формуле (11) для следующих условий: исходный образец угольные отходы шахты «Березовская»; температура в слое материала 1000°С; количество вещества, перешедшего в газовую фазу  $\Delta m = 1,3997$  г (степень конверсии  $X = 52,5\%$ ); объем полученного газа  $V_2 = 5,62$  л; низшая теплота сгорания получаемого газа, рассчитанная по (10), 11,7 МДж/нм<sup>3</sup>; низшая теплота сгорания исходного вещества 29,3 МДж/кг:

$$\eta_{\text{конв}} = \frac{5,62 \cdot 11,7}{1,3997 \cdot 29,3} \cdot 100\% = 160,3\%$$

Приведенная первичная оценка (ТЭОГ) получена для условий слоевой газификации исходного вещества. Для полученных экспериментальных результатов значение ТЭОГ свидетельствует о большом потенциале процесса газификации угольных отходов в потоке водяного пара с целью получения среднекалорийного газа, у которого валовая теплотворная способность (энергоемкость) в 1,6 раза выше энергоемкости исходного вещества, перешедшего при конверсии в продуктовый газ, а также получения продуктового синтез-газа без балластных газов.

Выводы. Технология высокотемпературной паровой газификации позволяет перерабатывать твердые угольные отходы (штыб и шламы) в технологический газ с высоким содержанием Н<sub>2</sub> и СО (55% и 35% соответственно).

Аллотермичность процесса довольно просто поддерживается регулированием расхода газифицирующего агента, являющимся одновременно носителем теплоты эндотермических реакций.

Существенное влияние на образование продуктов газификации оказывает температура процесса. Повышение температуры в слое углерода способствует возрастанию доли СО и снижению СО<sub>2</sub> в технологическом газе.

Валовая теплотворная способность получаемого продуктового газа выше в 1,6 раза валовой теплотворной способности исходного вещества, перешедшего в газовую фазу.

#### Список литературы:

1. Ji, K. H. Steam Gasification of Low Rank Fuel-Biomass Coal and Sludge Mixture in a Small Scale Fluidized Bed / K.H. Ji [et al.] // Proc. Of the European Combustion Meeting, 2009. – P. 1-5.
2. Zhang, L. Gasification reactivity and kinetics of typical Chinese anthracite chars with steam and CO<sub>2</sub> / L. Zhang [et al.] // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20. – P. 1201-1210.
3. Liu, H. High-temperature gasification reactivity with steam of coal chars derived under various pyrolysis conditions in a fluidized-bed / H. Liu [et al.] // Energy and Fuels. – 2010, V. 24. – P. 68-75.
4. Chaudhari, S. T. Steam gasification of biomass-derived char for the production of carbon monoxide-rich synthesis gas / S.T. Chaudhari [et al.] // Energy and Fuels. – 2001, V. 15. – P. 736-742.
5. Chaudhari, S. T. Production of hydrogen and/or syngas (H<sub>2</sub>+CO) via steam gasification of biomass-derived chars / S.T. Chaudhari [et al.] // Energy and Fuels. – 2003, V. 17. – P. 1062-1067.
6. Ольховский, Г. Г. Парогазовые установки с газификацией угля: имеющийся опыт и перспективы / Г.Г. Ольховский, А.Г. Тумановский // Новое в российской электроэнергетике. – 2001, № 5. – С. 8-18.
7. Корчевой, Ю. П. Экологически чистые угольные энерготехнологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал. – Киев: Наукова Думка, 2004. – 187 с.
8. Востриков, А. А. Газификация каменных углей водой при сверхкритических условиях / А.А. Востриков [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007, № 4. – С. 29-38.



9. Бахмачевский, Б. И. Теплотехника / Б.И. Бахмачевский [и др.]. – М.: Изд-во Металлургия, 1964. –608 с.
10. Химические вещества из угля / Под ред. И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
11. Гроо, А. А. Численное решение системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих тепло- и массообмен с химическими реакциями в слоевом газификаторе / А.А. Гроо, И.А. Кузоватов, С.Г. Степанов // Математические методы и моделирование. – 2004. - Вып. 33. – С. 71-78.
12. Sharma, D. K. Enhancing the stem gasification reactivity of coal by boosting the factors affecting the gasification reactions in the stepwise coal conversion/ D.K. Sharma // Energy sources. – 2010, part A, 32. – P. 1727-1736.
13. Kumabe, K. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam / K. Kumabe [*et al.*] //Fuel. – 2007, V. 86. – P. 684-689.