

## ТЕПЛОФИЗИКА

УДК 662.764: 662.659

С.А. Шевырѐв, А.Р. Богомолов

**КОНВЕРСИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Задачи бережного использования существующих природных ископаемых должны стать приоритетными направлениями развития в ближайшем будущем. По состоянию на 2001 г. [1] геологические запасы угля составляют 68 % от общих ресурсов горючих ископаемых планеты, на долю же нефти и газа приходится лишь 13 и 19 %, соответственно. Существующее потребление нефти и газа приведет к заметному сокращению их добычи и использования в ближайшем будущем [2, 3].

Прогноз использования топливно-энергетических ресурсов в России показывает, что значительный прирост будет в добыче и переработке угля [4, 5]. Рынок угля сдерживается основным фактором – его отрицательное воздействие на окружающую среду. Преодолеть существующую проблему возможно, в частности, технологий газификации угля. Методам газификации подвергаются любые органические вещества независимо от их химического состава, состава зольной части, примесей серы, крупности, влажности и других свойств. Методами газификации можно получать горючие газы любого состава, начиная от чистых водорода (H), оксида углерода (CO), метана (CH<sub>4</sub>), их смесей в различных пропорциях, пригодных для синтеза аммиака, метанола, и кончая генераторным газом, который можно использовать для энергетических установок любых типов и любого назначения. Особенностью методов газификации являются их масштабные применения. Наконец, газификация угля является чистой технологией с низким выбросом вредных веществ в атмосферу

по сравнению с традиционным сжиганием угля для получения тепла и электроэнергии.

Обладая такими преимуществами и универсальностью, данная технология займет одно из ведущих направлений в области нетрадиционного использования и переработки органических веществ.

**Анализ факторов, влияющих на процесс конверсии**

**Исходное вещество.** Особый интерес в данном случае представляет конверсия опасных и вредных органических отходов различных производств, переработка ископаемого топлива, мало пригодного для энергетических целей, а также утилизация твердых бытовых отходов (ТБО) и других органических веществ.

Снизить экологическую нагрузку энергетики можно с применением чистых угольных технологий, при использовании так называемого комплексного цикла по переработке, совмещенного с газификацией – КЦСГ, включающего в себя газификацию угля и использование горючего газа как рабочего вещества в газотурбинных установках (ГТУ). Технология КЦСГ во всем мире рассматривается как весьма перспективная [17, 21, 29]. Она обладает преимуществами, позволяющими конкурировать с традиционными технологиями, в которых применяется природный газ.

Особую роль при конверсии играют свойства используемого материала. Например, при анализе данных в [18, 17] видно, что при паровой газификации угля заметное влияние на выход продуктов

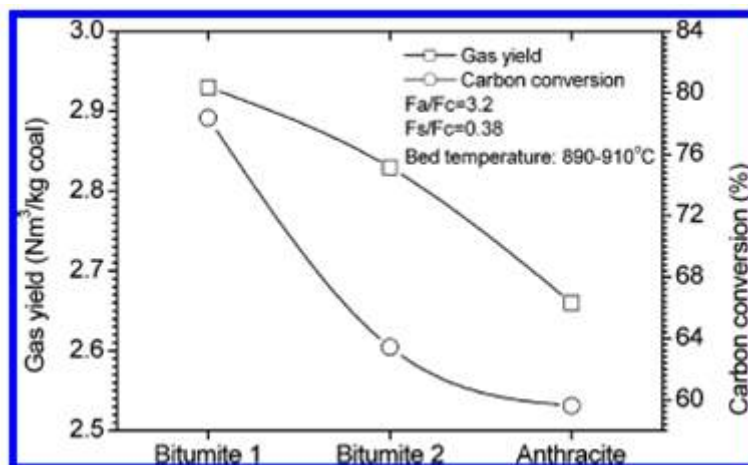


Рис. 1. Влияние типа угля на выход газа и степень конверсии [17]

реакций оказывает метаморфизм угля. Молодые угли с меньшим содержанием углерода и большим содержанием летучих веществ оказываются более активными по сравнению с углями, приближающимися к антрациту по содержанию углерода. У таких углей заметно больше выход газовых продуктов [17] (рисунок 1).

Это, возможно, объясняется влиянием водородных связей между компонентами: для молодых углей они недостаточно прочны, поэтому такие угли более активно реагируют с газифицирующим веществом.

