

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Уральский энергетический институт
Кафедра тепловых электрических станций

На правах рукописи



Никитин Александр Дмитриевич

**ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В ПАРОГАЗОВОЙ УСТАНОВКЕ С ВНУТРИЦИКЛОВОЙ
ГАЗИФИКАЦИЕЙ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Рыжков Александр Филиппович

Екатеринбург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1. Новые направления модернизации ПГУ с внутрицикловой газификацией твердого топлива	13
1.2. Влияние водяного пара на процесс газификации твердого топлива	21
1.2.1. Теоретические представления о процессе газификации твердого топлива ..	21
1.2.2. Результаты исследований влияния пара на процесс газификации твердого топлива.....	28
1.3. Влияние водяного пара на процессы массообмена в узле горячей сероочистки синтез-газа	36
1.3.1. Существующие технологии горячей сероочистки синтез-газа.....	36
1.3.2. Результаты исследований влияния пара на процессы массообмена в узле горячей сероочистки	38
1.4. Влияние водяного пара на работу ПГУ-ВЦГ	41
1.5. Выводы и постановка задач исследования	44
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕСС ПОТОЧНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ КУЗНЕЦКОГО КАМЕННОГО УГЛЯ	46
2.1. Исследуемый материал	46
2.2. Экспериментальная установка	47
2.3. Методика обработки результатов эксперимента.....	50
2.4. Программа экспериментов.....	52
2.5. Результаты экспериментов	53
2.6. Выводы по главе.....	62
ГЛАВА 3. РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ПОТОЧНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ КУЗНЕЦКОГО КАМЕННОГО УГЛЯ	64
3.1. Разработка одномерной математической модели двухступенчатого поточного газогенератора.....	64

3.2. Выбор кинетических констант для расчета реакций газификации топлива ...	75
3.3. Анализ влияния параметров процесса на соотношение констант скорости реакций газификации угля с H_2O и CO_2	78
3.4. Верификация модели двухступенчатого поточного газогенератора по литературным данным	82
3.5. Расчет паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля в промышленном газогенераторе <i>MHI</i> при варьировании добавки пара	84
3.5.1. Программа расчетов	84
3.5.2. Результаты расчетов	85
3.5.3. Анализ режимов воздушной газификации	94
3.5.4. Анализ режимов паровоздушной газификации	96
3.6. Выводы по главе	99
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕССЫ МАССООБМЕНА В УЗЛЕ СЕРООЧИСТКИ СИНТЕЗ-ГАЗА	101
4.1. Экспериментальное исследование влияния пара на термическую устойчивость сорбента	101
4.1.1. Исследуемый сорбент	101
4.1.2. Комплекс синхронного термического анализа с масс-спектрометрией	101
4.1.3. Методика обработки данных ТГА	104
4.1.4. Программа экспериментов на приборе ТГА	106
4.1.5. Результаты исследования термической устойчивости сорбента	107
4.2. Термодинамический расчет влияния пара на остаточную концентрацию сероводорода на выходе из узла сероочистки	111
4.3. Расчет предельной температуры сероочистки для режимов паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля	113
4.4. Выводы по главе	118
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВОДЯНОГО ПАРА НА ВХОД ПГУ-ВЦГ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ И МАТЕРИАЛОЕМКОСТЬ ПГУ-ВЦГ	120
5.1. Методика расчета ПГУ-ВЦГ	120

5.2. Верификация расчета ПГУ-ВЦГ	126
5.3. Результаты расчета ПГУ-ВЦГ при варьировании добавки водяного пара в газогенератор.....	129
5.4. Выводы по главе.....	141
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	146
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	149
Приложение 1. Патент на полезную модель.....	169
Приложение 2. Описание полезной модели «Вихревой газогенератор»	170
Приложение 3. Методика расчета константы равновесия химической реакции..	172
Приложение 4. Методика расчета эффективной константы скорости газификации с учетом реагирования внутри пор	173
Приложение 5. Результаты исследования паровой газификации индивидуальной частицы методом термогравиметрического анализа	177
Приложение 6. Результаты экспериментального исследования изменения пористой структуры угля в ходе паровой газификации	180
Приложение 7. Методика анализа газового состава по данным масс-спектрометра	183
Приложение 8. Методика расчета ГТУ с воздушным охлаждением лопаток и коррекцией <i>TIT</i> по составу продуктов сгорания	187
Приложение 9. Справки об использовании результатов работы.....	195

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Рост населения Земли и стремление к повышению качества жизни приводит к непрерывному увеличению потребления энергии. Согласно отчету *BP Statistical Review of World Energy* за 2019 г., за последние 10 лет ежегодный мировой прирост выработки электрической энергии составил 2,5 %. В России ежегодный прирост составляет около 0,5 % (Отчет о функционировании ЕЭС России, 2019). Несмотря на бурное развитие возобновляемых источников энергии, их доля в энергетическом мировом балансе остается менее 10 %, а основная часть энергии вырабатывается на электростанциях, сжигающих ископаемое топливо. При этом образуется значительное количество углекислого газа, который способствует глобальному потеплению. Для снижения влияния на климат глобальной задачей является повышение эффективности выработки энергии из ископаемого топлива. Большая часть энергии (около 40 % от мирового потребления) вырабатывается на угольных ТЭС. При обычном сжигании угля в топках котлов образуется значительно больше выбросов вредных веществ (оксиды серы и азота, твердые частицы, тяжелые металлы), чем при сжигании других видов ископаемых топлив. Однако запасов угля на порядок больше, чем запасов нефти и газа. Поэтому, несмотря на тенденцию сокращения доли угольных ТЭС в развитых странах, отказаться от использования угля не представляется возможным.

Перспективной технологией производства энергии из угля, обеспечивающей наиболее высокую эффективность и минимальное негативное воздействие на окружающую среду, является парогазовый цикл с внутрицикловой газификацией твердого топлива (ПГУ-ВЦГ). Однако, несмотря на значительное количество проведенных исследований и наличие коммерческих установок, стоимость вырабатываемой на ПГУ-ВЦГ электроэнергии остается высокой, что требует дальнейшего совершенствования технологии и поиска новых научно-технических решений. Тема работы соответствует Перечню приоритетных направлений развития науки, технологии и техники РФ (п. 8), а также Перечню критических технологий РФ (п. 27).

Степень разработанности темы исследования. Фундаментальные исследования процессов газификации твердого топлива в разное время проводили Предводителей А. С., Канторович Б. В., Кнорре Г. Ф., Хитрин Л. Н., Франк-Каменецкий Д. А., Померанцев В. В., Бабий В. И., Хзмалян Д.М., Головина Е. С., *Miura K., Solomon P. R., Bhatia S. K., Molina A., Niksa S.*, и др. Прикладные исследования поточной воздушной газификации угля выполняли *Hara S., Watanabe H., Chen C., Choniem A.*, паровоздушной газификации в плотном и кипящем слое, а также в потоке – Колодцев Х. И., Баскаков А. П., Майстренко А. Ю., Дубинин А. М., Бурдуков А. П., Степанов С. Г., Исламов С. Р., Мингалеева Г. Р., Сучков С. И., Загрутдинов Р. Ш., Рыжков А. Ф., Донской И. Г., *Upadhyay D., Wang D., Pinto F., Zhou H., Tian Y., Xiao R., Ju F., Oh G., Riaza J.* Исследование сухой горячей сероочистки синтез-газа проводили Сучков С. И., Строков А. А., Рыжков А. Ф., Тупоногов В. Г., *Gupta R., Kobayashi M., Meng X., Girard V., Ko T., Sun J., Jun H., Fan H.* Исследования цикла ПГУ-ВЦГ с воздушной газификацией угля проводили *Giuffrida A.*, Сучков С. И., Рыжков А. Ф. В работах указанных авторов исследовались отдельные режимы газификации твердого топлива и сероочистки синтез-газа, как правило в ограниченном диапазоне варьирования режимных параметров и без системного анализа влияния паросодержания на процессы в узле ВЦГ и на работу ПГУ-ВЦГ в целом.

Цель исследования: получить новые фундаментальные знания о физико-химических особенностях первичного взаимодействия водяного пара с частицами топлива в быстротекущем поточном процессе паровоздушной газификации и вторичного взаимодействия синтез-газа и водяного пара с частицами сорбента в узле сероочистки, а также количественно оценить влияние добавки водяного пара на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) на ее работу.

Задачи исследования:

1. Провести экспериментальное исследование влияния добавки водяного пара на процесс воздушной газификации каменного угля в поточной установке.
2. Разработать математическую модель двухступенчатого поточного газогенератора, верифицировать ее и определить зависимость параметров процесса

(состав синтез-газа, температура на выходе из газогенератора, степень конверсии угля, химический КПД газогенератора) от добавки водяного пара в воздушное дутье.

3. Провести экспериментальное исследование влияния состава синтез-газа (добавки водяного пара) на термическую устойчивость сорбента для горячей сероочистки и определить кинетические константы реакций разложения сорбента.

4. Выполнить термодинамическую оценку остаточного содержания соединений серы в синтез-газе и определить зависимость температуры горячей сероочистки от добавки водяного пара в газогенератор с учетом условий термической устойчивости сорбента и остаточного содержания соединений серы.

5. Выполнить оценку влияния добавки водяного пара на вход ПГУ-ВЦГ на эффективность и материалоемкость ПГУ-ВЦГ.

Научная новизна:

1. Проведены экспериментальные исследования паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля марки Д в поточном реакторе в широком диапазоне соотношения пар/уголь при постоянном времени пребывания частиц угля в реакторе.

2. Предложена и верифицирована одномерная модель двухступенчатого поточного газогенератора, учитывающая внутреннее реагирование, изменение размера частиц угля в ходе газификации, зависимость порядка реакции паровой газификации от концентрации H_2O , распределение частиц угля по размерам и рециркуляцию коксозольного остатка (КЗО).

3. Экспериментально определены кинетические константы реакций разложения сорбента на основе оксида цинка при взаимодействии с компонентами синтез-газа, предложена модель для расчета предельной температуры процесса горячей сероочистки синтез-газа по условию термической устойчивости сорбента, и получены новые данные по предельной температуре сероочистки.

4. Выполнена количественная оценка влияния добавки водяного пара на вход в ПГУ-ВЦГ на эффективность и материалоемкость ПГУ-ВЦГ с воздушной газификацией угля и горячей сероочисткой синтез-газа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные экспериментальные результаты вносят вклад в понимание физико-химических процессов, происходящих при газификации твердого топлива и сероочистке синтез-газа, и могут быть использованы при верификации результатов математического моделирования указанных процессов. В результате экспериментальных и расчетных исследований выявлен немонотонный характер зависимости эффективности газификации твердого топлива от добавки водяного пара в газогенератор, что приводит к немонотонному изменению параметров всех последующих узлов ПГУ-ВЦГ. Выявлены диапазоны добавки водяного пара, оказывающие положительный эффект на процессы газификации угля, сероочистки синтез-газа и эффективность ПГУ-ВЦГ в целом.

Адаптированная и верифицированная модель двухступенчатого поточного газогенератора позволяет с использованием результатов лабораторных анализов проб твердого топлива рассчитать режимные параметры паровоздушной и парокислородной газификации твердого топлива. Полученные зависимости режимных параметров ПГУ-ВЦГ от добавки водяного пара на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) могут быть использованы при разработке перспективной ПГУ для производства электрической и тепловой энергии с высокой эффективностью и минимальными выбросами вредных веществ.

Результаты исследования влияния водяного пара на поточную газификацию кузнецкого каменного угля получены и использованы в рамках НИР по гранту РФФИ №19-38-50071. Одномерная модель газогенератора использована при разработке опытно-промышленной печи для производства активированного угля методом паровоздушной газификации древесного угля.

Методология и методы исследования. В работе используются как общенаучные (теоретические и эмпирические), так и специальные методы исследования. Применяются методы анализа, синтеза, аналогии, сравнения и обобщения. Используются основные теоретические положения термодинамики, тепло- и массообмена и физической химии. Физико-химические процессы при газификации твердого топлива и сероочистке синтез-газа рассматриваются

применительно к ПГУ-ВЦГ последовательно и совместно. В результате объективно оценивается влияние подачи водяного пара на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) на ее эффективность. При исследовании паровоздушной газификации и горячей сероочистки проводятся поисковые эксперименты в широком диапазоне режимных параметров, затем с использованием математических моделей определяются зависимости параметров процесса от добавки водяного пара, которые в дальнейшем применяются при расчете ПГУ-ВЦГ. Экспериментальные исследования газификации угля выполнены на поточном реакторе ИТ СО РАН. Экспериментальные исследования разложения сорбента при взаимодействии с компонентами синтез-газа выполнены методом термогравиметрического анализа на приборе *NETZSCH STA 449 F3* с масс-спектрометрическим анализом продуктов реакции на квадрупольном масс-спектрометре *QMS 403C Aëolos*. Модель газогенератора основана на расчете скорости гетерогенных реакций по диффузионно-кинетической теории и состава газа по термодинамическому равновесию. Расчет цикла ПГУ-ВЦГ проводится на основе материального и теплового баланса и теории термодинамических циклов. Расчеты выполнены в программе *Microsoft Excel*.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования влияния добавки водяного пара на развитие процесса воздушной газификации кузнецкого каменного угля в поточной установке.
2. Адаптированная и верифицированная модель двухступенчатого поточного газогенератора промышленного масштаба.
3. Результаты расчетного исследования влияния добавки водяного пара на процесс газификации каменного угля в промышленном поточном газогенераторе.
4. Результаты экспериментального исследования влияния состава синтез-газа на термическую устойчивость сорбента на основе оксида цинка и расчетная зависимость температуры процесса сероочистки синтез-газа от его состава.
5. Результаты расчетного исследования влияния подачи водяного пара в газогенератор на эффективность ПГУ с внутрицикловой газификацией угля.

Личный вклад автора. Общее направление работы задавалось совместно с научным руководителем, проф., д.т.н. Рыжковым А. Ф. Автором лично проведен анализ научно-технической литературы, выполнено планирование, проведение, обработка и анализ результатов экспериментов по паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля в модернизированной по плану автора поточной установке ИТ СО РАН и по разложению сорбента на основе оксида цинка при взаимодействии с компонентами синтез-газа на приборе термогравиметрического анализа *NETZSCH STA 449 F3* УрФУ, выполнена модификация и верификация одномерной модели поточного двухступенчатого газогенератора, проведены расчеты паровоздушной газификации угля, сероочистки синтез-газа и цикла ПГУ-ВЦГ, выполнен анализ полученных результатов. Обсуждение результатов и формулирование окончательных выводов проводилось совместно с научным руководителем.

Степень достоверности результатов исследования. При выполнении расчетов использованы общепринятые методики и признанные эмпирические параметры и константы. При проведении экспериментальных исследований применялись апробированные методики измерений и высокоточные средства измерений, прошедшие метрологическую поверку, выполнялись параллельные серии экспериментов. Хорошее соответствие результатов расчетов и экспериментов при сопоставлении с литературными данными показывает высокую достоверность полученных результатов.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: Всероссийской научной конференции «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, 2017, 2018, 2019), Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2017, 2019), Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2018, 2019), Всероссийской специализированной научно-практической конференции молодых специалистов (с международным участием) «Современные технологии в энергетике» (Москва, 2018), VII Международном российско-казахстанском

симпозиуме «Углекислый газ и экология Кузбасса» (Кемерово, 2018), Седьмой российской национальной конференции по теплообмену (Москва, 2018), X Всероссийской конференции с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск, 2018), Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Системные исследования в энергетике» (Иркутск, 2019), *5th International Workshop on Heat/Mass Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control* (Новосибирск, 2019), Всероссийской конференции XXXVI Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2020), XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (Москва, 2020).

Публикации. По теме исследования опубликовано 10 научных работ в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные системы цитирования *Scopus* и *Web of Science*. Получен 1 патент РФ на полезную модель.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника по пунктам:

Пункт 3 (из паспорта специальности). Исследование термодинамических процессов и циклов применительно к установкам производства и преобразования энергии.

Пункт 7 (из паспорта специальности). Экспериментальные и теоретические исследования процессов совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 191 источник, и девяти приложений. Диссертация изложена на 196 страницах, включает 66 рисунков и 46 таблиц.

Благодарности

Автор выражает свою искреннюю признательность и благодарность к.т.н. Бутакову Е. Б. за организацию и помощь при проведении экспериментов в ИТ СО РАН; д.т.н. Тупоногову В. Г., к.т.н. Донскому И. Г., к.т.н. Абаимову Н. А., Каграманову Ю. А. за обсуждение результатов работы и ценные замечания; д. ф.-м. н. Стрижаку П. А. за неоценимый опыт, полученный при совместной работе; к.т.н. Козлову А. Н. и Осипову П. В. за обучение работе на приборе термогравиметрического анализа и полезные советы.

Автор глубоко признателен научному руководителю проф., д.т.н. Рыжкову А. Ф. и зав. каф. ТЭС УрФУ, доц, к.т.н. Богатовой Т. Ф. за всестороннюю поддержку и создание благоприятных условий для проведения научных исследований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Новые направления модернизации ПГУ с внутрицикловой газификацией твердого топлива

Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией твердого топлива (ПГУ-ВЦГ) интенсивно развиваются в мировой энергетике как направление, альтернативное прямому сжиганию топлива в паросиловом цикле, и в настоящее время находятся в коммерческой эксплуатации [1–3].

Принципиальная схема парогазовой установки с внутрицикловой газификацией твердого топлива (ПГУ-ВЦГ) показана на рисунке 1.1.

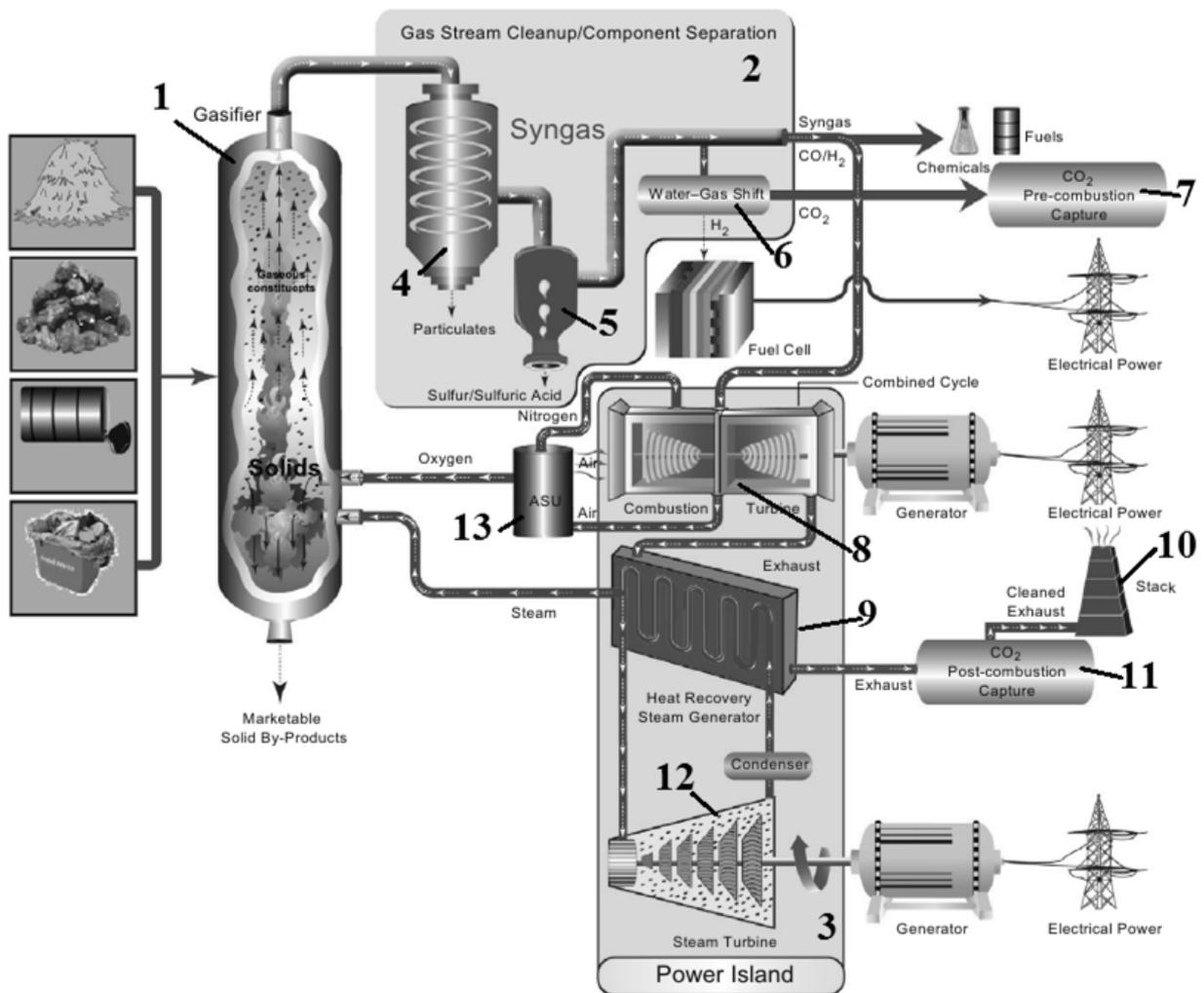
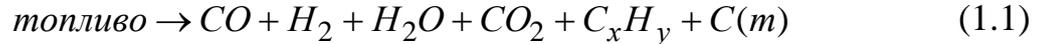


Рисунок 1.1 – Принципиальная схема ПГУ-ВЦГ [4]

1 – газогенератор, 2 – узел газоочистки, 3 – энергетическая часть, 4 – узел очистки от твердых частиц, 5 – узел сероочистки, 6 – шифт-реактор, 7 – блок улавливания CO_2 перед сжиганием синтез-газа, 8 – ГТУ, 9 – котел-утилизатор, 10 – дымовая труба, 11 – блок улавливания CO_2 после сжигания синтез-газа, 12 – ПТУ, 13 – воздухоразделительная установка

В газогенераторе осуществляется газификация твердого топлива (получение горючего синтез-газа) в результате пиролиза и взаимодействия получающихся углеводородов (смол) и твердого углерода (кокса) с компонентами окислителя по реакциям [4]:



В идеальном случае продуктом полностью завершенной высокотемпературной газификации является синтез-газ, состоящий из CO и H₂. В реальном синтез-газе на выходе из газогенератора всегда присутствуют продукты полного сгорания топлива (CO₂, H₂O), инертные компоненты окислителя (N₂, Ar) и загрязняющие примеси (летучая зола, соединения серы, азота и др.). Согласно [5], в синтез-газ из минеральной части топлива переходят следующие химические элементы: Cl (до 99 % от содержания в топливе, в виде HCl), F (до 90 % в виде HF), Br (до 98 % в виде HBr), Hg (до 98 % в виде Hg), Se (до 59 % в виде Se), I (до 99 % в виде HI). Синтез-газ очищается от примесей в узле газоочистки. Температура газоочистки определяется применяемой технологией: 20–30 °С – мокрая холодная, 250–300 °С – сухая теплая, 400–500 °С – сухая горячая газоочистка [5, 6]. Выходящий из газогенератора синтез-газ (с температурой 900–1300 °С в зависимости от технологии газификации) охлаждается до температуры газоочистки в газоохладителе, как правило за счет выработки водяного пара высокого давления [1–3]. Очищенный синтез-газ сжигается в газотурбинной установке (ГТУ) с выработкой электрической энергии. Выходящие из ГТУ продукты сгорания с температурой 550–620 °С направляются в котел-утилизатор (КУ), где охлаждаются до температуры 110–115 °С за счет выработки водяного пара. Водяной пар вырабатывает энергию при расширении в паротурбинной установке (ПТУ).

Глобальным трендом развития энергетики является стремление к полному сокращению выбросов CO_2 , т.н. декарбонизация [7–9]. Сокращение выбросов CO_2 достигается за счет его улавливания и последующего использования либо захоронения в геологические пласты или Мировой океан. В цикле ПГУ-ВЦГ улавливание CO_2 может быть реализовано тремя основными способами:

1. Улавливание CO_2 из продуктов сгорания на выходе из котла-утилизатора – технология *post-combustion* [10, 11], блок 11 на рисунке 1.1.
2. Перевод всего углерода в синтез-газе в CO_2 и выделение CO_2 из синтез-газа перед его сжиганием в камере сгорания ГТУ – технология *pre-combustion* [12–14], блоки 6 и 7 на рисунке 1.1.
3. Применение в газогенераторе и камере сгорания ГТУ в качестве окислителя чистого кислорода и получением в качестве продуктов чистого CO_2 – технология *oxy-fuel* [15, 16].

Отдельным направлением улавливания CO_2 является сжигание топлива (синтез-газа) в химических циклах в реакторах с циркулирующим кипящим слоем, когда кислород для сжигания топлива подводится в твердом виде в составе оксидов металлов, которые образуются при окислении металлов воздухом в отдельном реакторе [17, 18].

На рисунке 1.2 показано сопоставление КПД-нетто традиционных паротурбинных установок, ПТУ на суперсверхкритических параметрах, ПГУ на природном газе и ПГУ-ВЦГ с различными технологиями газификации с применением и без применения улавливания CO_2 [19]. На рисунке 1.3 показано сопоставление стоимости электрической энергии для указанных технологий [19]. Видно, что независимо от применяемой технологии, внедрение процесса улавливания CO_2 приводит к значительному увеличению капитальных затрат (в 1,3-2 раза) и снижению КПД ПГУ-ВЦГ (на 7–11 % абс.).

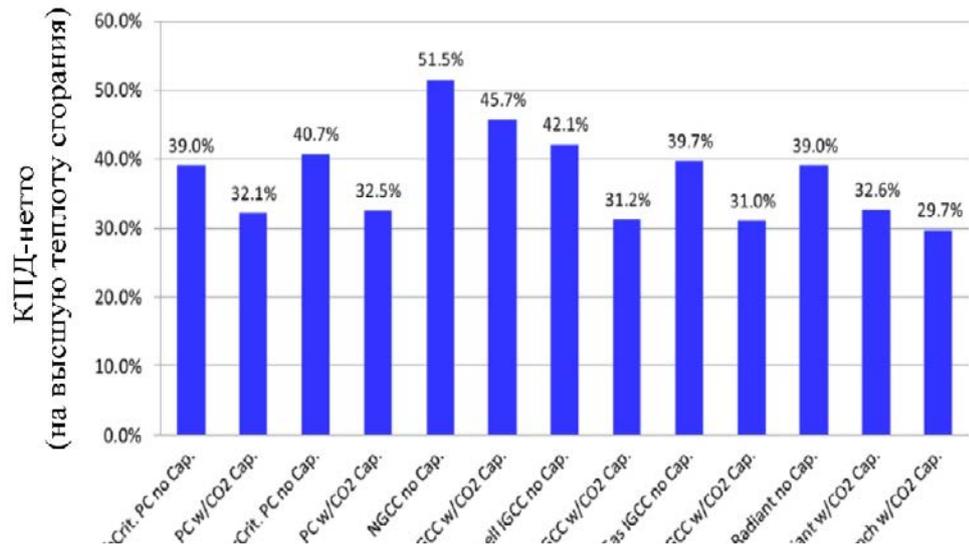


Рисунок 1.2 – Сопоставление КПД-нетто (на высшую теплоту сгорания) различных технологий производства электроэнергии [19]

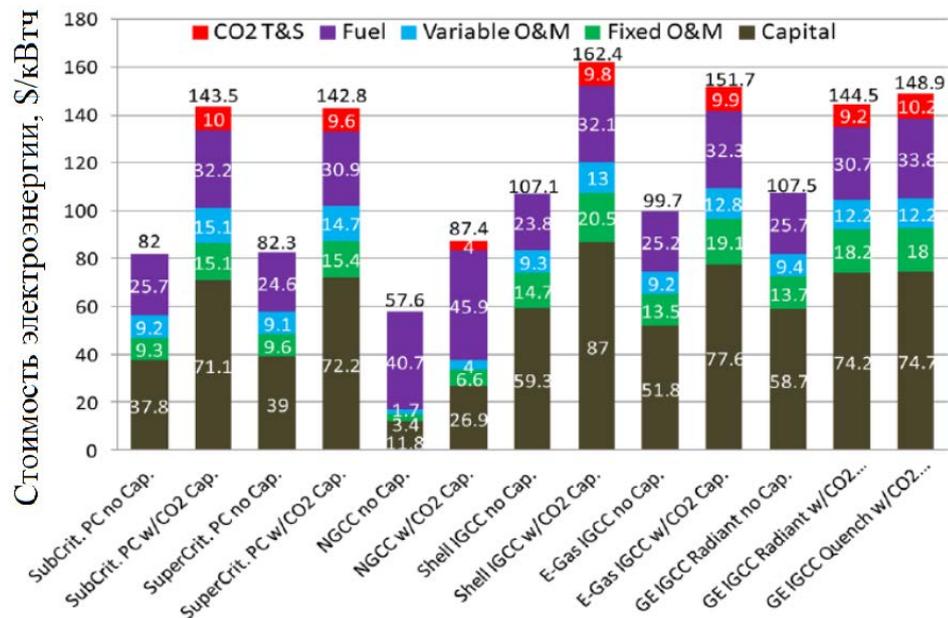


Рисунок 1.3 – Сопоставление стоимости электроэнергии для различных технологий [19]

В настоящее время активно разрабатывается альтернативная технология улавливания CO_2 , основанная на химическом взаимодействии CO_2 из продуктов сгорания с минеральными веществами, т.н. минерализация CO_2 [20–22]. При этом не требуется дополнительных затрат энергии на увеличение концентрации CO_2 в газе и на повышение давления CO_2 [23]. Это позволяет значительно уменьшить

снижение КПД энергоустановки при улавливании CO_2 . Соответствующие оценки применительно к сжиганию российских углей приведены в [24]. Вариант с утилизацией продуктов сжигания природного газа предложен в [25]. В отличие от технологий *pre-combustion* и *oxy-fuel* блок минерализации CO_2 присоединяется последовательно к энергоустановке и не оказывает влияния на ее технологический режим. Это позволяет рассматривать ПГУ-ВЦГ отдельно от технологии улавливания CO_2 .

Проводимые в настоящее время исследования схемы ПГУ-ВЦГ и предлагаемые технологические решения направлены на решение двух основных задач: повышение эффективности и снижение капитальных затрат для технологической части. Технологическая часть ПГУ-ВЦГ состоит из газогенератора, газоохладителя и узла газоочистки.

Одним из способов решения указанных задач является интенсификация процесса газификации, то есть увеличение удельного теплонапряжения газогенератора по объему. Среди различных технологий газификации (в плотном слое, в кипящем слое и в потоке окислителя) наибольшее теплонапряжение по объему достигается в поточных газогенераторах [1, 2, 4].

Увеличение удельного теплонапряжения газогенератора по объему и по поперечному сечению достигается при повышении давления в газогенераторе [26]. Повышение давления приводит к уменьшению размеров узлов технологической части ПГУ-ВЦГ, что снижает капитальные затраты. Наибольшие давления (до 10 МПа) достигнуты для кислородных газогенераторов технологического назначения фирмы *GE*, работающих на водоугольной суспензии (ВУС) [1]. Для газогенераторов с сухой топливоподачей максимальное промышленно освоенное давление составляет около 4 МПа [3, 27].

Способ топливоподачи (сухой либо ВУС) влияет как на эффективность ПГУ-ВЦГ в целом, так и на капитальные затраты и итоговую стоимость вырабатываемой электроэнергии. В работе [28] проведено технико-экономическое сопоставление ПГУ-ВЦГ на основе газогенератора фирмы *Shell* с сухой топливоподачей и газогенератора фирмы *GE* с топливоподачей в виде ВУС при одинаковой

энергетической части. При отсутствии системы улавливания CO_2 КПД-нетто ПГУ-ВЦГ с сухой топливоподачей составляет 43,75 %, с мокрой – 39,47 %, то есть разница составляет более 4 % абс. Такая разница объясняется значительным содержанием водяного пара в синтез-газе на выходе из газогенератора при работе на ВУС и потерей теплоты при конденсации этого пара в узле газоочистки. Капитальные затраты для ПГУ-ВЦГ с мокрой топливоподачей меньше по сравнению с ПГУ-ВЦГ с сухой топливоподачей на 1–2 % [19] за счет отсутствия бункеров для топлива под высоким давлением. В конечном итоге стоимость вырабатываемой электроэнергии для технологий *Shell* и *GE* оказывается практически одинаковой [19, 28]. Необходимо отметить, что крупнейший по единичной мощности газогенератор производительностью по топливу 3000 т /сут., созданный фирмой *ECUST*, работает на ВУС при давлении 6,5 МПа [29].

Большинство действующих промышленных газогенераторов работают на кислородном дутье [30–32]. Это объясняется историческим развитием технологии газификации твердого топлива как источника сырья для химической промышленности. С точки зрения производства энергии наличие в синтез-газе балластного азота при работе газогенератора на воздушном дутье не является недостатком. Наоборот, отсутствие воздухоразделительной установки в составе ПГУ-ВЦГ снижает капитальные затраты, а также более предпочтительно с точки зрения регулирования мощности ПГУ и эксплуатации. Единственная среди промышленно эксплуатируемых ПГУ-ВЦГ с газогенератором на воздушном дутье разработана фирмой *Mitsubishi Heavy Industries (MHI)* [33].

Коллективом итальянских исследователей (*A. Giuffrida* и др.) проведены расчеты и сопоставление ПГУ-ВЦГ с газогенератором фирмы *Shell* на кислородном дутье и ПГУ-ВЦГ с газогенератором фирмы *MHI* на воздушном дутье при одинаковом оборудовании энергетической части – ГТУ *Siemens SGT5-4000F* с температурой продуктов сгорания на входе 1400 °С и котел утилизатор с двумя уровнями давления [34]. По результатам расчетов КПД-нетто ПГУ-ВЦГ на воздушном дутье имеет значение на 1,6 % абс. выше, чем у ПГУ-ВЦГ на кислородном дутье (48,91 % и 47,26 % соответственно).

Повышению эффективности ПГУ-ВЦГ способствует увеличение температуры очистки синтез-газа [6]. Выделяемая при охлаждении синтез-газа до температуры сероочистки теплота используется только в паровом цикле с невысоким КПД. При увеличении температуры газоочистки и доли теплоты топлива, направляемого в газотурбинный и затем в паровой цикл, эффективность ПГУ-ВЦГ увеличивается. Кроме этого, при увеличении температуры газоочистки выше температуры конденсации содержащегося в синтез-газе водяного пара, этот пар совершает дополнительную работу при расширении в газовой турбине, которая в противном случае теряется при его конденсации в узле газоочистки. Вышеупомянутым коллективом итальянских исследователей проведены расчеты эффективности ПГУ-ВЦГ при переходе с холодной на горячую газоочистку для ПГУ-ВЦГ с газогенератором фирмы *Shell* на кислородном дутье [35] и для ПГУ-ВЦГ с газогенератором фирмы *MHI* на воздушном дутье [36]. В обоих случаях энергетическая часть ПГУ-ВЦГ включала в себя ГТУ с температурой продуктов сгорания на входе 1400 °С и котел утилизатор с двумя уровнями давления. Как для ПГУ на кислородном дутье, так и для ПГУ на воздушном дутье увеличение температуры газоочистки с 30 до 550 °С повышает эффективность цикла ПГУ-ВЦГ на 2,5 % абс. Необходимо отметить, что вследствие больших объема и физической теплоты синтез-газа воздушной газификации по сравнению с кислородной газификацией, эффективность ПГУ-ВЦГ с воздушным дутьем имеет большую чувствительность к изменению температуры газоочистки. Увеличение температуры газоочистки на 100 °С увеличивает КПД-нетто ПГУ-ВЦГ с кислородным дутьем на 0,07 % абс. [35], с воздушным дутьем на 0,22 % абс. [36].

Коллективом УрФУ под руководством А. Ф. Рыжкова предложена схема ПГУ-ВЦГ с газогенератором *MHI* на воздушном дутье с высокотемпературным нагревом (до 900 °С) воздуха в дополнительном угольном котле [6, 37]. В качестве топлива рассматривается кузнецкий каменный уголь. В газогенератор подается незначительное количество водяного пара (0,05 кг/кг угля). Нагрев подаваемого в газогенератор воздуха позволяет уменьшить соотношение воздух/уголь и увеличить эффективность (химический КПД) газогенератора. Кроме этого,

рассматривается нагрев во внешнем угольном котле подаваемого в камеру сгорания (КС) ГТУ воздуха после его сжатия в компрессоре ГТУ. За счет этого в тепловом балансе КС ГТУ увеличивается физическая теплота воздуха, что позволяет уменьшить расход синтез-газа и сократить затраты энергии на собственные нужды. По результатам расчетов ПГУ-ВЦГ с холодной сероочисткой, ГТУ класса 1400 °С и трехконтурным котлом-утилизатором нагрев подаваемого в газогенератор воздуха до 900 °С увеличивает КПД-нетто ПГУ-ВЦГ на 0,53 % абс., дополнительный нагрев подаваемого в камеру сгорания ГТУ воздуха до 900 °С увеличивает КПД-нетто ПГУ-ВЦГ на 1,05 % абс. [37].

Для повышения эффективности ПГУ-ВЦГ с воздушным газогенератором коллективом ИСЭМ СО РАН под руководством А. М. Клера рассматривается высокотемпературный нагрев (до 1400-1800 °С) воздуха в регенеративных нагревателях [38, 39]. По разработанной в ИСЭМ СО РАН методике оптимизации многопараметрической математической модели энергоустановки проведены технико-экономические расчеты ПГУ-ВЦГ с ГТУ класса 1400 °С. Нагрев воздушного дутья до температуры 1578 °С при температуре синтез-газа на выходе из газогенератора около 800 °С позволяет увеличить КПД-нетто ПГУ-ВЦГ с 54,5 % (без подогрева) до 54,8 %. При оптимизации стоимости вырабатываемой электроэнергии вследствие относительно низкой стоимости угля эффективным режимом является работа ПГУ-ВЦГ при температуре на выходе из газогенератора 800 °С без подогрева воздушного дутья с КПД-нетто 49,2 %. Применение подогрева воздуха нецелесообразно, т.к. вследствие увеличения капитальных затрат увеличивает стоимость электроэнергии на 13 % отн. [39].

Коллективом ВТИ под руководством С. И. Сучкова разработана схема ПГУ-ВЦГ с паровоздушным слоевым газогенератором горнового типа и горячей сероочисткой синтез-газа [40–42]. Расход водяного пара в газогенератор зависит от степени метаморфизма угля и варьируется от 0,006 кг/кг угля для березовского бурого угля до 0,17 кг пара/кг угля для кузнецкого антрацита и 0,29 кг пара/кг угля для нефтекокса. Расчетный КПД-нетто ПГУ-ВЦГ с ГТУ класса 1200 °С при работе на березовском буром угле составляет 43,75 %.

Коллективом НГТУ (П. А. Щинников, О. В. Боруш и др.) предложена двухтопливная ПГУ, представляющая собой параллельно соединенные ПГУ на природном газе и ПТУ с угольным котлом [43]. Общей частью двухтопливной ПГУ является паротурбинная часть от турбины среднего давления до конденсатора включительно. КПД двухтопливной ПГУ пропорционален КПД и долям в общей мощности ПГУ на природном газе и угольного паросилового цикла. Выполнен комплекс технико-экономических расчетов по сопоставлению двухтопливной ПГУ с ПГУ на природном газе и ПГУ-ВЦГ с газогенераторами типа Тексако и Винклера [43–45]. Показано, что при текущей стоимости топлива двухтопливная ПГУ с КПД-нетто 50,5 % предпочтительнее ПГУ на природном газе с КПД-нетто 56 % и угольного паросилового цикла с КПД-нетто 39 % [45].

1.2. Влияние водяного пара на процесс газификации твердого топлива

1.2.1. Теоретические представления о процессе газификации твердого топлива

Процессы горения и газификации твердого топлива исследуются в течение длительного времени, и основные закономерности этих процессов хорошо изучены. Необходимо отметить фундаментальные работы А. С. Предводителя [46], Б. В. Канторовича [47], Л. Н. Хитрина [48], Н. В. Лаврова [49], Г. Ф. Кнорре [50], В. И. Бабия [51], Д. М. Хзмаляна [52], Е. С. Головиной [53], В. В. Померанцева [54] и другие. Проведено значительное количество фундаментальных экспериментальных исследований процессов горения и газификации индивидуальных частиц размером от 10^{-6} до 10^{-2} м различных видов топлива при температуре до 2500 °С в воздухе, кислороде, углекислом газе и водяном паре, процессов горения и газификации твердого топлива в плотном и кипящем слое, процессов горения пылеугольного факела. Наименее исследованными остаются фундаментальные явления при конверсии частиц твердого топлива в смешанной среде (O_2 , CO_2 , H_2O) и газификация твердого топлива в потоке окислителя.

