

УДК 662.764; 66.011

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОНИЗИРОВАННОГО УГЛЯ С ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Е.И. Кагакин, А.Р. Богомолов, С.А. Шевырев, Н.А. Прибатурин

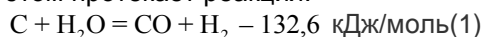
*Приведены результаты исследования процесса паровой бескислородной газификации карбонизированного угля шахты «Березовская» в плотном слое. Показана возможность получения топливного или синтез-газа с высоким содержанием водорода и оксида углерода (II). Определены константы скорости и энергия активации процесса.*

*Ключевые слова: паровая газификация, кинетика, карбонизация, перегретый пар.*

Перспективным направлением глубокой переработки угля является его газификация с получением в качестве продукта топливного газа или синтез-газа для химической промышленности.

Длительный период использования процессов газификации [1] не означает, что в них все известно и оптимизировано. В настоящее время остается много нерешенных проблем, что часто ограничивает применение этих процессов для переработки твердого топлива и других углеродсодержащих материалов.

Как перспективный способ переработки углеродсодержащего сырья может рассматриваться паровая бескислородная газификация, заключающаяся в пропускании через слой топлива перегретого водяного пара. При этом протекает реакция:



В результате может быть получен синтез-газ практически не содержащий примесей, что открывает возможность получения как топливных, так и технологических газов для производства метанола или жидкого топлива (по Фишеру – Тропшу) и водорода для топливных элементов или производства аммиака.

При реализации большинства способов газификации, даже бескислородных, газообразные продукты содержат значительное количество  $CO_2$ , что снижает эффективность процесса [2]. Этот недостаток минимизирован в способе обработки топлива (в стационарном или кипящем слое) перегретым до нужной температуры водяным паром.

Следует отметить, что однозначного мнения по вопросу о механизме процесса паровой газификации нет. Обилие моделей указывает на то, что на процесс газификации оказывают влияние множество факторов [2-5]. Анализ публикаций однозначно позволяет только установить положительное влияние температуры и давления на скорость конвер-

сии угля и качественно оценить их воздействие на степень, скорость конверсии сырья и на состав продуктов. Это подтверждается экспериментальными результатами разных исследователей, в том числе и авторов данной работы (табл. 1).

Таблица 1

Угольное месторождение	Shin-Yubari* [6]	Shin-Yubari* [6]	Ирша-Бородинское* [5]	ш. «Березовская», (Кузбасс)
T, К	1070	1070	1130	1100
P, МПа	0,34	1,0	0,1	0,1
Степень конверсии углерода, %	58	58	близка к 100%	близка к 100%
[CO], %	13,0	15,0	30,8	31,4
[H <sub>2</sub> ], %	58,0	58,0	35,7	62,0
[CO <sub>2</sub> ], %	20,0	18,0	18,0	6,5
[CH <sub>4</sub> ], %	9,0	9,0	1,4	0,1

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами проведены исследования влияния температуры в стационарном слое газифицируемого сырья на эффективность процесса газификации. В качестве сырья использовали уголь шахты «Березовская» (Кузбасс). Характеристики использованного сырья следующие: доля влаги  $W^a = 1,08\%$ , выход летучих веществ  $V = 19,27\%$ , зольность  $A = 9,59\%$ .

Эксперименты выполнялись на лабораторном стенде, схема которого представлена на рис. 1.

Исходные угли подвергались предварительной карбонизации (удаление летучих веществ). Для исследований использовали

частицы класса крупности от 3 до 4 мм. Масса навесок загружаемых в реактор для газификации составила 1,0-3,5 г, что соответствует толщине слоя 15-30 мм.

При проведении процесса непрерывно регистрировали температуру пара, подаваемого в реактор, температуру внутри слоя газифицируемого сырья, температуру продуктов на выходе из образца, расход пара, подаваемого в реактор и концентрации компонентов получаемого газа (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>). По полученным данным определяли степень конверсии углерода:

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

где  $m_0$  – исходная масса образца;  $m_\tau$  – масса образца после прекращения эксперимента.

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

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

Так как процесс газификации останавливали до прекращения газовой выделения (неполная конверсия углерода образца), то применение такого метода определения скорости конверсии вполне правомерно.

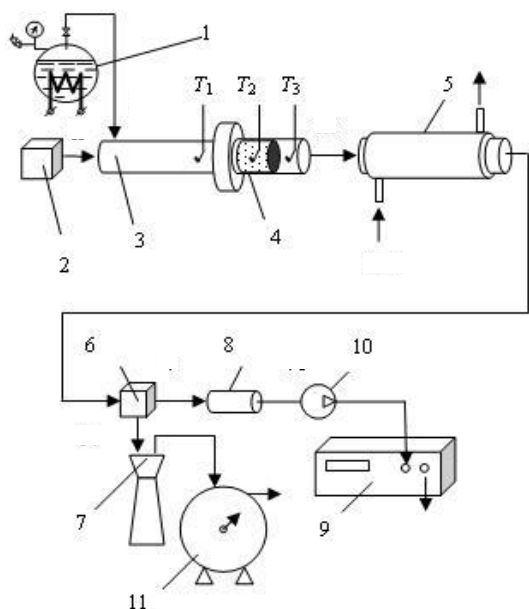


Рисунок 1 - Схема экспериментального стенда  
1 – парогенератор; 2 – генератор горючей смеси; 3 – зона смешения; 4 – реакционная зона; 5 – конденсатор; 6 – сепаратор; 7 – сборник конденсата; 8 – осушитель; 9 – газоанализатор; 10 – перистальтический насос; 11 – газовый барабанный счетчик