**Размер исходного вещества.** В [25] говорится о том, что с уменьшением размеров частиц топлива интенсификация процессов горения и газификации обеспечивается за счет увеличения не только внешней, но и внутренней реакционной поверхности, роль которой с уменьшением размера частицы возрастает. В [6] представлены данные по различным типам промышленных газификаторов угольного топлива, где авторы указывают, что для плотного слоя размер частиц 3-30 мм, для кипящего слоя – 1-5 мм, в потоке – 0,1 мм. Авторы работы [7], ссылаясь на [30], утверждают о том, что размер частиц угля влияет на скорость газификации, однако при размере меньше 2 мм это влияние становится незначительным и поэтому предпочтительно использовать материал с гранулами менее данного размера.

**Характер движения материала в реакторе.** Можно выделить несколько принципиально отличающихся друг от друга по характеру движения материала в реакторе: в плотном слое, в кипящем слое, в потоке, в расплаве. Наиболее распространенными являются газификация во взвешенном слое и в потоке. Основными преимуществами газификации во взвешенном слое являются благоприятные условия для теплообмена и массообмена, сухое золоудаление. По сравнению с конверсией в потоке вещества существуют такие преимущества как: гибкая подача материала с разной зольностью, ниже стоимость в изготовлении, меньшее потребление кислорода. Однако существуют и недостатки: относительно низкая производительность и степень конверсии; турбулентность газового потока смешивает уголь с частично прореагировавшим газом, и разные частицы твердого топлива пребывают в реакторе неодинаковое время, вследствие чего некоторая часть непрореагировавшего углерода выносится из газогенератора с сырым газом. При газификации в потоке достигаются высокие температуры (1400-2000°C) и обеспечивается самая высокая по сравнению с другими аппаратами производительность реакционного объема. При этом полученные в процессе газификации газы не содержат смол и фенолов [6].

**Влияние основных параметров на процесс конверсии.** Влияние давления на процесс пиролиза и газификации рассмотрено в [22], в которой использовали битумитный уголь. Процесс про-

дили при температуре до 1000°C и давлении 0,1, 0,8, 1,5, 3 и 5 МПа. Исследовано влияние давления на структуру угля и выход основных продуктов реакций: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, легких алифатических углеводородов и воды. По данным [22], пиролиз в основном интенсивно идет при температуре 400-800°C. При 400°C происходит разрушение химических связей и образуются в основном углеводороды, такие как CH<sub>4</sub>. При повышении температуры происходит разрушение углеводородов и перегруппировка молекул в другие газы. Наибольшая потеря массы образцов происходит в диапазоне температур 400-700°C. При повышении давления, пик выхода продуктов при пиролизе смещается в сторону более низких температур (500°C). Возможно, это объясняется более интенсивным образованием летучих веществ и изменением структуры пор материала. Выход газа с ростом давления увеличивается при снижении выхода смольной воды. Энергия активации при низких температурах увеличивается с повышением давления. Органические соединения при пиролизе с ростом давления разрушаются с образованием более низкого класса веществ (метан). Скорость газификации с ростом давления примерно до 1,5 МПа вначале падает, а затем возрастает. Это, возможно, объясняется различной структурой пор и химическими свойствами частиц, используемых при различном давлении.

Влияние давления на процесс конверсии рассмотрено в [23]. В данной работе приведены характеристики паровоздушной газификации суббитумитных углей при давлении 0,5-1,4 МПа и температуре 880-980°C. Конверсию осуществляли в реакторе с внутренним диаметром 200 мм с псевдооживленным состоянием частиц. Для опытов использовали уголь с размером частиц менее 3 мм с влажностью менее 5 %. Скорость псевдооживления при давлении 0,5-1,4 МПа составляла 0,8-1,0 м/с. При анализе предыдущих работ авторы [23] привели эмпирические уравнения по скорости конверсии:

$$-R_A = k c_S (c_{CO_2} + c_{H_2O})^{0,7};$$

где  $c_{CO_2}$  и  $c_{H_2O}$  – концентрации компонентов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O соответственно;  $k$  – константа скорости реакции;  $c_S$  – концентрация доступных активных пор по [31].

Таблица 1. Влияние температуры на выход веществ при давлении 1 МПа.

Состав сухого газа, об. %	904 °C	930 °C	972 °C
H <sub>2</sub>	17,57	18,56	16,63
N <sub>2</sub>	53,72	51,44	50,20
CO	8,02	12,54	15,14
CH <sub>4</sub>	3,59	2,73	2,63
CO <sub>2</sub>	17,10	14,74	15,40

При постоянном давлении и повышении температуры степень конверсии возрастает, причем при 980°C энергия активации составляет 26,12 кДж/моль. Производительность установки (конверсия углерода в час) находится в прямой зависимости от давления: до давления 1,2 МПа в степени 0,76; при давлении 1,2-1,4 МПа в степени 0,55.