При описании процесса газификации твердого топлива выделяются следующие стадии: сушка, выход летучих, газификация коксового остатка [54]. В зависимости от соотношения скорости теплообмена (прогрев частицы) и массопереноса указанные стадии протекают последовательно либо с наложением друг на друга. При горении и газификации пылевидного топлива в потоке окислителя наиболее медленной стадией (до 90 % от общего времени конверсии) является конверсия коксового остатка [54].

Для математического описания процессов горения и газификации коксового остатка твердого топлива общепринятой является диффузионно-кинетическая теория, большой вклад в разработку которой внесли Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий [55]. При газификации коксового остатка частицы топлива протекают следующие последовательные стадии [56]:

1. Диффузия окислителя через пограничную пленку газа к поверхности частицы.
2. Диффузия окислителя в глубину пор частицы.
3. Адсорбция, химическая реакция на поверхности частицы (внешней и внутренней – поверхности пор) и десорбция продуктов реакции.
4. Диффузия продуктов реакции из глубины к поверхности частицы.
5. Диффузия продуктов реакции через пограничную пленку в окружающее пространство.

Общая скорость конверсии ограничивается скоростью самого медленного процесса. По мере увеличения температуры условно выделяются внутрикинетическая область, когда скорость процесса ограничивается скоростью химической реакции, внутридиффузионная область, когда наименьшую скорость имеет диффузия окислителя в порах, и внешнедиффузионная область, когда наименьшую скорость имеет диффузия окислителя через пограничную пленку. Франк-Каменецкий дополнительно выделяет внешнекинетическую область, когда общая скорость конверсии определяется скоростью химической реакции, которая при этом намного больше скорости диффузии в порах. На практике это имеет место для частиц с неразвитой пористостью.

Согласно диффузионно-кинетической теории общая скорость процесса конверсии коксового остатка твердого топлива вычисляется на единицу внешней поверхности частицы исходя из равенства потоков окислителя за счет диффузии и скорости расходования окислителя в ходе химической реакции. Итоговое выражение для реакции первого порядка без учета реагирования внутри пор имеет вид [56]:

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} \cdot C_{Ag} = k_{eff} \cdot C_{Ag} \quad (1.6)$$

где S – внешняя площадь поверхности частицы, m^2 , N_A – количество реагента А вступившего в реакцию, моль, k_g – коэффициент массопередачи диффузией, м/с, k_s – константа скорости реакции, отнесенная к внешней поверхности частицы, м/с, C_{Ag} – концентрация реагента А в газовом потоке, моль/ m^3 .

Коэффициент массопередачи диффузией определяется через диффузионное число Нуссельта (число Шервуда):

$$k_g = \frac{Nu_D \cdot D_{Ag}}{d_e} \quad (1.7)$$

где Nu_D – диффузионное число Нуссельта, D_{Ag} – коэффициент диффузии газа А в смеси, m^2/c , d_e – характерный размер частицы, м.

Константа скорости реакции зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$k_s = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (1.8)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, м/с, E_A – энергия активации, Дж/моль, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – температура, К.

На рисунке 1.4 показана зависимость скорости конверсии коксового остатка топлива от температуры в аррениусовских координатах по [57]. Во внутридиффузионной области наблюдаемая в экспериментах энергия активации в два раза меньше истинной. Как показано в [57], режимы газификации твердого топлива в поточных газогенераторах находятся во внутридиффузионной области,

что требует корректного учета процессов диффузии окислителя и химического взаимодействия внутри пор.

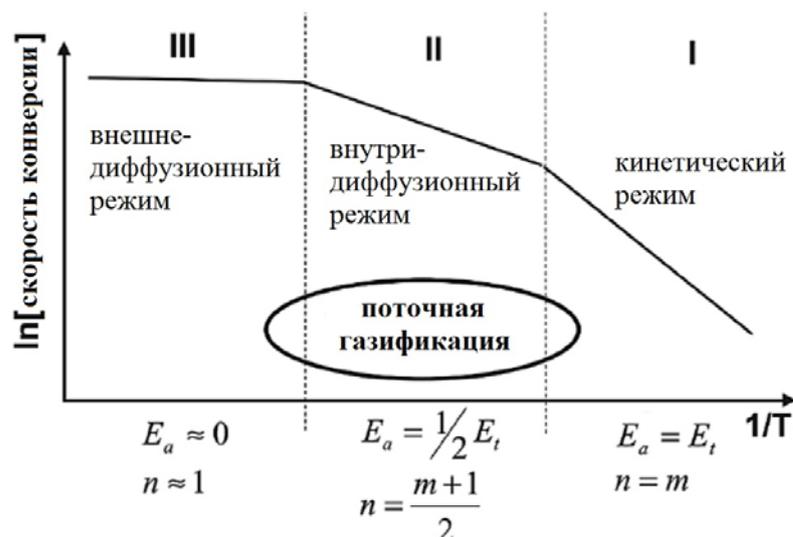


Рисунок 1.4 – Зависимость скорости конверсии коксового остатка твердого топлива от температуры [53]

В литературе существует два основных подхода к описанию макрокинетических процессов в пористой частице. В отечественной литературе распространен подход Я. Б. Зельдовича, который рассматривал реакцию n -го порядка в бесконечном равномерно пронизанном пористом слое с эффективным коэффициентом диффузии окислителя [58]. Аналитическое решение с простыми граничными условиями приводит Д. А. Франк-Каменецкий [55]. В иностранной литературе [59–61] используется предложенное Е. Тиле [62] аналитическое решение дифференциального уравнения массообмена для стационарного состояния в единичной цилиндрической поре (рисунок. 1.5), когда скорость диффузии окислителя равна скорости химической реакции первого порядка на стенках поры. Для реакции первого порядка итоговые математические выражения Франк-Каменецкого и Тиле совпадают. Подход Зельдовича и Франк-Каменецкого удобен при использовании в расчетах экспериментально определяемых макрокинетических параметров процесса, что осуществляется в работах В. В. Лаврова [63–65]. Подход Тиле предпочтителен тем, что в нем используются физически измеряемые характеристики пористой структуры частицы (объем,

длина и радиус поры). Это повышает точность расчетов, но требует дополнительных лабораторных исследований пористой структуры частиц.

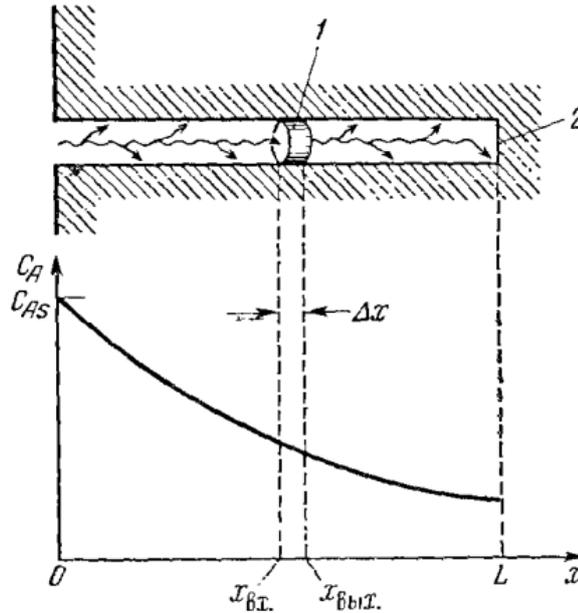


Рисунок 1.5 – Единичная цилиндрическая пора и распределение концентрации окислителя вдоль поры [56]

По Тиле средняя скорость реакции внутри всей поры равна [56]:

$$-\frac{1}{V_{pore}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = k \cdot \bar{C}_A = k \cdot C_{As} \cdot \varepsilon \quad (1.9)$$

где V_{pore} – объем поры, м^3 , N_A – количество реагента А вступившего в реакцию, моль, k – отнесенная к объему поры константа скорости реакции, $1/\text{с}$, C_{As} – концентрация реагента А на входе в пору (на поверхности частицы), $\text{моль}/\text{м}^3$, ε – фактор эффективности.

Фактор эффективности ε характеризует степень использования внутренней поверхности поры и по физическому смыслу представляет собой безразмерную концентрацию окислителя:

$$\varepsilon = \frac{\text{средняя скорость реакции внутри поры}}{\text{максимальная скорость реакции при отсутствии диффузионных ограничений}} \quad (1.10)$$

Фактор эффективности вычисляется следующим образом [56]:

$$\varepsilon = \frac{3}{\varphi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \varphi} - \frac{1}{\varphi} \right) \quad (1.11)$$

где φ – модуль Тиле.

Модуль Тиле является критерием подобия диффузионно-кинетических процессов в пористой частице и по физическому смыслу представляет собой безразмерную длину поры [66]:

$$\varphi = \frac{L}{L^*} = \frac{L}{\sqrt{D_{Aeff} / k}} \quad (1.12)$$

где L – длина поры, м, L^* – масштаб, м, k – отнесенная к объему поры константа скорости реакции, $1/с$, D_{Aeff} – эффективный коэффициент диффузии реагента А в порах, $м^2/с$.

Для реакции первого порядка общая скорость реакции, отнесенная к единице внешней поверхности частицы равна [56]:

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s \cdot \left(\varepsilon \cdot \frac{S_{pore}}{S} + 1 \right)}} \cdot C_{Ag} = k_{eff} \cdot C_{Ag} \quad (1.13)$$

где S – внешняя площадь поверхности частицы, $м^2$, N_A – количество реагента А вступившего в реакцию, моль, k_g – коэффициент массопередачи диффузией, м/с, k_s – константа скорости реакции, отнесенная к внешней поверхности частицы, м/с, ε – фактор эффективности, S_{pore} – суммарная площадь поверхности пор в частице, $м^2$, C_{Ag} – концентрация реагента А в газовом потоке, моль/ $м^3$.

Независимо от Е. Тиле и Д. А. Франк-Каменецкого, Л. Н. Хитрин [48] при решении задачи о конверсии сферической частицы топлива приходит к аналогичному решению для удельной скорости конверсии углерода, $г/(см^2 \cdot с)$, используя для характеристики реагирования внутри пор коэффициент реакционного газообмена:

$$K_S^C = \beta \cdot \frac{C_0}{\frac{1}{\alpha_d} + \frac{1}{\alpha}} \quad (1.14)$$

где β – стехиометрический коэффициент (отношение углерода к газообразному окислителю, учитывает вторичные реакции в пограничном газовом слое), C_0 – концентрация окислителя в газе, α_d – коэффициент массообмена диффузией по (1.7), α – коэффициент реакционного газообмена.

По мере газификации углерода коксового остатка твердого топлива происходит изменение размеров частицы и пор внутри нее, что приводит к изменению площади протекания реакции и итоговой скорости газификации частицы. В литературе приводятся три основные модели для учета изменения скорости реакции с увеличением степени конверсии [67–70].

Модель объемного реагирования:

$$S(\tau) = S_0 \cdot (1 - X) \quad (1.15)$$

где $S(\tau)$ – реакционная поверхность в момент времени τ , m^2 , S_0 – реакционная поверхность в начальный момент времени, m^2 , X – степень конверсии.

$$X = \frac{m_\tau - m_f}{m_0 - m_f} = \frac{C_\tau}{C_0} \quad (1.16)$$

где m_τ – масса частицы в момент времени τ , m_0 – начальная масса частицы, m_f – масса зольного остатка, C_τ – количество углерода в момент времени τ , C_0 – начальное количество углерода.

Модель стягивающегося ядра:

$$S(t) = S_0 \cdot (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (1.17)$$

Модель случайных пор:

$$S(t) = S_0 \cdot (1 - X) \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - X)} \quad (1.18)$$

где Ψ – параметр, характеризующий пористость частицы.

$$\Psi = \frac{4 \cdot \pi \cdot L_0 \cdot (1 - \varepsilon_0)}{S_{pore0}^2} \quad (1.19)$$

где L_0 – начальная длина пор на единицу объема частицы, m/m^3 , ε_0 – начальная пористость частицы, S_{pore0} – начальная поверхность пор на единицу объема частицы, m^2/m^3 .

На рисунке 1.6 показано сопоставление моделей по данным [71]. При $\Psi=0$ модель случайных пор соответствует модели объемного реагирования, при $\Psi=1$ модель случайных пор близка к модели стягивающегося ядра.

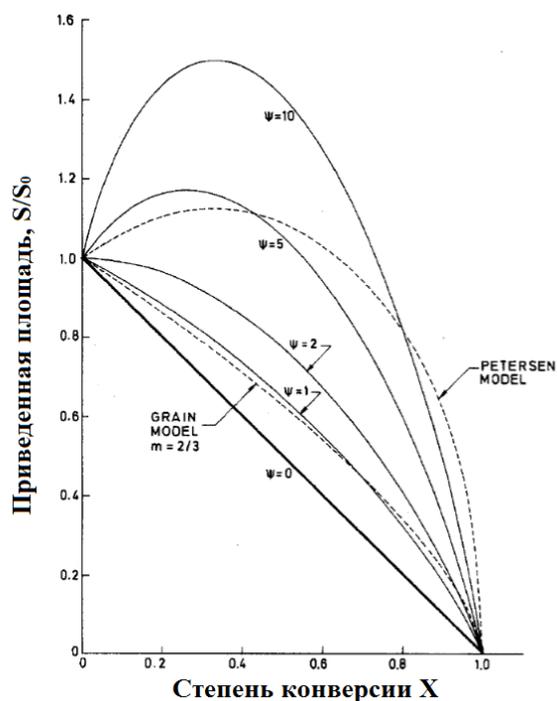


Рисунок 1.6 – Сопоставление моделей изменения площади поверхности частицы топлива в ходе конверсии [71]

В большинстве экспериментальных исследований значение параметра Ψ находят из полученной экспериментально кривой убыли массы частицы топлива [67, 68]. В расчетных исследованиях параметр Ψ определяют по объему и площади поверхности пор частицы. М. С. Оренбах [72] приводит следующие значения для коксов углей: удельный объем 0,2–0,8 см³/г, средний по объему радиус пор 100–400 мкм, площадь поверхности по сорбции азота 0,1–3 м²/г, по сорбции углекислого газа 100–200 м²/г. По данным Г. А. Рябова и Н. В. Чернявского, измеренная методом БЭТ по сорбции азота площадь поверхности кокса каменного угля варьируется от 28 до 209 м²/г в зависимости от условий пиролиза [73].

1.2.2. Результаты исследований влияния пара на процесс газификации твердого топлива

Эффект от добавки водяного пара при воздушной газификации твердого топлива определяется соотношением противоположных по знаку факторов. Положительным фактором является снижение концентрации балластного азота в

дутье и увеличение концентрации вступающего в реакции газификации угля окислителя, а также ускорение газификации топлива в восстановительной зоне газогенератора за счет более высокой реакционной способности водяного пара по сравнению с углекислым газом. Отрицательным фактором является замедление реакций газификации по причине снижения температуры в газогенераторе за счет более высокой теплоемкости пара по сравнению с азотом и кислородом, а также уменьшение времени пребывания частиц топлива в газогенераторе за счет увеличения объемного расхода газовой фазы.

Увеличение скорости газификации за счет повышения концентрации водяного пара в дутье ограничивается адсорбционными явлениями. Результаты экспериментов П. Н. Галушко и Б. В. Канторовича по исследованию зависимости скорости взаимодействия водяного пара с углеродом от концентрации H_2O в смеси с N_2 методом непрерывного взвешивания шарика диаметром 10 мм из электродного угля показаны на рисунке 1.7 [47]. При концентрации пара более 20 % об. порядок реакции по концентрации становится нулевым, и скорость паровой газификации является постоянной.

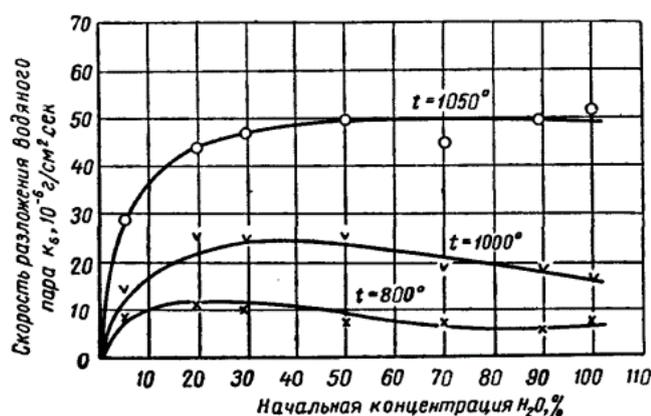
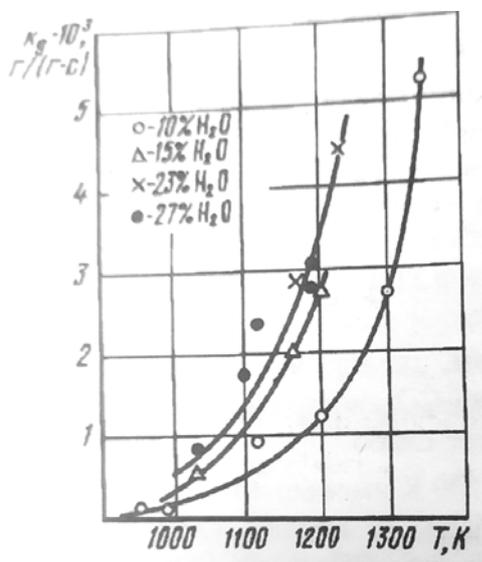


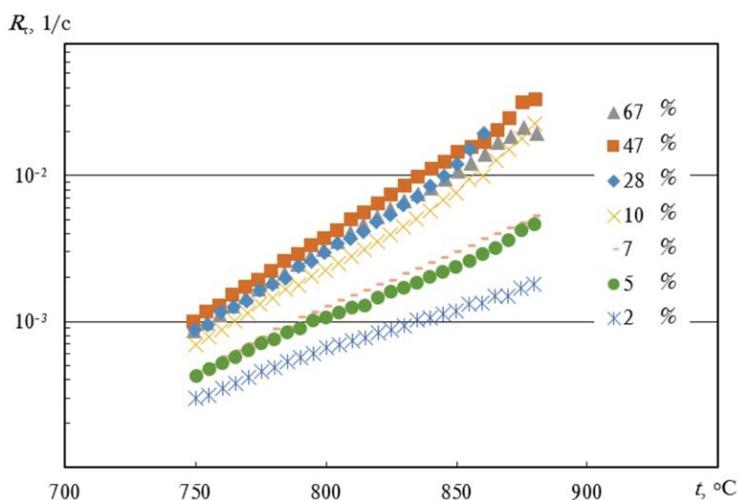
Рисунок 1.7 – Зависимость скорости разложения водяного пара от начальной концентрации H_2O (по данным П. Н. Галушко) [47]

Близкие результаты были получены Е. С. Головиной [74] для газификации кокса ирша-бординского угля в реакторе с низким плотным слоем в среде H_2O-N_2 (рисунок 1.8, а). Опыты Головиной проводились в изотермические условия, степень конверсии угля в каждом эксперименте не превышала 10 %. Изменение

порядка реакции по H_2O наблюдается в экспериментах А. Н. Козлова [75] с коксом азейского бурого угля (рисунок 1.8, б), выполненных на приборе термогравиметрического анализа с помещенным в тигель диаметром 6 мм слоя частиц размером менее 200 мкм в неизотермическом режиме с полной конверсией пробы.



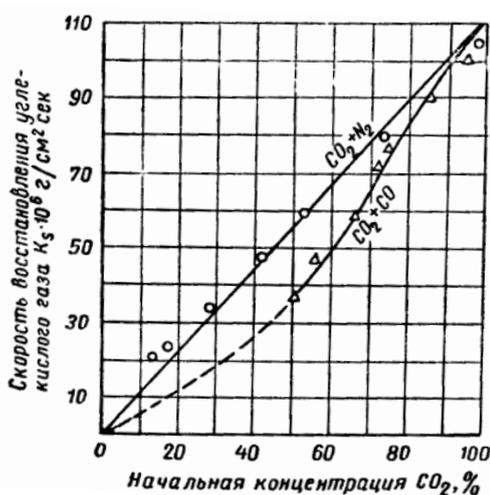
а)



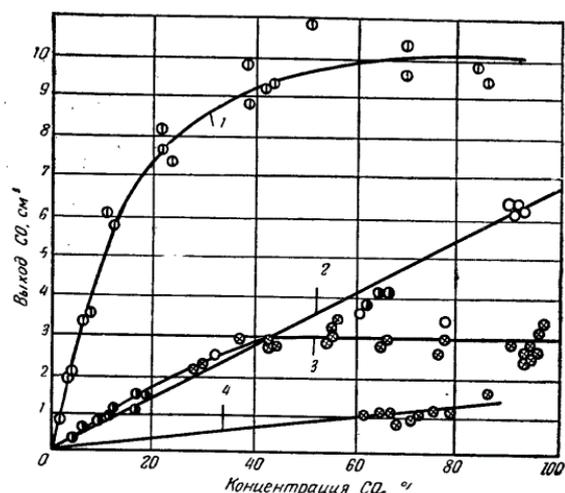
б)

Рисунок 1.8 – Удельная (на текущую массу пробы) скорость газификации кокса в среде H_2O-N_2 при различной концентрации H_2O по данным Е. С. Головиной [75] (а) и А. Н. Козлова [75] (б)

Изменение порядка реакции углекислотной газификации происходит при более высокой концентрации действующего вещества, чем при паровой. Результаты экспериментов П. Н. Галушко при варьировании концентрации CO_2 показывают первый порядок реакции углекислотной газификации при концентрациях CO_2 до 100 % об. (рисунок 1.9, а), что согласуется с результатами Н. А. Коржавиной для крупных частиц угля (кривые 2 и 4 на рисунке 1.9, б), но противоречит результатам для мелких частиц угля (кривые 1 и 3 на рисунке 1.9, б) [47]. Для мелких частиц угля порядок реакции углекислотной газификации становится нулевым при концентрации CO_2 выше 40 % об.



а)



б)

Рисунок 1.9 – Зависимость скорости восстановления CO_2 от начальной концентрации по данным П. Н. Галушко при 1040°C (а) и Н. А. Коржавиной при 970°C (б) [47]

Необходимо отметить экологический эффект, связанный с добавкой водяного пара при горении и газификации твердого топлива. Добавка водяного пара увеличивает соотношение H_2/CO в синтез-газе, что приводит к снижению образования оксидов азота при сжигании синтез-газа [76]. Как показывают исследования процесса сжигания водоугольной суспензии под руководством Г. В. Кузнецова [77, 78], водяной пар способствует взаимодействию серы и азота с минеральной частью топлива, что приводит к снижению концентрации оксидов серы и азота в продуктах сгорания.

Большая часть зарубежных исследований влияния водяного пара на поточную газификацию угля посвящена парокислородной газификации. Добавка пара в исследованиях разных авторов приводит к различному эффекту. В работах [79, 80] показано, что пар ускоряет воспламенение частиц угольной пыли в парокислородном дутье, причем влияние пара проявляется сильнее при использовании углей низкой степени метаморфизма. В работе [81] при парокислородной газификации образцов четырех австралийских углей различной степени метаморфизма в реакторе с падающим слоем добавка пара замедляет

газификацию, причем эффект сильнее выражен для углей низкой стадии метаморфизма.

В работе [82] исследовано влияние добавки пара при поточной кислородной газификации лигнита. Расход топлива и кислорода при добавке пара не изменялся. Добавка 0,28 кг пара/кг топлива уменьшает время пребывания в реакторе в 1,7 раза, при этом степень конверсии топлива уменьшается с 80 до 75 %, но химический КПД газогенератора увеличивается с 30 до 42 % за счет значительного роста доли восстановительных реакций.

В работе [83] приведены результаты запусков пилотного поточного одноступенчатого газогенератора производительностью по топливу 24 т/сут., работающего на нефтекоксе с сухой топливоподачей и парокислородным дутьем при давлении 3 МПа. При экспериментах соотношение пар/топливо варьируется в диапазоне от 0,25 до 0,7 кг/кг при постоянном расходе топлива и кислорода. Значение 0,25 кг пара на кг топлива является оптимальным, при увеличении добавки пара степень конверсии топлива уменьшается с 97,4 до 96,6 %, химический КПД газогенератора уменьшается с 79 до 75 %.

В работе [84] рассматривается влияние подачи пара в газогенератор фирмы *Shell*. Добавка 0,05–0,1 кг пара на кг угля увеличивает химический КПД газогенератора на 0,5–1,7 % при работе на каменном угле, и снижает на 0,2 % при работе на буром угле. При добавке более 0,15–0,2 кг пара на кг угля химический КПД газогенератора снижается при газификации всех рассмотренных типов углей. Схожие результаты получены в работе [85] при моделировании добавки 0,05 кг пара на кг каменного угля в газогенератор фирмы *Shell*, химический КПД газогенератора увеличивается на 0,6 % (с 84,49 до 85,14 %).

Менее широко представлены в зарубежной литературе результаты экспериментальных исследований влияния водяного пара на характеристики воздушной газификации в плотном слое, кипящем слое и потоке.

В работе [86] исследуется влияние соотношения пар/топливо при газификации лигнита в слоевом газогенераторе обращенного типа тепловой мощностью 50 кВт при атмосферном давлении. При добавке пара расход воздуха

уменьшается для поддержания постоянного объемного расхода паровоздушного дутья. При увеличении значения соотношения пар/лигнит от 0 до 0,25 кг/кг значение химического КПД газогенератора возрастает от 71 до 79 %, при дальнейшем увеличении соотношения пар/лигнит до 0,5 кг/кг значение химического КПД газогенератора плавно снижается до 77 %. Необходимо отметить, что добавка пара значительно снижает содержание смол в синтез-газе (с 500 до 100 мг/нм³ при увеличении от 0 до 0,25 кг/кг).

В работе [87] экспериментально исследована паровоздушная газификация каменного угля в кипящем слое в реакторе тепловой мощностью 100 кВт при давлении 0,3 МПа. Расход топлива и воздуха при добавке пара не изменялся. Зависимость степени конверсии угля и химического КПД газогенератора от соотношения пар/уголь имеет ярко выраженный максимум при 0,4 кг пара/кг угля, при этом степени конверсии угля увеличивается с 76 до 78 %, химический КПД газогенератора с 50 до 59 %.

В работе [88] приведены результаты паровоздушной газификации каменного угля в коммерческом газогенераторе с циркулирующим кипящим слоем под атмосферным давлением производительностью по топливу 1 т/ч. Соотношение пар/уголь варьируется в пределах от 0 до 0,8 кг/кг при постоянном соотношении воздух/уголь около 3 кг/кг. При увеличении соотношения пар/уголь от 0 до 0,3 кг/кг значение химического КПД газогенератора возрастает от 62 до 73 %, степень конверсии угля возрастает с 80 до 91 %. При дальнейшем увеличении соотношения пар/уголь значение химического КПД газогенератора снижается до 53 %, степень конверсии угля уменьшается до 80 %.

В работе [89] в поточном реакторе производительностью по топливу 1 т/сут. реализована воздушная газификация водоугольной суспензии. Соотношение H₂O/уголь составило 0,75.

В работе [90] исследуется влияние добавки водяного пара при воздушной газификации биоугля в поточном одноступенчатом реакторе. Пар добавляется при постоянном расходе топлива и воздуха (коэффициент расхода воздуха 0,4). При добавке пара в диапазоне от 0 до 0,8 кг/кг угля химический КПД газогенератора

монотонно увеличивается с 53 до 61 %. Авторы объясняют это относительно низкой (около 0,8) степенью конверсии угля без добавки пара.

В отечественной литературе приводятся результаты исследования отдельных режимов паровоздушной и парокислородной газификации угля в газогенераторах плотного слоя, кипящего слоя и поточных.

Паровоздушная газификация в плотном слое широкого спектра углей различной степени метаморфизма (от бурого до антрацита) рассмотрена С. И. Сучковым при расчетах горнового газогенератора ВТИ в составе ПГУ-ВЦГ [42, 91]. Водяной пар добавляется в газогенератор для регулирования температуры и поддержания постоянного состава синтез-газа при работе на различном топливе, соотношение пар/уголь увеличивается от 0,005 кг/кг для березовского бурого угля до 0,3 кг/кг для нефтекокса. При промышленных испытаниях горнового газогенератора ВТИ на канско-ачинском буром угле, выполненных совместно коллективами ВТИ и ТПУ под руководством А. С. Заворина [92] при фиксированном соотношении пар/уголь 0,25 кг/кг, достигнут проектный химический КПД газогенератора (около 80 %).

Экспериментальные исследования паровоздушной газификации угля при варьировании соотношения пар/топливо и постоянном расходе угля и воздуха выполнены А. Н. Нагорновым и Р. Ш. Загрутдиновым в промышленном слоевом газогенераторе Лурги под давлением 1,3 МПа [93]. Использован шубаркольский каменный уголь марки Д, соотношение пар/уголь варьировалось в диапазоне от 0,07 до 0,47 кг/кг. Получено монотонное снижение химического КПД газогенератора при увеличении добавки водяного пара.

Экспериментальные и расчетные исследования воздушной и паровой газификации бородинского бурого угля в кипящем слое выполнены А. М. Дубининым [94–97]. Результаты показывают возможность осуществления паровой газификации угля при температуре 720–750 °С.

Парокислородную газификацию бородинского бурого угля в одноступенчатом поточном газогенераторе исследовали С. Г. Степанов и С. Р. Исламов [98–100]. В результате обработки экспериментальных данных с

применением численного моделирования получены кинетические константы для паровой и углекислотной газификации бородинского угля в потоке окислителя. По этим данным, отношение энергии активации $E_A(\text{CO}_2) / E_A(\text{H}_2\text{O}) = 1,35$, что говорит о значительном дополнительном эффекте при добавке пара за счет его большей реакционной способности по сравнению с CO_2 .

Комплекс исследований поточной паровоздушной газификации угля в реакторе тепловой мощностью до 1 МВт выполнен совместно коллективами ИТ СО РАН и УрФУ. Эксперименты выполнены А. П. Бурдуковым и Е. Б. Бутаковым в ИТ СО РАН [101, 102]. Использовался механоактивированный на дезинтеграторе кузнецкий каменный уголь. При постоянном расходе угля и воздуха (коэффициент расхода воздуха 0,5) варьировалась добавка водяного пара в диапазоне 0–0,5 кг/кг угля. Численное моделирование экспериментальных режимов выполнено Н. А. Абаимовым и А. Ф. Рыжковым в УрФУ [103]. При добавке пара теплота сгорания синтез-газа и эффективность газификации уменьшались, т.к. вследствие аксиальной подачи пара и тангенциальной подачи угля и воздуха значительная часть пара проходила по центральной части реактора без взаимодействия с углем, двигающимся преимущественно у стенок.

А. Ф. Рыжковым, Д. А. Свищевым, И. Г. Донским и Н. А. Абаимовым выполнен комплекс расчетных исследований влияния добавки водяного пара на воздушную газификацию кузнецкого каменного угля в газогенераторе фирмы *MNI* с нагревом воздушного дутья до 1200 °С [6, 104]. Термодинамические расчеты при стандартной температуре воздушного дутья (500 °С) показывают монотонное увеличение химического КПД газогенератора с 78 до 84 % при увеличении добавки пара от 0 до 0,5 кг/кг угля. Расчеты по одномерной кинетико-термодинамической модели показывают увеличение химического КПД газогенератора на 5 % при подаче 0,5 кг пара/кг угля в первую ступень газогенератора и уменьшение химического КПД газогенератора при всех расчетных случаях подачи пара во вторую ступень реактора. *CFD*-моделирование газогенератора при подаче во вторую ступень 0,05 кг водяного пара на кг суммарно подающегося в реактор угля показывает увеличение химического КПД газогенератора с 77,2 до 84,9 %, однако

при расчетах помимо подачи пара была снижена температура синтез-газа на выходе из реактора, и отдельно эффект от подачи пара не определялся.

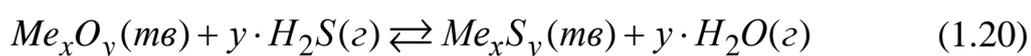
1.3. Влияние водяного пара на процессы массообмена в узле горячей сероочистки синтез-газа

1.3.1. Существующие технологии горячей сероочистки синтез-газа

Основной промышленной технологией очистки синтез-газа от соединений серы является физическая либо химическая сорбция растворами аминов при температурах 20–40 °С [105]. Такая технология применяется на всех действующих ПГУ-ВЦГ [106]. Как показано в разделе 1.1, увеличение температуры сероочистки заметно увеличивает КПД ПГУ-ВЦГ. Технологии горячей сероочистки активно разрабатываются, но в настоящее время их внедрение ограничено промышленными испытаниями [107–109].

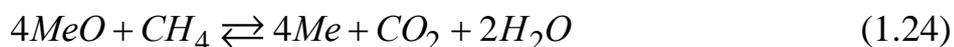
Верхний предел температуры сероочистки ограничен термической устойчивостью используемого сорбента (изменяется в пределах от 400 до 1000 °С в зависимости от материала), а также выделением твердого углерода из синтез-газа при разложении монооксида углерода по обратной реакции Будуара [110]. Загрязнение сорбента твердым углеродом (сажей) является большой проблемой для синтез-газа кислородной газификации с высоким содержанием СО [111]. Для синтез-газа воздушной газификации проблема выделения сажи менее актуальна, т.к. содержание СО относительно близко к равновесному значению. Нижний предел температуры сероочистки ограничен температурой конденсации водяного пара из синтез-газа (которая определяется значением давления), т.к. сохранение водяного пара в синтез-газе позволяет получить дополнительную полезную работу в ГТУ. С учетом этих факторов, температура сухой сероочистки находится в пределах 250–600 °С [112]

В указанном температурном диапазоне в качестве сорбентов для очистки синтез-газа от серы используются оксиды металлов. В основе сероочистки лежат следующие химические реакции [113]:





Термическая устойчивость оксидов металлов ограничена началом их восстановления при взаимодействии с компонентами синтез-газа по реакциям:



В работе [114] проведены термодинамические расчеты реакций поглощения H_2S и COS из синтез-газа парокислородной газификации угля (процессы *Shell* и *Texas*) для набора веществ с целью выбора сорбента для процесса горячей сероочистки. Исследованы Fe_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 , MnO_2 , MnO , Mn_3O_4 , CuO , ZnO , а также $CaCO_3$, CaO , $MgCO_3$. Наименьшее равновесное остаточное содержание соединений серы при температуре до $650\text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивают оксиды меди и цинка. В работе [115] рассматривается сорбент на основе $ZnSiO_4$. В работе [116] проводятся лабораторные исследования $ZnMoO_4$.

Японскими исследователями разработана и промышленно опробована технология сухой горячей сероочистки синтез-газа с сорбентом на основе Fe_3O_4 [117]. Сорбент применяется в плотном слое в виде вставки с каналами малого сечения. Сероочистка проходит в три стадии: восстановление сорбента синтез-газом до Fe_2O_3 , взаимодействие с H_2S и COS , восстановление сорбента кислородом (окисление FeS). Проведена успешная эксплуатация реактора мощностью 20 т/сут. по синтез-газу в температурном диапазоне $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ на ПГУ-ВЦГ *Nakoso* с газогенератором *MHI* на воздушном дутье. При дальнейшей адаптации этой технологии для ПГУ-ВЦГ с газогенератором на кислородном дутье разработан сорбент $ZnFe_2O_4\text{-SiO}_2$ с добавкой TiO [118].

Компанией *RTI* разработана и промышленно испытана технология горячей сероочистки синтез-газа парокислородной газификации угля с сорбентом на основе оксида цинка [119, 120]. Сероочистка осуществляется в кипящем слое в две стадии: взаимодействие сорбента с соединениями серы и регенерация образовавшегося

сульфида цинка при взаимодействии с кислородом. Каждая стадия проводится в отдельном реакторе, твердая фаза транспортируется между ними. Температура процесса от 320 до 480 °С. Верхняя граница температуры ограничена началом интенсивного разложения сорбента при взаимодействии с компонентами синтез-газа. Эта технология является наиболее отработанной, используется в работах [35, 36] при расчете технологических схем ПГУ-ВЦГ и принята для использования в данной работе.

В ВТИ разработана технология горячей сероочистки синтез-газа с использованием в качестве сорбента природных железомарганцевых руд [121–123]. Проведены лабораторные исследования поглощения соединений серы в диапазоне температур 400–600 °С и термической устойчивости материала в модельной синтез-газе в диапазоне температур 300–800 °С в реакторе с плотным слоем. Выявлено, что наилучший совокупностью характеристик обладает высокомарганцевая руда аскизского месторождения.

1.3.2. Результаты исследований влияния пара на процессы массообмена в узле горячей сероочистки

Водяной пар является продуктом как целевой реакции сероочистки (1.20), так и реакции восстановления сорбента водородом (1.22). В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличение концентрации водяного пара в синтез-газе будет препятствовать протеканию обеих реакций в прямом направлении. Это с одной стороны увеличивает остаточное содержание соединений серы на выходе из узла сероочистки, но с другой стороны препятствует разложению сорбента и позволяет увеличить температуру сероочистки (что в свою очередь увеличит скорость целевой реакции). Итоговый эффект зависит от соотношения скоростей указанных реакций [124, 125].

Необходимо отметить, что при увеличении добавки водяного пара в газогенератор вследствие реакции водяного сдвига уменьшается концентрация СО и увеличивается концентрация СО₂ в синтез-газе, что уменьшает скорость реакции

восстановления сорбента (1.23) и увеличивает его предел термической устойчивости.

Водяной пар играет важную роль в процессах превращения содержащейся в твердом топливе серы не только в узле сероочистки, но и в узле конверсии топлива. В работах Г. В. Кузнецова [126, 127] показано, что водяной пар способствует снижению образования оксидов серы при горении топлива за счет связывания серы с минеральной частью топлива. Механизм процесса заключается в образовании серной кислоты и ее последующем взаимодействии с содержащимися в минеральной части топлива оксидами металлов (Na, Ca, Fe, Al).

Ниже приведен обзор литературы по влиянию водяного пара на процессы в узле сероочистки синтез-газа с выбранным для исследования в данной работе сорбентом на основе оксида цинка.

Компанией *RTI* [128] выполнены термодинамические расчеты равновесной концентрации H_2S в синтез-газе после очистки сорбентом на основе оксида цинка при варьировании концентрации H_2O в газе (рисунок 1.10). При концентрации H_2O в синтез-газе 20 % об. предельная температура по условию остаточной концентрации H_2S для ПГУ-ВЦГ составляет около 650 °С.

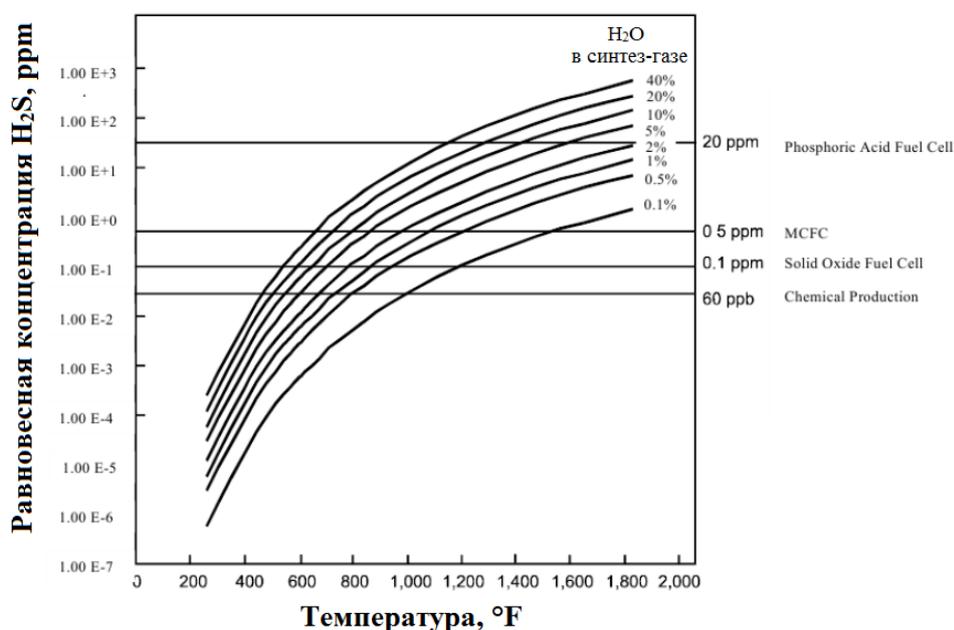


Рисунок 1.10 – Равновесная остаточная концентрация H_2S при различной концентрации H_2O в синтез-газе [128]

В работах [129, 130] экспериментально исследовано влияние водяного пара на скорость поглощения серы сорбентом на основе оксида цинка в отдельных режимах (температура и концентрация водяного пара). Показано, что добавка водяного пара уменьшает скорость поглощения серы, однако количественная оценка не приводится. В работе [131] показано, что добавка 20 % об. H_2O при температуре 480 °С уменьшает скорость поглощения H_2S в 2,2 раза.