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перегретый водяной пар в нашей установке используется в качестве реагента и теплоносителя. Поэтому от количества пара, подаваемого в реактор должны зависеть температура в зоне реакции и, следовательно, скорость конверсии углерода, что и было подтверждено экспериментальными результатами (рис. 2).

Установлено, что температура в слое образца значительно ниже, чем температура пара на входе в реактор ( $\Delta T = 200-250^\circ\text{C}$ ). Это объясняется тем, что реакции, протекающие при паровой газификации, являются эндотермическими [5], что и вызывает снижение температуры в слое.

При выходе из слоя образца наблюдается еще одна ступень снижения температуры газа, причем на величину, большую, нежели ее снижение в слое ( $\Delta T = 300-400^\circ\text{C}$ ). Скорость конверсии и выход продуктов газификации, очевидно, связаны 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).

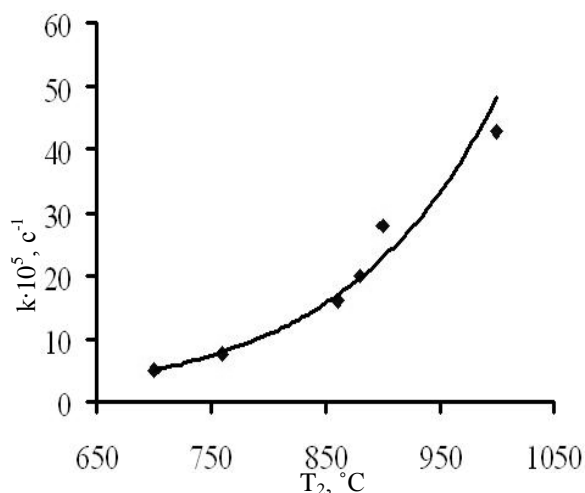


Рисунок 2 - Влияние температуры в слое сырья на скорость конверсии углерода

Представленные результаты вполне соответствуют 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.

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. На рис. 3 приведены характерные результаты исследования кинетики газовой выделения в процессе газификации карбонизированного угля.

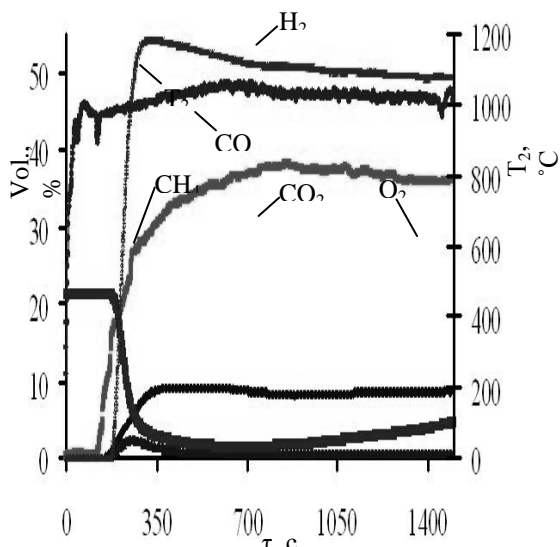
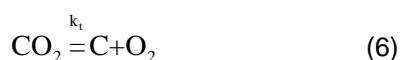
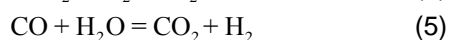
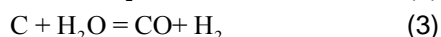


Рисунок 3 - Зависимости выхода газообразных продуктов от времени

При анализе представленных экспериментальных результатов, по нашему мнению, следует учитывать следующие химические реакции:

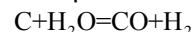


В начале процесса протекает реакция (2) вследствие наличия в реакторе воздуха, который попал туда до размещения в нем газифицируемого образца. После исчерпания этого запаса кислорода этот канал получения CO прекращает действовать и основным каналом получения CO и H<sub>2</sub> становится реакция (3).

При рассмотрении зависимостей на рис.3 обращает на себя внимание следующее. В процессе происходит снижение концентрации водорода при одновременном увеличении содержания в смеси кислорода. При этом соотношение концентраций CO и CO<sub>2</sub> практически не изменяется на всем протяжении процесса.