В [23] обнаружено, что выход газа увеличивается с увеличением отношения воздух/уголь, тогда как теплотворная способность его снижается. В табл. 1 представлены опытные данные по влиянию температуры на выход продуктов при давлении 1 МПа.

Влияние температуры на процесс конверсии рассматривается в работах [14-24]. Например, в [18] рассматривается газификация угля при повышенных температурах (1000-1500°C). При высоких температурах скорость газификации была выше, чем при более «низких» и соответственно полная газификация частиц достигалась быстрее. В общем случае при повышении температуры происходит увеличение выхода всех веществ реакций. Причем, в основном, растет выход водорода и оксида углерода, тогда как содержание метана снижается.

Одним из самых заметных факторов, оказывающих влияние на скорость газификации, является энергия активации. Она зависит от типа угля, газифицирующего агента, температуры и других факторов. Поэтому при точном моделировании процесса конверсии необходимо знать энергию активации.

**Газифицирующий агент.** В процессах конверсии органического сырья в качестве газифицирующего агента используются различные вещества: водяной пар, воздух, кислород, CO<sub>2</sub>, природный газ [26] и их смеси. Наиболее перспективным способом, на наш взгляд, является паровая газификация при средних значениях температуры (до 1200°C) и давлении, немного выше атмосферного. Существенными преимуществами в данном случае является использование аппаратуры намного дешевле той, что применяется при конверсии в

СКВ; относительная простота получения водяного пара. В [13] представлены данные по физико-химическим характеристикам воды в различных условиях (табл. 2).

Перегретый пар и вода в сверхкритическом состоянии имеют достаточно близкие значения диэлектрической проницаемости. При этом уменьшение проницаемости приводит к повышению растворимости органических веществ и уменьшению растворимости неорганических ионных соединений. Однако растворимость углеводов в перегретом паре недостаточно изучена.

В [16] проведена работа по исследованию кинетики и реакционной способности антрацитов Китая при газификации в потоке водяного пара и диоксида углерода. Конверсию проводили при давлении 0,02-0,1 МПа и температуре 920-1050°C. В работе предложены модели для описания экспериментальных данных. Проведено сравнение скорости газификации при паровом дутье и в потоке CO<sub>2</sub>.

Опыты [16] проводили над обуглившимся углем, полученным, при выдерживании в реакторе в атмосфере азота при 900°C в течении 30 минут. Содержание пара и углекислого газа в смеси составляло от 20 до 100 %. Степень конверсии углерода рассчитывали по уравнению:

$$x = \frac{W_0 - W_\tau}{W_0}, \quad (1)$$

где  $W_0$  – начальное содержание углерода;  $W_\tau$  – содержание углерода на момент времени  $\tau$ .

При анализе опытных данных видно, что с увеличением температуры происходит заметное увеличение скорости конверсии при обработке образцов, как водяным паром, так и углекислым газом. Причем при увеличении парциального давления пара эта тенденция усиливается.

Для оценки реакционной способности угольных частиц в [16] предложено использовать индекс реакционной способности, рассчитываемый по уравнению:

Таблица 2. Характеристики воды в различных условиях

Характеристика	Вода в нормальных условиях	Вода в сверхкритическом состоянии	Перегретый пар
T, К	298	723	723
P, МПа	0,1	27,2	1,4
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	998	128	4,19
Коэффициент диффузии D, м <sup>2</sup> /с	7,74·10 <sup>-8</sup>	7,67·10 <sup>-6</sup>	1,79·10 <sup>-5</sup>
Модуль Гиле	2,82	0,0284	0,0122
$\epsilon$	78	1,8	1,0
Ионное произведение, -lgK <sub>w</sub>	14	21	41
Растворимость O <sub>2</sub> /C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , кг/м <sup>3</sup>	8·10 <sup>-3</sup> /?	$\infty / \infty$	$\infty / ?$

$$R = \frac{0,5}{\tau_{0,5}},$$

где  $\tau_{0,5}$  – время, необходимое для 50 % конверсии углерода в образце.