В работе [132] выполнены термодинамические расчеты термической устойчивости ряда сорбентов в модельном синтез-газе кислородной газификации (64 % CO и 30 % H_2). Разложение ZnO начинается при температуре выше 420 °С, указанное авторами предельное значение термической устойчивости составляет 650 °С.

Скорость реакций восстановления оксида цинка при взаимодействии с компонентами синтез-газа изучалась при разработке металлургических процессов [133], как правило в высокотемпературном диапазоне (выше 800 °С), где скорость реакции определяется внутренней либо внешней диффузией. В работе [134] исследована кинетика восстановления ZnO при взаимодействии с H_2 в температурном диапазоне 800–900 °С, где по выводам самих авторов определяющую роль играет внутренняя диффузия. В работе [135] исследована кинетика восстановления ZnO при взаимодействии с CO в температурном диапазоне 900–1100 °С. В работе [136] исследовано восстановление ZnO при взаимодействии с CH_4 в температурном диапазоне 800–1100 °С.

Особого внимания заслуживает работа [137], в которой экспериментально исследовано взаимодействие Zn_2TiO_4 с H_2S в присутствии CO и H_2 . Как показано авторами, за счет частичного восстановления оксида цинка и взаимодействия металлического Zn в газообразной фазе с H_2S значительно увеличивается скорость образования ZnS . Это позволяет сделать вывод о существовании допустимой степени разложения сорбента на основе оксида цинка, при которой металлический цинк перейдет из газообразной фазы в твердую со значительным увеличением эффективности сероочистки синтез-газа.

1.4. Влияние водяного пара на работу ПГУ-ВЦГ

Водяной пар в случае его подачи на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) оказывает влияние на все ее элементы (рисунок 1.11).

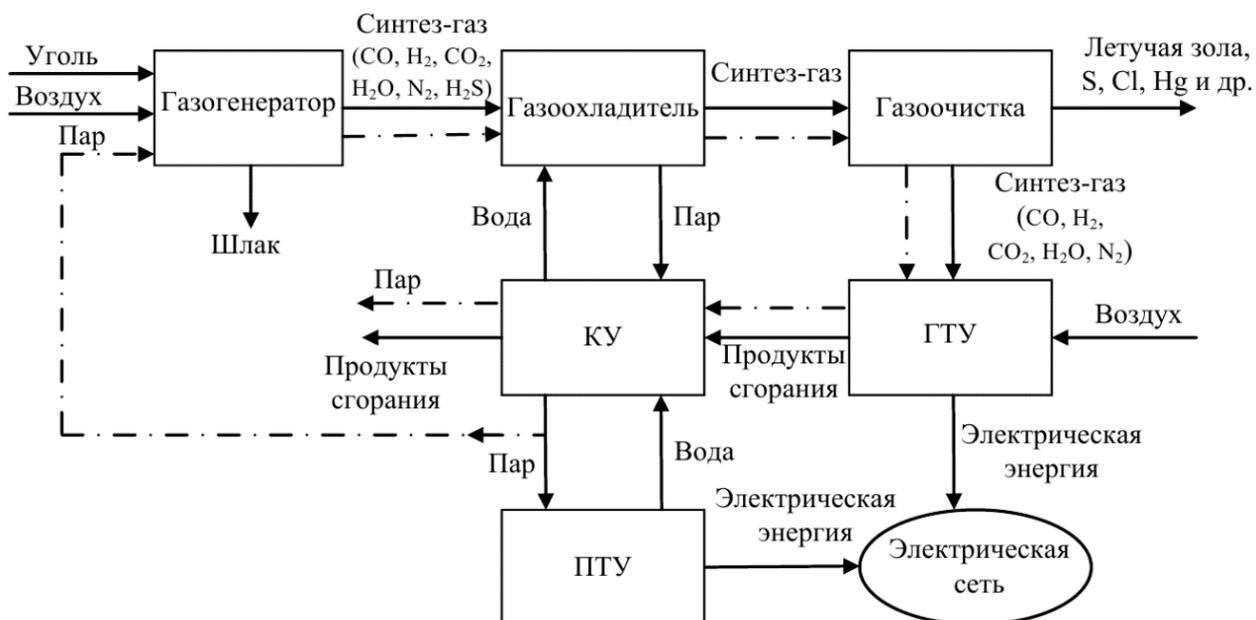


Рисунок 1.11 – Принципиальная схема ПГУ-ВЦГ с подачей пара в газогенератор

Влияние водяного пара на химический КПД газогенератора определяется соотношением противоположных по знаку факторов. Положительными факторами являются увеличение концентрации вступающих в реакции газификации угля H_2O и более слабое увеличение CO_2 (за счет реакции водяного сдвига), а также ускорение газификации топлива за счет более высокой реакционной способности H_2O по сравнению с CO_2 . Отрицательными факторами являются замедление реакций газификации по причине снижения температуры в газогенераторе за счет высокой теплоемкости H_2O , а также уменьшение времени пребывания частиц топлива в газогенераторе за счет увеличения расхода газовой фазы.

В случае снижения расхода воздуха при добавке пара в газогенератор (что определяется соотношением между указанными выше факторами) уменьшается потребление энергии компрессором, подающим воздух в газогенератор, и затраты на собственные нужды ПГУ-ВЦГ, увеличивается ее КПД-нетто.

Добавка пара в газогенератор увеличивает соотношение H_2/CO в синтез-газе, что согласно данным [76] снижает образование NO_x при его сжигании в камере сгорания ГТУ.

При увеличении добавки пара в газогенератор теплота сгорания синтез-газа снижается, что требует изменения конструкции камеры сгорания ГТУ. Предельная добавка пара определяется минимальной теплотой сгорания синтез-газа по условию его устойчивого воспламенения в камере сгорания ГТУ. Уменьшение теплоты сгорания синтез-газа приводит к снижению коэффициента расхода воздуха в камере сгорания ГТУ (который для ГТУ с $TIT=1400$ °C составляет 2,5–3) и уменьшению расхода воздуха через компрессор ГТУ, что увеличивает ее эффективность.

В узле сероочистки при увеличении содержания H_2O в синтез-газе с одной стороны замедляется целевая реакция поглощения соединений серы и увеличивается их равновесная концентрация на выходе из узла сероочистки, но с другой стороны блокируются реакции взаимодействия сорбента с H_2 и CO (за счет снижения их концентрации и смещения термодинамического равновесия в сторону обратной реакции), что должно увеличивать термическую устойчивость сорбента и температурный диапазон сероочистки. При увеличении температуры сероочистки отрицательное влияние H_2O на скорость поглощения соединений серы будет скомпенсировано увеличением скорости этой реакции (в соответствии с законом Аррениуса), но остаточное содержание соединений серы возрастет.

В случае снижения температуры на выходе из газогенератора и роста температуры сероочистки при добавке пара уменьшается перепад температур, выработка пара и размеры газоохладителя. Увеличивается доля энергии топлива, используемая в цикле ГТУ и степень бинарности ПГУ, что приводит к увеличению КПД ПГУ-ВЦГ. Для оценки влияния подачи водяного пара на вход в ПГУ-ВЦГ на ее эффективность и материалоемкость требуется достоверно определить параметры ключевых процессов – газификации угля и сероочистки синтез-газа.

Увеличение содержания водяного пара в продуктах сгорания синтез-газа повышает удельную работу и мощность ГТУ, при этом увеличиваются температура

продуктов сгорания на выходе из ГТУ, паропроизводительность и размеры котла-утилизатора, а также потери с дымовыми газами (за счет теплоты фазового перехода подаваемого на вход ПГУ-ВЦГ пара). Отбор пара для подачи на вход ПГУ-ВЦГ уменьшает мощность паротурбинной установки и размеры конденсатора, что снижает их материалоемкость. Для определения влияния подачи пара на вход ПГУ-ВЦГ на ее эффективность и материалоемкость требуется выполнить расчет для конкретных параметров цикла.

В действующих ПГУ на природном газе применяется впрыск водяного пара в КС ГТУ в количестве до 5 % масс. от расхода воздуха в КС для снижения образования оксидов азота [138].

В действующих ПГУ-ВЦГ с работающими на ВУС газогенераторами, соотношение между массовым расходом подаваемой на вход ПГУ-ВЦГ воды (при приготовлении ВУС) и расходом воздуха в КС ГТУ составляет 0,06–0,07 [139].

Впрыск пара в КС ГТУ рассматривается при анализе циклов газопаровых установок, называемых также ПГУ-*STIG* (*Steam Injection Gas Turbine*) [140]. В работе [141] проводится технико-экономическое сопоставление утилизационной ПГУ и ПГУ-*STIG* с полной утилизацией теплоты выходящих из газовой турбины продуктов сгорания на выработку пара, впрыскиваемого в КС ГТУ. В обоих случаях температура продуктов сгорания на входе в газовую турбину принимается равной 1450 °С. КПД-нетто ПТУ-*STIG* на 2,5–3 % абс. ниже чем КПД-нетто ПГУ (55,5 % против 58,5 %), но при этом капитальные затраты ПГУ-*STIG* меньше на 20 % отн.

В работе [142] проведены расчеты ПГУ на природном газе при варьировании впрыска пара в ГТУ. Результаты расчета (рисунок 1.12) показывают, что увеличение доли пара в подаваемом в КС ГТУ воздухе в диапазоне от 0,1 до 0,5 (предельное значение по тепловому балансу) приводит к увеличению КПД ГТУ с 37 до 53 %, но КПД ПГУ уменьшается с 57 до 45 %. Необходимо отметить, что при максимально возможном впрыске пара КПД ГТУ ниже, чем КПД ПГУ без впрыска пара, то есть впрыск пара в ГТУ снижает энергетическую эффективность ПГУ.

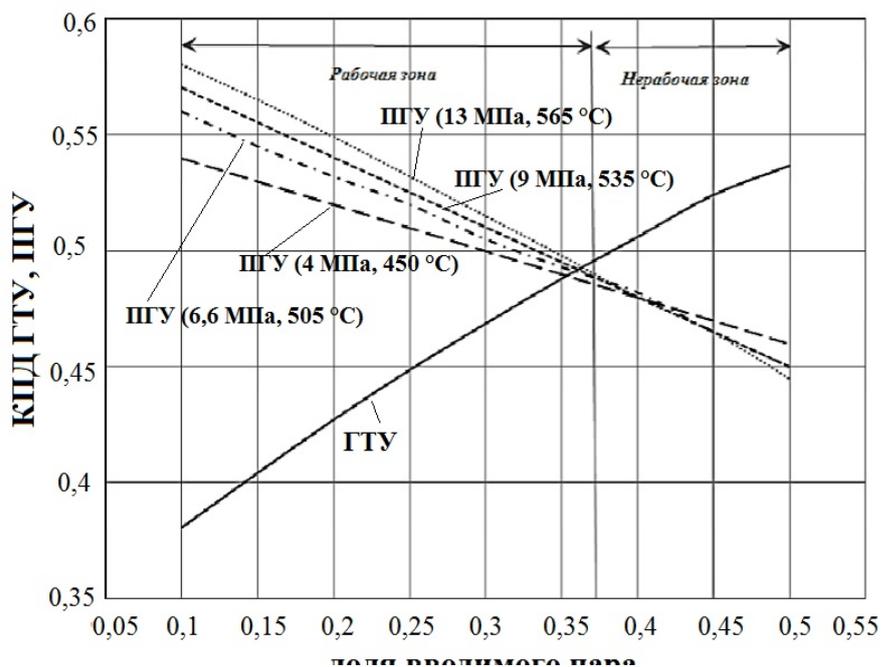


Рисунок 1.12 – Зависимость КПД ПГУ и ГТУ от доли пара в воздухе в КС ГТУ [142]

1.5. Выводы и постановка задач исследования

По результатам обзора литературы сформулированы следующие выводы:

1. В литературе приведены противоречивые результаты исследований влияния добавки водяного пара на химический КПД газогенератора. Большая часть исследований показывает увеличение химического КПД газогенератора при добавке пара, но количественное значение варьируется от долей до десятка процентов. Как правило, зависимость химического КПД газогенератора от соотношения пар/топливо немонотонная, оптимальное соотношение пар/топливо различно для каждого конкретного топлива. Большинство экспериментальных исследований проводятся в узком диапазоне варьирования режимных параметров. Для корректного определения влияния водяного пара на параметры газификации топлива необходимо провести однофакторный эксперимент, в ходе которого за счет корректировки расходов топлива и воздуха поддерживать постоянное время пребывания частиц топлива в газогенераторе.

2. При расчете процесса поточной газификации твердого топлива необходимо корректно учитывать внутреннее реагирование и использовать

обоснованные значения кинетических констант. При расчете скорости паровой газификации твердого топлива требуется учет зависимости порядка реакции от концентрации H_2O .

3. В литературе отсутствуют надежные данные о кинетике реакций разложения сорбента на основе оксида цинка в синтез-газе. Влияние продуктов разложения сорбента (H_2O , CO_2) в широком диапазоне изменения концентрации состава синтез-газа (CO , H_2 , CO_2 , H_2O , N_2) не изучено.

4. Зависимость эффективности ПГУ-ВЦГ в целом от добавки водяного пара в газогенератор с учетом физико-химических процессов в газогенераторе и узле сероочистки в широком диапазоне варьирования добавки водяного пара ранее не рассматривалась.

На основании проведенного анализа литературы сформулированы задачи исследования:

1. Провести экспериментальное исследование влияния добавки водяного пара на процесс воздушной газификации каменного угля в поточной установке.

2. Разработать математическую модель двухступенчатого поточного газогенератора, верифицировать ее и определить зависимость параметров процесса (состав синтез-газа, температура на выходе из газогенератора, степень конверсии угля, химический КПД газогенератора) от добавки водяного пара в воздушное дутье.

3. Провести экспериментальное исследование влияния состава синтез-газа (добавки водяного пара) на термическую устойчивость сорбента для горячей сероочистки и определить кинетические константы реакций разложения сорбента.

4. Выполнить термодинамическую оценку остаточного содержания соединений серы в синтез-газе и определить зависимость температуры горячей сероочистки от добавки водяного пара в газогенератор с учетом условий термической устойчивости сорбента и остаточного содержания соединений серы.

5. Выполнить оценку влияния добавки водяного пара на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) на эффективность и материалоемкость ПГУ-ВЦГ.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕСС ПОТОЧНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ КУЗНЕЦКОГО КАМЕННОГО УГЛЯ

2.1. Исследуемый материал

При проведении экспериментов использовался кузнецкий каменный уголь марки Д РОК. Результаты технического и элементного анализа угля приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технический и элементный состав топлива

$W, \%$	$A^d, \%$	$V^{daf}, \%$	$C^{daf}, \%$	$H^{daf}, \%$	$O^{daf}, \%$	$N^{daf}, \%$	$S^{daf}, \%$
2	21	41	74,5	6,5	16,1	2,2	0,6

d – на сухую массу

daf – на сухую беззольную массу

Эксперименты осуществлялись с использованием трех способов помола исследуемого угля:

1. «Стандартный» помол на шаровой барабанной мельнице (ШБМ), проведенный на Новосибирской ТЭЦ-2.
2. Грубый помол на молотковой мельнице (ММ), размер ячейки сита на выходе равен 1 мм.
3. Механоактивированный на дезинтеграторе (Дез) уголь грубого помола после ММ. Параметры механоактивации угля указаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры механоактивации угля

Мощность дезинтегратора	60 кВт
Частота вращения дезинтегратора	3000 об / мин
Диаметр ротора дезинтегратора	500 мм
Длина лопастей (пальцев)	200 мм
Расход угля в дезинтегратор	170 кг / час
Время между механоактивацией и подачей угля в реактор	менее 30 минут

Гранулометрические составы полученных проб (рисунок 2.1) рассчитывались по уравнению Розина-Раммлера по данным ситового анализа на ситах 1000, 200, 100, 63, 40 мкм.

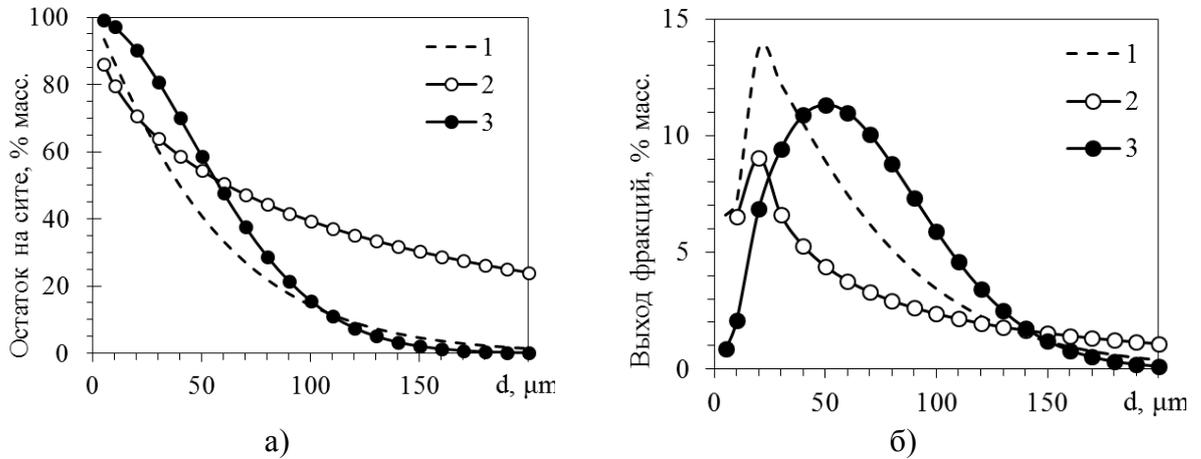


Рисунок 2.1 – Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые гранулометрического состава исследуемого угля:

1 – ШБМ, 2 – ММ, 3 – дезинтегратор

2.2. Экспериментальная установка

Исследования проводились на модернизированной по плану автора поточной установке ИТ СО РАН. Схема модернизированной установки приведена на рисунке 2.2. Модернизация заключается в применении тангенциальной подачи водяного пара в реактор вместо аксиальной, что увеличивает время пребывания частиц в реакторе и, соответственно, степень конверсии топлива [143, 144]. Фото установки приведены на рисунке 2.3.

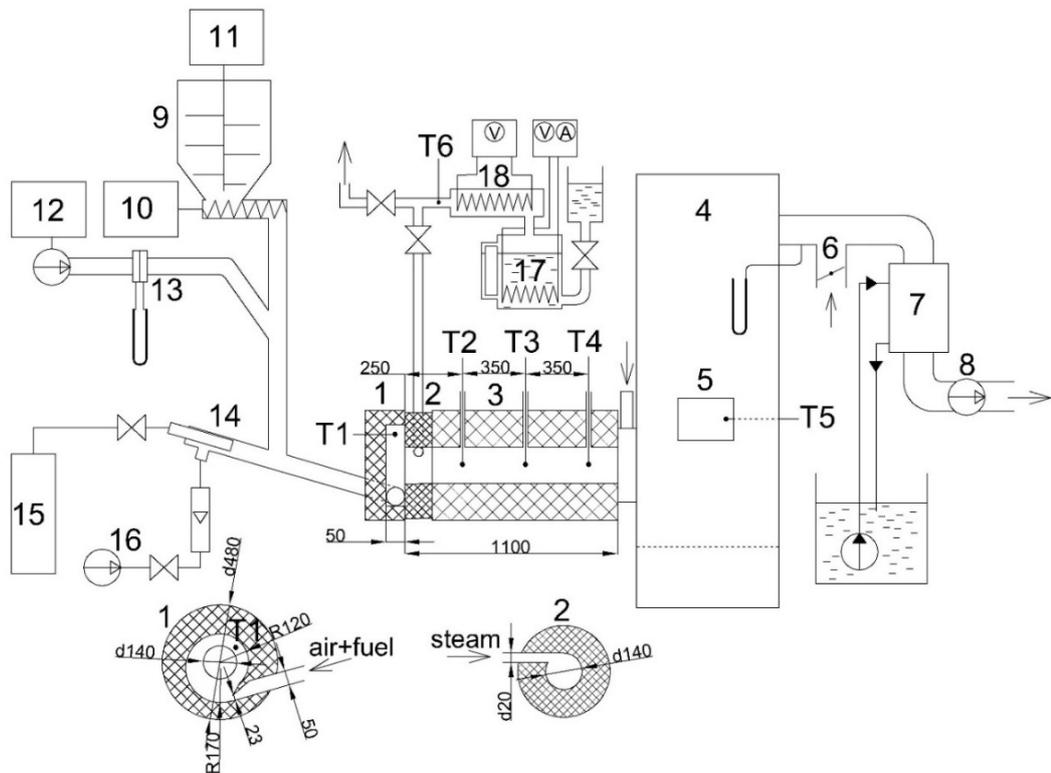


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки

1 – улиточный завихритель, 2 – вставка для тангенциальной подачи водяного пара, 3 – реакционная камера, 4 – камера дожигания, 5 – смотровое окно, 6 – регулятор разряжения, 7 – центробежно-барботажный аппарат, 8 – дымосос, 9 – бункер топлива, 10 – шнековый питатель, 11 – мешалка, 12 – воздуходувка с частотным приводом, 13 – диафрагма для измерения расхода воздуха, 14 – запальная горелка, 15 – баллон с пропаном, 16 – растопочная воздуходувка, 17 – парогенератор, 18 – пароперегреватель



Рисунок 2.3 – Фото экспериментальной установки

Установка состоит из улиточного завихрителя, вставки для тангенциальной подачи пара и реакционной камеры. Внутренний диаметр завихрителя по ходу улитки изменяется от 340 до 240 мм, диаметр вставки и реакционной камеры составляет 140 мм. Длина завихрителя – 50 мм, длина вставки и реакционной камеры – 1100 мм. Футеровка завихрителя и реакционной камеры выполнена из огнеупорного бетона. Подача топлива и воздуха осуществляется в завихритель через щелевое сопло 23 на 45 мм. Подача пара осуществляется тангенциально в соответствии с направлением вихря из завихрителя. Синтез-газ выходит из реакционной камеры в камеру дожигания, куда подается вторичный воздух. Выпадающие из потока газа крупные частицы коксозольного остатка образуют слой в нижней части камеры дожигания. Улавливание уносимых с потоком мелких частиц и охлаждение продуктов сгорания синтез-газа происходит в центробежно-барботажном аппарате. Очищенные продукты сгорания направляются в дымовую трубу с помощью дымососа. Розжиг установки осуществляется с помощью пропановой горелки. Подача воздуха при розжиге осуществляется растопочной воздуходувкой, расход измеряется ротаметром.

Разряжение в газовом тракте измеряется жидкостным манометром и регулируется шибером за счет дополнительного подсоса воздуха. Температура измеряется хромель-алюмелевыми термопарами Т1–Т6, подключенными к автоматизированной системе сбора данных. Термопары в реакционной камере (Т2–Т4) размещены на оси камеры. Состав газа измеряется газоанализатором ТЕСТ-1. Концентрация O_2 (0–25 % об.) и NO (0–1000 ppm) измеряется электрохимическими датчиками, H_2 (0–40 % об.) – полярографическим, CO (0–100 % об.) и CO_2 (0–30 % об.) – оптическими датчиками. Относительная погрешность измерения для всех компонентов составляет 5 %. Газоотборная трубка размещается в штуцере вместе с термопарой, т.е. точка отбора газа в конце реактора совпадает с расположением термопары Т3. Состав газа в стационарных режимах измеряется в трех точках по диаметру реакционной камеры (0,15, 0,5 и 0,85 диаметра). Для дальнейшего анализа режимов рассчитывается среднее по выходному сечению реакционной камеры значение состава газа.

Уголь подается из бункера шнековым питателем с регулируемой частотой вращения. Равномерность опорожнения бункера обеспечивается мешалкой. Для измерения расхода топлива предварительно методом взвешивания определяется зависимость расхода топлива от частоты вращения питателя. При проведении двух параллельных калибровок питателя расхождение результатов составило менее 5 %. Воздух подается воздуходувкой с частотно регулируемым приводом, расход воздуха измеряется диафрагмой.

Нагрев парогенератора осуществляется постоянным электрическим током от выпрямителя, мощность измеряется амперметром и вольтметром и регулируется в пределах от 0 до 30 кВт. Нагрев пароперегревателя производится переменным электрическим током от автотрансформатора, мощность регулируется в пределах от 0 до 3 кВт. Температура перегретого пара измеряется хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к автоматизированной системе сбора данных. До выхода парогенератора на стационарный режим пар направляется в байпасную линию. Уровень воды в парогенераторе изменяется водомерной трубкой. Объем парогенератора достаточно для стационарной работы в течение 20–30 мин, подпитка парогенератора осуществляется периодически из бака 6. Расход пара определяется по полученной в ходе калибровки парогенератора зависимости расхода пара от напряжения постоянного тока на выходе выпрямителя. При проведении двух параллельных калибровок парогенератора расхождение результатов составило менее 8 %.

Перед проведением экспериментов в течение 30 минут осуществляется прогрев стенок установки в режиме неполного сгорания топлива с коэффициентом расхода воздуха 0,8.

2.3. Методика обработки результатов эксперимента

Коэффициент расхода воздуха по расходам топлива и воздуха (по входным параметрам):

$$\alpha_{ex} = \frac{G_g}{B_m \cdot G_{cmex}} \quad (2.1)$$

где G_v – расход воздуха, м³/ч, B_T – расход угля, кг/ч, $G_{стех}$ – стехиометрический объем воздуха для полного сжигания топлива, м³/кг.

Коэффициент расхода воздуха по составу синтез-газа (по выходным параметрам):

$$\alpha_{вых} = \frac{1}{1 - \frac{78}{21} \cdot \frac{O_2 - 0.5 \cdot (CO + H_2)}{N_2}} \quad (2.2)$$

Расхождение между коэффициентами расхода воздуха по выходным параметрам (фактический) и по входным параметрам (теоретический) характеризует степень завершенности газификации угля.

Оценка материального и теплового баланса позволяет определить достоверность измерений.

Расход синтез-газа определяется из баланса азота. Степень конверсии угля и углерода определяются из баланса углерода. Влажность синтез-газа определяется из баланса водорода. Сходимость материального баланса определяется по кислороду.

Уравнения материального баланса для элементов (С, Н, О, N):

$$C(y_г) = C(CO) + C(CO_2) + C(K_3O) \quad (2.3)$$

$$H(y_г) + H(пар) = H(H_2) + H(H_2O) \quad (2.4)$$

$$O(y_г) + O(в) + O(пар) = O(CO) + O(CO_2) + O(H_2O) + \Delta O \quad (2.5)$$

$$N(y_г) + N(в) = N(газ) \quad (2.6)$$

Степень конверсии связанного углерода:

$$X_c = \frac{C(y_г) - C(K_3O)}{C(y_г)} \quad (2.7)$$

Степень конверсии связанного водорода:

$$X_H = \frac{H(H_2)}{H(y_г) + H(пар)} \quad (2.8)$$

Степень конверсии угля:

$$X_{y_г} = \frac{m_{y_г} - m_{K_3O}}{m_{y_г} - m_{зол}} \quad (2.9)$$

Приходная часть теплового баланса складывается из химической энергии угля и физической энергии угля, воздуха и пара. Так как уголь и воздух подаются в реактор с комнатной температурой, то учитывается только физическая теплота пара. Расходная часть теплового баланса состоит из химической энергии (теплота сгорания) синтез-газа и углерода в коксозольном остатке, физической теплоты синтез-газа и КЗО. Небаланс записывается в тепловые потери.

$$Q_t^{хим} + Q_{пар}^{физ} = Q_{газ}^{хим} + Q_{газ}^{физ} + Q_{кзо}^{хим} + Q_{кзо}^{физ} + \Delta Q \quad (2.10)$$

Эффективность (хим. КПД) процесса газификации угля:

$$\eta^{хим} = \frac{Q_{газ}^{хим}}{Q_t^{хим}} \quad (2.11)$$

2.4. Программа экспериментов

Программа экспериментов приведена в таблице 2.3. Режимы 1–5 представляют собой поисковые испытания для выбора режима для дальнейшей работы. Режимы 2, 9, 10 выполнены при одинаковом коэффициенте расхода воздуха для сопоставления воздушной газификации угля, измельченного различными способами.

Для исследования влияния добавки водяного пара на поточную газификацию угля проведено две серии экспериментов. В первой серии применен обычный подход, когда пар добавляется при неизменных расходах угля и воздуха, что уменьшает время пребывания частиц угля в установке. Во второй серии поддерживалось постоянное время пребывания частиц за счет снижения расходов угля и воздуха при подаче пара. Первая серия (режимы 2, 6–8) проведена на угле стандартного помола. Вторая серия (режимы 11–15) проведена на механоактивированном угле.

Таблица 2.3 – Программа экспериментов на поточной установке

№ реж.	Вид помола угля	Расход угля, кг/ч	Расход воздуха (при н.у.), м ³ /ч	Расход пара, кг/ч	Коэффициент расхода воздуха (по входу)	Соотношение пар/топливо, кг/кг	Расчетный объем дутья (при 1100 °С), м ³ /ч
1	ШБМ	8,9	34	0	0,59	0	157
2	ШБМ	13,3	34	0	0,39	0	157
3	ШБМ	18,9	34	0	0,28	0	157
4	ШБМ	8,9	18	0	0,31	0	83
5	ШБМ	8,9	23	0	0,40	0	106
6	ШБМ	13,3	34	4,8	0,39	0,36	187
7	ШБМ	15,5	34	8,6	0,34	0,55	212
8	ШБМ	15,5	34	15,3	0,34	0,98	255
9	ММ	13,0	34	0	0,39	0	157
10	Дез	10,0	25,8	0	0,39	0	119
11	Дез	13,0	43,7	0,0	0,51	0,0	203
12	Дез	12,0	40,4	2,7	0,51	0,2	203
13	Дез	11,2	37,6	4,7	0,51	0,4	203
14	Дез	10,5	35,2	6,3	0,51	0,6	203
15	Дез	9,8	33,0	7,9	0,51	0,8	203

2.5. Результаты экспериментов

На рисунках 2.4 и 2.5 в качестве иллюстрации приведены результаты измерения температуры и состава синтез-газа в ходе серии 2 (режимы 11–15). Периодические колебания концентраций компонентов синтез-газа связаны с извлечением и очисткой газоотборной трубки от КЗО и перестановкой газоотборной трубки из конца реакционной камеры в середину и начало для получения данных о распределении состава газа по ходу реактора. В течение первых 30 минут осуществлялся прогрев установки, затем началась отработка режимов. Каждый режим выдерживался в течение примерно 15 минут.

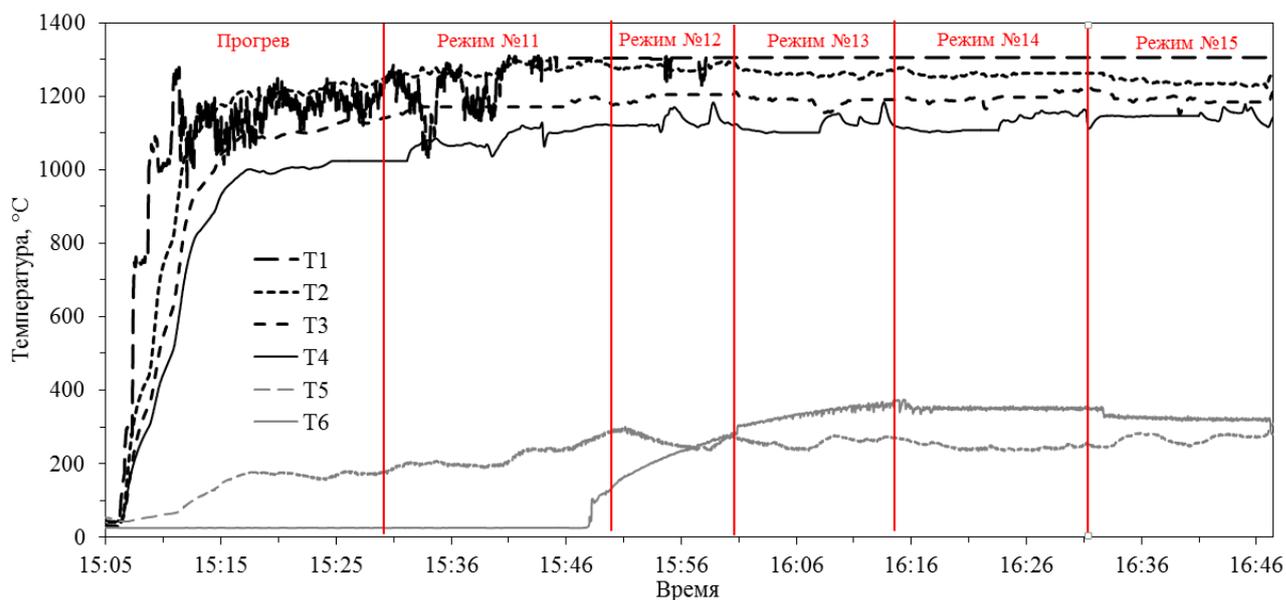


Рисунок 2.4 – Результаты измерения температуры в ходе варьирования режимов 11–15 (номера термопар соответствуют рисунку 2.2)

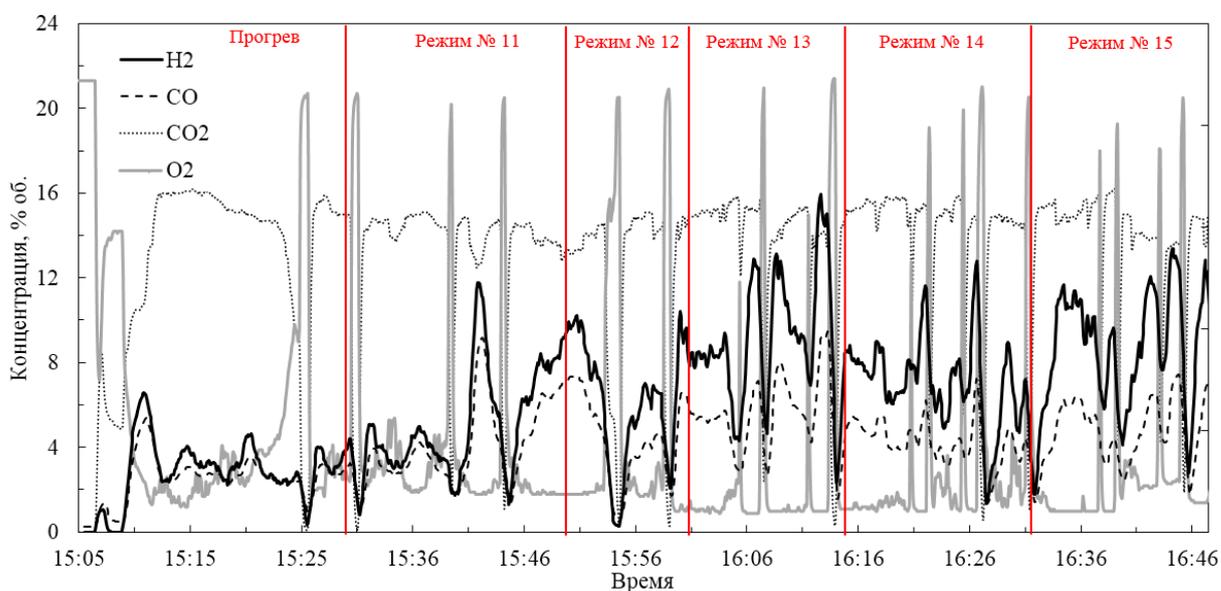


Рисунок 2.5 – Результаты измерения состава синтез-газа в ходе варьирования режимов 11–15

В таблицах 2.4 и 2.5 приведены средние значения температуры в различных точках реакционной камеры и состава сухого синтез-газа на выходе из нее, полученные при обработке результатов измерений в стационарных режимах.

Таблица 2.4 – Средние значения температуры в различных точках реакционной камеры при варьировании режимов, °С

№ режима	T1 (улитка)	T2 (начало реактора)	T3 (середина реактора)	T4 (выход реактора)	T5 (камера дожигания)	T6 (перегретый пар)
1	690	1288	1170	1062	187	-
2	680	1380	1204	1110	250	-
3	509	1350	1230	1119	408	-
4	901	1052	1087	985	346	-
5	800	1170	1134	1133	415	-
6	592	1300	1233	1224	282	211
7	750	1224	1073	1220	225	100
8	700	1095	995	1168	260	100
9	680	1258	1186	1049	188	-
10	1300	1280	1205	1140	201	-
11	1260	1270	1190	1170	193	-
12	1308	1273	1188	1167	250	250
13	1300	1260	1187	1153	266	349
14	1300	1261	1183	1145	348	238
15	1300	1230	1182	1126	318	267

Таблица 2.5 – Состав сухого синтез-газа на выходе из реакционной камеры при варьировании режимов

№ режима	CO, % об.	CO ₂ , % об.	H ₂ , % об.	O ₂ , % об.	Теплота сгорания, МДж/м ³ (при н.у.)	H ₂ /CO
1	2,1	19,1	0,6	0,6	0,33	0,29
2	7,3	15,7	2,4	0,5	1,18	0,33
3	10,1	13,2	4,8	0,4	1,80	0,48
4	3,4	17,6	1,3	1,1	0,57	0,38
5	9,4	13,6	4,4	0,5	1,66	0,47
6	5,6	12,9	11,7	2,3	1,97	2,09
7	3,4	15,1	7,1	2	1,20	2,09
8	3	15,5	5,3	2	0,95	1,77
9	6,3	11,6	10,3	3,5	1,90	1,63
10	5,1	15,5	4,9	1,7	1,17	0,96
11	2,7	14,5	3,3	4,5	0,70	1,22
12	7,7	13,1	8,8	1,8	1,92	1,14
13	6,9	15,15	12	0,95	2,17	1,74
14	6,2	15,55	10,8	1	1,95	1,74
15	6	15,1	9,7	1	1,80	1,62

На рисунках 2.6 и 2.7. показаны зависимости средней температуры в различных точках реакционной камеры и состава сухого синтез-газа на выходе из нее при варьировании коэффициента расхода воздуха за счет изменения расхода топлива и за счет изменения расхода воздуха.

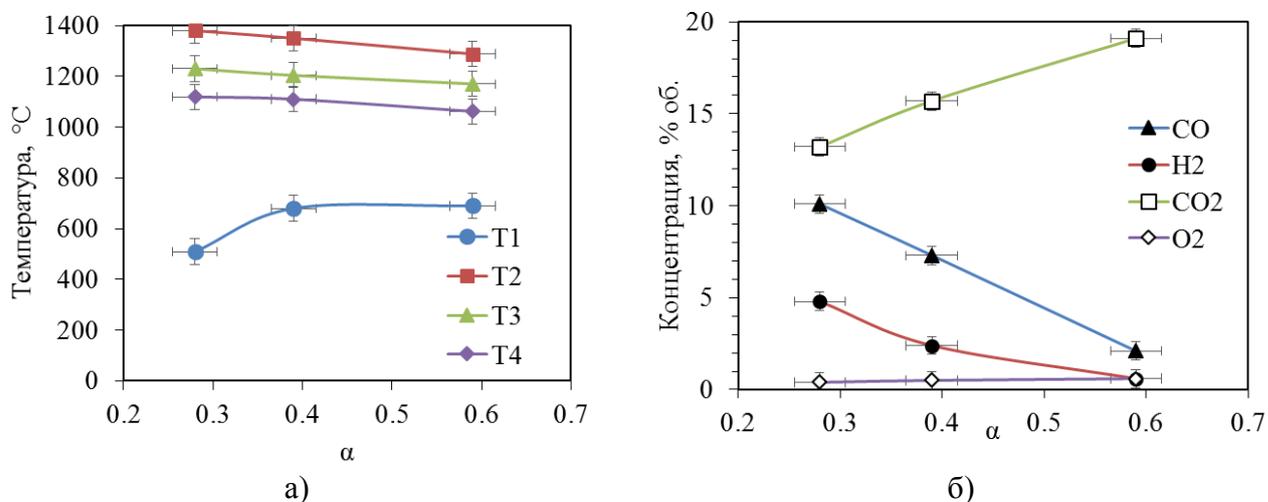


Рисунок 2.6 – Зависимость температуры и состава сухого синтез-газа от коэффициента расхода воздуха при изменении расхода топлива (расход воздуха $34 \text{ м}^3/\text{ч}$ при н.у.)