Уменьшение количества водорода в продуктах реакции происходит вследствие окисления его кислородом по реакции (4) при этом используется кислород, получаемый по реакции (6). Сама же эта реакция становится возможной, с одной стороны, благодаря окислению CO перегретым водяным паром (5), с другой, наличие в угле минеральных примесей, вероятно, обладающих каталитической активностью в отношении реакции (6) [6].

По экспериментальным данным произведена оценка констант скорости и энергии активации процесса взаимодействия водяного пара с углеродом, т.к. уголь, подвергнутый перед газификацией карбонизации, можно считать его углеродом с минеральными примесями. В этом случае правомерно представить как основной, процесс взаимодействия углерода с водяным паром:



Эта реакция может рассматриваться как реакция первого порядка и описываться соответствующим кинетическим уравнением. Причиной такого допущения является то, что в реактор подается 70 – 100 кратный избыток водяного пара по сравнению со стехиометрическим, что позволяет считать его концентрацию константой и рассматривать кинетическое уравнение второго порядка как кинетическое уравнение первого порядка [7]. Исходя из этого положения, по экспериментальным данным определены константы скорости и энергия активации процесса (табл. 3).

Таблица 3

T, K	τ, с	m <sub>0</sub> , г	m, г	k <sub>S</sub> · 10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/моль
1033	900	1,0156	0,9324	0,96	43,6
1273	900	1,0551	0,8444	2,5	

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты позволяют полагать, что для эффективного использования твердого топлива, не только как энергетического сырья, но и как перспективного сырья для химической промышленности, следует подробно исследовать методы паровой газификации, позволяющие получать топливный и технологический газ с минимальным количеством балластных примесей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуббель, Г. Справочная книга по машиностроению, в 2-х т, т. 1 / Г. Дуббель. – М.: Государственное техническое изд-во, 1929. – 768 с.

2. Дубинин, А. М. Паровая бескислородная газификация углей / А. М. Дубинин // Промышленная теплотехника. – 1990, т. 12, № 2. – С. 97-100.

3. Глуценко, И. М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых / И. М. Глуценко. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.

4. Баскаков, А. П. О механизме паровой газификации / А. П. Баскаков, А. М. Дубинин, В. Г. Тупоногов, Д. В. Филиппов // Промышленная теплоэнергетика. – 2008, № 4. – С. 40-42.

5. Sharma, D. K. Modeling the Steam Gasification Reactions for Reactor Design / D. K. Sharma // Energy Sources. – 2011, Part. A., 33. – P. 57-71.

6. Balat, M. Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass via Pyrolysis and Gasification Processes and Effects of Catalyst on Hydrogen Yield / M. Balat // Energy Sources. – 2008, Part. A., 30. – P. 552-554.

7. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / под ред. акад. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.

УДК 662.764; 66.011

## МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ КАВКАЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН

Н.Н. Ходакова, Т.К. Углова, В.В. Фирсов, О.С. Татаринцева

*Исследована возможность получения из изверженных горных пород Кавказского региона базальтовых волокон. Показано, что из расплавов этих пород в широком температурном интервале формируются утолщенные и грубые непрерывные волокна. На установке с индукционным способом плавления минерального сырья и акустическим раздувом расплава воздухом получены штапельные волокна (базальтовая вата) с характеристиками, отвечающими требованиям нормативной документации.*

*Ключевые слова: горные породы, базальтовые непрерывные и штапельные волокна, вязкость, поверхностное натяжение, кристаллизационная способность.*

### ВВЕДЕНИЕ

Анализ применяемых в отечественной и зарубежной практике сырьевых материалов для производства волокон показывает, что наиболее качественную и долговечную продукцию можно получать из горных пород магматического происхождения, запасы которых практически неисчерпаемы.

Большинство разведанных месторождений эксплуатируется для добычи строительного щебня. Поэтому исследования, направленные на рациональное использование местного минерального сырья, каковым являются неизвестные ранее производителям базальтоволокнистой продукции породы ряда месторождений Кавказского региона, и расширение номенклатуры сырья, пригодного для выработки различного вида базальтовых волокон, безусловно, актуальны.

Различают два основных вида базальтовых волокон: штапельное и непрерывное. Непрерывные волокна имеют длину, дости-

гающую нескольких десятков километров. Длина штапельных волокон находится в пределах от нескольких миллиметров до десятков сантиметров.

Непрерывные волокна по диаметру  $d$  разделяются на тонкие (4–20 мкм) и грубые (свыше 20 мкм), а штапельные классифицируются в зависимости от диаметра на микротонкие (менее 0,5 мкм), ультратонкие (более 0,5 мкм), супертонкие (1–3 мкм), тонкие (4–12 мкм), утолщенные (13–25 мкм) и грубые (более 25 мкм) [1].

Диаметр элементарных волокон существенно влияет на их свойства – активную поверхность, прочность, гибкость, плотность, теплопроводность, звукопоглощение, тем самым определяя области их использования. Микро- и ультратонкие волокна используются при изготовлении термостойких бумагоподобных материалов для электроизоляции и вакуумно-многослойной изоляции, в производстве авиационных матов и др.