Авторы [16] работы, опираясь на другие исследования, делают вывод о том, что низкосортные угли имеют большую концентрацию активных зон в своей структуре, поэтому эти угли имеют более высокую реакционную способность. Угли с высоким щелочным индексом (с большим содержанием летучих веществ) также имеют более высокую реакционную способность. При сравнении опытных данных по конверсии в потоке водяного пара и диоксида углерода авторы опираются на другие исследования. В частности говорится, что взаимодействие кокса с паром в 2-5 раз лучше, чем с  $\text{CO}_2$ . Отмечено, что взаимодействие с паром происходит на поверхности микропор уже при размере 6 ангстрем, в то время как для диоксида углерода минимальный размер пор 15 ангстрем.

В [15] проведена газификация низкосортного топлива (биомассы, угля, шламовой смеси) в реакторе с псевдооживленным слоем при температуре от 750 до 900°C. Показана важная роль шламовой смеси как потенциального источника для проведения процесса газификации и получения высококалорийного газообразного топлива. Выявлена низшая теплотворная способность образованных продуктов. С повышением температуры выход водорода и оксида углерода заметно увеличивается. В то же время образование метана и диоксида углерода не так сильно выражено. Выход продуктов соответствовал:  $\text{H}_2$  (12,1-27,8 %),  $\text{CO}$  (16,9-30,0 %),  $\text{CO}_2$  (2,8-6,8 %),  $\text{CH}_4$  (6,5-12,6 %). Низшая теплотворная способность продуктов изменяется в достаточно широком интервале: от 6,143 до 9,204 МДж/м<sup>3</sup>. А для агломератов шлам-уголь-масло и древесной стружки при температуре 900°C и парциальном давлении пара 95 % низшая теплотворная способность 13,384 и 10,063 МДж/м<sup>3</sup> соответственно.

В.С. Зайченко и др. [26] представили технологию получения углеродных материалов путем высокотемпературной переработки древесных отходов и природного газа. Актуальность работы обоснована тем, что биомасса и древесина, как частный случай, являются важнейшим возобновляемым источником углеродсодержащего сырья. В древесине различных пород углерода содержится в среднем около 50% (по массе). Запасы древесины в нашей стране огромны – 70 % территории РФ покрыто лесами, доля которых в мировых запасах составляет около 23 %.

В [24] рассмотрен процесс получения водорода и/или синтез газа из двух продуктов при обработке биомассы (условно можно назвать натуральный материал и обработанный) при температуре 700, 750 и 800°C в реакторе с плотным слоем

при различных расходах водяного пара. Исследовано влияние температуры и расхода пара на выход основных веществ реакций. Определена теплотворная способность получаемого газа и степень конверсии исходного материала. Полученный в ходе экспериментов газ в основном состоит из  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Причем для всех случаев имеет место достаточно высокое молярное отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  (3,9-14,8). Теплотворная способность полученного газа незначительно меняется при различных условиях проведения процесса и составляет в среднем 10,5 МДж/м<sup>3</sup>. В работе рассмотрено влияние расхода водяного пара на процесс конверсии. При повышении расхода при всех температурах проведения экспериментов наблюдается увеличение выхода веществ, но мало сказывается на составе продуктового газа.

**Вода при сверхкритических условиях (СКВ) как реакционная среда.** А.А. Востриков с соавторами [7] исследовали конверсию массива частиц каменного угля в воде при сверхкритических условиях при давлении 30 МПа в диапазоне температур 500–750°C и времени реакции 1–12 мин.

Высокие температура и давление обеспечивают полноту конверсии топлива в горючий газ. Требования к дисперсности угля, степени его обогащения самые умеренные. Наиболее перспективный метод газификации угля – паровая газификация. Это обусловлено тем, что молекулы воды являются донором водорода и кислорода. При этом свойства донора водорода и кислорода вода при сверхкритических параметрах начинает проявлять при  $T \geq 600^\circ\text{C}$  [10].

В экспериментах авторы [7] использовали каменные угли марки Д Кузнецкого и Якутского угольных бассейнов. Для предотвращения спекания частиц угля при нагревании в реактор (внутренний диаметр от 10 до 24 мм и длиной от 150 до 900 мм) при комнатной температуре загружали уголь в смеси с антиспекающими добавками – порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или песком  $\text{SiO}_2$  в массовом соотношении 1:1. При проведении исследований в СКВ условиях при  $P = 30$  МПа видно, что с повышением температуры резко увеличивается выход  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и БТК (бензол, толуол и ксилолы). В продуктах практически нет  $\text{CO}$ . Этот эффект наблюдался ранее при исследовании конверсии гудрона и модельных веществ в СКВ [9, 10].