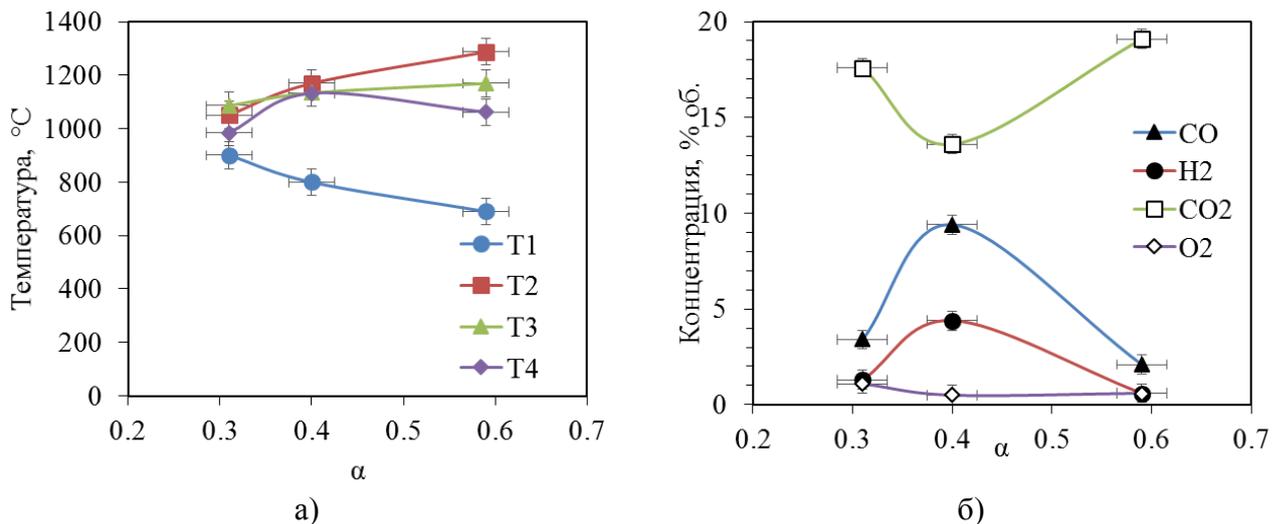


Рисунок 2.7 – Зависимость температуры и состава сухого газа от коэффициента расхода воздуха при изменении расхода воздуха (расход топлива $9 \text{ кг}/\text{ч}$)

Зависимости температуры от коэффициента расхода воздуха на рисунках 2.6 и 2.7 имеют различный характер. При уменьшении расхода топлива температура в улиточном завихрителе (T1) возрастает, а в реакционной камере (T2–T4) уменьшается, что показывает на смещение зоны горения в улиточный завихритель.

При увеличении расхода воздуха температура в завихрителе уменьшается, а в реакционной камере возрастает, что показывает на смещение зоны горения в реакционную камеру. Состав синтез-газа на выходе из реактора на рисунках 2.6 и 2.7 при коэффициенте расхода воздуха около 0,4 и 0,6 практически совпадает. Выпадение из тенденции состава синтез-газа при коэффициенте расхода воздуха 0,3 на рисунке 2.7 объясняется тем, что при малом расходе воздуха уголь не увлекается потоком и оседает. Согласно полученным данным, минимально допустимый расход воздуха составляет 23 м³/ч.

На рисунке 2.8. показано сопоставление состава сухого синтез-газа на выходе из реакционной камеры для различных способов измельчения угля для режимов воздушной газификации при коэффициенте расхода воздуха (по входу) 0,39.

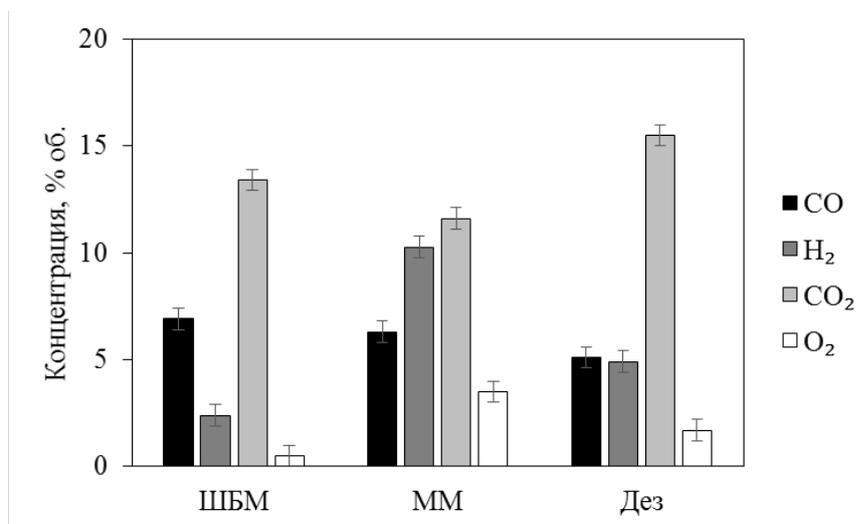


Рисунок 2.8 – Сопоставление состава синтез-газа на выходе из реакционной камеры при воздушной газификации угля различного помола ($\alpha_{\text{вх}} = 0,39$)

Наличие во всех случаях значительного количества CO₂ и свободного кислорода в составе газа на выходе из реактора указывает на недостаточную длину реакционной камеры для полной газификации угля. Фактически, в установке существует только кислородная зона. Для мелкого угля (помол на ШБМ) кислородная зона практически совпадает с длиной реакционной камеры. Наличие значительного количества H₂ при газификации крупного угля (помол на ММ) позволяет предположить, что за время пребывания в реакционной камере преимущественно осуществляется пиролиз. Меньшее содержание H₂ при

газификации механоактивированного угля по-видимому объясняется ускорением выхода летучих за счет механоактивации.

Результаты расчета материального и теплового балансов для режимов с варьированием добавки водяного пара приведены в таблицах 2.6 и 2.7.

Таблица 2.6 – Результаты расчета материального баланса

№ режима	№ серии	Избыток воздуха (по выходу)	Выход влажного син-газа, м ³ /ч	Влажность син-газа, % об.	Небаланс по O, % мол.	Степень конверсии углерода X _C	Степень конверсии водорода X _H	Степень конверсии угля
2	1	0,83	193,2	11,5	0,95	0,43	0,16	0,73
6	1	0,74	236,2	15,6	7,61	0,44	0,39	0,74
7	1	0,86	264,0	29,7	-1,21	0,36	0,14	0,69
8	1	0,90	298,8	41,5	-2,27	0,35	0,07	0,69
11	2	1,08	231,4	7,5	-7,50	0,49	0,29	0,76
12	2	0,74	237,3	8,9	4,81	0,65	0,47	0,83
13	2	0,67	239,6	11,1	4,38	0,72	0,49	0,87
14	2	0,70	240,3	17,0	2,64	0,70	0,35	0,86
15	2	0,73	236,6	22,9	3,43	0,66	0,25	0,84

Таблица 2.7 – Результаты расчета теплового баланса

№ режима	№ серии	Хим. энергия угля, кВт	Физ. теплота пара, кВт	Физ. теплота син-газа, кВт	Хим. теплота син-газа, кВт	Хим. теплота КЗО, кВт	Физ. теплота КЗО, кВт	Небаланс (тепловые потери), % от входа	Хим. КПД, %
2	1	94,2	0,00	20,1	17,2	40,4	2,5	14,80	19,4
6	1	94,2	0,68	24,7	21,7	41,4	2,6	4,66	24,3
7	1	109,9	0,58	28,4	12,3	56,1	3,4	9,34	10,1
8	1	109,9	1,04	32,5	9,5	56,8	3,3	7,97	7,8
11	2	91,9	0,00	23,8	8,9	37,2	2,2	23,98	10,5
12	2	85,1	0,46	24,2	24,7	23,9	1,7	15,02	34,1
13	2	79,1	1,13	24,7	27,3	17,4	1,4	13,65	43,7
14	2	74,1	1,02	25,2	22,5	17,8	1,4	12,96	41,1
15	2	69,5	1,43	25,0	19,1	18,8	1,4	11,65	39,5

Зависимость состава влажного синтез-газа на выходе из реакционной камеры от соотношения пар/топливо показана на рисунке 2.9. Концентрация H₂O во влажном синтез-газе рассчитывалась по материальному балансу. Добавка пара к воздушному дутью значительно увеличивает содержание водорода в синтез-газе. Изменение концентраций H₂ и H₂O имеет немонотонный характер. Максимальное

содержание H_2 в синтез-газе достигается при совпадающем в обеих сериях значении пар/уголь около 0,4 кг/кг.

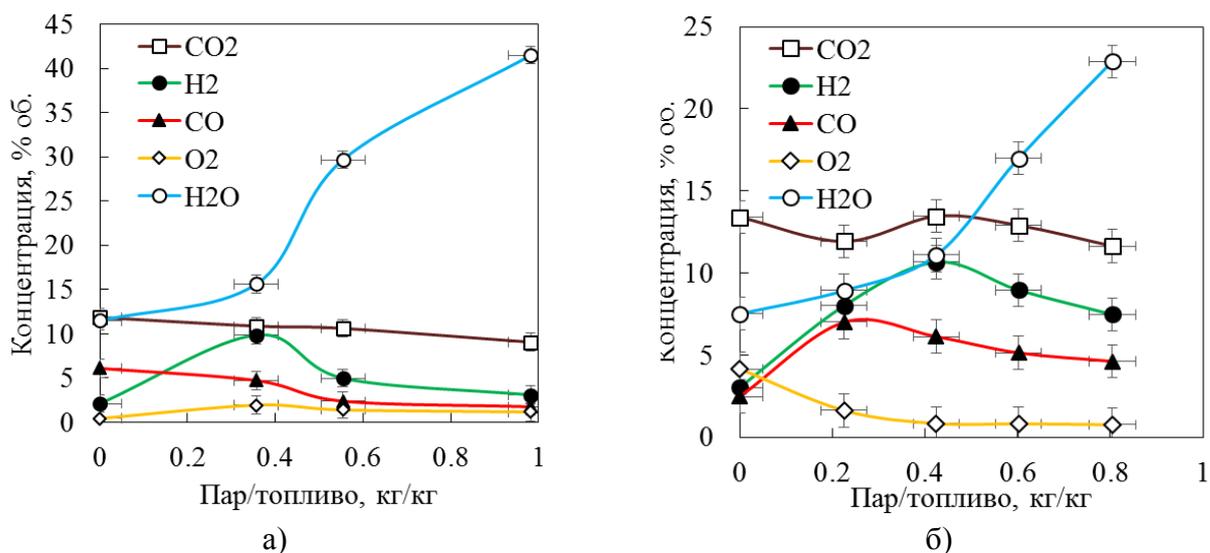


Рисунок 2.9 – Зависимость состава влажного синтез-газа на выходе из реакционной камеры от соотношения пар/топливо: а) серия 1 с постоянным расходом топлива и воздуха, б) серия 2 с постоянным временем пребывания

Сопоставление зависимости теплоты сгорания и соотношения H_2/CO в синтез-газе в сериях 1 и 2 показано на рисунке 2.10. Повторяется немонотонный характер изменения состава синтез-газа. При добавке 0,4 кг пара/кг угля теплота сгорания увеличивается в 1,8–2,2 раза, соотношение H_2/CO – в 1,5–4 раза.

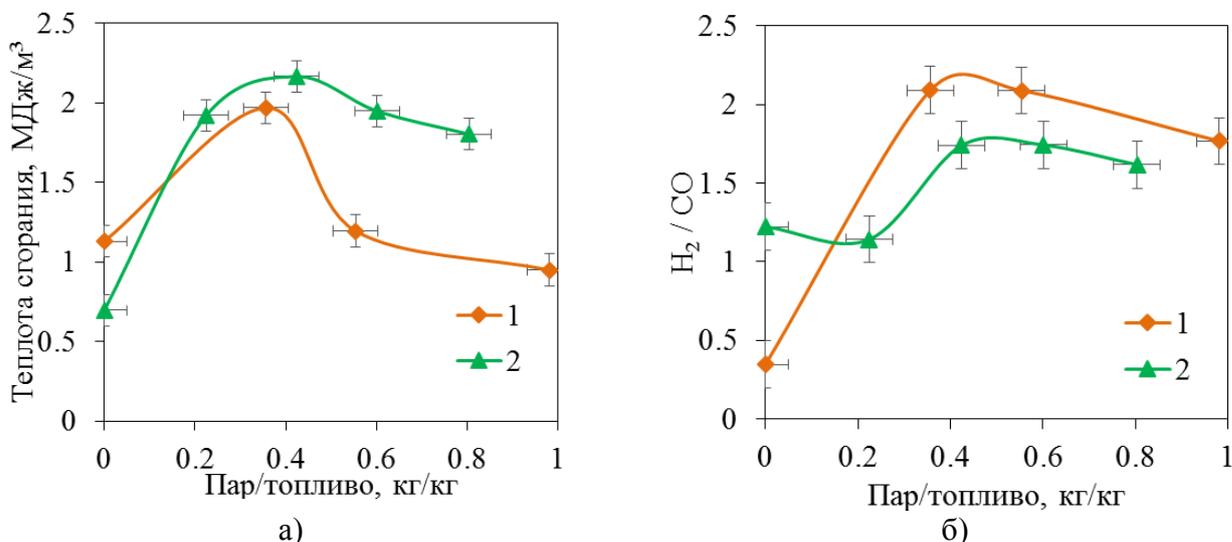


Рисунок 2.10 – Сопоставление зависимости теплоты сгорания (а) и отношения H_2/CO в синтез-газе (б) от соотношения пар/топливо в сериях 1 и 2

Сопоставление зависимости степени конверсии углерода топлива и хим. КПД газификации от соотношения пар/топливо показаны на рисунке 2.11. Степень конверсии углерода при добавке пара в серии 1 (при постоянном расходе угля и воздуха) практически не изменяется, в серии 2 увеличивается от 0,5 до 0,72 (при постоянном времени пребывания). Зависимость хим. КПД от соотношения пар/воздух имеет немонотонный характер. В сериях 1 и 2 максимум хим. КПД достигается при практически одинаковом значении добавки пара (около 0,4 кг/кг угля), но значительно различается характер изменения хим. КПД при увеличении добавки пара. Относительно низкие абсолютные значения хим. КПД газификации объясняются неполной конверсией топлива вследствие малого времени пребывания частиц в реакционной камере.

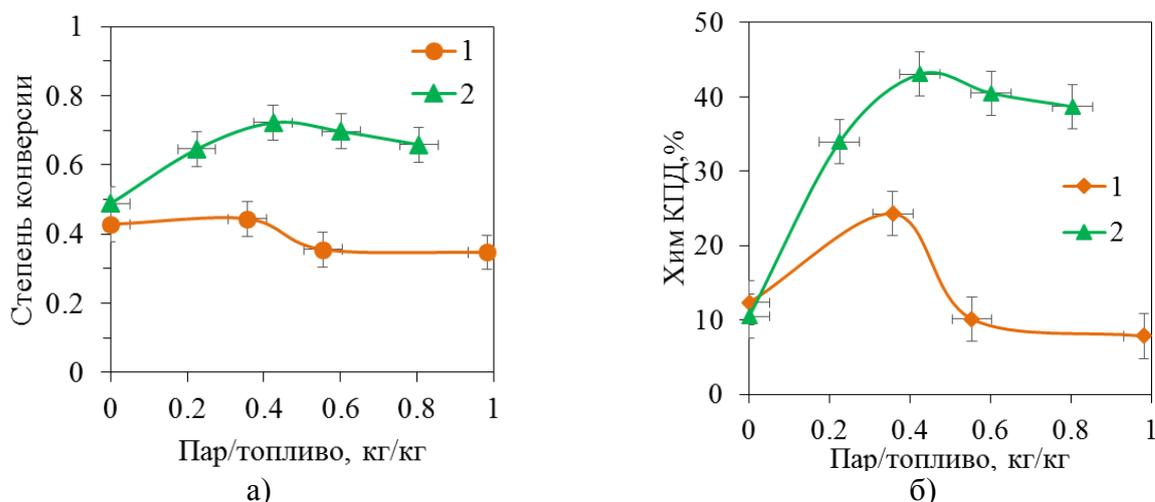


Рисунок 2.11 – Сопоставление зависимости степени конверсии углерода (а) и хим. КПД газификации (б) от соотношения пар/топливо в сериях 1 и 2

Диаграммы теплового баланса полученных режимов показаны на рисунке 2.12. Невязка по материальному балансу для режимов с подачей пара составляет менее 5 %. Тепловые потери в режиме с подачей пара относительно постоянные и составляют около 15 % от теплоты сгорания топлива, что является типичным значением для экспериментальных установок подобного размера [145]. Несколько большие значения невязки материального и теплового баланса для режимов без подачи пара могут быть объяснены тем, что эти режимы

отрабатывались перед режимами с подачей пара, и прогрев реактора до рабочей температуры не был полностью завершен.

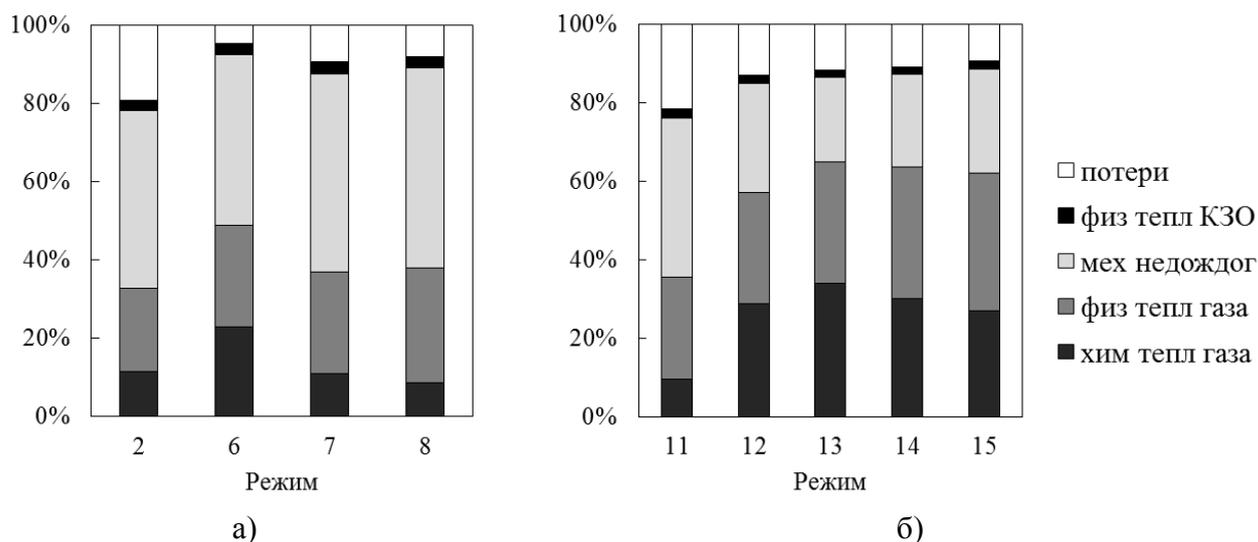


Рисунок 2.12 – Тепловой баланс полученных режимов: а) серия 1 с постоянным расходом топлива и воздуха, б) серия 2 с постоянным временем пребывания

На рисунке 2.13 показано сопоставление экспериментальных данных (серия 2) с данными, полученными П. Н. Галушко и Б. В. Канторовичем для индивидуальной частицы электродного угля диаметром 10 мм при температуре 1000 °С [43], Е. С. Головиной для плотного слоя кокса ирша-бородинского угля при температуре 930 °С [75] и А. Н. Козлова для навески кокса азейского бурого угля в приборе ТГА при температуре 800 °С [75]. Для сопоставления максимальные наблюдаемые скорости разложения пара приводятся к единице. Приведенная скорость разложения H_2O в эксперименте определялась по полученным при расчете материального баланса расходам пара:

$$R_{H_2O} = \frac{G_{\text{вх}}(H_2O) - G_{\text{ввлх}}(H_2O)}{\max[G_{\text{вх}}(H_2O) - G_{\text{ввлх}}(H_2O)]} \quad (2.12)$$

где $G(H_2O)$ – расход пара, кг/ч.

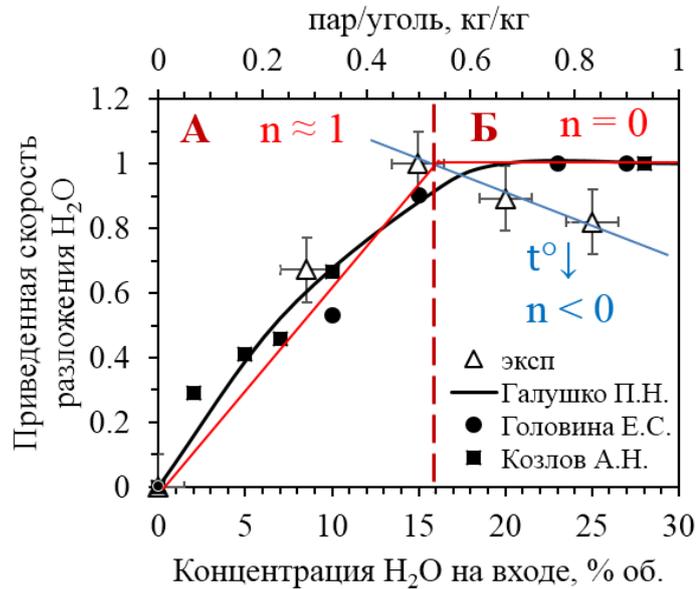


Рисунок 2.13 – Сопоставление результатов эксперимента с литературными данными

Сопоставляемые данные хорошо коррелируют между собой. Порядок реакции по H_2O изменяется от $n=1$ (при концентрации $H_2O < 15$ % об., зона А) до $n=0$ (при концентрации $H_2O = 15-20$ % об., зона Б). Формирование нулевого порядка реакции обусловлено блокирующим действием избытка водяного пара, что объясняется в работе Е. С. Головиной [75]. Наблюдаемый в эксперименте отрицательный порядок реакции связан со снижением температуры на выходе из установки с 1170 до 1126 °С при увеличении добавки пара.

2.6. Выводы по главе

На модернизированной поточной установке ИТ СО РАН получены стационарные режимы паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля.

В двух сериях реализован различный подход при исследовании влияния подачи пара. В первой серии пар добавляется при неизменном расходе топлива и воздуха и оказывает положительное влияние только при малой добавке, когда время пребывания частиц угля в установке уменьшается незначительно. При добавке пара около 1 кг/кг угля время пребывания угля в установке, рассчитываемое по расходу газа и площади поперечного сечения реакционной

камеры, уменьшается в два раза, что отрицательно влияет на параметры процесса газификации (хим. КПД, степень конверсии угля, теплота сгорания синтез-газа).

Во второй серии при добавке пара расходы топлива и воздуха уменьшались, что обеспечивало постоянное время пребывания частиц угля в установке и позволило получить объективные данные о влиянии водяного пара на процесс газификации угля. В исследованных режимах добавка пара оказывает положительный эффект: увеличивает степень конверсии углерода в 1,5 раза, теплоту сгорания синтез-газа в 2–2,5 раза, содержание водорода в синтез-газе в 1,5–2 раза. Достоверность полученных результатов подтверждается сходимостью материальных и тепловых балансов.

В результате экспериментов на поточной установке выявлено, что скорость химической реакции водяного пара с углеродом топлива имеет первый порядок по водяному пару при его концентрации менее 15–20 % об. и нулевой порядок при большей концентрации, что совпадает с литературными данными для индивидуальной частицы и плотного слоя. Переход к нулевому порядку ограничивает положительный эффект при добавке большого количества пара в газогенератор и требует учета при расчете процесса паровоздушной и парокислородной газификации.

ГЛАВА 3. РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ПОТОЧНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ КУЗНЕЦКОГО КАМЕННОГО УГЛЯ

3.1. Разработка одномерной математической модели двухступенчатого поточного газогенератора

Математическая модель разрабатывается применительно к двухступенчатому поточному газогенератору фирмы *MHI*, который в настоящее время является единственным в мире находящимся в промышленной эксплуатации поточным газогенератором на воздушном дутье [6]. В первой ступени газогенератора *MHI* осуществляется полное сжигание части топлива в режиме жидкого шлакоудаления. Во второй ступени происходит пиролиз и газификация оставшейся части топлива при смешении и взаимодействии с продуктами сгорания из первой ступени. При анализе принципа работы газогенератора *MHI* предложено новое техническое решение [146] для уменьшения доли балластного азота в вырабатываемом синтез-газе (Приложение 2).

В качестве основы при разработке математической модели двухступенчатого поточного газогенератора использована созданная в ИСЭМ СО РАН одномерная кинетико-термодинамическая модель процесса газификации твердого топлива [104, 147–150]. Основное допущение этой модели заключается в том, что вследствие высокой скорости реакций в газовой фазе (на несколько порядков выше скорости гетерогенных реакций) состав газовой фазы в каждом расчетном объеме является равновесным. Это упрощает расчет, т.к. состав газовой фазы рассчитывается через термодинамические свойства веществ и материальный баланс без использования кинетики реакций в газовой фазе. Скорость перехода углерода топлива из твердой фазы в газообразную (в составе CO и CO_2) рассчитывается по классической диффузионно-кинетической модели [46] без учета протекания химических реакций внутри пор частиц.

При поточной газификации твердого топлива скорость нагрева частиц топлива является высокой (порядка 10^3 К/с), что приводит к формированию развитой пористости частицы при интенсивном выходе летучих. Площадь

поверхности пор кокса, полученного при быстром нагреве, согласно М. С. Оренбаху [72] составляет от 100 до 600 м²/кг топлива. При таких значениях для частицы размером 100 мкм площадь поверхности пор на 2-3 порядка больше площади внешней поверхности частицы, что требует учета внутреннего реагирования. В разрабатываемой модели учет реагирования на поверхности пор внутри частицы осуществляется по модели Е. Тиле [62] через фактор эффективности использования площади поверхности пор.

При расчете скорости реакции паровой газификации учитываются полученные в главе 2 данные об изменении порядка реакции по Н₂О.

В подаваемом во вторую ступень газогенератора топливе размер частиц может изменяться на три порядка (от единиц до сотен мкм), что приводит к различному режиму и скорости конверсии частиц разного размера. В разрабатываемой модели учитывается распределение частиц по размеру путем параллельного расчета скорости газификации для нескольких фракций частиц с различным средним размером.

Расчетная схема двухступенчатого газогенератора *МНИ* показана на рисунке 3.1.

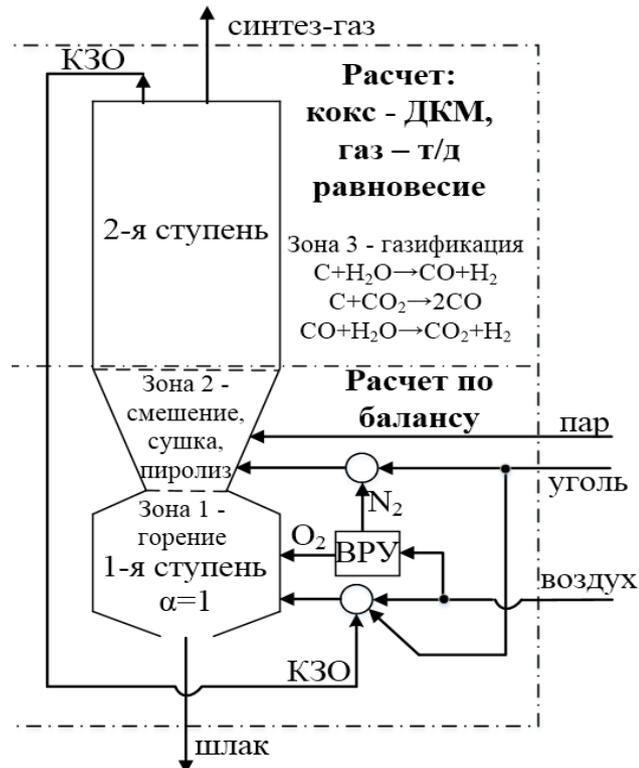


Рисунок 3.1 – Расчетная схема газогенератора *МНИ*

Для упрощения расчета первой ступени газогенератора, в которой осуществляется полное сжигание части топлива и рециркулируемого с выхода газогенератора непрореагировавшего коксозольного остатка, предполагается, что в первой ступени достигается полная конверсия углерода ($X=1$) при стехиометрическом расходе воздуха (коэффициент расхода воздуха $\alpha = 1$). Это допущение позволяет определить расход топлива в первую ступень, температуру и состав продуктов сгорания на выходе из первой ступени по материальному и тепловому балансу.

Водяной пар и оставшаяся часть топлива подаются на вход второй ступени газогенератора. Для упрощения расчета предполагается, что перед газификацией коксозольного остатка топлива (КЗО) полностью осуществляются сушка и пиролиз подаваемого во вторую ступень топлива. Температура и состав газа перед началом газификации КЗО рассчитываются по термодинамическому равновесию и материальному и тепловому балансу [151].

Исходными данными для расчета являются: элементный состав топлива и рециркулируемого КЗО, расход и температура входящих в газогенератор потоков (топливо, рециркулируемый КЗО, воздух, кислород (при обогащении дутья), водяной пар), давление в газогенераторе, удельное теплонапряжение по поперечному сечению газогенератора, длина зоны газификации топлива, тепловые потери для первой и второй ступеней газогенератора, распределение частиц топлива по размеру, кинетические характеристики топлива, объем и площадь поверхности пор частиц топлива после выхода летучих.

Стехиометрическое количество кислорода для полного сжигания топлива:

$$M_O^{стех} = 2 \cdot \frac{C^P}{12} + \frac{H^P}{2} - \frac{O^P}{16} \quad (3.1)$$

Минимальный коэффициент расхода воздуха по условию отсутствия свободного углерода (сажи):

$$\alpha_c = \frac{\frac{C^P}{12} - \frac{O^P}{16} - \frac{W^P}{18}}{M_O^{стех}} \quad (3.2)$$

Стехиометрическое количество водяного пара для газификации топлива до CO и H₂:

$$M_{H_2O}^{стех} = \frac{C^P}{12} - \frac{O^P}{16} - \frac{W^P}{18} \quad (3.3)$$

Расход топлива в первую ступень:

$$B_1 = \frac{G_{ок} - B_{K3O} \cdot M_{ок_K3O}^{стех}}{M_{ок_т}^{стех}} \quad (3.4)$$

где $G_{ок}$ – расход окислителя в газогенератор, кг/с, B_{K3O} – расход КЗО, кг/с, $M_{ок_K3O}^{стех}$ – стехиометрическое количество окислителя для сжигания КЗО, кг окислителя/кг КЗО, $M_{ок_т}^{стех}$ – стехиометрическое количество окислителя для сжигания топлива, кг окислителя/кг топлива.

Расход топлива во вторую ступень:

$$B_2 = B_m - B_1 \quad (3.5)$$

где B_t – расход топлива в газогенератор, кг/с.

Количество CO₂ на выходе из первой ступени газогенератора:

$$M_{1cm}(CO_2) = \frac{C_{K3O}^P}{12} + B_1 \cdot \frac{C_m^P}{12} \quad (3.6)$$

Количество H₂O на выходе из первой ступени газогенератора:

$$M_{1cm}(H_2O) = B_1 \cdot \left(\frac{H_m^P}{2} + \frac{W_m^P}{18} \right) \quad (3.7)$$

При расчете второй ступени газогенератора предполагается, что метан образуется при пиролизе подаваемого во вторую ступень топлива в количестве, равном количеству на выходе из газогенератора. Расход образующегося при пиролизе метана $M_0(CH_4)$, моль/с, вычисляется в зависимости от температуры на выходе из газогенератора по математическому выражению, полученному при аппроксимации экспериментальных данных по концентрации метана (таблица 3.1 и рисунок 3.2) при воздушной (3.8) и паровоздушной (3.9) газификации угля:

$$M_0(CH_4) = M_{c2} \cdot 2,12 \cdot 10^8 \cdot T^{-2,84} \quad (3.8)$$

$$M_0(CH_4) = M_{c2} \cdot 6 \cdot 10^{11} \cdot T^{-3,96} \quad (3.9)$$

где $M_{cг}$ – расход синтез-газа на выходе из газогенератора, моль/с, T – температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С.

Таблица 3.1 – Концентрация CH_4 в синтез-газе на выходе из газогенератора по опубликованным в литературе экспериментальным данным

№	Тип установки	Давление, МПа	Окислитель	Температура на вых., °С	CH_4 , % об.	Источник
1	поточный <i>MHI</i> 2 T/D	2	воздух	900	0,62	<i>S. Hara</i> 2007 [152]
2	поточный <i>MHI</i> 200 T/D	2,7	воздух	1100	0,6	<i>S. Kaneko</i> 1997 [117]
3	поточный 1 т/сут.	0,1	воздух	1200	1,1	<i>G. Oh</i> 2018 [89]
4	поточный 0,1 МВт (т)	0,3	пар-воздух	880	3	<i>R. Xiao</i> 2006 [87]
4	поточный 0,1 МВт (т)	0,3	пар-воздух	940	2,4	<i>R. Xiao</i> 2006 [87]
4	поточный 0,1 МВт (т)	0,3	пар-воздух	1000	1,3	<i>R. Xiao</i> 2006 [87]
5	кип. слой	0,1	пар	720	2,4	А. М. Дубинин 2015 [96]
5	кип. слой	0,1	пар	790	0,8	А. М. Дубинин 2015 [96]
5	кип. слой	0,1	пар	850	0	А. М. Дубинин 2015 [96]
6	кип. слой	0,1	воздух	825	1,2	А. М. Дубинин 2016 [95]
6	кип. слой	0,1	воздух	900	0,4	А. М. Дубинин 2016 [95]
7	плотный слой	1	пар-воздух	800	3,9	А. Н. Нагорнов 2010 [93]
8	плотный слой	0,5	пар-воздух	672	3,4	С. И. Сучков 2011 [42]
8	плотный слой	0,5	пар-воздух	857	1,6	С. И. Сучков 2011 [42]
8	плотный слой	0,5	пар-воздух	957	0,3	С. И. Сучков 2011 [42]

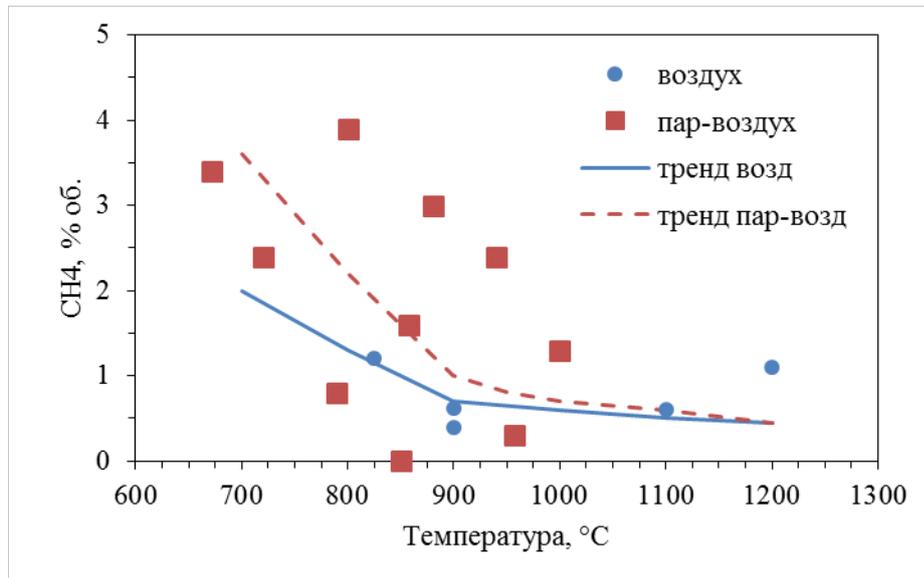


Рисунок 3.2 – Зависимость концентрации метана в синтез-газе от температуры на выходе из газогенератора

Предполагается, что при пиролизе подаваемого во вторую ступень топлива весь кислород выходит в виде CO , а оставшийся (с учетом CH_4) водород – в виде H_2 :

$$M_{nup}(CO) = B_2 \cdot \frac{O_m^P}{16} \quad (3.10)$$

$$M_{nup}(H_2) = B_2 \cdot \frac{H_m^P}{2} - 2 \cdot M_0(CH_4) \quad (3.11)$$

$$M_{nup}(C_{mv}) = B_2 \cdot \frac{C_m^P}{12} - M_{nup}(CO) - M_0(CH_4) \quad (3.12)$$

Уравнения материального баланса для элементов в газовой фазе для начальной точки расчета газификации КЗО топлива во второй ступени газогенератора записываются следующим образом:

$$M_0(C) = M_{1cm}(CO_2) + M_{nup}(CO) \quad (3.13)$$

$$M_0(H_2) = M_{1cm}(H_2O) + M_{nup}(H_2) + B_2 \cdot \frac{W_m^P}{18} + M_{nap} \quad (3.14)$$

$$M_0(O) = 2 \cdot M_{1cm}(CO_2) + M_{nup}(CO) + M_{1cm}(H_2O) + B_2 \cdot \frac{W_m^P}{18} + M_{nap} \quad (3.15)$$

$$M_0(N_2) = \frac{N_m^p}{28} + M_{ок}(N_2) \quad (3.16)$$

где $M_{пар}$ – количество подаваемого в газогенератор водяного пара, моль/с.

Состав газовой фазы перед началом газификации КЗО топлива рассчитывается по методике [153], основанной на материальном балансе и термодинамическом равновесии. Предполагается, что газовая фаза состоит из CO, H₂, CO₂, H₂O, N₂. Метан в расчете состава газа не используется, его количество остается постоянным.

Уравнения материального баланса для расчета состава газовой фазы записываются следующим образом:

$$M_0(C) = M_0(CO_2) + M_0(CO) \quad (3.17)$$

$$M_0(H_2) = M_0(H_2O) + M_0(H_2) \quad (3.18)$$

$$M_0(O) = 2 \cdot M_0(CO_2) + M_0(CO) + M_0(H_2O) \quad (3.19)$$

Равновесный состав газовой фазы определяется по реакции водяного сдвига:



Константа равновесия реакции водяного сдвига может быть выражена через количества входящих в нее веществ:

$$K_p(T) = \frac{M_0(CO_2) \cdot M_0(H_2)}{M_0(CO) \cdot M_0(H_2O)} \quad (3.21)$$

где $M(i)$ – количество i -того вещества, моль/с

При выражении количеств всех веществ через $M(CO_2)$ из уравнений (3.17) – (3.19) и подстановке полученных значений в уравнение (3.21) получается квадратное уравнение относительно $M(CO_2)$:

$$A \cdot M_0^2(CO_2) + B \cdot M_0(CO_2) + C = 0 \quad (3.22)$$

где $A = 1 - K_p(T)$, $B = M_0(H_2) + M_0(C) - (1 - K_p(T)) \cdot M_0(O)$,

$C = -K_p(m) \cdot M_0(C) \cdot (M_0(O) - M_0(C))$.

Решением уравнения является положительный корень:

$$M_0(CO_2) = \frac{\sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C} - B}{2 \cdot A} \quad (3.23)$$

Значение K_p при заданной температуре вычисляется по методике, описанной в приложении 3.

Значение температуры определяется из физической теплоты синтез-газа:

$$T = \frac{Q_{газ}^{физ}}{M_{газ} \cdot c_p^{газ}} \quad (3.24)$$

где $c_p^{газ}$ – теплоемкость газа, Дж/(моль·К).

Физическая теплота синтез-газа определяется из уравнения теплового баланса:

$$Q_0^{6x} = Q_0^{6yx} \quad (3.25)$$

$$Q_0^{6x} = Q_m^{хим} + Q_{реци_кзо}^{хим} + Q_m^{физ} + Q_{реци_кзо}^{физ} + Q_{ок}^{физ} + Q_{пар}^{физ} \quad (3.26)$$

$$Q_0^{6yx} = Q_{газ}^{хим} + Q_{кзо}^{хим} + Q_{газ}^{физ} + Q_{кзо}^{физ} + Q_{лст}^{пот} \quad (3.27)$$

Химическая теплота топлива (рабочая низшая теплота сгорания) рассчитывается по формуле Менделеева [154]:

$$Q_m^{хим} = 34 \cdot C^P + 103 \cdot H^P - 10,9 \cdot O^P - 2,44 \cdot W^P \text{ МДж/кг} \quad (3.28)$$

Тепловые потери задаются отдельно для первой и второй ступеней ($Q_{1ст}^{пот}$ и $Q_{2ст}^{пот}$) как доли от рабочей низшей теплоты сгорания топлива.