О.Н. Федяева и др. [27] исследовали состав продуктов динамической конверсии бурого угля марки Б2 Канско-Ачинского угольного бассейна (Барандатское месторождение, разрез Кайчакский), в отличие исследований с каменным углем в [7], в проточном реакторе при давлении 30 МПа и температуре до 800°C в виде водоугольной суспензии. При конверсии органической массы около 48 % продуктами являлись твердые смолистые компоненты и летучие вещества, в основном состоящие из  $\text{CO}_2$ . Авторы [27] показали, что в зави-

Таблица 3. Состав газа в [14] и [15]

Авторы	Выход веществ, об %				Примечания
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
[14]	38	23	31	8	Парциальное давление пара ≈ 28 %
[15]	11	10	1,6	6	Парциальное давление пара – 15 %
	18	14	2,6	8	Парциальное давление пара – 55 %
	32	20	8,3	12,5	Парциальное давление пара – 95 %

симости от температуры процесса преимуществом может быть производство либо высокомолекулярных органических веществ ( $T \leq 400^\circ\text{C}$ ), либо низших алканов, ароматических углеводородов и синтез-газа ( $T > 650^\circ\text{C}$ ).

В [11] исследованы кинетика и механизмы окисления ароматических углеводородов (бензола, нафталина), тяжелого нефтяного остатка (гудрона) и частиц угля в растворе СКВ/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> при температуре  $T > 390^\circ\text{C}$  и давлении  $P > 28$  МПа. При окислении наблюдались режимы саморазогрева, теплового и цепно-теплового взрыва. Кинетика и механизмы горения частиц угля исследованы в потоке раствора СКВ/O<sub>2</sub> и СКВ/CO<sub>2</sub>. В растворе СКВ/O<sub>2</sub> исследовано горение частиц сферической формы диаметром от 1 до 5 мм. Обнаружено, что в процессе частичного окисления диаметр частицы оставался практически постоянным, а плотность уменьшалась. Это означает, что происходило выгорание органической массы (ОМ) в объеме частицы. Такой эффект авторами [11] обнаружен впервые. В результате исследований была предложена модель окисления частиц угля в СКВ.

В [11] показано, что экспериментально наблюдаемый состав продуктов конверсии эйкозана (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) и тиофена (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) в СКВ при  $T = 750^\circ\text{C}$  близок к равновесному. Состав продуктов конверсии нафталина отличается от равновесного только наличием сажи, которая в условиях исследований [11] является химически инертным продуктом. Основными продуктами конверсии при  $T \geq 710^\circ\text{C}$  является CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. При этом концентрации H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> приблизительно равны. Полная конверсия ароматических углеводородов является экзотермической, в то время как конверсия парафинов слабо эндотермической. Это связано с тем, что H : C в парафинах выше, чем в ароматических углеводородах. Поэтому, при окислении ароматических углеводородов СКВ в расчете на один атом углерода образуется больше CO<sub>2</sub>. Во-вторых, из-за меньшего содержания водорода в исходной молекуле выделяется больше энергии при ее гидрировании. Оба процесса являются экзотермическими и приводят к суммарным положительным эффектам конверсии.

М.Р. Предтеченский и М.В. Пуховой [12] определили выходы и состав жидких продуктов, полученных при обработке в СКВ углей. Сравнительные эксперименты по пиролизу этих углей в инертной атмосфере при тех же температурах показали, что степень конверсии при пиролизе при-

мерно на 10-12 % меньше, чем при обработке в СКВ.

Однако в результате обработки в СКВ органическая масса угля образует в основном газ и воду, и лишь в небольшом количестве (около 1 % приходится на долю предельных углеводородов – от C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> до C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>) – жидкие органические продукты.

Таким образом, в результате растворения угля в СКВ, его гидрирования и окисления разрушение слабых связей приводит к образованию стабильных в СКВ газов, а вторичного образования жидких углеводородов не происходит.

#### Анализ выхода продуктов конверсии состава и количество газообразных веществ.

В [14] эксперименты проводили при атмосферном давлении и температуре 750-900°C на угле с размером частиц 0,3-1 мм. Минимальный расход угля в процессе газификации составил 0,76 кг/ч. Соотношение воздух/уголь и водяной пар/уголь составляли соответственно 1,5 и 0,63. Расход водяного пара в [14] составил 0,4788 кг/ч. В [15] конверсию проводили над частицами биомассы, угля и их смесей при температуре 750-900°C и атмосферном давлении при различном парциальном давлении водяного пара, значение которого варьировалось в пределах 15 %, 55 %, 85 % и 95 % (остальное составлял азот). Расход материала и водяного пара составлял соответственно 0,23 и 0,11 кг/ч. Обобщенные экспериментальные данные для температуры 850°C и атмосферного давления представлены в табл. 3.

Результаты показывают, что значительный эффект на выход газообразных веществ оказывает расход водяного пара, с увеличением которого увеличивается выход всех компонентов. При этом, в отсутствии воздуха, в [15] происходит значительное снижение выхода CO<sub>2</sub>, что возможно связано со снижением роли горения топлива и усиления процесса непосредственной газификации.

В [17] представлены данные по выходу H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub> (в объемных долях каждого компонента). С ростом температуры выход всех веществ падает и не превышает 10 % об. для каждого из компонентов. В [14] проводили эксперименты при атмосферном давлении и температуре 750-900°C. С повышением температуры состав продуктового газа менялся: количество водорода возрастало (от 29 до 38 об. %); количество CO<sub>2</sub> и метана падало (35-27 об. % и 8-5 об. % соответственно), а выход CO имел неоднозначную тенденцию – сначала

Таблица 4. Теплотворная способность газа, получаемого при газификации

Авторы	Используемый материал	Условия проведения процесса	Q, кДж/кг
[14]	суб-битумитный австралийский уголь (С – 68,10 %)	T = 1023-1173 К, P = 0,1 МПа Водяной пар, воздух	2000-3750
[24]	Биомасса (С – 67,30 % и 76,38 %)	T = 700-800°C, P – 0,1 МПа Водяной пар	≈ 10000
[17]	Уголь (С – 60,36, 68,22 и 70,40 %)	T = 850-960°C P – 0,1 МПа Водяной пар, воздух	2200-3400
[21]	1. суб-битумитный уголь (С – 74,6 %) 2. акация (С – 48,89 %)	T = 750-900°C P > 0,1 МПа Водяной пар	1. 9890-11150 2. 12100-13190
[15]	1. лигнит 2. древесина (С – 45,96 %) 3. смесь (С – 79,70 %)	T = 750-900°C P = 0,95 атм Водяной пар	1. 6900 2. 10100 3. 13400

падение (26 об.%) с достижением минимума (23 об. %), а затем рост (27 об.%). В [23] представлены данные по составу сухого газа в об. % при повышенном давлении (0,53 МПа) в условиях паровоздушного дутья при температуре 930°C. При этом состав газа соответствовал:  $H_2$  – 14,57;  $N_2$  – 52,70;  $CO$  – 13,88;  $CH_4$  – 2,91;  $CO_2$  – 15,90.

В [24] представлены опытные данные по паровой газификации биомассы. Отличительной особенностью проведенных экспериментов является достаточно большое молярное отношение  $H_2/CO$ , которое достигало в определенных случаях 14,8 для предварительно обработанных частиц.

В [20] рассматривается процесс конверсии биомассы при различных расходах водяного пара. Можно отметить, что при повышении температуры выход углеводородов ( $C_{2+}$ ) заметно сокращается и при 800°C составляет менее 1 %.

**Теплотворная способность газов.** По теплоте сгорания получаемых газов выделяют (в МДж/м<sup>3</sup>): с низкой (4,2-6,7), средней (6,7-18,8) и высокой (31-40) теплотой сгорания. По назначению: для энергетических целей – непосредственное сжигание и технологических (синтез, производство водорода, технического углерода) целей [6]. В таблице 4 представлены данные по теплотворной способности получаемого газа для различных условий проведения процесса.

**Моделирование процесса паровой газификации.** Это важный этап при проектировании реакторов. В настоящее время существует несколько основных моделей, позволяющих описывать процесс конверсии органического материала. Следует более подробно рассмотреть основные пять моделей для паровой газификации, так как на наш взгляд это наиболее перспективный метод преобразования органических веществ.

1. Поверхностная модель (модель уменьшающегося ядра) (Shrinking core model). Рассматривает изменение поверхности частиц без проникновения газифицирующего агента в объем материала. Для этой модели степень конверсии и скорость конверсии рассчитываются соответственно:

$$x = \left[ 1 - (1 - k\tau)^3 \right];$$

$$\frac{dx}{d\tau} = 3k(1 - x)^{2/3},$$

где  $k$  – константа скорости реакции.

2. Гомогенная модель (Homogeneous model). Подразумевает конверсию материала во всем объеме частицы. Степень и скорость конверсии рассчитываются соответственно:

$$x = 1 - e^{-k\tau};$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(1 - x)$$

3. Модель случайных пор (Random pore model). Предполагает «наложение» (частичное закупоривание или запирающее пор) поверхности пор, что снижает их доступность для газифицирующего вещества. Степень и скорость конверсии соответственно рассчитываются:

$$x = 1 - e^{-2\pi(A_0\tau + 2A_1\tau)};$$

$$\frac{dx}{d\tau} = 4\pi(1 - x)\sqrt{A_1^2 + A_0 \ln(1 - x)},$$

где  $A_0$  и  $A_1$  – эмпирические коэффициенты.