Физическая теплота топлива, окислителя, водяного пара, КЗО рассчитывается через соответствующую теплоемкость:

$$Q_i^{физ} = M_i \cdot c_p^i \cdot T \quad (3.29)$$

Расчет состава газа и теплового баланса проводится итерационно. На первой итерации по заданному начальному значению температуры рассчитываются состав газа и слагаемые в уравнении теплового баланса с учетом зависимости теплоемкости от температуры, затем по формуле (3.24) определяется температура газа. На последующих итерациях в качестве начального значения температуры задается температура газа, рассчитанная при предыдущей итерации. Пять итераций обеспечивают расхождение между начальным и рассчитанным значением

температуры менее 0,1 % при разнице между начальным приближением на первой итерации и фактической температурой около 500 К.

Расчет зоны газификации топлива осуществляется с шагом $\Delta\tau$, с, для единичного объема, включающего в себя газ равновесного состава (смесь продуктов полного сгорания топлива и рециркулируемого КЗО из первой ступени, продуктов пиролиза топлива второй ступени и парового дутья) и частицы КЗО (топливо второй ступени после сушки и пиролиза).

Для учета распределения частиц топлива по размеру расчет проводится для трех фракций частиц: <20 , $20-100$, >100 мкм. Для каждой фракции по заданному распределению частиц топлива по размеру (например, по закону Розина-Раммлера) рассчитывается массовая доля и средний диаметр. Принимается, что каждая фракция состоит только из частиц размером равном среднему диаметру. По заданной плотности частицы и известной массе частиц КЗО на входе в зону газификации рассчитывается число частиц каждой фракции.

Скорость перехода углерода из твердой фазы в газообразную за счет реакций с CO_2 и H_2O за шаг времени $\Delta\tau$ рассчитывается по формулам:

$$\Delta M_{\tau}^{\text{H}_2\text{O}}(C) = C_{\tau}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\tau \cdot \sum_{j=1}^3 S_{\tau-j} \cdot N_j \cdot k_{\text{eff}-j}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.30)$$

$$\Delta M_{\tau}^{\text{CO}_2}(C) = C_{\tau}^{\text{CO}_2} \cdot \Delta\tau \cdot \sum_{j=1}^3 S_{\tau-j} \cdot N_j \cdot k_{\text{eff}-j}^{\text{CO}_2} \quad (3.31)$$

где C_{τ}^i – концентрация i -того вещества в газовой фазе в момент времени τ , моль/м³, $S_{\tau-j}$ – внешняя площадь поверхности частицы j -той фракции в момент времени τ , м², N_j – число частиц j -той фракции, $k_{\text{eff}-j}^i$ – эффективная константа скорости гетерогенной реакции частицы j -той фракции с i -тым веществом в момент времени τ , м/с.

Эффективные константы скорости гетерогенной реакции с H_2O и CO_2 рассчитываются по методике, описанной в приложении 4. При расчете учитывается полученная экспериментально в главе 2 зависимость скорости паровой газификации угля от концентрации H_2O (при фактической концентрации более

20 % об. расчетная концентрация принимается равной 20 % об.). При расчете предполагается, что температура на поверхности и внутри всего объема частицы равна температуре газа, т.е. не учитывается теплообмен частицы с окружающим газом и теплопроводность внутри частицы. Согласно результатам детальных расчетов газификации одиночной пористой частицы [155] перепад между температурами газа и поверхности частицы составляет 30–70 °С, перепад между температурами поверхности и центра частицы – около 100 °С. Влияние золы на эффективную константу скорости реакции газификации топлива не учитывается.

Изменение размера частицы в ходе газификации описывается моделью стягивающегося ядра [56]:

$$d(t) = d_0 \cdot (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (3.32)$$

где X – степень конверсии углерода

$$X = \frac{n_0(C) - n_\tau(C)}{n_0(C)} \quad (3.33)$$

где $n_0(C)$ – количество углерода в начальный момент времени, моль, $n_\tau(C)$ – количество углерода в момент времени τ , моль.

Для оценки возможности применения модели стягивающегося ядра при расчете паровой газификации частицы топлива проведены эксперименты на приборе термогравиметрического анализа *NETZSCH STA 449 F3* (результаты представлены в приложении 5).

Для оценки изменения объема и площади поверхности пор при паровой газификации частицы топлива методом БЭТ по изотермам сорбции азота проведено исследование пористой структуры образцов с различной степенью конверсии, полученных при паровой газификации в лабораторной установке плотного слоя (результаты представлены в приложении 6).

Количество углерода в газовой фазе с учетом реакций газификации:

$$M_{\tau+\Delta\tau}(C) = M_\tau(CO_2) + M_\tau(CO) + \Delta M_\tau^{H_2O}(C) + \Delta M_\tau^{CO_2}(C) \quad (3.34)$$

Состав газа в момент времени $\tau+\Delta\tau$ рассчитывается по термодинамическому равновесию аналогично составу газа в начальной точке зоны газификации.

Уравнения материального баланса для С, Н₂ и О аналогичны формулам (3.17) – (3.19). Состав газа рассчитывается по формулам (3.21) – (3.23). Температура газа определяется по формуле (3.24).

Уравнения теплового баланса имеют вид:

$$Q_{\tau+\Delta\tau} = Q_{\tau} - q^{H_2O} \cdot \Delta M_{\tau}^{H_2O}(C) - q^{CO_2} \cdot \Delta M_{\tau}^{CO_2}(C) - \Delta Q_{2ct}^{nom} \quad (3.35)$$

$$Q_{\tau+\Delta\tau} = Q_{газ}^{хим} + Q_{кзо}^{хим} + Q_{газ}^{физ} + Q_{кзо}^{физ} \quad (3.36)$$

где q^i – тепловой эффект химической реакции с i -тым веществом, кДж/моль, $\Delta Q_{2ct}^{пот}$ – значение тепловых потерь на шаге $\Delta\tau$.

На каждом шаге $\Delta\tau$ при расчете равновесного состава газа и теплового баланса выполняется три итерации для обеспечения сходимости расчета.

За время $\Delta\tau$ расчетный объем газа переместится на длину Δl :

$$\Delta l_{\tau} = M_{газ_ \tau+\Delta\tau} \cdot \frac{R \cdot T_{\tau+\Delta\tau}}{P} \cdot \frac{b_s}{B_m} \cdot \Delta\tau \quad (3.37)$$

где $M_{газ_ \tau+\Delta\tau}$ – количество газа в расчетном объеме в момент времени $\tau+\Delta\tau$, моль/с, T – температура газа в расчетном объеме в момент времени $\tau+\Delta\tau$, К, P – давление в газогенераторе, Па, b_s – удельное теплонапряжение по поперечному сечению газогенератора, кг/(с·м²), B_m – расход топлива в газогенератор, кг/с.

Координата расчетной точки по длине зоны газификации, м:

$$L_{\tau+\Delta\tau} = L_{\tau} + \Delta l_{\tau} \quad (3.38)$$

Значение шага по времени $\Delta\tau$, с, выбирается таким образом, чтобы обеспечить наличие заданного числа расчетных точек на заданной длине зоны газификации. При расчете число расчетных точек по длине зоны газификации равняется 150, что обеспечивает погрешность округления при сведении материального баланса на каждом шаге менее 0,66 %.

Расчет газогенератора в целом выполняется в несколько итераций. При первой итерации расход рециркулируемого КЗО в первую ступень и концентрация метана на выходе из газогенератора задаются равными нулю. При каждой последующей итерации расход рециркулируемого КЗО задается равным расходу КЗО на выходе из газогенератора на предыдущей итерации, концентрация метана

задается по значению температуры газа на выходе из газогенератора на предыдущей итерации, а также корректируется шаг по времени для обеспечения постоянного количества расчетных точек при фиксированной длине газогенератора. Расчет считается завершенным при расхождении значений расхода КЗО и концентрации метана между текущей и предыдущей итерациями менее 0,2 %, что достигается за 7–10 итераций.

3.2. Выбор кинетических констант для расчета реакций газификации топлива

Результаты расчета скорости гетерогенных реакций газификации топлива в значительной степени определяются значениями используемых кинетических констант. С учетом связи между предэкспоненциальным множителем и энергией активации в уравнении Аррениуса через полюс [54], достаточно задавать только энергию активации. Используемые в литературе значения энергий активации приведены в таблицах 3.2–3.4.

Таблица 3.2 – Энергия активации для реакции $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$

№	Вид топлива	E_A , кДж/моль	Источник
1	Антрацит	146	В. В. Померанцев [54]
2	Антрацит	152	Г. И. Худякова, А. Ф. Рыжков [156]
3	Каменный уголь	110–130	В. В. Померанцев [54]
4	Каменный уголь	130	S. Kajitani [157]
5	Каменный уголь	99	M. Steibel [158]
6	Кузнецкий каменный уголь	70	Н. А. Абаимов [159]
7	Бурый уголь	177	И. Г. Донской, А. Н. Козлов [147]
8	Бородинский бурый уголь	92	А. М. Дубинин [94]

Таблица 3.3 – Энергия активации для реакции $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

№	Вид топлива	E_A , кДж/моль	Источник
1	Графитизированная угольная нить	377	Л. Мейер [47]

2	Электродный уголь	219	П. Н. Галушко [47]
3	Каменный уголь	252	S. Kajitani [157]
4	Каменный уголь	183	M. Steibel [158]
5	Каменный уголь	176–208	В. В. Померанцев [54]
6	Кузнецкий каменный уголь	160	Н. А. Абаимов [159]
7	Бурый уголь	180	И. Г. Донской, А. Н. Козлов [147]
8	Бородинский бурый уголь	142	С. Г. Степанов [98]
9	Бородинский бурый уголь	100	А. М. Дубинин [97]

Таблица 3.4 – Энергия активации для реакции $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

№	Вид топлива	E_A , кДж/моль	Источник
1	Графитизированная угольная нить	377	Л. Мейер [47]
2	Электродный уголь	356	Е. Викке, К. Генден [47]
3	Электродный уголь	234	Н. А. Каржавина [47]
4	Каменный уголь	283	S. Kajitani [157]
5	Каменный уголь	276	Lahijani P. [160]
6	Каменный уголь	242–286	В. В. Померанцев [54]
7	Каменный уголь	215	M. Steibel [158]
8	Кузнецкий каменный уголь	170	Н. А. Абаимов [159]
9	Бурый уголь	266	И. Г. Донской, А. Н. Козлов [147]
10	Бородинский бурый уголь	192	С. Г. Степанов [98]
11	Бородинский бурый уголь	146	А. М. Дубинин [94]
12	Активированный уголь	40	P. Lahijani [160]

Значения энергии активации значительно отличаются друг от друга, при этом прослеживается уменьшение энергии активации при уменьшении степени метаморфизма топлива. При пиролизе топлив с низкой степенью метаморфизма (буре угли, торф) выделяется большое количество летучих и формируется коксовый остаток с развитой пористостью, газификация которого проходит во внутридиффузионном режиме с уменьшенной наблюдаемой энергией активации. Это позволяет предположить, что используемые в литературе энергии активации уже учитывают внутреннее реагирование. Такой учет внутреннего реагирования удобен как при обработке результатов лабораторных исследований (позволяет проводить формальную обработку экспериментальных кривых [161]), так при численных (*CFD*) расчетах (упрощает модель, что важно для снижения времени вычисления и требований к производительности машины, выполняющей расчет

[162]). Истинные значения энергии активации близки для различных топлив и соответствуют наибольшим встречаемым в литературе значениям.

Японскими учеными [157] выполнены исследования кинетики реакций газификации каменного угля с O_2 , H_2O и CO_2 в печи с падающими частицами под давлением. Исследовались образцы кокса, полученные при поточной газификации. Площадь поверхности кокса, измеренная методом БЭТ, составила около $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Кинетические константы рассчитываются по экспериментальным данным отдельно для низкотемпературного (кинетического) и высокотемпературного (внутридиффузионного) диапазонов. В низкотемпературном диапазоне энергия активации для реакции газификации с H_2O составила 252 кДж/моль , с CO_2 – 271 кДж/моль . Полученные данные использованы в работе [163] при численном моделировании режимов поточного двухступенчатого газогенератора *МНИ*.

При расчете скорости реакций газификации в данной работе используются данные японских исследователей для низкотемпературного диапазона – энергия активации для реакции с H_2O 252 кДж/моль , с CO_2 – 271 кДж/моль (рисунок 3.3).

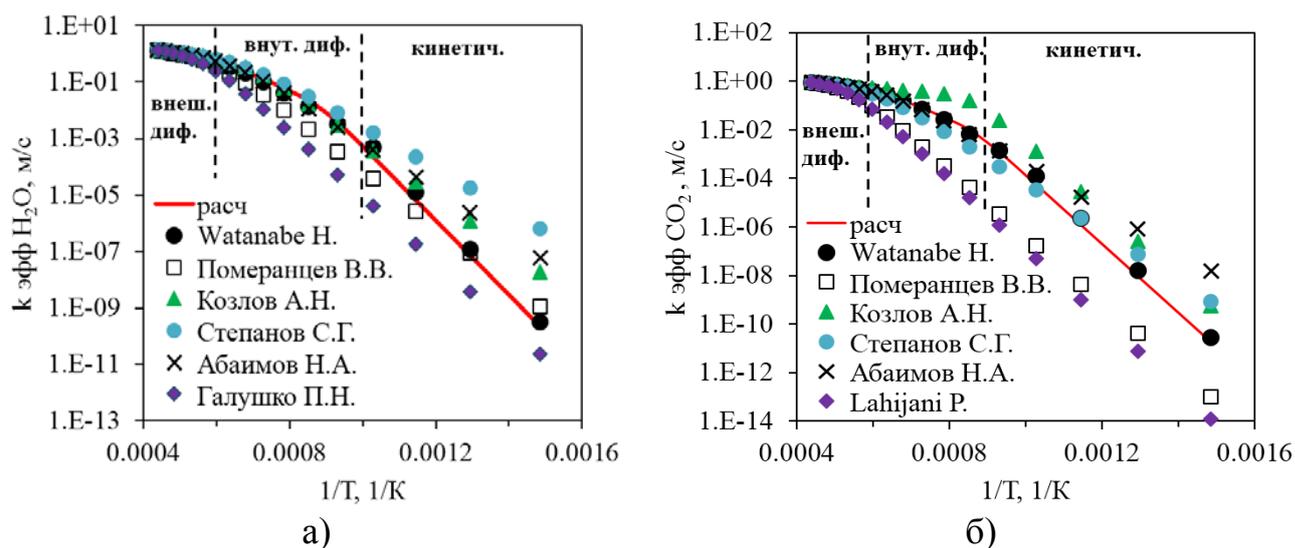


Рисунок 3.3 – Сопоставление расчета $k_{eff} H_2O$ (а) и $k_{eff} CO_2$ (б) при различных кинетических константах (давление 2,6 МПа, размер частицы 40 мкм)

Расчетные значения константы скорости реакции k_{eff} по применяемой модели Тиле с подстановкой данных японских исследователей по площади поверхности пор хорошо совпадают с k_{eff} , рассчитанными по экспериментальным кинетическим

константам японских исследователей (*Watanabe H.* [163]) для высокотемпературного диапазона и коррелируют с данными других исследователей.

На рисунке 3.4 показано сопоставление значений k_{eff} H_2O , рассчитанных по кинетическим константам японцев [163] и по применяемой в настоящей работе модели.

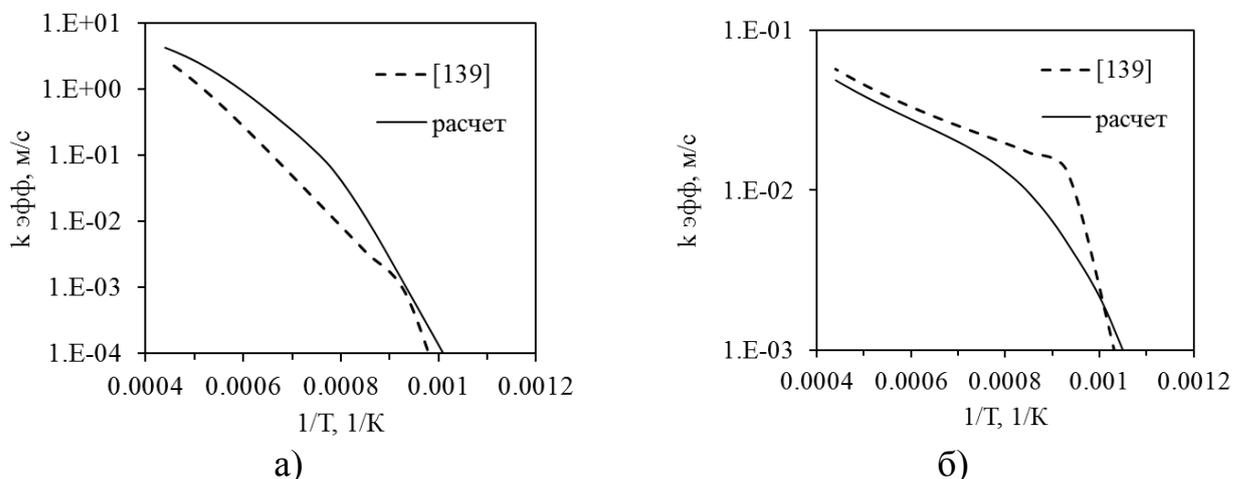


Рисунок 3.4 – Сопоставление расчета k_{eff} H_2O по данным [163] и по используемой модели для частиц размером 10 мкм (а) и 1000 мкм (б)

Использование двух наборов кинетических констант для низко- и высокотемпературного диапазонов приводит к погрешности в переходной области. Видно, что для мелких частиц значение k_{eff} H_2O занижается, для крупных частиц – завышается.

3.3. Анализ влияния параметров процесса на соотношение констант скорости реакций газификации угля с H_2O и CO_2

При воздушной газификации угля основным газифицирующим агентом в восстановительной зоне является CO_2 . Добавка водяного пара в восстановительную зону газогенератора увеличивает соотношение H_2O/CO_2 . Влияние водяного пара на скорость газификации топлива зависит от соотношения эффективных констант скорости реакций газификации угля $k_{eff} H_2O / k_{eff} CO_2$. Если $k_{eff} H_2O > k_{eff} CO_2$, то при добавке пара параллельно с основным ускорением реакций газификации,

обусловленным увеличением концентрации действующих веществ, возникает дополнительное («кинетическое») ускорение реакций газификации, связанное с большим значением $k_{eff} \text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $k_{eff} \text{CO}_2$.

Проведены расчеты отношения $k_{eff} \text{H}_2\text{O} / k_{eff} \text{CO}_2$ при варьировании давления, размера частиц, объема пор (пористости), площади поверхности пор и энергии активации для H_2O по методике, изложенной в приложении 4. В качестве базового случая использованы типичные условия для газификации каменного угля в поточном газогенераторе: давление 2,5 МПа, размер частицы 40 мкм, удельная площадь поверхности пор 100 м²/г, пористость частицы 0,44, удельный объем пор 0,4 см³/г.

При увеличении давления (рисунок 3.5) уменьшается коэффициент диффузии, и скорость реакций газификации во внутри- и внешнедиффузионных областях снижается. «Кинетическое» ускорение газификации при добавке пара не зависит от давления в кинетической области, и незначительно уменьшается во внутри- и внешнедиффузионных областях.

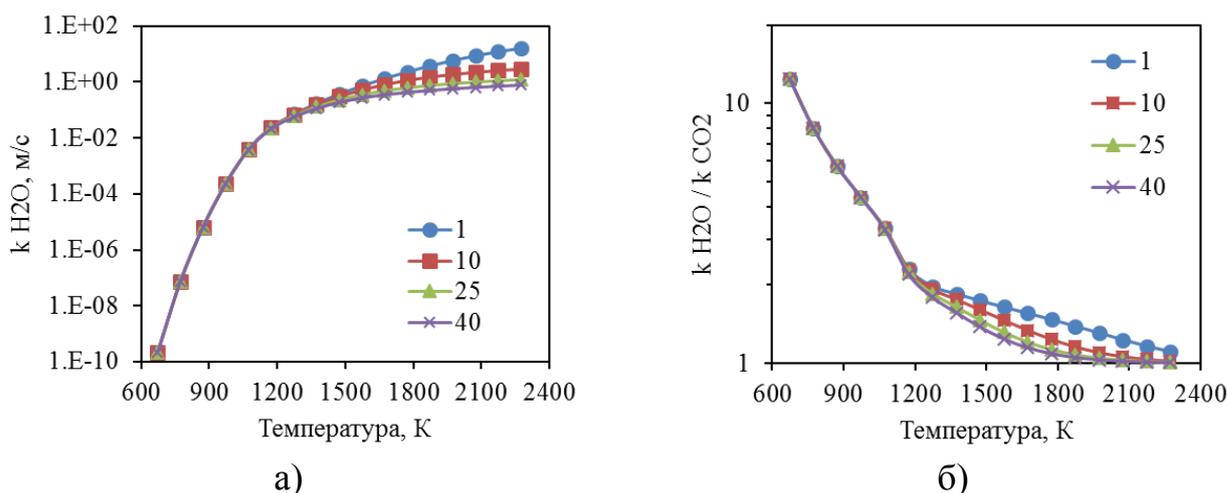


Рисунок 3.5 – Константа $k_{eff} \text{H}_2\text{O}$ (а) и отношение констант $k_{eff} \text{H}_2\text{O} / k_{eff} \text{CO}_2$ (б) при варьировании давления, МПа

При увеличении размера частицы (рисунок 3.6) внутридиффузионные ограничения для H_2O начинаются при меньшей температуре, чем для CO_2 . Для крупных частиц $k_{eff} \text{CO}_2$ при меньшей кинетической константе будет практически равна $k_{eff} \text{H}_2\text{O}$ за счет большей используемой площади поверхности пор, поэтому

«кинетическое» ускорение газификации при добавке пара уменьшается с увеличением размера частицы.

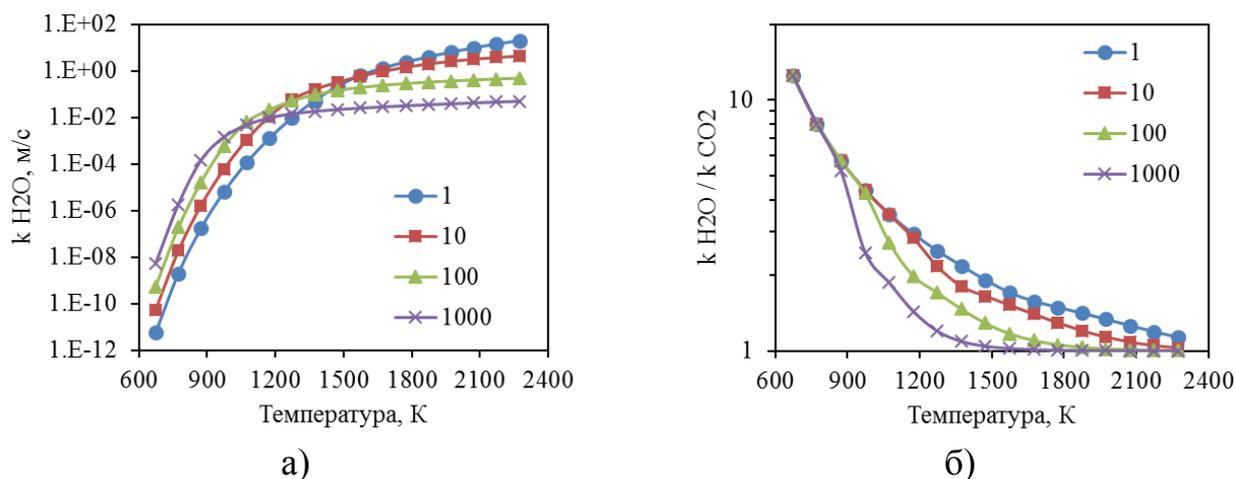


Рисунок 3.6 – Константа $k_{eff} \text{H}_2\text{O}$ (а) и отношение констант $k_{eff} \text{H}_2\text{O} / k_{eff} \text{CO}_2$ (б) при варьировании размера частицы, мкм

При увеличении площади поверхности пор при неизменном размере частицы (рисунок 3.7) внутридиффузионные ограничения для H_2O начинаются при меньшей температуре, чем для CO_2 , и часть площади поверхности пор не взаимодействует с H_2O . «Кинетическое» ускорение газификации при добавке пара меньше в случае большой площади поверхности пор.

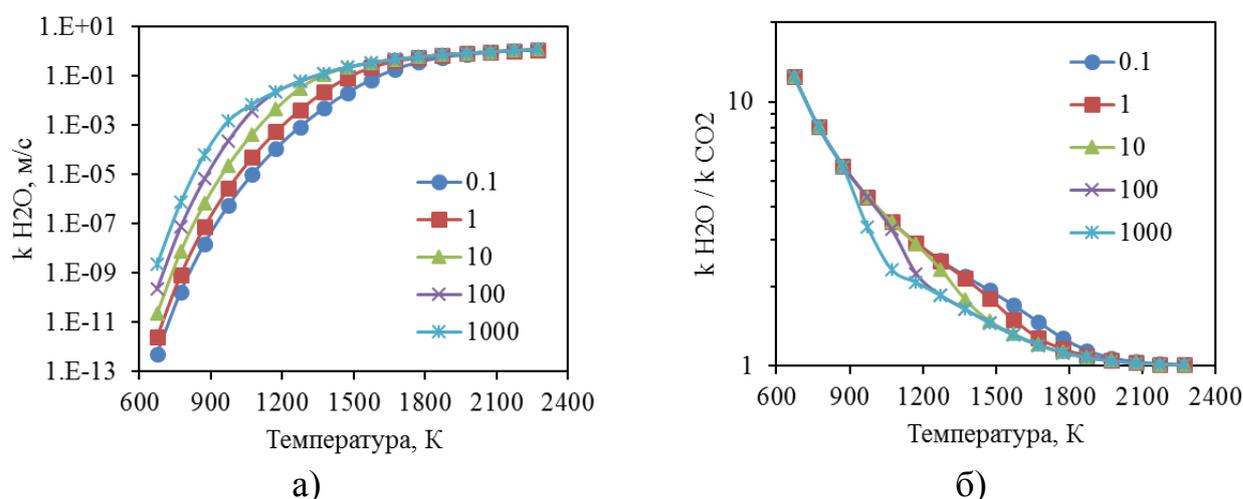


Рисунок 3.7 – Константа $k_{eff} \text{H}_2\text{O}$ (а) и отношение констант $k_{eff} \text{H}_2\text{O} / k_{eff} \text{CO}_2$ (б) при варьировании площади поверхности пор, $\text{m}^2/\text{г}$

Изменение объема пор на отношение констант $k_{eff} \text{H}_2\text{O} / k_{eff} \text{CO}_2$ и «кинетическое» ускорение газификации при добавке пара влияет незначительно (рисунок 3.8). При увеличении объема пор внутридиффузионные ограничения для

H_2O начинаются при меньшей температуре, чем для CO_2 , что сокращает разницу между ними за счет большей используемой CO_2 площади поверхности пор.

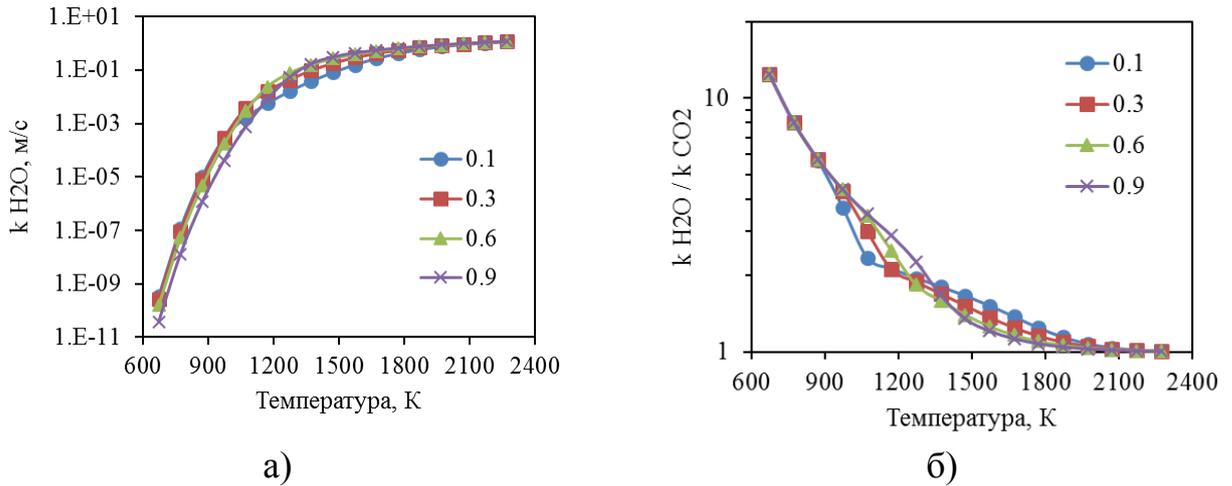


Рисунок 3.8 – Константа $k_{\text{eff}} \text{H}_2\text{O}$ (а) и отношение констант $k_{\text{eff}} \text{H}_2\text{O} / k_{\text{eff}} \text{CO}_2$ (б) при варьировании пористости частицы

Значительное влияние на отношение констант $k_{\text{eff}} \text{H}_2\text{O} / k_{\text{eff}} \text{CO}_2$ и «кинетическое» ускорение газификации при добавке пара оказывает соотношение кинетических констант $E_A \text{CO}_2 / E_A \text{H}_2\text{O}$. Увеличение этого соотношения за счет изменения $E_A \text{H}_2\text{O}$ с 1 до 1,6 приводит к изменению $k_{\text{eff}} \text{H}_2\text{O} / k_{\text{eff}} \text{CO}_2$ на 5 порядков в кинетической области (рисунок 3.9).

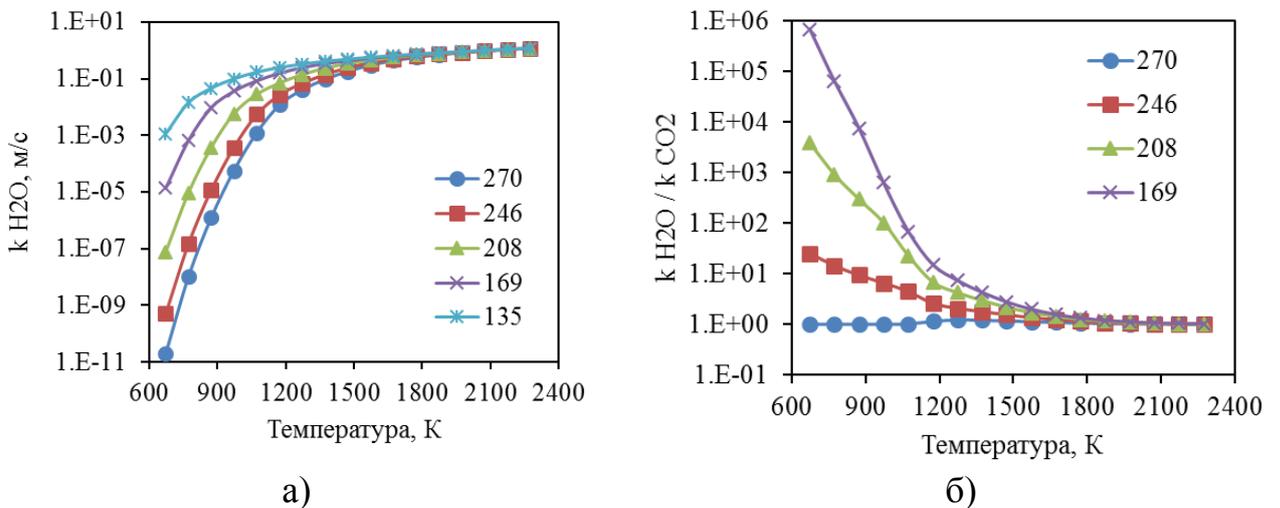


Рисунок 3.9 – Константа $k_{\text{eff}} \text{H}_2\text{O}$ (а) и отношение констант $k_{\text{eff}} \text{H}_2\text{O} / k_{\text{eff}} \text{CO}_2$ (б) при варьировании $E_A \text{H}_2\text{O}$, кДж/моль

3.4. Верификация модели двухступенчатого поточного газогенератора по литературным данным

Для верификации одномерной модели двухступенчатого поточного газогенератора использованы экспериментальные данные по воздушной газификации каменного угля в опытном газогенераторе фирмы *MHI* производительностью по топливу 2 т/сут. [163]. Расчеты выполнены в соответствии с исходными данными для режима М-1 [163]. Состав используемого каменного угля приведен в таблице 3.5. Для расчета скорости гетерогенных реакций газификации использованы выбранные в разделе 3.2 кинетические константы. При расчете тепловые потери для первой ступени заданы равными 3 % от теплоты сгорания подаваемого в газогенератор угля, для второй ступени – 7 %.

Таблица 3.5 – Технический и элементный состав угля, % масс.

W^p	A^p	V^p	C^p	H^p	O^p	N^p	S^p
4,2	8,3	30,9	73,4	5,1	7,1	1,5	0,44

Полученные в результате расчета профили изменения степени конверсии коксового остатка и состава синтез-газа по высоте газогенератора показаны на рисунке 3.10.

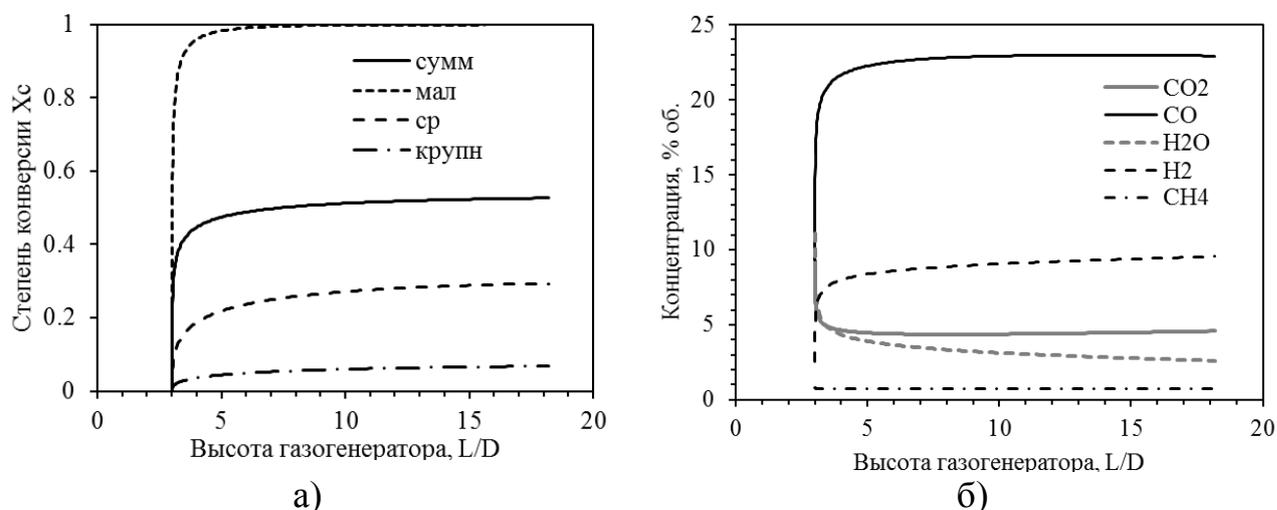


Рисунок 3.10 – Изменение степени конверсии коксового остатка угля по фракциям (а) и состава синтез-газа (б) по высоте газогенератора

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными приведено в таблице 3.6 и на рисунке 3.11.

Таблица 3.6 – Сопоставление результатов расчета газогенератора *МН1* 2 т/сут. с экспериментальными данными [163]

Параметр	Расчет	Эксперимент
Коэффициент расхода воздуха без учета рециркулируемого КЗО	0,477	0,469
Коэффициент расхода воздуха с учетом рециркулируемого КЗО	0,36	0,358
Соотношение воздух/уголь, кг/кг	4,69	4,54
Соотношение синтез-газ/уголь, кг/кг	5,58	н,д,
CO, % об.	22,9	20,7
H ₂ , % об.	9,5	7,9
CO ₂ , % об.	4,6	5,8
H ₂ O, % об.	2,6	2,9
CH ₄ , % об.	0,7	н,д,
Соотношение H ₂ /CO в синтез-газе	0,416	0,382
Теплота сгорания синтез-газа, МДж/м ³	4,19	3,73
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	958	947
Соотношение рециркулируемый КЗО/уголь, кг/кг	0,348	0,377
Степень конверсии угля	0,652	0,623
Химический КПД газогенератора, %	70,7	72,5

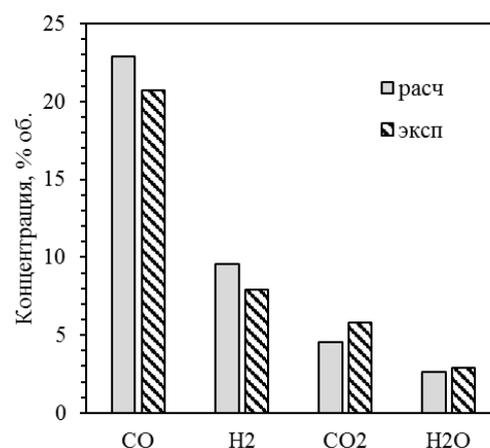
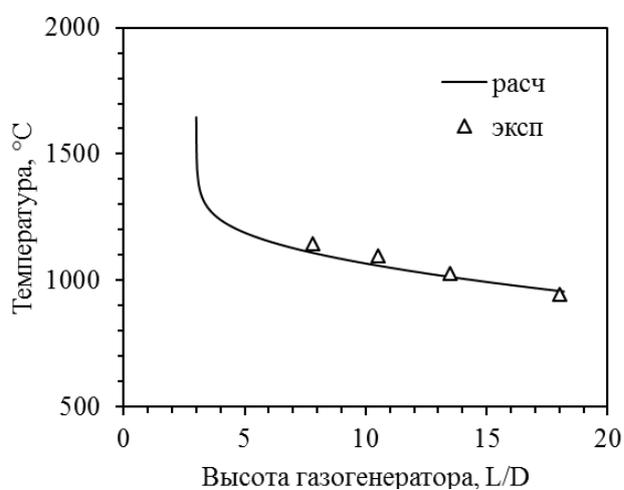


Рисунок 3.11 – Сопоставление расчетного изменения температуры по длине газогенератора (а) и состава синтез-газа на выходе из газогенератора (б) с экспериментальными данными [163]

Хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать вывод о возможности применения разработанной одномерной модели для исследования режимов работы поточного двухступенчатого газогенератора.

3.5. Расчет паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля в промышленном газогенераторе *МНИ* при варьировании добавки пара

3.5.1. Программа расчетов

Расчеты проведены для исследованного экспериментально в главе 2 кузнецкого каменного угля (таблица 2.1) для типов помола:

1. Помол на ШБМ угля со стандартной влажностью 11,5 % масс. [154]
2. Помол на дезинтеграторе воздушно-сухого угля с влажностью 2 % масс.

Расчетные гранулометрические составы приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Расчетные гранулометрические составы угля

Фракция угля	< 20 мкм	20–100 мкм	> 100 мкм
Ср. диаметр, ШБМ	10	47	128
% масс, ШБМ	34,7	60,0	5,3
Ср. диаметр, дезинтегратор	12	57	126
% масс, дезинтегратор	9,8	74,7	15,5

Проведены расчеты режимов паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля в действующем промышленном двухступенчатом газогенераторе *МНИ* производительностью по углю 1700 т/сут. при неизменной конструкции и постоянном теплонапряжении по сечению. Для каждого исследованного типа помола угля (ШБМ и дезинтегратор) выполнено четыре серии расчетов:

1. Режимы воздушной газификации при варьировании коэффициента расхода воздуха и отсутствии добавки пара.
2. «Проектные» режимы паровоздушной газификации при варьировании соотношения пар/уголь и подборе коэффициента расхода воздуха для достижения отношения рециркулируемый КЗО/уголь $R \approx 0,17$ кг/кг, что

соответствует режиму работы промышленного газогенератора МНІ с $\eta_{\text{хим}} \approx 75\%$ [164].

3. «Пиролизные» режимы паровоздушной газификации при варьировании соотношения пар/уголь и подборе коэффициента расхода воздуха для достижения $R \rightarrow \max$, когда в первую ступень газогенератора подается только КЗО (доля подаваемого в первую ступень угля стремится к нулю).
4. «Поточные» режимы паровоздушной газификации при варьировании соотношения пар/уголь и подборе коэффициента расхода воздуха для достижения $R \rightarrow \min$, когда рециркуляция КЗО отсутствует.

При расчете задаются следующие параметры:

- давление в газогенераторе – 2,6 МПа [34];
- теплонапряжение по углю по сечению газогенератора – 7 т/(м²·ч) [26];
- тепловые потери в первой ступени газогенератора – 2 % от низшей теплоты сгорания угля;
 - тепловые потери во второй ступени газогенератора – 2 % от низшей теплоты сгорания угля;
 - температура воздуха на входе в газогенератор – 550 °С (определяется процессом сжатия в компрессоре до давления в газогенераторе [34]);
 - температура водяного пара – 550 °С (определяется температурой перегрева пара среднего давления [34]);
 - расчетная длина зоны газификации коксового остатка угля во второй ступени газогенератора – 12 м (оценка по данным [117]).

3.5.2. Результаты расчетов

Результаты расчетов приведены в таблицах 3.8–3.15.

Таблица 3.8 – Расчет режимов воздушной газификации угля при помоле на ШБМ

Расчетный случай	1.1.1	1.1.2	1.1.3	1.1.4	1.1.5	1.1.6	1.1.7	1.1.8	1.1.9
Коэффициент расхода воздуха (уголь + КЗО)	0,27	0,3	0,33	0,36	0,39	0,42	0,45	0,51	0,57
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,369	0,388	0,407	0,426	0,448	0,472	0,498	0,555	0,614
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход воздуха, кг/кг угля	2,77	2,91	3,05	3,20	3,36	3,54	3,73	4,16	4,60
Расход пара, кг/кг угля	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Выход синтез-газа, кг/кг угля	3,56	3,71	3,85	3,99	4,15	4,33	4,53	4,97	5,42
Соотношение КЗО/уголь	0,368	0,295	0,234	0,185	0,148	0,123	0,106	0,089	0,077
Доля угля в 1 ступень	0,062	0,166	0,253	0,327	0,388	0,437	0,478	0,544	0,604
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	862	935	1004	1070	1139	1210	1283	1428	1556
СО, % об.	23,40	22,80	22,13	21,42	20,62	19,73	18,74	16,54	14,29
Н ₂ , % об.	18,54	17,26	15,99	14,74	13,42	12,05	10,65	7,96	5,75
СО ₂ , % об.	4,14	4,19	4,29	4,42	4,61	4,85	5,15	5,93	6,89
Н ₂ О, % об.	3,08	3,97	4,83	5,66	6,51	7,37	8,23	9,81	11,01
СН ₄ , % об.	0,98	0,78	0,63	0,53	0,44	0,37	0,32	0,23	0,18
Н ₂ , % об.	49,87	51,01	52,13	53,23	54,40	55,63	56,92	59,53	61,88
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	5,31	5,02	4,75	4,49	4,21	3,93	3,63	3,03	2,49
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,79	0,76	0,72	0,69	0,65	0,61	0,57	0,48	0,40
Степень конверсии угля	0,616	0,722	0,808	0,876	0,925	0,957	0,975	0,986	0,988
Химический КПД газогенератора, %	85,95	84,51	82,80	80,85	78,39	75,35	71,75	63,40	54,85

Таблица 3.9 – Расчет «проектных» режимов паровоздушной газификации угля при помоле на ШБМ

Расчетный случай	1.3.1	1.3.2	1.3.3	1.3.4	1.3.5	1.3.6	1.3.7
Коэффициент расхода воздуха (уголь +КЗО)	0,375	0,368	0,365	0,362	0,364	0,368	0,39
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,437	0,429	0,425	0,423	0,425	0,430	0,454
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0,23	0,47	0,70	0,93	1,17	1,75
Расход воздуха, кг/кг угля	3,275	3,215	3,190	3,173	3,188	3,221	3,404
Расход пара, кг/кг угля	0	0,129	0,258	0,388	0,517	0,646	0,966
Выход синтез-газа, кг/кг угля	4,070	4,136	4,237	4,347	4,489	4,649	5,150
Соотношение КЗО/уголь	0,165	0,165	0,166	0,169	0,168	0,167	0,164
Доля угля в 1 ступень	0,359	0,352	0,349	0,344	0,346	0,350	0,373
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	1104	1058	1029	1005	995	991	1010
СО, % об.	21,04	18,85	16,83	15,01	13,39	11,98	9,28
Н ₂ , % об.	14,09	15,22	15,96	16,49	16,58	16,43	14,99
СО ₂ , % об.	4,51	5,76	6,82	7,72	8,39	8,89	9,45
Н ₂ О, % об.	6,08	8,30	10,63	12,96	15,37	17,77	23,65
СН ₄ , % об.	0,48	0,63	0,71	0,78	0,81	0,82	0,76
Н ₂ , % об.	53,81	51,23	49,05	47,06	45,46	44,11	41,87
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	4,35	4,25	4,10	3,95	3,77	3,58	3,06
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,67	0,81	0,95	1,10	1,24	1,37	1,62
Степень конверсии угля	0,903	0,904	0,905	0,901	0,901	0,901	0,899
Химический КПД газогенератора, %	79,70	80,41	80,46	80,34	79,70	78,75	74,64

Таблица 3.10 – Расчет «пиролизных» режимов паровоздушной газификации угля при помоле на ШБМ

Расчетный случай	1.2.1	1.2.2	1.2.3	1.2.4	1.2.5	1.2.6	1.2.7
Коэффициент расхода воздуха (уголь +КЗО)	0,262	0,255	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,365	0,355	0,349	0,348	0,348	0,349	0,363
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0,28	0,56	0,84	1,11	1,40	2,09
Расход воздуха, кг/кг угля	2,737	2,659	2,619	2,611	2,609	2,616	2,719
Расход пара, кг/кг угля	0	0,154	0,309	0,462	0,616	0,772	1,158
Выход синтез-газа, кг/кг угля	3,530	3,587	3,695	3,836	3,983	4,143	4,624
Соотношение КЗО/уголь	0,394	0,391	0,397	0,393	0,392	0,396	0,395
Доля угля в 1 ступень	0,028	0,023	0,011	0,016	0,017	0,013	0,025
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	845	808	790	784	780	777	791
СО, % об.	23,50	18,45	14,80	12,01	9,80	8,06	5,69
Н ₂ , % об.	18,84	20,70	22,28	22,97	23,17	22,97	20,84
СО ₂ , % об.	4,15	7,46	9,74	11,25	12,25	12,86	12,77
Н ₂ О, % об.	2,87	4,90	7,20	9,90	12,80	15,82	23,50
СН ₄ , % об.	1,03	1,84	2,01	2,07	2,11	2,14	2,01
Н ₂ , % об.	49,61	46,65	43,97	41,79	39,87	38,16	35,19
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	5,37	5,23	5,00	4,74	4,50	4,26	3,69
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,80	1,12	1,51	1,91	2,36	2,85	3,66
Степень конверсии угля	0,580	0,586	0,578	0,586	0,587	0,580	0,579
Химический КПД газогенератора, %	86,09	86,63	86,58	86,29	85,76	85,14	82,79

Таблица 3.11 – Расчет «поточных» режимов паровоздушной газификации угля при помоле на ШБМ

Расчетный случай	1.4.1	1.4.2	1.4.3	1.4.4	1.4.5	1.4.6	1.4.7
Коэффициент расхода воздуха (уголь +КЗО)	0,465	0,455	0,452	0,452	0,455	0,46	0,5
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,511	0,501	0,498	0,498	0,501	0,506	0,547
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0,22	0,44	0,66	0,88	1,10	1,64
Расход воздуха, кг/кг угля	3,834	3,757	3,733	3,733	3,756	3,796	4,101
Расход пара, кг/кг угля	0	0,122	0,244	0,366	0,487	0,609	0,908
Выход синтез-газа, кг/кг угля	4,636	4,681	4,778	4,899	5,042	5,202	5,803
Соотношение КЗО/уголь	0,100	0,102	0,102	0,102	0,101	0,101	0,094
Доля угля в 1 ступень	0,496	0,486	0,483	0,483	0,486	0,491	0,531
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	1320	1263	1228	1202	1186	1176	1206
СО, % об.	18,21	16,93	15,50	14,15	12,87	11,71	9,04
Н ₂ , % об.	9,96	11,05	11,65	11,98	12,07	11,98	10,34
СО ₂ , % об.	5,32	6,00	6,66	7,24	7,73	8,12	8,73
Н ₂ О, % об.	8,65	10,66	12,83	15,01	17,19	19,33	24,61
СН ₄ , % об.	0,29	0,31	0,35	0,38	0,40	0,42	0,38
Н ₂ , % об.	57,57	55,05	53,00	51,23	49,74	48,45	46,90
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	3,48	3,44	3,34	3,22	3,07	2,92	2,39
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,55	0,65	0,75	0,85	0,94	1,02	1,14
Степень конверсии угля	0,981	0,981	0,981	0,982	0,981	0,981	0,980
Химический КПД газогенератора, %	69,78	70,92	71,06	70,76	70,02	68,98	62,63

Таблица 3.12 – Расчет режимов воздушной газификации угля при помоле на дезинтеграторе

Расчетный случай	2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.1.4	2.1.5	2.1.6	2.1.7	2.1.8	2.1.9
Коэффициент расхода воздуха (уголь +КЗО)	0,27	0,3	0,33	0,36	0,39	0,42	0,45	0,51	0,57
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,396	0,411	0,429	0,449	0,471	0,494	0,520	0,574	0,629
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Расход воздуха, кг/кг угля	3,12	3,24	3,38	3,53	3,71	3,89	4,09	4,52	4,95
Расход пара, кг/кг угля	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Выход синтез-газа, кг/кг угля	3,89	4,01	4,15	4,30	4,47	4,66	4,86	5,29	5,73
Соотношение КЗО/уголь	0,466	0,372	0,300	0,246	0,207	0,177	0,155	0,125	0,104
Доля угля в 1 ступень	0,004	0,123	0,217	0,293	0,355	0,407	0,451	0,528	0,595
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	1014	1074	1137	1204	1273	1343	1413	1545	1663
СО, % об.	27,15	26,26	25,30	24,26	23,13	21,94	20,70	18,12	15,52
Н ₂ , % об.	14,16	13,30	12,33	11,28	10,16	9,00	7,87	5,81	4,13
СО ₂ , % об.	2,41	2,74	3,10	3,48	3,89	4,35	4,85	5,97	7,23
Н ₂ О, % об.	2,00	2,59	3,25	3,97	4,73	5,49	6,22	7,50	8,45
СН ₄ , % об.	0,62	0,52	0,44	0,38	0,32	0,28	0,24	0,19	0,15
Н ₂ , % об.	53,66	54,58	55,57	56,63	57,77	58,94	60,12	62,41	64,52
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	5,18	4,94	4,69	4,42	4,14	3,84	3,55	2,98	2,46
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,52	0,51	0,49	0,46	0,44	0,41	0,38	0,32	0,27
Степень конверсии угля	0,537	0,659	0,750	0,816	0,863	0,896	0,919	0,946	0,959
Химический КПД газогенератора, %	83,33	82,07	80,32	78,03	75,27	72,06	68,51	60,80	52,73

Таблица 3.13 – Расчет «проектных» режимов паровоздушной газификации угля при помоле на дезинтеграторе

Расчетный случай	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.3.4	2.3.5	2.3.6	2.3.7
Коэффициент расхода воздуха (уголь +КЗО)	0,42	0,405	0,392	0,388	0,388	0,397	0,44
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,494	0,475	0,461	0,456	0,457	0,468	0,516
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0,23	0,47	0,71	0,94	1,18	1,76
Расход воздуха, кг/кг угля	3,893	3,737	3,626	3,593	3,602	3,682	4,061
Расход пара, кг/кг угля	0	0,166	0,332	0,499	0,667	0,833	1,244
Выход синтез-газа, кг/кг угля	4,662	4,672	4,726	4,858	5,031	5,274	6,060
Соотношение КЗО/уголь	0,177	0,172	0,175	0,176	0,179	0,178	0,172
Доля угля в 1 ступень	0,407	0,397	0,383	0,378	0,376	0,385	0,429
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	1343	1247	1173	1132	1108	1108	1148
СО, % об.	21,94	20,12	18,14	16,08	14,18	12,46	9,05
Н ₂ , % об.	9,00	11,06	12,61	13,41	13,74	13,41	11,30
СО ₂ , % об.	4,35	5,44	6,52	7,49	8,27	8,81	9,46
Н ₂ О, % об.	5,49	7,92	10,48	13,26	16,10	19,03	25,86
СН ₄ , % об.	0,28	0,33	0,42	0,48	0,53	0,53	0,46
Н ₂ , % об.	58,94	55,13	51,83	49,28	47,18	45,76	43,87
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	3,84	3,86	3,80	3,65	3,46	3,21	2,53
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,41	0,55	0,70	0,83	0,97	1,08	1,25
Степень конверсии угля	0,896	0,908	0,908	0,908	0,904	0,902	0,898
Химический КПД газогенератора, %	72,06	74,55	76,11	76,23	75,62	73,75	66,16

Таблица 3.14 – Расчет «пиролизных» режимов паровоздушной газификации угля при помоле на дезинтеграторе

Расчетный случай	2.2.1	2.2.2	2.2.3	2.2.4	2.2.5	2.2.6	2.2.7
Коэффициент расхода воздуха (уголь +КЗО)	0,27	0,258	0,253	0,253	0,253	0,256	0,27
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,396	0,374	0,366	0,364	0,365	0,370	0,394
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0,29	0,58	0,86	1,15	1,45	2,19
Расход воздуха, кг/кг угля	3,116	2,948	2,883	2,869	2,875	2,914	3,106
Расход пара, кг/кг угля	0	0,205	0,410	0,612	0,817	1,023	1,551
Выход синтез-газа, кг/кг угля	3,890	3,916	4,048	4,231	4,436	4,676	5,390
Соотношение КЗО/уголь	0,466	0,451	0,447	0,440	0,443	0,446	0,461
Доля угля в 1 ступень	0,004	0,004	0,002	0,008	0,006	0,007	0,009
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	1014	916	878	863	853	854	873
СО, % об.	27,15	22,46	18,13	14,66	11,90	9,86	6,66
Н ₂ , % об.	14,16	17,29	19,29	20,23	20,53	20,13	17,70
СО ₂ , % об.	2,41	5,54	8,14	9,95	11,16	11,76	11,83
Н ₂ О, % об.	2,00	4,62	7,68	11,08	14,63	18,34	27,28
СН ₄ , % об.	0,62	1,12	1,32	1,42	1,48	1,48	1,36
Н ₂ , % об.	53,66	48,98	45,43	42,66	40,29	38,44	35,18
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	5,18	5,10	4,85	4,55	4,25	3,95	3,24
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,52	0,77	1,06	1,38	1,72	2,04	2,66
Степень конверсии угля	0,537	0,562	0,569	0,579	0,575	0,570	0,543
Химический КПД газогенератора, %	83,33	85,61	85,91	85,49	84,75	83,58	79,29

Таблица 3.15 – Расчет «поточных» режимов паровоздушной газификации угля при помоле на дезинтеграторе

Расчетный случай	2.4.1	2.4.2	2.4.3	2.4.4	2.4.5	2.4.6	2.4.7
Коэффициент расхода воздуха (уголь +КЗО)	0,65	0,6	0,58	0,58	0,58	0,58	0,64
Коэффициент расхода водяного пара (уголь + КЗО)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
Коэффициент расхода воздуха (уголь)	0,703	0,655	0,636	0,635	0,635	0,635	0,694
Коэффициент расхода водяного пара (уголь)	0	0,22	0,44	0,66	0,88	1,10	1,63
Расход воздуха, кг/кг угля	5,534	5,158	5,005	5,002	5,000	5,001	5,462
Расход пара, кг/кг угля	0	0,155	0,310	0,465	0,620	0,775	1,150
Выход синтез-газа, кг/кг угля	6,312	6,094	6,099	6,251	6,403	6,554	7,387
Соотношение КЗО/уголь	0,081	0,092	0,096	0,095	0,095	0,095	0,084
Доля угля в 1 ступень	0,677	0,628	0,608	0,609	0,609	0,609	0,667
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	1800	1659	1573	1528	1487	1450	1459
СО, % об.	12,10	13,06	12,58	11,48	10,49	9,60	6,66
Н ₂ , % об.	2,50	4,13	5,18	5,61	5,95	6,21	4,94
СО ₂ , % об.	9,07	8,29	8,34	8,68	8,95	9,17	9,91
Н ₂ О, % об.	9,21	11,49	13,87	16,35	18,71	20,97	26,29
СН ₄ , % об.	0,12	0,11	0,13	0,15	0,16	0,18	0,18
Н ₂ , % об.	66,99	62,92	59,90	57,74	55,73	53,87	52,01
Теплота сгорания влажного синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	1,84	2,13	2,20	2,11	2,03	1,95	1,44
Соотношение Н ₂ /СО в синтез-газе	0,21	0,32	0,41	0,49	0,57	0,65	0,74
Степень конверсии угля	0,970	0,968	0,968	0,969	0,969	0,969	0,969
Химический КПД газогенератора, %	41,97	48,63	51,16	50,95	50,72	50,46	41,73

3.5.3. Анализ режимов воздушной газификации

При увеличении коэффициента расхода воздуха в режимах воздушной газификации содержание CO и H_2 в синтез-газе монотонно уменьшается, а CO_2 и H_2O – возрастает (рисунок 3.12). Вследствие большего отношения рециркулируемого КЗО к углю для помола на дезинтеграторе доля углерода в топливе увеличивается, а водорода – снижается, что приводит к увеличению концентрации в синтез газе CO на 3–5 % об. и уменьшению концентрации H_2 на 2–6 % об. по сравнению с синтез-газом, полученным при помоле на ШБМ.

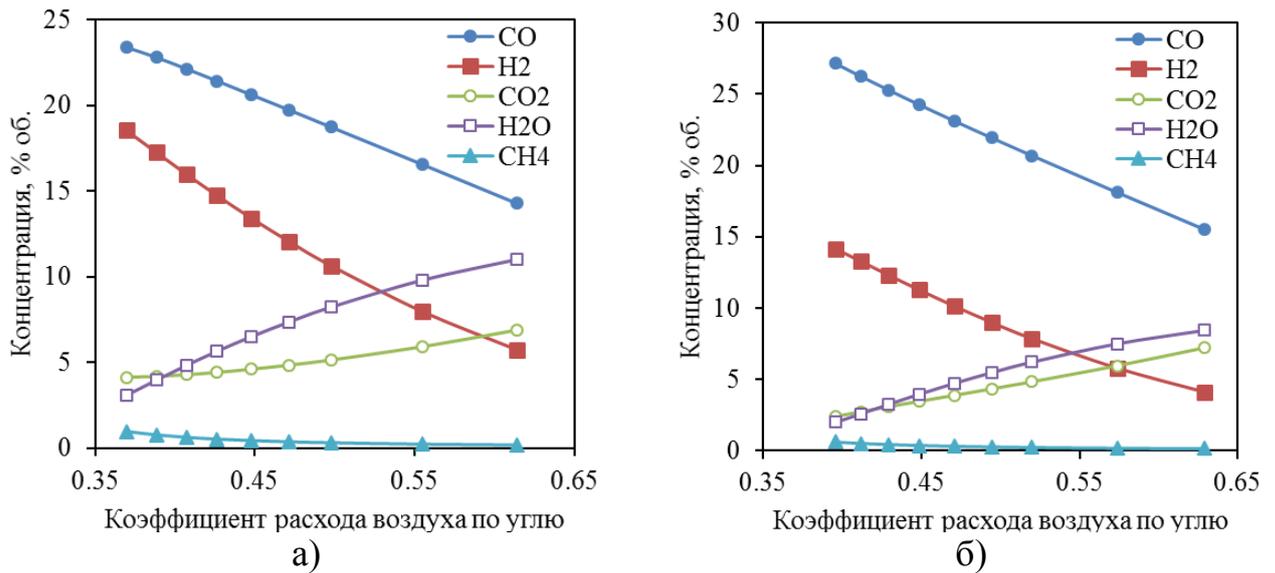


Рисунок 3.12 – Зависимость состава синтез-газа от коэффициента расхода воздуха в режимах воздушной газификации при помоле на ШБМ (а) и дезинтеграторе (б)

При увеличении коэффициента расхода воздуха от 0,35 до 0,65 в режимах воздушной газификации теплота сгорания синтез-газа уменьшается в 2 раза, температура на выходе из газогенератора увеличивается в 1,8 раз с 800–900 °С до 1500–1700 °С (рисунок 3.13). Тип помола угля на эти параметры влияет незначительно.

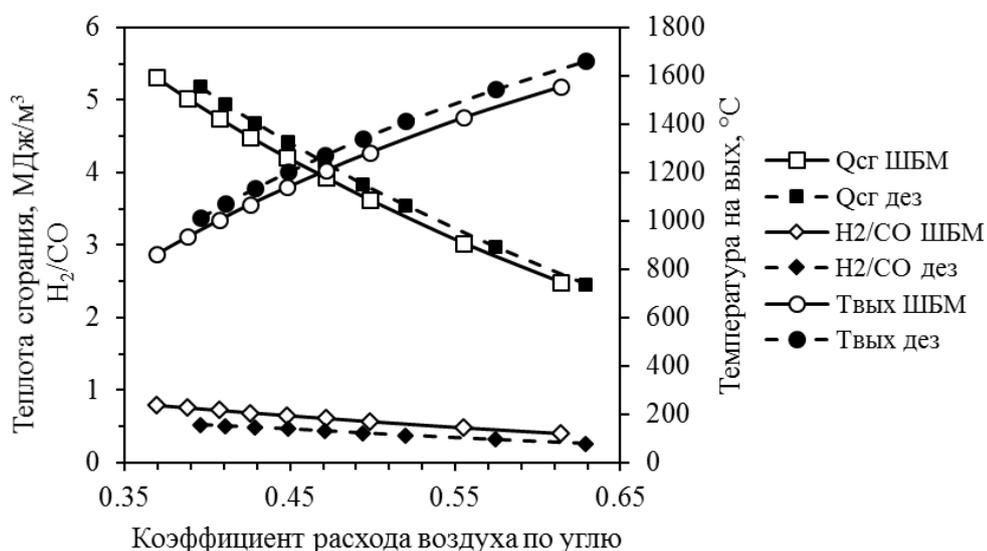


Рисунок 3.13 – Зависимость теплоты сгорания влажного синтез-газа, отношения H_2/CO и температуры на выходе из газогенератора от коэффициента расхода воздуха в режимах воздушной газификации

При воздушной газификации максимальный хим. КПД газогенератора достигается при минимально возможном α и составляет около 86 % для помола на ШБМ и 83 % для помола на дезинтеграторе (рисунок 3.14). Полная конверсия угля за один проход через газогенератор при помоле на ШБМ достигается при α около 0,55, при этом хим. КПД составляет около 62 %. Полная конверсия при помоле на дезинтеграторе достигается при увеличении α более 0,65 и падении хим. КПД ниже 50 %.

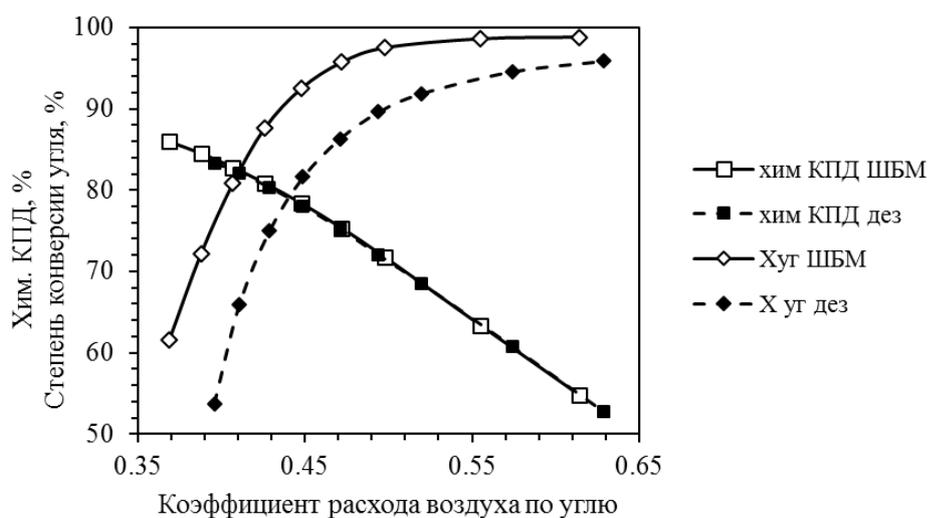


Рисунок 3.14 – Зависимость степени конверсии угля и химического КПД газогенератора от коэффициента расхода воздуха в режимах воздушной газификации

3.5.4. Анализ режимов паровоздушной газификации

На рисунке 3.15, а показаны пределы изменения концентраций компонентов синтез-газа при варьировании соотношения пар/уголь на входе в газогенератор и режима газификации. При увеличении добавки пара в газогенератор от 0 до 1,2 кг/кг угля концентрация H_2 в синтез-газе изменяется немонотонно, что объясняется кинетикой (изменением порядка) реакции паровой газификации. В зоне А (диапазон соотношения пар/уголь, где порядок реакции паровой газификации $n=1$) концентрация H_2 увеличивается в 1,5–2,5 раза, в зоне Б (порядок реакции паровой газификации $n=0$) – уменьшается. Скорость увеличения концентрации CO_2 в зоне А выше, чем в зоне Б. Концентрация CO при добавке пара до 1,2 кг/кг угля уменьшается в 2–3 раза за счет реакции водяного сдвига и увеличения доли реакции паровой газификации. Влияние добавки пара на состав синтез-газа возрастает при переходе от поточных режимов к пиролизным.

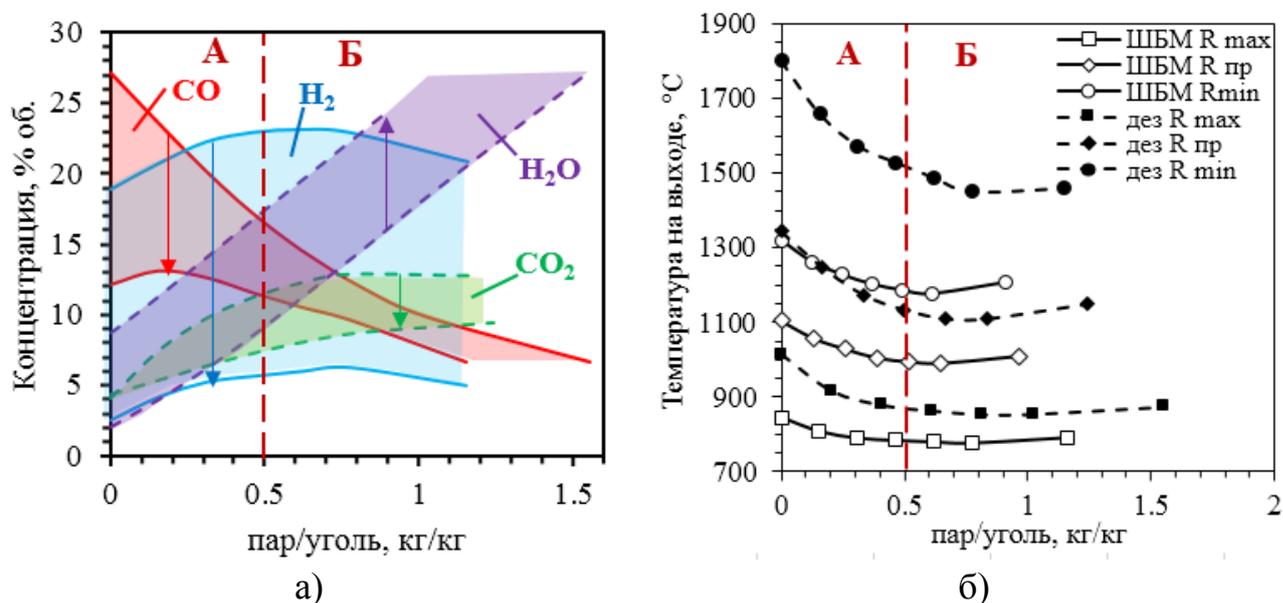


Рисунок 3.15 – Зависимость состава (а) и температуры синтез-газа на выходе из газогенератора (б) от соотношения пар/уголь, кг/кг (стрелкой обозначен переход от пиролизных режимов ($R \rightarrow \max$) к поточным режимам ($R \rightarrow \min$))

Температура синтез-газа на выходе из газогенератора в зоне А уменьшается на 50–350 °С в зависимости от режима газификации (рисунок 3.15, б), что объясняется увеличением скорости реакции паровой газификации угля и ее доли в общем балансе, снижением необходимого для газификации количества CO_2 и

расхода воздуха в газогенератор. При добавке пара в зоне Б по причине нулевого порядка реакции паровой газификации ее скорость не увеличивается, при этом время пребывания частиц угля в газогенераторе снижается. В результате требуется увеличение температуры для поддержания заданной степени конверсии угля на выходе из газогенератора, что достигается за счет увеличения расхода воздуха в газогенератор.

Теплота сгорания синтез-газа с увеличением добавки пара в газогенератор до 1 кг/кг угля снижается на 20–30 % (рисунок 3.16, а). Пиролизные режимы газификации обеспечивают получение синтез-газа с теплотой сгорания около 5 МДж/м³ (при н.у.). При газификации угля грубого помола (на дезинтеграторе) зависимость теплоты сгорания синтез-газа от добавки пара немонотонная, в зоне А при добавке 0,1–0,2 кг пара/кг угля теплота сгорания увеличивается на 2–10 %, в зоне Б теплота сгорания уменьшается. Соотношение H₂/CO практически линейно увеличивается с ростом добавки пара. В зоне А скорость увеличения соотношения H₂/CO выше, чем в зоне Б. Скорость увеличения соотношения H₂/CO уменьшается при переходе от пиролизных к поточным режимам газификации.

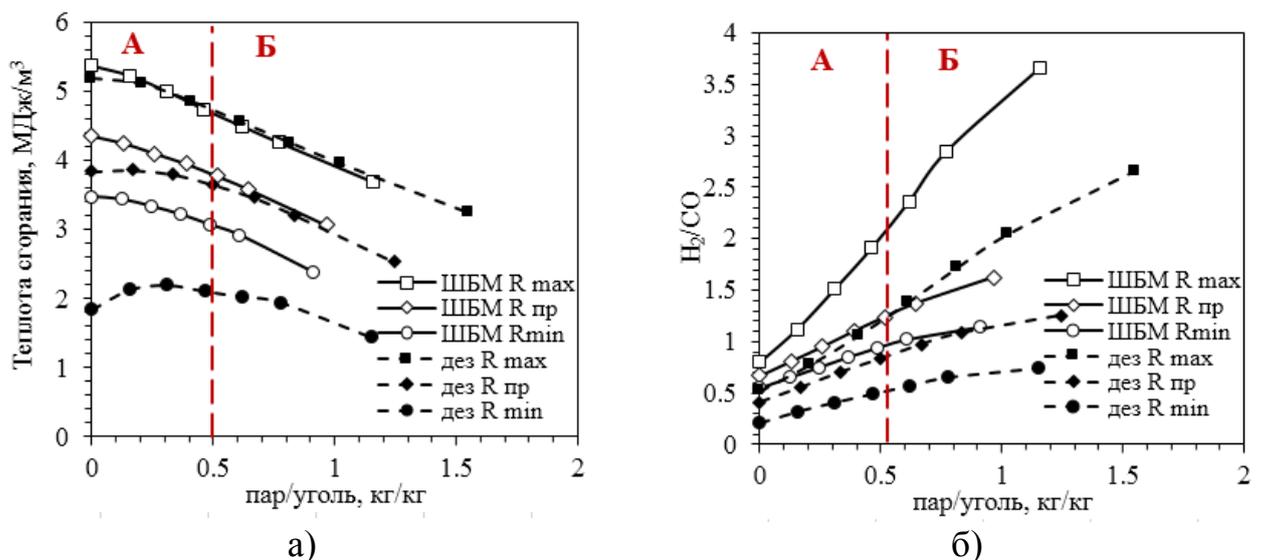


Рисунок 3.16 – Зависимость теплоты сгорания влажного синтез-газа (а) и соотношения H₂/CO (б) от соотношения пар/уголь, кг/кг

Зависимость хим. КПД газогенератора от соотношения пар/уголь носит немонотонный характер (рисунок 3.17, а). Положение максимума контролируется кинетикой паровой газификации (изменением порядка реакции с первого до

нулевого). Максимальное увеличение хим. КПД составляет 0,5–9 % абс. в зависимости от режима газификации. При газификации угля помола на ШБМ, имеющего влажность 11,5 %, концентрация H_2O , при которой изменяется порядок реакции, и максимум хим. КПД газогенератора достигаются при меньших значениях соотношения пар/уголь, чем для сухого (влажность 2 %) угля помола на дезинтеграторе. Полученные результаты для пиролизного режима работы газогенератора *МНИ* близки к результатам расчетов, выполненных Рыжковым А. Ф., Донским И. Г. и Абаимовым Н. А. [6, 104].

Для анализа результатов расчета значения контрольных параметров приводятся к значениям при воздушной газификации:

$$Z^{прив} = \frac{Z|_{G_{H_2O}=y}}{Z|_{G_{H_2O}=0}} \quad (3.39)$$

где $Z^{прив}$ – приведенный параметр, y – значение расхода водяного пара в газогенератор.

Зависимости приведенных температуры на выходе из газогенератора, коэффициента расхода воздуха, времени пребывания, хим. КПД газогенератора от добавки пара показаны на рисунке 3.17, б.

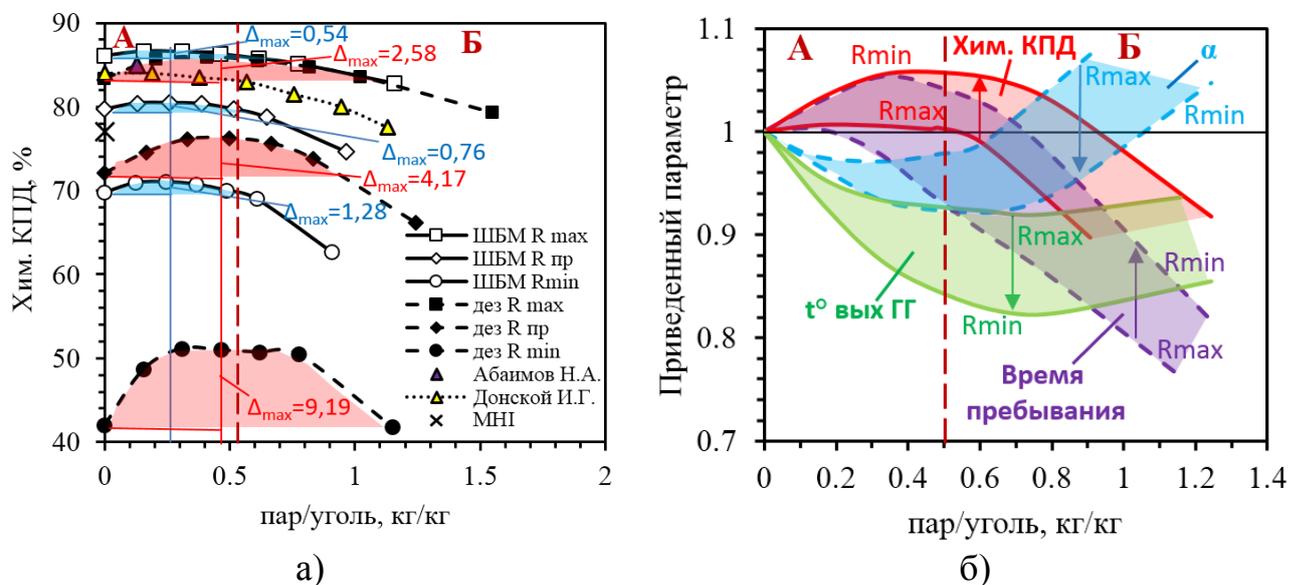


Рисунок 3.17 – Зависимость химического КПД (а) и приведенных параметров газогенератора (б) от соотношения пар/уголь в различных режимах газификации угля (R – отношение КЗО/уголь)

Увеличение хим. КПД в зоне А (порядок реакции паровой газификации $n=1$) обусловлено ускорением газификации и уменьшением коэффициента расхода воздуха. В зоне Б ($n=0$) добавка пара не ускоряет газификацию и снижает температуру. При этом для поддержания постоянной степени конверсии угля на выходе из газогенератора увеличивается коэффициент расхода воздуха (становится больше, чем в режимах воздушной газификации). В результате время пребывания угля в газогенераторе сокращается на 20–30 %, и хим. КПД уменьшается. Влияние водяного пара на хим. КПД газогенератора увеличивается при переходе от пиролизного к поточному режиму работы газогенератора.

3.6. Выводы по главе

Предложена одномерная модель для исследования влияния добавки водяного пара при паровоздушной газификации твердого топлива в двухступенчатом поточном газогенераторе *МНИ*, учитывающая внутренне реагирование и распределение частиц угля по размерам и изменение порядка реакции паровой газификации (по экспериментальным данным, представленным в главе 2).

Проведено обоснование значений используемых кинетических констант при сопоставлении значений константы скорости газификации топлива, рассчитанных по используемой методике и по уравнению Аррениуса по литературным данным.

Выполнена оценка влияния давления, размера частиц, объема и площади поверхности пор на константы скорости реакций газификации угля с H_2O и CO_2 . При уменьшении указанных параметров увеличивается соотношение эффективных констант скорости реакций $k_{eff} H_2O / k_{eff} CO_2$, что приводит к дополнительному положительному эффекту при добавке водяного пара в газогенератор (основной эффект связан с увеличением концентрации действующих веществ).

Проведены расчеты режимов воздушной газификации двух типов помола (тонкий влажный на ШБМ и грубый сухой на дезинтеграторе) кузнецкого каменного угля марки Д в промышленном двухступенчатом газогенераторе *МНИ* при варьировании коэффициента расхода воздуха. Максимальный хим. КПД газогенератора достигается при минимально возможном по условию рециркуляции

КЗО коэффициенте расхода воздуха (0,37–0,39) и составляет около 86 % для помола на ШБМ и 83 % для помола на дезинтеграторе. Полная конверсия угля за один проход через газогенератор достигается при коэффициенте расхода воздуха около 0,55 с хим. КПД около 62 % при помоле на ШБМ и при коэффициенте расхода воздуха более 0,65 и падении хим. КПД ниже 50 % при помоле на дезинтеграторе.

Проведены расчеты и определены зависимости параметров процесса паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля в промышленном двухступенчатом газогенераторе *МНИ* от добавки пара для двух типов помола (тонкий влажный и грубый сухой) и трех режимов: «проектный», «пиролизный» (максимально возможная рециркуляция коксозольного остатка) и «поточный» (полная конверсия угля, отсутствует рециркуляция КЗО). Добавка пара уменьшает содержание СО в синтез газе (в 2–3 раза при 1,2 кг пара/кг угля), содержание H_2 увеличивается в 1,2–2,5 раза при небольших добавках пара, обеспечивающих первый порядок реакции паровой газификации по H_2O . При больших добавках и переходе к нулевому порядку реакции содержание H_2 уменьшается. Зависимость хим. КПД газогенератора от соотношения пар/уголь носит немонотонный характер, связанный с изменением порядка реакции паровой газификации с первого до нулевого при увеличении добавки пара. Максимальное увеличение хим. КПД составляет 0,5–9 % абс. в зависимости от режима. Влияние водяного пара на хим. КПД газогенератора увеличивается при переходе от пиролизного к поточному режиму работы газогенератора, при увеличении среднего диаметра частиц топлива и уменьшении начальной влажности топлива.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА ПРОЦЕССЫ МАССООБМЕНА В УЗЛЕ СЕРООЧИСТКИ СИНТЕЗ-ГАЗА

4.1. Экспериментальное исследование влияния пара на термическую устойчивость сорбента

4.1.1. Исследуемый сорбент

В качестве материала при экспериментальном исследовании зависимости термической устойчивости сорбента для сероочистки на основе оксида цинка от состава синтез-газа использовался промышленный сорбент *Katalco Johnson Matthey 32-4*. Эксперименты проводились на дробленом сорбенте фракции 0-200 мкм, без предварительной сушки и прокалки. Состав сорбента по данным сканирующей электронной микроскопии приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Состав сорбента *Katalco Johnson Matthey 32-4*, % масс.

ZnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ .	CaO
94,42	0,63	3,55	1,41

4.1.2. Комплекс синхронного термического анализа с масс-спектрометрией

Комплекс синхронного термического анализа с масс-спектрометрией включает в себя прибор термогравиметрического анализа (ТГА) *NETZSCH STA 449 F3*, квадрупольный масс-спектрометр *QMS 403C Aëolos*, приставку *PulseTA* для высокоточной импульсной подачи газов, блок парогенератора и вспомогательное оборудование. Схема комплекса показана рисунке 4.1, фото – на рисунке 4.2.