4. Модифицированная объемная модель (Modified volumetric model). Представляет собой преобразованную гомогенную модель, где добавлен фактор времени. Эта модель принимает во внимание кинетические параметры (порядок реак-

ции). Степень и скорость конверсии соответственно:

$$x = 1 - e^{-a\tau^b};$$

$$\frac{dx}{d\tau} = a^{1/b} b (1-x) [-\ln(1-x)]^{(b-1)/b},$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические параметры.

5. Модель унифицированная (Unification theory model). Основана на поверхностной модели, имеет порядок  $m$  для газа. Учитывает порядок реакций и время 50 % конверсии материала. Основные уравнения для данной модели:

$$\frac{dx}{d\tau} = R_{CO} (1-x)^m; R_{\varepsilon} = \frac{0.38}{\tau_{1/2}};$$

$$R_{\varepsilon} = \int_0^{\tau} \left( \frac{dx}{d\tau} \right) dx; \tau_{\frac{1}{2}} R_{\varepsilon} = R_u$$

Модели №4 и №5 лучше всего использовать для сравнения реакционной способности различных углей. Модели №1 и №2 хорошо описывают связь между временем и конверсией материала. При наличии маленьких частиц, или частиц неправильной ломаной формы, или сплавившихся, лучше всего для описания процесса конверсии подходит гомогенная модель. Наличие такого количества моделей связано с различными условиями процесса конверсии.

## ВЫВОДЫ

1. Преимущества процесса газификации состоят в том, что ему можно подвергать любые угли (от молодых бурых до антрацитов), а так же различные отходы. Наибольший интерес имеют получаемый при этом синтез-газ, состоящий из оксида углерода, водорода и метана.

2. Вода при СКВ является средой для получения ценных продуктов и тепла при окислении низкосортных топлив, а так же для разрушения различных токсичных веществ. СКВ обеспечивает высокую скорость реакции за счет гомогенности реакционной среды. Однако, при всех плюсах такого процесса, основным недостатком является конструктивная сложность и дороговизна установки для проведения процесса.

3. Газификация при давлении, близком к атмосферному, существенно упрощает установку для проведения процесса. Наиболее перспективным процессом конверсии углеродсодержащих материалов (органического сырья) является процесс, проводимый в среде водяного пара при температурах, превышающих 800-900°C и давлениях, позволяющих упростить конструкции промышленных аппаратов.

4. Газификация отходов лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности позволит эффективно использовать естественные сырьевые ресурсы, а так же избежать гниения древесных отходов, сопровождающееся выделением диоксида углерода, фенольных соединений и других вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу.

5. В настоящее время не существует универсальной модели, которая бы хорошо описывала процесс газификации для различных условий и типов топлив. Они используются в достаточно узком диапазоне условий, но весьма точно воспроизводят результаты экспериментов.

Исследования выполнены в Кузбасском государственном техническом университете на кафедре процессов, машин и аппаратов химических производств, при поддержке государственного контракта ГК № 14.740.11.0101.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пугач, Л. Н. Нетрадиционная энергетика – возобновляемые источники, использование иомассы, термохимическая подготовка, экологическая безопасность / Л.Н. Пугач, Ф.А. Серант, Д.Ф. Серант. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. – 347 с.
2. Баранов, Н. Н. Информация / Н.Н. Баранов // Изв. АН Энергетика. – 2007, № 6. – С. 150-151.
3. Химические вещества из угля / Под ред. И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
4. Санеев, Б. Г. Киотские механизмы как инструмент расширения международного сотрудничества для обеспечения энергетической безопасности России / Б.Г. Санеев [и др.] // Изв. АН. Энергетика. – 2006, № 3. – С. 121-127.
5. Макаров, А. А. Средства и следствия сдерживания эмиссии парниковых газов в энергетике России / А.А. Макаров // Изв. АН. Энергетика. – 2008, № 5. – С. 3-19.
6. Корчевой, Ю. П. Экологически чистые угольные энерготехнологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал. – Киев: Наукова Думка, 2004.
7. Востриков, А. А. Газификация каменных углей водой при сверхкритических условиях / А.А. Востриков [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007, № 4. – С. 29-38.
8. Ходаков, Г. С. Суспензионное угольное топливо / Г.С. Ходаков, Е.Г. Горлов, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. – 2005, № 6. – С. 15-32.
9. Востриков, А. А. Пиролиз эйкозана в сверхкритической воде / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А.