Прибор ТГА состоит из термостатируемого блока высокоточных весов 1 и подъемной печи 2 с электрическим нагревателем, позволяющим проводить эксперименты в диапазоне температур 0–1250 °С, в том числе с подачей водяного пара. Проба исследуемого материала помещается на ТГ-держатель 4 в виде плоской тарелки (рисунок 4.3) и непрерывно взвешивается в ходе эксперимента. Измерение температуры в ходе эксперимента производится термопарой, являющейся опорой для держателя, спай термопары находится под центром держателя. Согласно

паспортным данным, относительная погрешность измерения массы не превышает $\pm 0,1$ %, температуры $\pm 0,5$ %. Для защиты блока весов от находящихся в печи газов через него в печь подается аргон с расходом 20 мл/мин, расход контролируется регулятором массового расхода. Так как выход защитного газа находится ниже держателя, подача защитного газа не оказывает влияния на ход эксперимента. Аргон как рабочая среда либо как разбавитель рабочего газа подается в обогреваемую линию 5 через термоанемометрический регулятор массового расхода, расположенный в приставке *PulseTA*. Газы из баллонов подаются через приставку *PulseTA*, расход регулируется игольчатым вентилем и измеряется ротаметром (расположены на *PulseTA*). Одновременно возможна подача двух газов. Суммарный расход смеси газов контролируется ротаметром, расположенным на блоке парогенератора 11. Расход водяного пара определяется регулятором массового расхода, пропускающим воду из бака в парогенератор, представляющий собой змеевик, который нагревается электрическим нагревателем до 180 °С. Вода движется за счет давления, создаваемого аргоном, который подводится к баку через отдельную линию. Смесь газа и водяного пара поступает в нижнюю часть печи, прогревается в ходе подъема в кольцевом канале вдоль стенки печи, и опускается сверху вниз, обтекая держатель с пробой. В результате достигается полное перемешивание и прогрев смеси до необходимой температуры. На выходе из печи отбирается проба газов для анализа в масс-спектрометре, оставшиеся газы направляются в вытяжную систему.

Смесь газов с заданной концентрацией компонентов получалась путем установки необходимых расходов газов по ротаметрам и расхода воды по массовому расходомеру. Для точной настройки и контроля состава смеси использовался масс-спектрометрический анализ состава газа по специально разработанной и апробированной методике (приложение 7) [165].

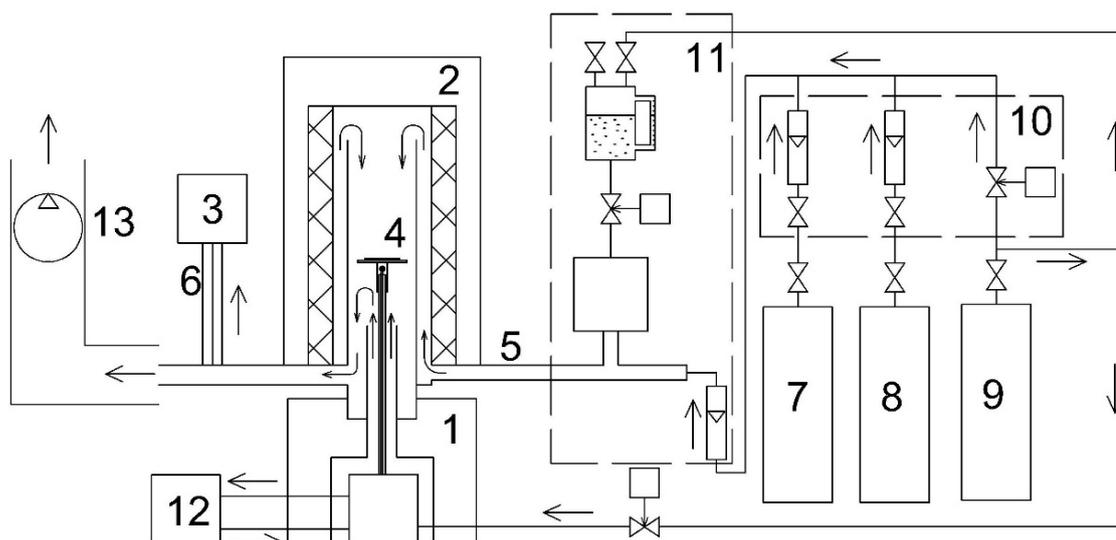


Рисунок 4.1 – Схема комплекса синхронного термического анализа с масс-спектрометрией

1 – блок весов, 2 – печь, 3 – масс-спектрометр, 4 – держатель пробы, 5 – обогреваемая линия для подачи газов, 6 – обогреваемая линия для отбора пробы газов на выходе из печи, 7, 8 – баллоны с газами, 9 – баллон с аргоном, 10 – приставка *PulseTA*, 11 – блок парогенератора, 12 – термостат, 13 – вытяжная система

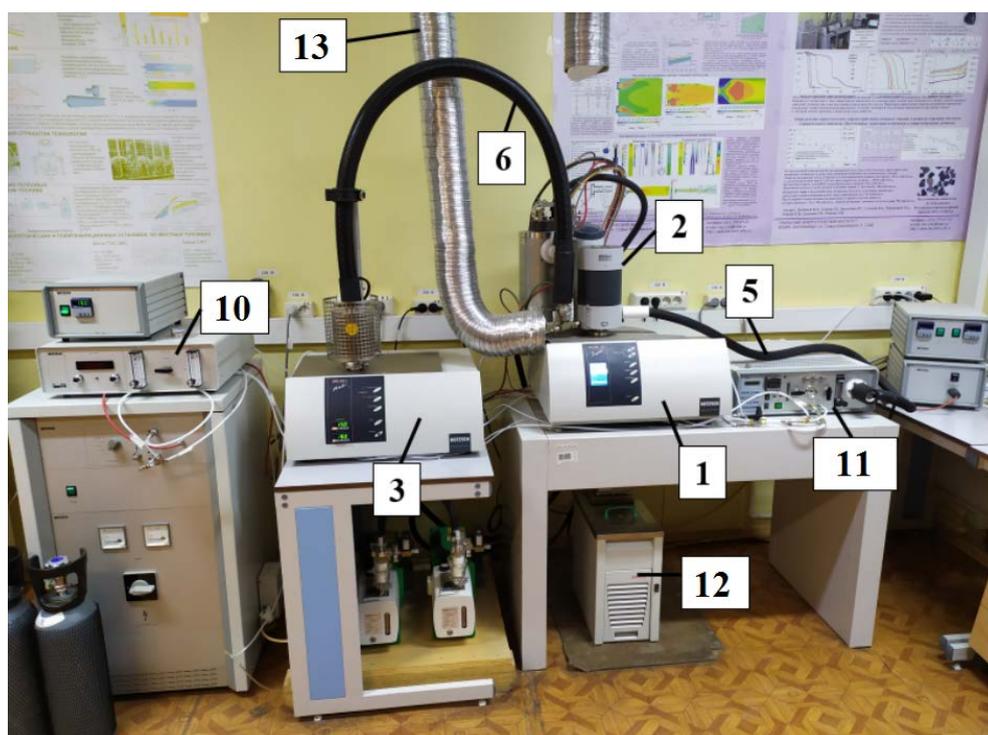


Рисунок 4.2 – Фото комплекса синхронного термического анализа с масс-спектрометрией (обозначения по рисунку 4.1)



Рисунок 4.3 – Внешний вид ТГ-держателя с навеской исследуемого сорбента

4.1.3. Методика обработки данных ТГА

Измеряемой величиной в приборе ТГА является масса пробы сорбента. При допущении о первом порядке реакции по газу, скорость изменения массы навески сорбента можно представить следующим образом [6]:

$$\frac{dm_{\tau}}{dt} \cdot \frac{1}{\mu_c} = k_{eff}(T) \cdot C_A \cdot S_0 \cdot F(X) \quad (4.1)$$

где m_{τ} – масса навески в текущий момент времени, кг, μ_c – молярная масса сорбента, кг/моль, k_{eff} – эффективная константа скорости реакции, м/с, C_a – концентрация газа-восстановителя, моль/м³, S_0 – внешняя площадь поверхности частицы в начальный момент времени, м², $F(X)$ – функция от степени конверсии, учитывающая изменение внешней площади поверхности в ходе конверсии.

Степень конверсии сорбента:

$$X = \frac{m_0 - m_{\tau}}{m_0 - m_f} \quad (4.2)$$

где m_0 – масса навески в начальный момент времени, m_f – масса инертного остатка после полного разложения сорбента.

Для обработки экспериментальных данных, а также для сопоставления скорости разложения сорбента в различных условиях (разный размер частиц, плотный слой в приборе ТГА, плотный или кипящий слой в промышленном

реакторе сероочистки на ПГУ-ВЦГ) вводится безразмерная скорость конверсии сорбента [166, 167]:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{m_0 - m_f} \cdot \frac{dm_\tau}{dt} = -\frac{\mu_c \cdot k_{eff}(T) \cdot C_A \cdot S_0 \cdot F(X)}{m_0 - m_f} \quad (4.3)$$

При обработке экспериментальных данных функция $F(X)$ задается по модели стягивающегося ядра [56], что обусловлено малым содержанием инертных компонентов в составе сорбента и переходом цинка в результате химических реакций в газовую фазу:

$$F(X) = (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (4.4)$$

Для обработки полученные экспериментально кривые убыли массы навески сорбента сглаживаются с помощью программного обеспечения *NETZSCH Proteus* и выгружаются с фиксированным шагом по времени (0,25 с). Затем по формуле (4.2) рассчитываются значения степени конверсии для каждого значения времени. С учетом перехода от концентрации окислителя в моль/м³ к его объемной доле в смеси, формула (4.3) запишется следующим образом:

$$\frac{X_\tau - X_{\tau+\Delta\tau}}{\Delta\tau} = \frac{\mu_c \cdot k_{eff}(T) \cdot S_0}{m_0 - m_f} \cdot \frac{p_n \cdot P}{R \cdot T} \cdot (1 - X_\tau)^{\frac{2}{3}} \quad (4.5)$$

где X_τ – степень конверсии во момент времени τ , $\Delta\tau$ – шаг по времени, с, p_n – объемная доля газа n в смеси, P – атмосферное давление, Па. Знак « \leftarrow » из формулы (4.3) учтен за счет перестановки X в левой части.

Для расчета кинетических констант используется интервал температур, соответствующий началу изменения массы навески, в котором скорость изменения массы определяется скоростью химической реакции:

$$k_{eff}(T) \approx k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4.6)$$

С учетом (4.6) выражение (4.5) преобразуется к виду:

$$\ln \left(\frac{X_\tau - X_{\tau+\Delta\tau}}{\Delta\tau} \cdot \frac{1}{(1 - X_\tau)^{\frac{2}{3}}} \right) = \ln \left(\frac{\mu_c \cdot S_0}{m_0 - m_f} \cdot \frac{p_n \cdot P}{R \cdot T} \cdot k_0 \right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.7)$$

Выражение (4.7) представляет собой уравнение прямой с переменной ($1/T$):

$$Y = K - E \cdot \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

По экспериментальным данным строится график функции $Y = f(1/T)$. Методом наименьших квадратов (с помощью функции «линия тренда» в *MS Excel*) определяются значения K и E , по которым рассчитываются предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации E_A .

4.1.4. Программа экспериментов на приборе ТГА

Исследования влияния состава синтез-газа на термическую устойчивость сорбента на основе оксида цинка проводятся в три этапа:

1. Проверка термической устойчивости сорбента в инертной среде (аргон).
2. Исследование влияния концентрации H_2 и CO в синтез-газе на термическую устойчивость сорбента в средах H_2 -Ar и CO -Ar.
3. Исследование влияния концентрации продуктов разложения сорбента (H_2O и CO_2) на скорость реакции его разложения в средах H_2 - H_2O и CO - CO_2 .

Эксперименты проводятся в неизотермическом режиме. Масса навески сорбента составляет около 25 мг. Навеска нагревается от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью 15 °С/мин. Расход аргона для защиты блока весов составляет 20 мл/мин. Расходы газов приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Программа экспериментов по исследованию термической устойчивости сорбента на приборе ТГА

№ опыта	Состав и расход дутья (задается на приборе)	Состав дутья по данным газового анализа, % об.
1.1	4 л/ч 100% Ar	100% Ar
2.1	4 л/ч 100% H_2	100% H_2
2.2	5 л/ч 100% H_2 + 2 л/ч 100% Ar	73% H_2 + 27% Ar
2.3	4 л/ч 9,55% H_2 (91,45% Ar)	10% H_2 + 90% Ar
2.4	4 л/ч 70% CO (30% N_2)	68% CO + 32 % N_2
2.5	4 л/ч 70% CO (30% N_2) + 4 л/ч 100% Ar	34% CO + 17% N_2 + 49% Ar
3.1	8 л/ч H_2 + 0,2г/ч H_2O	93% H_2 + 7% H_2O
3.2	4 л/ч 100% H_2 + 0,8 г/ч H_2O	83% H_2 + 17% H_2O
3.3	4 л/ч 100% H_2 + 2 г/ч H_2O	69% H_2 + 31% H_2O
3.4	9 л/ч 70% CO (30% N_2) + 1 л/ч 100% CO_2	59% CO + 27% N_2 + 14% CO_2
3.5	4 л/ч 70% CO (30% N_2) + 4 л/ч 100% CO_2	35% CO + 16% N_2 + 49% CO_2

4.1.5. Результаты исследования термической устойчивости сорбента

На рисунке 4.4 показаны результаты проверки термической устойчивости сорбента в инертной среде. Наблюдается незначительное разложение, происходящее в две стадии: в температурном интервале от 150 до 350 °С с выделением H_2O и в температурном интервале от 350 до 650 °С с выделением CO_2 . Это может объясняться разложением гидратов и карбонатов кальция, входящего в состав исследуемого сорбента. Суммарная потеря массы навески при нагреве до 1000 °С составляет около 7 %.

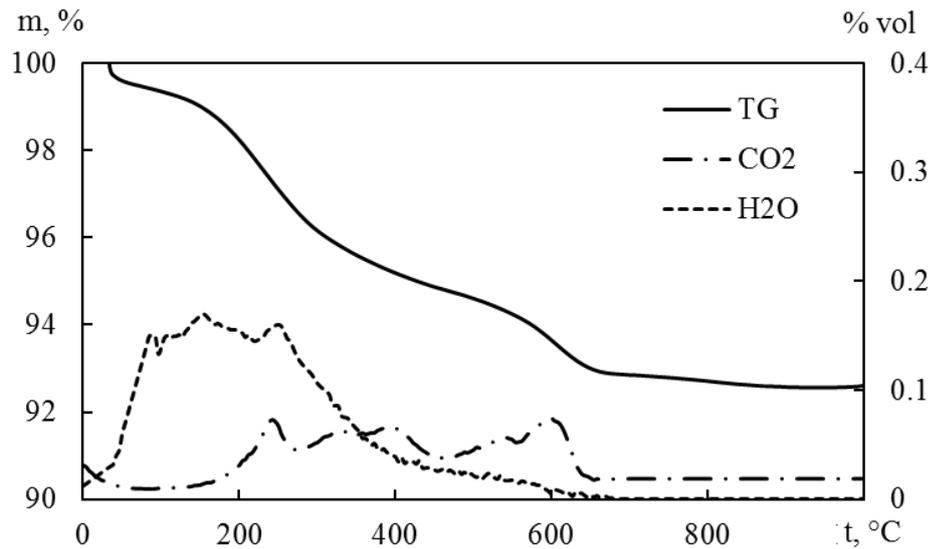


Рисунок 4.4 – Изменение массы навески сорбента и выделение газов при нагреве в аргоне

На рисунках 4.5 и 4.6 показаны полученные в результате экспериментов кривые убыли массы сорбента в исследуемых средах.

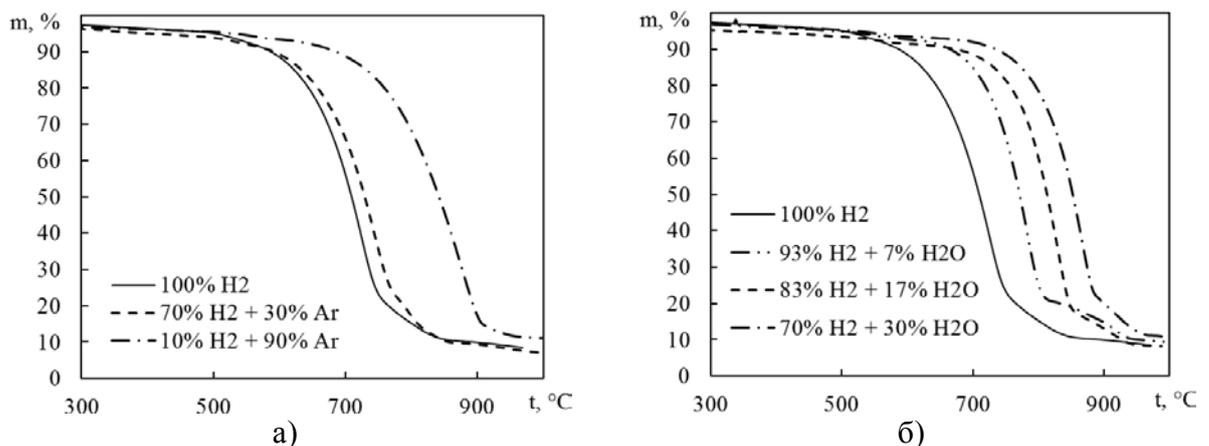


Рисунок 4.5 – Кривые убыли массы сорбента в среде H_2 -Ar (а) и H_2 - H_2O (б)

При сопоставлении кривых с одинаковой концентрацией H_2 и CO видно, что наличие H_2O и CO_2 значительно (на 150–200 °С) увеличивают термическую устойчивость сорбента.

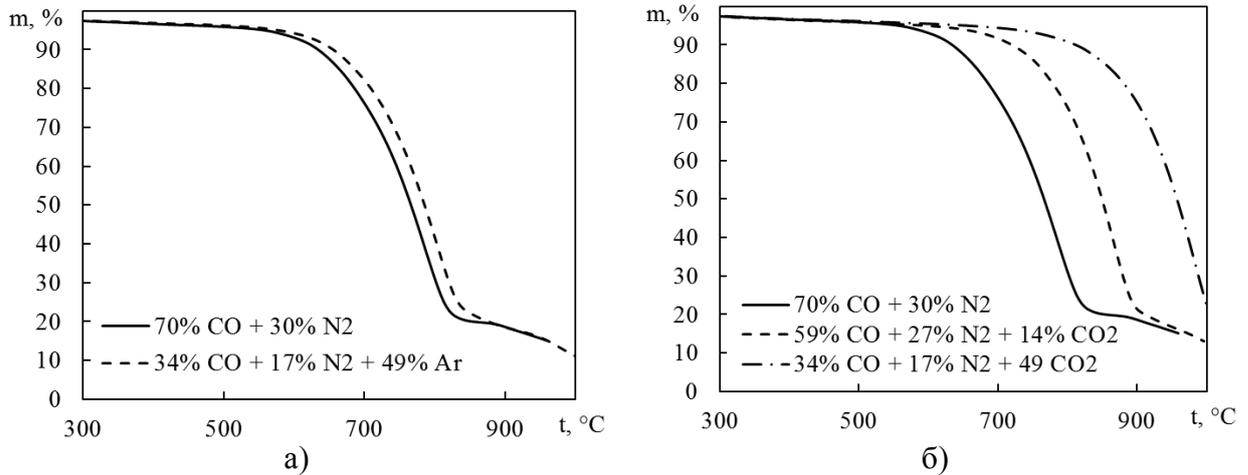


Рисунок 4.6 – Кривые убыли массы сорбента в среде CO - Ar (а) и CO - CO_2 (б)

Пример обработки кривой убыли массы по описанной в разделе 4.1.3. методике показан на рисунке 4.7.

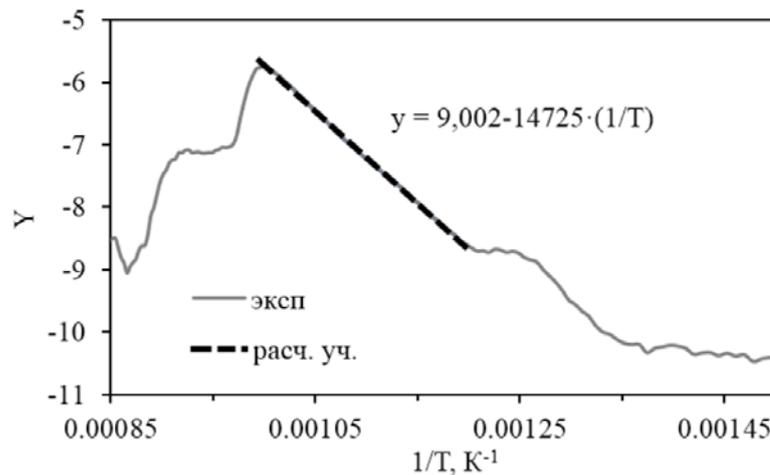


Рисунок 4.7 – Пример обработки экспериментальных данных (опыт № 2.1)

Полученные в результате обработки кинетические константы реакций разложения сорбента при взаимодействии с компонентами синтез-газа приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты расчета кинетических констант реакций разложения сорбента при взаимодействии с компонентами синтез-газа

№ опыта	Состав дутья по данным газового анализа, % об.	k_0 , м/с	E_A , кДж/моль
2.1	100% H ₂	3,38E+02	122
2.2	73% H ₂ + 27% Ar	2,71E+02	121
2.3	10% H ₂ + 90% Ar	5,75E+02	124
2.4	68% CO + 32 % N ₂	5,33E+01	111
2.5	34% CO + 17% N ₂ +49% Ar	9,21E+01	113
3.1	93% H ₂ + 7% H ₂ O	5,30E+05	191
3.2	83% H ₂ +17% H ₂ O	7,11E+05	201
3.3	69% H ₂ + 31% H ₂ O	4,09E+05	201
3.4	59% CO + 27% N ₂ +14% CO ₂	5,73E+02	142
3.5	35% CO + 16% N ₂ +49% CO ₂	8,83E+01	134

По данным таблицы 4.3 выполнены расчеты константы скорости реакции разложения сорбента для исследованных случаев в диапазоне температур 300–800 °С (рисунок 4.8). Совпадение обработанных при допущении о первом порядке реакции кривых для сред H₂-Ar и CO-Ar при разной концентрации H₂ и CO позволяет подтвердить первый порядок реакций разложения сорбента по концентрациям H₂ и CO.

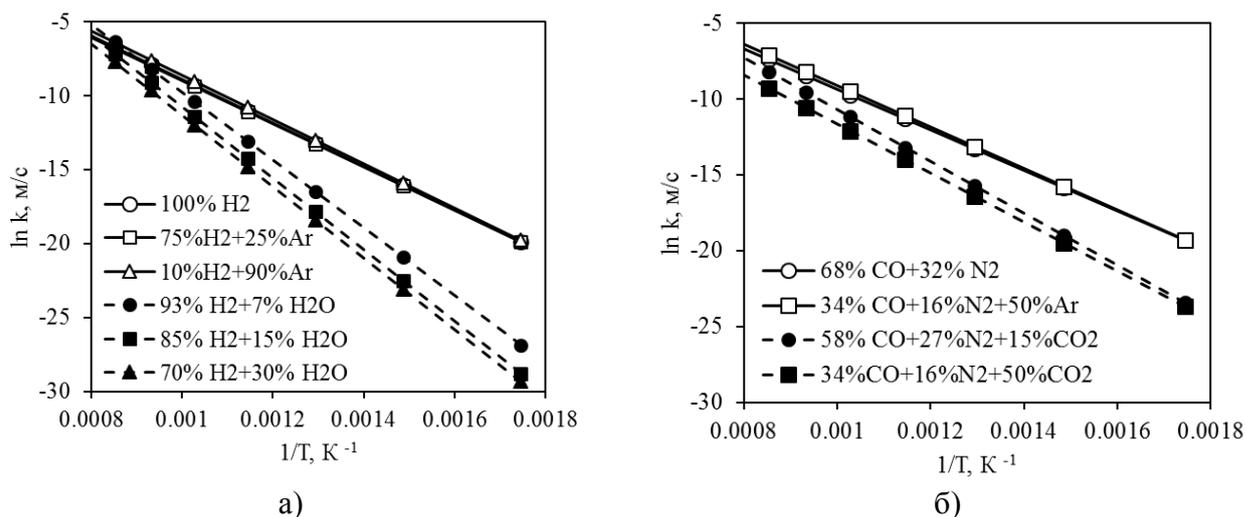


Рисунок 4.8 – Константа скорости реакции разложения сорбента при взаимодействии с H₂ (а) и CO (б)

Наличие 7–10% об. H₂O в синтез-газе уменьшает значение константы скорости разложения сорбента по реакции с H₂ на 3–5 порядков (рисунок 4.8, а).

Наличие 15 % об. CO_2 уменьшает значение константы скорости разложения сорбента по реакции с CO на 2–3 порядка (рисунок 4.8, б).

Для расчета скорости разложения сорбента в синтез-газе произвольного состава полученные экспериментально кинетические константы скорости реакций разложения сорбента при взаимодействии с H_2 и CO представляются в виде зависимостей от содержания H_2O и CO_2 в синтез-газе (рисунок 4.9).

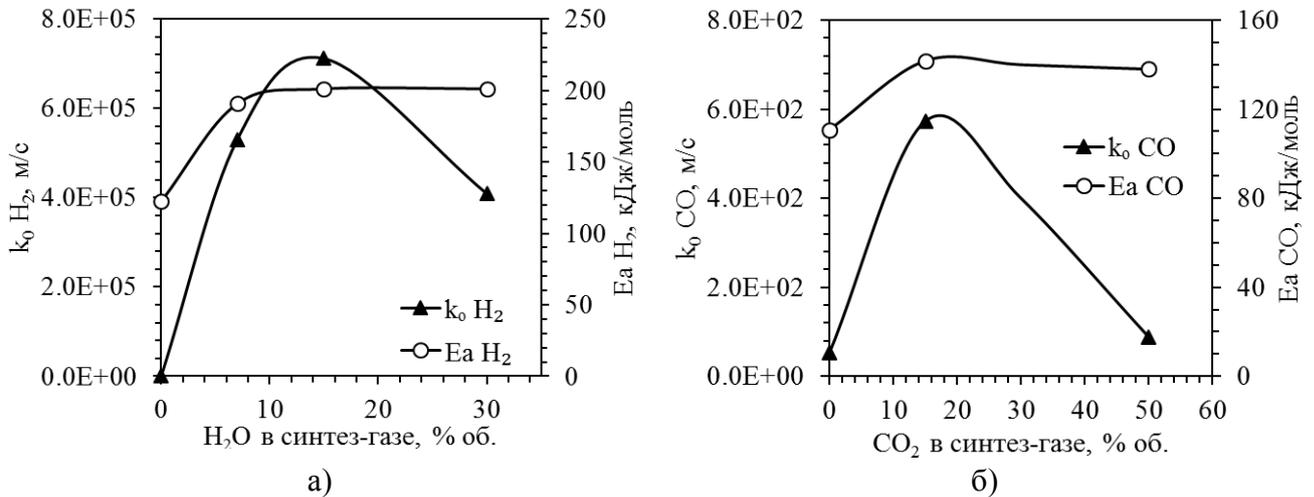


Рисунок 4.9 – Зависимость предэкспоненциального множителя и энергии активации реакций разложения сорбента при взаимодействии с H_2 (а) и CO (б) от концентрации H_2O и CO_2

Математические выражения этих зависимостей определяются при аппроксимации по методу наименьших квадратов в *Microsoft Excel*:

$$k_0^{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 55,4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^3 - 4,75 \cdot 10^3 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 1,06 \cdot 10^5 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} + 338 \quad (4.9)$$

$$E_a^{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2\text{O}}) = 9,75 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} + 122 \text{ при } p_{\text{H}_2\text{O}} < 8; 200 \text{ при } p_{\text{H}_2\text{O}} \geq 8 \quad (4.10)$$

$$k_0^{\text{CO}}(p_{\text{CO}_2}) = 2,85 \cdot 10^{-2} \cdot p_{\text{CO}_2}^3 - 2,82 \cdot p_{\text{CO}_2}^2 + 70,6 \cdot p_{\text{CO}_2} + 53,3 \quad (4.11)$$

$$E_a^{\text{CO}}(p_{\text{CO}_2}) = 2,06 \cdot p_{\text{CO}_2} + 110 \text{ при } p_{\text{CO}_2} < 15; 140 \text{ при } p_{\text{CO}_2} \geq 15 \quad (4.12)$$

где p_i – концентрация i -того компонента в синтез-газе, % об.

4.2. Термодинамический расчет влияния пара на остаточную концентрацию сероводорода на выходе из узла сероочистки

Расчет равновесного состава продуктов реакции сероочистки проводится по методике [153], основанной на уравнениях материального баланса для каждого вещества и выражению для константы равновесия через парциальные давления веществ в газовой фазе. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры рассчитывается по описанной в приложении 3 методике по данным справочника В. П. Глушко [168, 169].

Система уравнений для расчета равновесного состава продуктов реакции сероочистки (1.20) имеет вид:

$$M(\text{Zn}) = M(\text{ZnO}) + M(\text{ZnS}) \quad (4.13)$$

$$M(\text{H}_2) = M(\text{H}_2\text{S}) + M(\text{H}_2\text{O}) \quad (4.14)$$

$$M(\text{O}) = M(\text{ZnO}) + M(\text{H}_2\text{O}) \quad (4.15)$$

$$K_p = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{S})} \quad (4.16)$$

где $M(i)$ – количество моль i - того вещества.

Путем выражения количества моль всех компонентов реакции через $M(\text{ZnS})$ система сводится к решению одного уравнения:

$$A \cdot M(\text{ZnS}) + B = 0 \quad (4.17)$$

где $A = (1 + K_p)$, $B = K_p \cdot (M(\text{H}_2) - M(\text{O}) + M(\text{Zn})) - M(\text{O}) + M(\text{Zn})$.

По заданным температуре и количествам исходных компонентов в результате решения определяется равновесное количество каждого компонента после завершения реакции.

Проведены расчеты равновесной остаточной концентрации H_2S в температурном диапазоне 300–1000 °С. Начальная концентрация H_2S в синтез-газе принята равной 1 % (об.), концентрация H_2O варьировалась от 0 до 50 %, начальное соотношение $\text{ZnO}(\text{моль}) : \text{H}_2\text{S}(\text{моль})$ составляло 5:1. Результаты расчета приведены на рисунке 4.10.

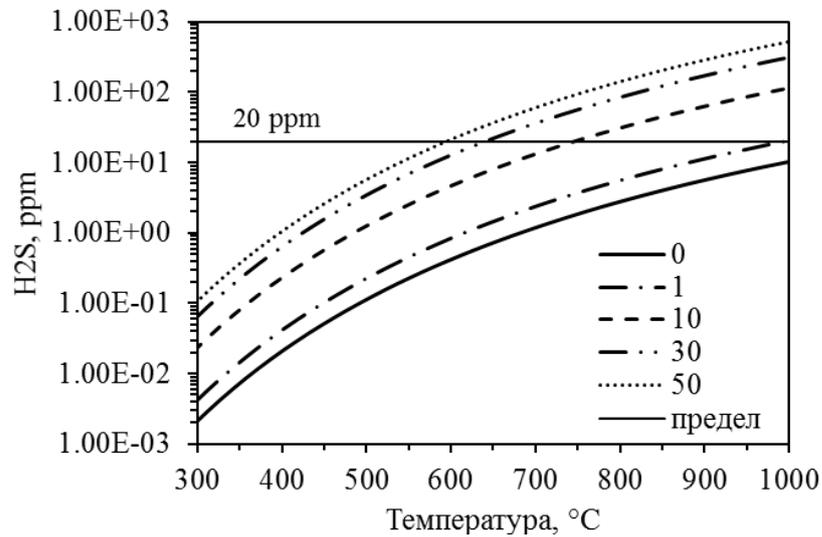


Рисунок 4.10 – Зависимость равновесной концентрации H_2S от температуры при варьировании концентрации водяного пара в синтез-газе

По результатам расчета построена зависимость предельной температуры сероочистки по условию остаточной концентрации H_2S от концентрации водяного пара в синтез-газе (рисунок 4.11). Предельная остаточная концентрация H_2S принята равной 20 ppm [128]. Результаты расчета хорошо согласуются с решением аналогичной задачи в работе [128].

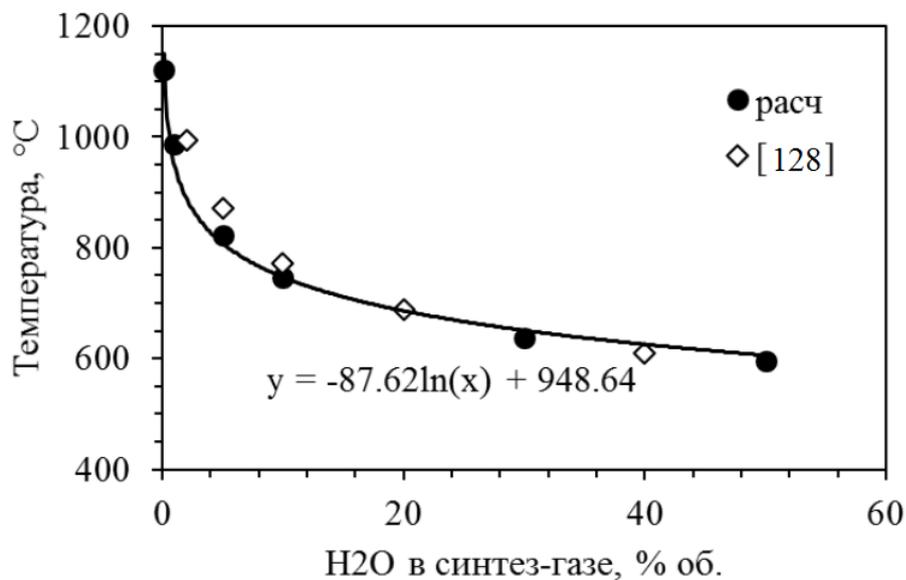


Рисунок 4.11 – Зависимость предельной температуры сероочистки по условию остаточной концентрации $H_2S = 20$ ppm от концентрации водяного пара

4.3. Расчет предельной температуры сероочистки для режимов паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля

Расчет проводится для составов синтез-газа, полученных в п. 3.5 для режимов паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля в промышленном двухступенчатом газогенераторе *МНИ*.

Предельная температура сероочистки определяется наименьшим из двух значений, определяемых по условиям термической устойчивости сорбента и предельной остаточной концентрации H_2S в синтез-газе:

$$T = \min(T^{терм}, T^{H_2S}) \quad (4.18)$$

Предельная температура по остаточной концентрации H_2S рассчитывается по зависимости, полученной в п. 4.6. Предельная температура по условию термической устойчивости определяется из равенства расчетной скорости разложения сорбента заданному предельному значению ($1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Расчетная скорость разложения сорбента определяется с использованием зависимостей (4.9) – (4.12) по выражению:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3 \cdot \mu_c \cdot P}{\rho \cdot r \cdot R \cdot T} \cdot (p_{H_2} \cdot k_0^{H_2} \cdot e^{-\frac{E_A^{H_2}}{R \cdot T}} + p_{CO} \cdot k_0^{CO} \cdot e^{-\frac{E_A^{CO}}{R \cdot T}}) \quad (4.19)$$

где ρ – плотность сорбента, кг/м^3 , r – радиус частицы сорбента, м.

При расчете плотность сорбента принята равной плотности оксида цинка (561 кг/м^3), радиус частицы принят равным 100 мкм .

Результаты расчета в приведены в таблицах 4.4–4.9.

Таблица 4.4 – Расчет температуры сероочистки синтез-газа при добавке водяного пара в газогенератор в «проектном» режиме газификации угля помола на ШБМ
(состав газа по таблице 3.9)

Расчетный случай	1.3.1	1.3.2	1.3.3	1.3.4	1.3.5	1.3.6	1.3.7
Расход пара, кг/кг угля	0	0,129	0,258	0,388	0,517	0,646	0,966
Предельная температура по остаточной концентрации H_2S , °С	790	763	742	724	709	697	671
Предельная температура по термической устойчивости сорбента, °С	517	536	552	566	577	588	606
Температура сероочистки, °С	517	536	552	566	577	588	606
Доля разложения сорбента по реакции с H_2	0,085	0,013	0,026	0,045	0,068	0,091	0,121
Доля разложения сорбента по реакции с CO	0,915	0,987	0,974	0,955	0,932	0,909	0,879
Остаточная концентрация H_2S в синтез-газе, <i>ppm</i>	1,0	1,8	2,7	3,9	5,3	6,8	11,0

Таблица 4.5 – Расчет температуры сероочистки синтез-газа при добавке водяного пара в газогенератор в «пиролизном» режиме газификации угля помола на ШБМ
(состав газа по таблице 3.10)

Расчетный случай	1.2.1	1.2.2	1.2.3	1.2.4	1.2.5	1.2.6	1.2.7
Расход пара, кг/кг угля	0	0,154	0,309	0,462	0,616	0,772	1,158
Предельная температура по остаточной концентрации H_2S , °С	856	809	776	748	725	707	672
Предельная температура по термической устойчивости сорбента, °С	445	516	579	608	622	630	643
Температура сероочистки, °С	445	516	579	608	622	630	643
Доля разложения сорбента по реакции с H_2	0,810	0,581	0,222	0,221	0,358	0,464	0,505
Доля разложения сорбента по реакции с CO	0,190	0,419	0,778	0,779	0,642	0,536	0,495
Остаточная концентрация H_2S в синтез-газе, <i>ppm</i>	0,2	0,8	2,7	5,0	7,4	9,9	16,6

Таблица 4.6 – Расчет температуры сероочистки синтез-газа при добавке водяного пара в газогенератор в «поточном» режиме газификации угля помола на ШБМ (состав газа по таблице 3.11)

Расчетный случай	1.4.1	1.4.2	1.4.3	1.4.4	1.4.5	1.4.6	1.4.7
Расход пара, кг/кг угля	0	0,122	0,244	0,366	0,487	0,609	0,908
Предельная температура по остаточной концентрации H_2S , °С	760	741	725	711	699	689	668
Предельная температура по термической устойчивости сорбента, °С	534	544	554	564	573	582	601
Температура сероочистки, °С	534	544	554	564	573	582	601
Доля разложения сорбента по реакции с H_2	0,008	0,014	0,022	0,032	0,043	0,054	0,070
Доля разложения сорбента по реакции с CO	0,992	0,986	0,978	0,968	0,957	0,946	0,930
Остаточная концентрация H_2S в синтез-газе, <i>ppm</i>	1,8	2,4	3,3	4,4	5,6	6,9	10,9

Таблица 4.7 – Расчет температуры сероочистки синтез-газа при добавке водяного пара в газогенератор в «проектном» режиме газификации угля помола на дезинтеграторе (состав газа по таблице 3.13)

Расчетный случай	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.3.4	2.3.5	2.3.6	2.3.7
Расход пара, кг/кг угля	0	0,166	0,332	0,499	0,667	0,833	1,244
Предельная температура по остаточной концентрации H_2S , °С	799	767	743	722	705	691	664
Предельная температура по термической устойчивости сорбента, °С	513	531	545	560	574	586	609
Температура сероочистки, °С	513	531	545	560	574	586	609
Доля разложения сорбента по реакции с H_2	0,106	0,008	0,016	0,031	0,051	0,069	0,090
Доля разложения сорбента по реакции с CO	0,894	0,992	0,984	0,969	0,949	0,931	0,910
Остаточная концентрация H_2S в синтез-газе, <i>ppm</i>	0,9	1,6	2,5	3,7	5,3	7,1	12,5

Таблица 4.8 – Расчет температуры сероочистки синтез-газа при добавке водяного пара в газогенератор в «пиролизном» режиме газификации угля помола на дезинтеграторе (состав газа по таблице 3.14)

Расчетный случай	2.2.1	2.2.2	2.2.3	2.2.4	2.2.5	2.2.6	2.2.7
Расход пара, кг/кг угля	0	0,205	0,410	0,612	0,817	1,023	1,551
Предельная температура по остаточной концентрации H_2S , °С	888	815	770	738	714	694	659
Предельная температура по термической устойчивости сорбента, °С	421	501	561	589	608	620	640
Температура сероочистки, °С	421	501	561	589	608	620	640
Доля разложения сорбента по реакции с H_2	0,851	0,443	0,056	0,112	0,216	0,293	0,318
Доля разложения сорбента по реакции с CO	0,149	0,557	0,944	0,888	0,784	0,707	0,682
Остаточная концентрация H_2S в синтез-газе, <i>ppm</i>	0,1	0,6	2,3	4,4	7,2	10,2	18,5

Таблица 4.9 – Расчет температуры сероочистки синтез-газа при добавке водяного пара в газогенератор в «поточном» режиме газификации угля помола на дезинтеграторе (состав газа по таблице 3.15)

Расчетный случай	2.4.1	2.4.2	2.4.3	2.4.4	2.4.5	2.4.6	2.4.7
Расход пара, кг/кг угля	0	0,155	0,310	0,465	0,620	0,775	1,150
Предельная температура по остаточной концентрации H_2S , °С	754	735	718	704	692	682	662
Предельная температура по термической устойчивости сорбента, °С	593	580	582	590	598	604	632
Температура сероочистки, °С	593	580	582	590	598	604	632
Доля разложения сорбента по реакции с H_2	0,015	0,018	0,025	0,034	0,044	0,053	0,075
Доля разложения сорбента по реакции с CO	0,985	0,982	0,975	0,966	0,956	0,947	0,925
Остаточная концентрация H_2S в синтез-газе, <i>ppm</i>	4,0	4,1	5,1	6,5	8,0	9,7	16,3

Полученные в результате расчетов зависимости предельной температуры сероочистки синтез-газа от добавки пара в промышленный газогенератор *МНИ* при

различных режимах газификации кузнецкого каменного угля обобщены на рисунке 4.12. Для анализа результатов штриховой линией показана граница перехода порядка реакции паровой газификации угля от $n=1$ (зона А) к $n=0$ (зона Б).