Псаров // Изв. АН. Сер. хим. – 2001, № 8. – С. 1406-1408.

10. *Востриков, А. А.* Окисление нафталина в сверхкритической воде / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров // Изв. АН. Сер. хим. – 2001, № 8. – С. 1409-1412.

11. *Псаров, С. А.* Тепловые эффекты окисления органических веществ в сверхкритической воде: автореф. дис. ... канд. физ.-матем. наук: 01.04.14: защищена 26.09.2006. – Новосибирск, 2006. – 23 с.

12. *Предтеченский, М. Р.* Выделение предельных углеводородов из угля при обработке его водой при сверхкритических параметрах / М.Р. Предтеченский, М.В. Пуховой // Химия твердого топлива. – 2008, № 5. – С. 43-46.

13. *Галкин, А. А.* Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А.А. Галкин, В.В. Лунин // Успехи химии. – 2005, Т. 74, № 1. – С. 24-40.

14. *Lee, J. M.* Coal-gasification kinetics derived from pyrolysis in a fluidized-bed reactor / J.M. Lee [et al.] // Energy. – 1998, V. 23, № 6. – P. 475-488.

15. *Ji, K. H.* Steam Gasification of Low Rank Fuel-Biomass Coal and Sludge Mixture in a Small Scale Fluidized Bed / К.Н. Ji [et al.] // Proc. Of the European Combustion Meeting, 2009. – P. 1-5.

16. *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.

17. *Jing, B.* Air and steam coal partial gasification in an atmospheric fluidized bed / B. Jing [et al.] // Energy and Fuels. – 2005, V. 19. – P. 1619-1623.

18. *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.

19. *Vostrikov, A. A.* Combustion of coal particles in H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> supercritical fluid / A.A. Vostrikov [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007, V. 46. – P. 4710-4716.

20. *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.

21. *Seo, M. W.* Gasification characteristics of coal/biomass blend in a dual circulating fluidized bed reactor / M.W. Seo [et al.] // Energy and Fuels – 2010, V. 24. – P. 3108-3118.

22. *Yang, H.* Influence of pressure on coal pyrolysis and char gasification / H. Yang [et al.] // Energy and Fuels – 2007, V. 21. – P. 3165-3170.

23. *Huang, J.* Coal gasification characteristic in a pressurized fluidized bed / J.Huang [et al.] // Energy and Fuels – 2003, V. 17. – P. 1474-1479.

24. *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.

25. *Катальмов, А. В.* Переработка твердого топлива : учеб. пособие для вузов / Катальмов А.В. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 248 с.

26. *Зайченко, В. М.* Экспериментальное обоснование технологии комплексной переработки древесных отходов и природного газа / В.М. Зайченко [и др.] // Теплоэнергетика. – 2008, № 7. – С. 47-52.

27. *Федяева, О. Н.* Состав продуктов динамической конверсии бурого угля в воде при сверхкритических параметрах / О.Н. Федяева, [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007, № 6. – С. 3-11.

28. *Востриков, А. А.* Превращение бурого угля под действием воды при сверхкритических параметрах / А.А. Востриков, [и др.] // Химия твердого топлива. – 2007, № 5. – С. 30-40.

29. *Sharma, D. K.* Modeling the steam gasification reactions for reactor design / D.K. Sharma // Energy Sources – 2011, part A, 33 – P. 57-71.

30. *Hanson, S.* The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification / S. Hanson [et al.] // Fuel – 2002, V. 81. – P. 531-537.

31. *Gao, C.* Co-gasification of biomass with coal and oil sand coke in a drop tube furnace : a thesis for the degree of master of science in chemical engineering. – Alberta, 2010. – 111 p.

32. *Дубинин, А. М.* Паровая бескислородная газификация углей как средство экономии топлива / А.М. Дубинин, О.М. Панов // Теплоэнергетика. – 1997, №4. – С. 51-53.

□ Авторы статьи:

Шевырёв  
Сергей Александрович  
-аспирант КузГТУ  
Тел. +79234974540

Богомолов  
Александр Романович  
- докт. техн. наук доц., старший на-  
учный сотрудник Института  
теплофизики им. С.С. Кутателадзе  
СО РАН. Тел. +79059170303  
E-mail: [barom@kuzstu.ru](mailto:barom@kuzstu.ru)