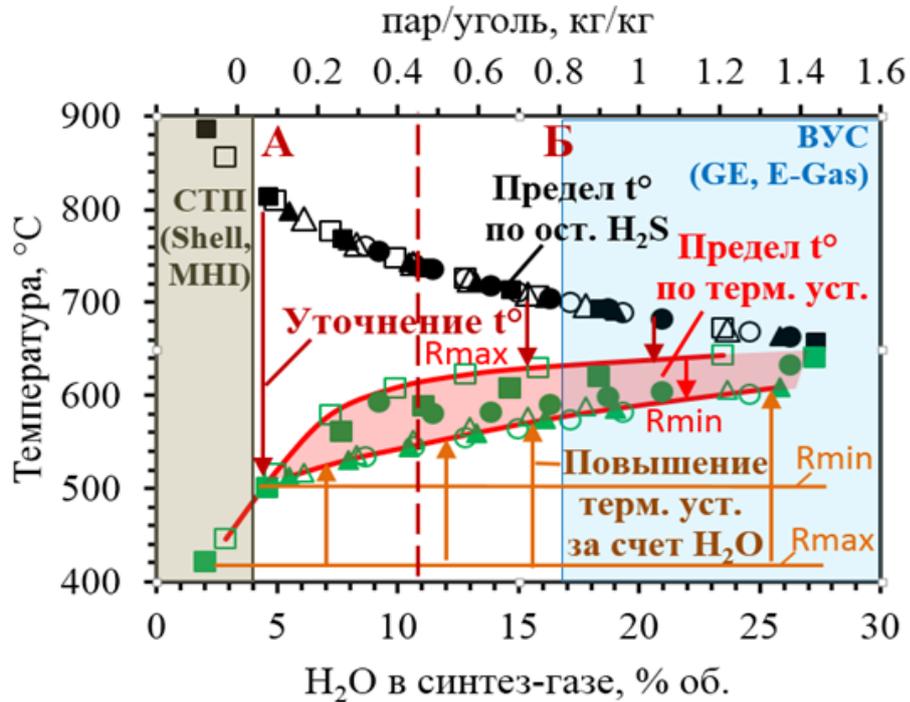


Рисунок 4.12 – Зависимость предельной температуры сероочистки от содержания H_2O в синтез-газе при паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля

Во всех случаях температура сероочистки определяется термической устойчивостью сорбента, которая значительно (на 150–200 °C) увеличивается в зоне А ($n=1$). В зоне Б ($n=0$) эффект от добавки пара менее выраженный, увеличение температуры сероочистки составляет 30–50 °C. При увеличении содержания H_2O в синтез-газе предельная температура по условию термической устойчивости сорбента сближается с температурой по условию остаточного H_2S . Термодинамическая оценка температуры сероочистки возможна только при значительном содержании H_2O (более 20 % об.), что характерно для синтез-газов, полученных при парокислородной газификации ВУС по технологиям *GE-Texaso* и *E-Gas* [1]. В случае термодинамического расчета предельной температуры сероочистки при малой концентрации H_2O в синтез-газе (менее 5 % об.), что имеет

место при воздушной и кислородной газификации угля с сухой топливоподачей по технологиям *Shell* и *MHI*, ошибка может составлять более 300 °С.

Добавка пара оказывает наибольший эффект на предельную температуру сероочистки в пиролизном режиме газификации, где вследствие относительно низкой температуры на выходе из газогенератора (около 800–900 °С) за счет реакции водяного сдвига увеличивается концентрация CO_2 в синтез-газе, что препятствует разложению сорбента при взаимодействии с CO . Увеличение предельной температуры в зависимости от добавки пара в газогенератор составляет до 250 °С.

4.4. Выводы по главе

Рассмотрено влияние добавки водяного пара в газогенератор и вызванное этим изменение состава синтез-газа на температуру в узле сероочистки при использовании сорбента на основе оксида цинка. При определении предельной температуры сероочистки учитываются два условия: термическая устойчивость сорбента и эффективность сероочистки (остаточная концентрация H_2S в синтез-газе). Добавка водяного пара препятствует разложению сорбента за счет снижения концентрации активных компонентов в синтез-газе (H_2 и CO), а также за счет смещения термодинамического равновесия для реакции взаимодействия сорбента с H_2 . С другой стороны, за счет смещения термодинамического равновесия для реакции сероочистки, увеличение концентрации H_2O в синтез-газе повышает остаточную концентрацию H_2S .

Проведены экспериментальные исследования реакций взаимодействия оксида цинка с H_2 и CO методом термогравиметрического анализа в средах $\text{H}_2\text{-Ar}$, CO-Ar , $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, CO-CO_2 для определения температуры сероочистки по условию термической устойчивости сорбента. Получены зависимости кинетических констант в уравнении Аррениуса от концентрации H_2O и CO_2 в синтез-газе в виде $k_0^{\text{H}_2} = f(\text{H}_2\text{O})$, $E_A^{\text{H}_2} = f(\text{H}_2\text{O})$, $k_0^{\text{CO}} = f(\text{CO}_2)$, $E_A^{\text{CO}} = f(\text{CO}_2)$. Показано, что в средах $\text{H}_2\text{-Ar}$, CO-Ar скорости реакции разложения ZnO имеет первый порядок по концентрации H_2 и CO .

Проведены термодинамические расчеты зависимости равновесного состава газа на выходе из узла сероочистки от температуры и содержания H_2O в синтез-газе. Получена зависимость предельной температуры сероочистки от концентрации H_2O , при которой остаточное содержание H_2S в синтез-газе равно предельному значению для ПГУ-ВЦГ.

Определена предельная температура процесса сероочистки по условиям термической устойчивости сорбента и допустимого остаточного содержания соединений серы для составов синтез-газа, полученных при расчете паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля. Во всех случаях температура сероочистки определяется термической устойчивостью сорбента, которая значительно увеличивается (на $200\text{ }^\circ\text{C}$) в диапазоне добавки пара, обеспечивающей первый порядок реакции газификации по H_2O . При добавке пара в газогенератор от 0 до $1,2\text{ кг/кг}$ угля температура сероочистки увеличивается с 450 до $650\text{ }^\circ\text{C}$ в пиролизном режиме газификации, с 520 до $610\text{ }^\circ\text{C}$ в проектном режиме, с 530 до $600\text{ }^\circ\text{C}$ в поточном режиме газификации. Наибольший эффект от добавки пара достигается в пиролизном режиме газификации, где вследствие относительно низкой температуры на выходе из газогенератора (около $800\text{ }^\circ\text{C}$) за счет реакции водяного сдвига увеличивается концентрация CO_2 в синтез-газе, что препятствует разложению сорбента при взаимодействии с CO .

пар для газогенератора отбирается после пароперегревателя среднего давления в котле-утилизаторе. Стенки газогенератора охлаждаются за счет испарения воды с выработкой пара среднего давления. Для размола подаваемого в газогенератор угля и для удаления шлака из газогенератора задаются затраты энергии на собственные нужды, кДж/кг топлива. Образующийся в газогенераторе синтез-газ охлаждается в газоохладителе до требуемой по условию газоочистки температуры за счет выработки пара высокого давления. С учетом результатов расчетов схемы ПГУ-ВЦГ на воздушном дутье [34] предусмотрен вариант частичного перегрева пара в газоохладителе до заданной температуры. В узле газоочистки из синтез-газа удаляются твердые частицы, соединения серы (H_2S , COS), щелочных металлов (Na , K Ca), галогенов (Cl), пары ртути. Для узла газоочистки задаются затраты энергии на собственные нужды в кДж/кг топлива. Предполагается, что температура в ходе газоочистки не изменяется. Очищенный синтез-газ сжигается в камере сгорания ГТУ, куда подается воздух от компрессора ГТУ. Продукты сгорания расширяются в газовой турбине, вращающей электрогенератор, проходят через трехконтурный котел-утилизатор и выходят в дымовую трубу. В котле-утилизаторе вырабатывается перегретый водяной пар высокого, среднего и низкого давлений и подогревается питательная вода для испарительных поверхностей в газогенераторе и газоохладителе. Водяной пар из котла-утилизатора расширяется в паровой турбине, конденсируется в конденсаторе, питательная вода конденсационным насосом возвращается в котел-утилизатор.

При расчете ПГУ-ВЦГ используются результаты расчета газогенератора (глава 3, п. 3.5) и сероочистки (глава 4, п. 4.7). Расчет ПГУ-ВЦГ осуществляется следующим образом:

1. По значениям температуры синтез-газа на выходе из газогенератора и температуры в узле сероочистки определяется удельная (на 1 кг угля) теплота, выделяющаяся при охлаждении синтез-газа в газоохладителе:

$$Q_{\text{гохл}} = H_{\text{сг}}(T_{\text{сг}}^{\text{блх}}) - H_{\text{сг}}(T_{\text{соч}}) \quad (5.1)$$

где $H_{\text{сг}}(T)$ – энтальпия синтез-газа при температуре T , кДж/кг:

$$H_{cz}(T) = \sum \frac{h^j(T) \cdot p^j}{\mu^j} \quad (5.2)$$

где $h^j(T)$ – удельная энтальпия j -того компонента синтез-газа, кДж/моль, вычисляется по полиномам из базы данных *NIST* [170], p^j – объемная доля j -того компонента, μ^j – молярная масса j -того компонента, кг/моль.

2. По расходу кислорода в газогенератор определяются затраты энергии на воздуходелительную установку (ВРУ) на 1 кг угля.

3. По описанной в приложении 8 методике рассчитывается цикл ГТУ на синтез-газе. Расчет проводится для газовой турбины класса F (температура продуктов сгорания на входе в газовую турбину $TIT = 1400$ °С). При расчете учитывается распределение охлаждающего воздуха по ступеням турбины, зависимость термодинамических свойств рабочего тела от температуры и состава синтез-газа. Компрессор представляется в виде четырех ступеней, давление на выходе из которых равно входному давлению в соответствующих ступенях турбины.

В реальной газовой турбине охлаждающий воздух проходит внутри каналов направляющих и рабочих лопаток, нагревается за счет теплообмена с продуктами сгорания (процесс расширения – политропный), и выходит в проточную часть турбины, где смешивается с продуктами сгорания, что приводит к изменению расхода, температуры и состава рабочего тела. При расчете предполагается, что процесс расширения рабочего тела в каждой ступени турбины осуществляется адиабатно, а охлаждающий i -тую ступень турбины воздух с температурой, равной температуре в конце сжатия в соответствующей ступени компрессора, подмешивается к рабочему телу после расширения в i -той ступени турбины.

В результате расчета ГТУ определяются расход продуктов сгорания на выходе из газовой турбины, работа воздушного компрессора (с учетом сжатия воздуха для газогенератора), дожимного компрессора и газовой турбины на 1 кг угля.

4. Расчет котла-утилизатора осуществляется по тепловому балансу для пинч-точек [171], располагающихся на входе питательной воды в барабаны высокого

(т. *A*), среднего (т. *B*) и низкого давлений (т. *C*). Вход и выход котла-утилизатора обозначены т. *O* и т. *D* соответственно. Система уравнений имеет вид:

$$g_{nc} \cdot (h_0 - h_A) = d_{вд} \cdot (h_{nn_вд}'' - h_{вд}'') + d_{зохл} \cdot (h_{nn_вд} - h_{nn_зохл}) + (d_{сд} + d_{зз}) \cdot (h_{nn_сд}'' - h_{сд}'') + (d_{вд} + d_{зохл}) \cdot (h_{nn_сд} - h_{2д_вд}) + d_{вд} \cdot (h_{вд}'' - h_{вд}') \quad (5.3)$$

$$g_{nc} \cdot (h_A - h_B) = (d_{вд} + d_{зохл}) \cdot (h_{вд}' - h_{сд}') + d_{сд} \cdot (h_{сд}'' - h_{сд}') \quad (5.4)$$

$$g_{nc} \cdot (h_B - h_C) = (d_{вд} + d_{зохл} + d_{сд} + d_{зз}) \cdot (h_{сд}' - h_{нд}') + d_{нд} \cdot (h_{nn_нд} - h_{нд}') \quad (5.5)$$

$$g_{nc} \cdot (h_C - h_D) = (d_{вд} + d_{зохл} + d_{сд} + d_{зз} + d_{нд}) \cdot (h_{нд}' - h_{к'}) \quad (5.6)$$

где g_{nc} – расход продуктов сгорания, кг/кг топлива, d_i – расход пара i -того контура, кг/кг топлива.

Задаются значения высокого, среднего и низкого давления, давления в конденсаторе, температуры перегретого пара высокого, среднего и низкого давления, температура перегрева пара в газоохладителе, разница температур между продуктами сгорания и водяным паром в пинч-точках. По параметрам в различных точках по справочнику [172] определяются энтальпии пара и воды. Энтальпии продуктов сгорания в пинч-точках определяются по значению температуры:

$$T_i^{pinch} = T_i^s + \Delta T_i^{pinch} \quad (5.7)$$

где T_i^s – температура насыщенной воды высокого, среднего либо низкого давления.

По параметрам пара и воды определяются расходы пара из газогенератора и газоохладителя:

$$d_{зз} = \frac{Q_{зз_пар}}{h_{сд}'' - h_{сд}'} \quad (5.8)$$

$$d_{зохл} = \frac{Q_{зохл}}{h_{nn_зохл} - h_{вд}'} \quad (5.9)$$

В результате решения системы уравнений определяются расходы пара высокого, среднего, низкого давления и энтальпия продуктов сгорания h_D , по которой рассчитывается температура продуктов сгорания на выходе из котла-утилизатора.

Корректировка значений разницы температуры между продуктами сгорания и водяным паром в пинч-точках позволяет варьировать расходы пара соответствующих давлений и температуру продуктов сгорания на выходе из котла-утилизатора.

5. Расчет работы паровой турбины осуществляется с учетом внутренних потерь. С использованием данных справочника [172] по известному давлению и энтропии ($s_1 = s_2$) рассчитывается степень сухости и энтальпия пара после расширения в турбине:

$$x = \frac{s_2 - s_1'}{s'' - s_1'} \quad (5.10)$$

$$h_{2\partial} = h_1 - (h_1 - (x \cdot h'' + (1-x) \cdot h_1')) \cdot \eta_{oi} \quad (5.11)$$

где x – степень сухости пара, η_{oi} – внутренний относительный КПД паровой турбины.

Работа паровой турбины:

$$l_{в\partial}^m = (d_{в\partial} + d_{зохл}) \cdot (h_{nn_в\partial} - h_{2\partial_в\partial}) \quad (5.12)$$

$$l_{с\partial}^m = (d_{в\partial} + d_{зохл} + d_{с\partial} + d_{гг} - d_{H_2O}) \cdot (h_{nn_с\partial} - h_{2\partial_с\partial}) \quad (5.13)$$

$$l_{нд}^m = (d_{в\partial} + d_{зохл} + d_{с\partial} + d_{гг} - d_{H_2O}) \cdot (h_{2\partial_с\partial} - h_{2\partial_нд}) + d_{нд} \cdot (h_{nn_нд} - h_{2\partial_нд}) \quad (5.14)$$

где d_{H_2O} – расход парового дутья в газогенератор, кг/кг топлива.

Работа насосов:

$$l_{в\partial}^H = (d_{в\partial} + d_{зохл}) \cdot (h_{в\partial} - h_{с\partial}) \quad (5.15)$$

$$l_{с\partial}^H = (d_{в\partial} + d_{зохл} + d_{с\partial} + d_{гг}) \cdot (h_{с\partial} - h_{нд}) \quad (5.16)$$

$$l_{нд}^H = (d_{в\partial} + d_{зохл} + d_{с\partial} + d_{гг} + d_{нд}) \cdot (h_{нд} - h_{к}) \quad (5.17)$$

6. Осуществляется переход от удельных расходов веществ и мощностей агрегатов к фактическим. По фактическому расходу продуктов сгорания на выходе из ГТУ, заданному производителем, и рассчитанному удельному расходу продуктов сгорания (на 1 кг угля) вычисляется фактический расход угля, с

использованием которого определяются расходы всех остальных сред и мощности агрегатов.

7. Рассчитываются параметры цикла ПГУ-ВЦГ. КПД-нетто цикла ПГУ-ВЦГ:

$$\eta_{\text{ПГУ-ВЦГ}}^{\text{нетто}} = \frac{N_{\text{эл}} - N_{\text{сн}}}{b \cdot Q_p^H} \quad (5.18)$$

где $N_{\text{эл}}$ – вырабатываемая ГТУ и ПТУ электрическая мощность, МВт, $N_{\text{сн}}$ – затраты электроэнергии на собственные нужды (дробление угля, удаление шлака из газогенератора, дожимной компрессор, ВРУ, газоочистка, насосы), МВт, b – расход угля, кг/с, Q_p^H – теплота сгорания угля, МДж/кг.

КПД верхнего (газотурбинного) цикла ПГУ-ВЦГ [34]:

$$\eta^{\text{ВЦ}} = \frac{N_{\text{ГТУ}}}{b \cdot Q_p^H} \quad (5.19)$$

КПД нижнего (паросилового) цикла ПГУ-ВЦГ [34]:

$$\eta^{\text{НЦ}} = \frac{N_{\text{ПТУ}}}{b \cdot Q_p^H} \quad (5.20)$$

8. Для анализа результатов расчета значения контрольных параметров (КПД-нетто, КПД верхнего и нижнего циклов, потребление энергии на собственные нужды, мощность нетто, расход угля в газогенератор, расходы пара в газоохладителе, КУ, ПТУ) при добавке пара в проектном, пиролизном и поточном режимах приводятся к значениям при воздушной газификации:

$$Z^{\text{прив}} = \frac{Z|_{G_{\text{H}_2\text{O}}=y}}{Z|_{G_{\text{H}_2\text{O}}=0}} \quad (5.21)$$

где $Z^{\text{прив}}$ – приведенный параметр, y – значение расхода водяного пара в газогенератор.

9. Рассчитываются приведенные (к режимам воздушной газификации) капитальные затраты на ПГУ-ВЦГ. При расчете по данным [190, 191] задается стоимость основных компонентов ПГУ-ВЦГ как доля от общих капитальных затрат на ПГУ-ВЦГ. Расчет проводится по приведенным показателям ПГУ-ВЦГ, характеризующим ее материалоемкость (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Данные для расчета капитальных затрат на ПГУ-ВЦГ [172]

Узел ПГУ-ВЦГ	Доля узла в кап. затратах на ПГУ-ВЦГ, %	Характеризующий материалоемкость показатель
Газогенератор, включая системы приготовления и подачи угля и удаления шлака	28,13	Расход угля
Газоохладитель	6,94	Расход вырабатываемого в газоохладителе пара
Газоочистка	6,08	-
ГТУ	15,45	-
Котел-утилизатор	6,08	Расход вырабатываемого в КУ пара
Паровая турбина и конденсатор	16,49	Расход пара в конденсатор
Прочее (здания и сооружения, вспомогательные системы)	20,83	-

При варьировании добавки пара на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) задается постоянный (не зависящий от добавки пара) расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, ГТУ и капитальные затраты на нее остаются неизменными. Предполагается, что размеры, материалоемкость и капитальные затраты на узел газоочистки и сооружения при добавке пара остаются постоянными.

Приведенные капитальные затраты на ПГУ-ВЦГ вычисляются по формуле:

$$C_{\Sigma} = \sum C_i \cdot Z_i^{\text{прив}} \quad (5.22)$$

где C_i – доля капитальных затрат на i -тый узел ПГУ-ВЦГ от общих затрат, $Z_i^{\text{прив}}$ – значение приведенного параметра, характеризующего материалоемкость i -того узла.

5.2. Верификация расчета ПГУ-ВЦГ

Верификация расчета ПГУ-ВЦГ выполнена по работе [34], в которой подробно представлен расчет ПГУ-ВЦГ с газогенератором *MHI* на воздушном дутье, холодной сероочисткой, ГТУ марки *Siemens SGT5-4000F* и двухконтурным котлом-утилизатором. Исходные данные для расчета ПГУ-ВЦГ приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Исходные данные расчёта ПГУ-ВЦГ

Теплота для выработки пара при охлаждении стенок газогенератора, % Q_p угля	2
Потребление энергии на размол и подачу угля в газогенератор, кДж/кг угля	300
Потребление энергии на удаление шлака, кДж/кг угля	50
Потребление энергии ВРУ, МДж/кг O_2	1,4
Потребление энергии в узле сероочистки, % Q_p угля	0,15
Внутренний относительный КПД компрессора	0,89
Внутренний относительный КПД газовой турбины	0,87
Уровень высокого давления, МПа	13
Уровень среднего давления, МПа	3,6
Давление в конденсаторе, кПа	4
Температура перегретого пара ВД и СД, °С	550
Минимальный перепад температуры в пинч точке, °С	10
Внутренний относительный КПД паровой турбины	0,86
КПД насосов	0,7
Механический КПД	0,985
Электрический КПД	0,985

При верификации рассчитывалась энергетическая часть ПГУ-ВЦГ при заданных по [30] параметрах технологической части (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Исходные данные для верификации расчета энергетической части ПГУ-ВЦГ по [34]

Давление в газогенераторе, МПа	2,6
Температура синтез-газа на выходе из газогенератора, °С	1200
Соотношение воздух/уголь, кг/кг	2,88
Соотношение O_2 /уголь, кг/кг	0,196
Соотношение пар/уголь, кг/кг	0
Соотношение синтез-газ/уголь	4,58
Состав синтез-газа, % об.	
СО	26,75
H_2	10,32
CO_2	3,23
H_2O	3,11
CH_4	0,54
N_2	55,25
Теплота сгорания синтез-газа, МДж/м ³ (н.у.)	4,68
Хим. КПД газогенератора, %	74,88
Температура синтез-газа на входе в ГТУ, °С	250
Температура воздуха на входе в компрессор ГТУ, °С	15
Давление воздуха на входе в ГТУ	0,1
Степень повышения давления в ГТУ	17
Температура продуктов сгорания на входе в ГТ, °С	1395
Расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, кг/с	708

Сопоставление результатов расчета с данными [34] показано в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Сопоставление результатов расчета энергетической части ПГУ-ВЦГ с данными [34]

Параметр	Расчет	Данные [30]
Состав продуктов сгорания на входе в КУ		
CO ₂ % об.	9,05	8,96
H ₂ O % об.	4,30	4,23
O ₂ % об.	10,16	10,19
N ₂ % об.	76,49	75,74
Расход воздуха в КС ГТУ, кг/с	417,7	407,5
Расход воздуха на охлаждение ГТ, кг/с	115,2	125,4
Температура продуктов сгорания на выходе из ГТУ, °С	593,0	589,7
Расход пара из газоохладителя, кг/с	117,5	97,3
Расход пара от охлаждения стенок газогенератора, кг/с	11,3	11,2
Температура продуктов сгорания на выходе из КУ	117	115
Вырабатываемая эл. мощность ГТУ, МВт	295,0	287,8
Потребление энергии ДК, МВт	21,0	16,7
Потребление энергии ВРУ, МВт	10,84	11,38
Потребление энергии на дробление и подачу угля, шлакоудаление, МВт	14,02	13,24
Потребление энергии узлом газоочистки, МВт	1,48	0,72
Вырабатываемая эл. мощность ПТУ, МВт	249,1	247,1
Потребление энергии насосами, МВт	5,18	6,38
Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ, МВт	482,7	484,1
Сумма затрат энергии на собственные нужды ПГУ-ВЦГ, МВт	52,6	50,8
Тепловая мощность, МВт	988,1	989,7
КПД верхнего цикла, %	28,96	29,08
КПД нижнего цикла, %	25,22	24,97
КПД-брутто ПГУ-ВЦГ, %	54,18	54,05
КПД-нетто ПГУ-ВЦГ, %	48,86	48,91

Получена хорошая сходимость результатов расчета с литературными данными, что позволяет использовать представленную методику для расчета ПГУ-ВЦГ.

5.3. Результаты расчета ПГУ-ВЦГ при варьировании добавки водяного пара в газогенератор

Расчет выполняется для ПГУ-ВЦГ с газогенератором *MHI* на воздушном дутье, горячей сероочисткой, ГТУ марки *Siemens SGT5-4000F* и трехконтурным котлом-утилизатором.

Расчет проводится для режимов паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля, полученных в главе 3 (п. 3.5) с учетом рассчитанной в главе 4 (п. 4.7) температуры сероочистки для этих режимов. В дополнение к исходным данным, приведенным в таблице 5.2, при расчете задаются уровень низкого давления – 0,5 МПа, температура перегретого пара НД – 250 °С.

Результаты расчета представлены в таблицах 5.5–5.10.

Таблица 5.5 – Расчет ПГУ-ВЦГ при добавке водяного пара в газогенератор в «пиролизном» режиме газификации угля помола на ШБМ

1	2	3	4	5	6
Расчетный случай	1.2.1	1.2.2	1.2.3	1.2.4	1.2.7
Соотношение пар/уголь в газогенераторе	0,000	0,154	0,309	0,462	1,158
Расход угля в газогенератор, кг/с	38,8	38,4	38,0	38,0	39,6
Расход воздуха в дожимной компрессор, кг/с	85,1	81,7	79,6	79,4	86,0
Расход воздуха в ВРУ, кг/с	21,3	20,4	19,9	19,8	21,5
Расход пара в газогенератор, кг/с	0,0	5,9	11,8	17,6	45,8
Расход синтез-газа на выходе из газогенератора, кг/с	137,1	137,7	140,4	145,8	182,9
Химический КПД газогенератора, %	86,09	86,63	86,58	86,29	82,79
Температура газоочистки, °С	445	516	579	608	643
Температура продуктов сгорания на входе в ГТ, °С	1387	1384	1383	1380	1367
Коэффициент расхода воздуха КС ГТУ	2,44	2,40	2,38	2,34	2,10
Расход воздуха в КС ГТУ, кг/с	129,5	127,4	122,9	117,1	89,6
Расход воздуха на охлаждение лопаток ГТ, кг/с	32,3	31,6	30,7	29,4	24,0
Расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, кг/с	708	708	708	708	708
Температура продуктов сгорания на выходе из ГТУ, °С	588	589	591	593	600
СО ₂ в продуктах сгорания, % об.	6,80	6,77	6,77	6,82	6,97
Н ₂ О в продуктах сгорания, % об.	5,64	7,14	8,54	11,34	16,46
О ₂ в продуктах сгорания, % об.	11,56	11,21	10,89	10,21	8,92
Н ₂ в продуктах сгорания, % об.	76,00	74,88	73,80	71,63	67,65
Удельная полезная работа ГТУ (на кг прод. сгор.)	422,3	429,7	437,7	445,3	484,6
Расход пара из испарителя ВД, кг/с	73,2	74,6	76,3	77,7	83,3
Расход пара из испарителя СД, кг/с	6,0	11,0	14,2	14,8	14,5

1	2	3	4	5	6
Расход пара из испарителя НД, кг/с	0,2	0,4	0,6	0,9	0,1
Расход пара с охлаждения стенок газогенератора, кг/с	9,8	9,6	9,6	9,6	9,9
Расход пара из газоохладителя, кг/с	37,7	27,4	20,1	17,4	18,2
Температура продуктов сгорания на выходе из КУ	114	114	114	115	115
Работа расширения ГТ, МВт	556,3	560,1	563,8	567,1	583,0
Работа сжатия ВК, МВт	252,7	251,2	249,2	247,0	234,6
Электрическая мощность ГТУ, МВт	299,0	304,3	309,9	315,3	343,1
Электрическая мощность ПТУ, МВт	178,8	164,9	153,6	145,9	122,2
Потребление энергии ДК, МВт	15,1	14,5	14,1	14,0	15,2
Потребление энергии ВРУ, МВт	6,3	6,0	5,9	5,8	6,3
Потребление энергии при дроблении и подаче угля, шлакоудалении, МВт	13,6	13,4	13,3	13,3	13,8
Потребление энергии узла газоочистки, МВт	1,3	1,3	1,2	1,2	1,3
Потребление энергии насосов, МВт	3,8	3,6	3,5	3,4	3,6
Потребление энергии на собств. нужды, МВт	40,0	38,8	38,0	37,9	40,3
Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ, МВт	437,8	430,4	425,6	423,3	425,0
Тепловая мощность ПГУ-ВЦГ, МВт	843,3	827,5	817,9	816,4	838,7
Отвод теплоты в конденсаторе ПТУ, % энергии угля	32,73	30,81	29,00	27,39	20,85
Потери с продуктами сгорания в трубу, % энергии угля	9,19	11,06	12,87	14,65	22,18
Потери механические и электрические, % энергии угля	1,42	1,44	1,46	1,47	1,49
КПД верхнего цикла (ГТУ), %	35,46	36,77	37,89	38,62	40,91
КПД нижнего цикла (ПТУ), %	21,20	19,92	18,79	17,87	14,57
КПД-брутто ПГУ, %	56,65	56,69	56,67	56,49	55,48
КПД-нетто ПГУ, %	51,91	52,01	52,03	51,85	50,67
Выбросы CO ₂ , т/МВт·ч э/э	0,6093	0,6088	0,6086	0,6118	0,6335
Приведенные удельные кап. затраты на ПГУ-ВЦГ (\$/МВт / \$/МВт без добавки H ₂ O)	1,000	0,987	0,975	0,968	0,951

Таблица 5.6 – Расчет ПГУ-ВЦГ при добавке водяного пара в газогенератор в «проектном» режиме газификации угля помола на ШБМ

1	2	3	4	5	6
Расчетный случай	1.3.1	1.3.2	1.3.3	1.3.4	1.3.7
Соотношение пар/уголь в газогенераторе	0,000	0,129	0,258	0,388	0,966
Расход угля в газогенератор, кг/с	42,5	42,1	42,1	42,2	44,9
Расход воздуха в дожимной компрессор, кг/с	111,2	108,4	107,5	107,2	122,3
Расход воздуха в ВРУ, кг/с	27,8	27,1	26,9	26,8	30,6
Расход пара в газогенератор, кг/с	0,0	5,4	10,9	16,4	43,4
Расход синтез-газа на выходе из газогенератора, кг/с	172,8	174,3	178,5	183,5	231,2
Химический КПД газогенератора, %	79,70	80,41	80,46	80,34	74,64
Температура газоочистки, °С	517	536	552	566	606

1	2	3	4	5	6
Температура продуктов сгорания на входе в ГТ, °С	1384	1382	1380	1378	1362
Коэффициент расхода воздуха КС ГТУ	2,34	2,31	2,27	2,23	1,96
Расход воздуха в КС ГТУ, кг/с	103,6	101,7	98,3	94,8	71,2
Расход воздуха на охлаждение лопаток ГТ, кг/с	27,9	27,4	26,6	25,9	21,3
Расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, кг/с	708	708	708	708	708
Температура продуктов сгорания на выходе из ГТУ, °С	590	591	593	594	601
СО ₂ в продуктах сгорания, % об.	7,58	7,53	7,53	7,53	7,96
Н ₂ О в продуктах сгорания, % об.	6,16	7,40	8,66	9,93	16,40
О ₂ в продуктах сгорания, % об.	10,56	10,34	10,07	9,79	7,88
Н ₂ в продуктах сгорания, % об.	75,70	74,73	73,74	72,75	67,75
Удельная полезная работа ГТУ (на кг прод. сгор.)	427,2	434,2	441,6	449,2	487,5
Расход пара из испарителя ВД, кг/с	61,5	65,8	69,3	71,8	72,1
Расход пара из испарителя СД, кг/с	0,3	1,0	0,5	0,5	0,5
Расход пара из испарителя НД, кг/с	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1
Расход пара с охлаждения стенок газогенератора, кг/с	10,7	10,6	10,6	10,6	11,3
Расход пара из газоохладителя, кг/с	72,2	64,6	60,4	57,1	66,5
Температура продуктов сгорания на выходе из КУ	115	114	114	114	114
Работа расширения ГТ, МВт	556,0	559,2	562,5	565,7	580,2
Работа сжатия ВК, МВт	248,9	247,1	245,0	242,8	229,7
Электрическая мощность ГТУ, МВт	302,5	307,4	312,6	318,1	345,2
Электрическая мощность ПТУ, МВт	206,1	195,7	187,8	180,5	163,9
Потребление энергии ДК, МВт	19,7	19,2	19,0	19,0	21,6
Потребление энергии ВРУ, МВт	8,2	8,0	7,9	7,9	9,0
Потребление энергии при дроблении и подаче угля, шлакоудалении, МВт	14,9	14,7	14,7	14,8	15,7
Потребление энергии узла газоочистки, МВт	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5
Потребление энергии насосов, МВт	4,5	4,4	4,3	4,3	4,6
Потребление энергии на собств. нужды, МВт	48,6	47,7	47,4	47,3	52,5
Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ, МВт	460,0	455,5	453,0	451,2	456,6
Тепловая мощность ПГУ-ВЦГ, МВт	914,2	903,3	899,3	897,3	935,1
Отвод теплоты в конденсаторе ПТУ, % энергии угля	34,46	32,91	31,45	30,07	24,93
Потери с продуктами сгорания в трубу, % энергии угля	8,55	10,01	11,51	12,97	19,22
Потери механические и электрические, % энергии угля	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41
КПД верхнего цикла (ГТУ), %	33,09	34,03	34,77	35,45	36,91
КПД нижнего цикла (ПТУ), %	22,54	21,67	20,88	20,11	17,52
КПД-брутто ПГУ, %	55,63	55,70	55,65	55,56	54,44
КПД-нетто ПГУ, %	50,31	50,42	50,38	50,28	48,83
Выбросы СО ₂ , т/МВт·ч э/э	0,6349	0,6360	0,6389	0,6427	0,6750
Приведенные удельные кап. затраты на ПГУ-ВЦГ (\$/МВт / \$/МВт без добавки Н ₂ О)	1,000	0,995	0,992	0,989	0,985

Таблица 5.7 – Расчет ПГУ-ВЦГ при добавке водяного пара в газогенератор в «поточном» режиме газификации угля помола на ШБМ

1	2	3	4	5	6
Расчетный случай	1.4.1	1.4.2	1.4.3	1.4.4	1.4.5
Соотношение пар/уголь в газогенераторе	0,000	0,122	0,244	0,366	0,908
Расход угля в газогенератор, кг/с	47,9	47,2	47,2	47,4	52,7
Расход воздуха в дожимной компрессор, кг/с	146,8	142,0	141,0	141,6	172,8
Расход воздуха в ВРУ, кг/с	36,7	35,5	35,3	35,4	43,2
Расход пара в газогенератор, кг/с	0,0	5,8	11,5	17,3	47,8
Расход синтез-газа на выходе из газогенератора, кг/с	221,8	221,1	225,7	232,3	305,7
Химический КПД газогенератора, %	69,78	70,92	71,06	70,76	62,63
Температура газоочистки, °С	534	544	554	564	601
Температура продуктов сгорания на входе в ГТ, °С	1378	1376	1374	1371	1353
Коэффициент расхода воздуха КС ГТУ	2,12	2,11	2,07	2,02	1,62
Расход воздуха в КС ГТУ, кг/с	80,6	80,0	77,5	74,4	50,6
Расход воздуха на охлаждение лопаток ГТ, кг/с	24,3	24,0	23,4	22,7	18,7
Расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, кг/с	708	708	708	708	708
Температура продуктов сгорания на выходе из ГТУ, °С	592	593	595	596	605
СО ₂ в продуктах сгорания, % об.	8,64	8,51	8,50	8,52	9,38
Н ₂ О в продуктах сгорания, % об.	6,95	8,19	9,50	10,86	18,45
О ₂ в продуктах сгорания, % об.	9,14	9,03	8,77	8,44	5,81
Н ₂ в продуктах сгорания, % об.	75,27	74,27	73,24	72,17	66,37
Удельная полезная работа ГТУ (на кг прод. сгор.)	434,2	441,0	448,9	456,7	503,3
Расход пара из испарителя ВД, кг/с	34,9	41,9	45,2	47,3	39,7
Расход пара из испарителя СД, кг/с	0,5	0,1	0,4	0,9	0,9
Расход пара из испарителя НД, кг/с	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1
Расход пара с охлаждения стенок газогенератора, кг/с	12,0	11,9	11,9	11,9	13,2
Расход пара из газоохладителя, кг/с	125,5	114,3	109,2	106,4	133,2
Температура продуктов сгорания на выходе из КУ	115	114	115	114	115
Работа расширения ГТ, МВт	555,5	558,8	562,2	565,4	581,8
Работа сжатия ВК, МВт	243,4	241,8	239,5	237,1	220,0
Электрическая мощность ГТУ, МВт	307,4	312,2	317,8	323,4	356,4
Электрическая мощность ПТУ, МВт	246,9	233,4	224,3	217,3	211,0
Потребление энергии ДК, МВт	26,0	25,1	25,0	25,1	30,6
Потребление энергии ВРУ, МВт	10,8	10,4	10,4	10,4	12,7
Потребление энергии при дроблении и подаче угля, шлакоудалении, МВт	16,7	16,5	16,5	16,6	18,4
Потребление энергии узла газоочистки, МВт	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7
Потребление энергии насосов, МВт	5,4	5,2	5,2	5,1	5,8
Потребление энергии на собств. нужды, МВт	60,4	58,9	58,6	58,8	69,2
Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ, МВт	493,8	486,8	483,6	481,9	498,1
Тепловая мощность ПГУ-ВЦГ, МВт	1023,3	1004,9	999,4	998,2	1076,0

1	2	3	4	5	6
Отвод теплоты в конденсаторе ПГУ, % энергии угля	36,88	35,27	33,83	32,62	28,18
Потери с продуктами сгорания в трубу, % энергии угля	7,66	9,12	10,60	11,88	17,77
Потери механические и электрические, % энергии угля	1,30	1,31	1,33	1,33	1,32
КПД верхнего цикла (ГТУ), %	30,04	31,07	31,80	32,39	33,12
КПД нижнего цикла (ПГУ), %	24,12	23,22	22,45	21,77	19,61
КПД-брутто ПГУ, %	54,17	54,30	54,24	54,17	52,73
КПД-нетто ПГУ, %	48,26	48,44	48,38	48,28	46,30
Выбросы CO ₂ , т/МВт·ч э/э	0,6684	0,6693	0,6736	0,6785	0,7291
Приведенные удельные кап. затраты на ПГУ-ВЦГ (\$/МВт / \$/МВт без добавки H ₂ O)	1,000	1,005	1,008	1,010	1,000

Таблица 5.8 – Расчет ПГУ-ВЦГ при добавке водяного пара в газогенератор в «пиролизном» режиме газификации угля помола на дезинтеграторе

1	2	3	4	5	6
Расчетный случай	2.2.1	2.2.2	2.2.3	2.2.4	2.2.7
Соотношение пар/уголь в газогенераторе	0,000	0,205	0,410	0,612	1,551
Расход угля в газогенератор, кг/с	38,2	37,0	36,6	36,7	39,2
Расход воздуха в дожимной компрессор, кг/с	95,1	87,2	84,5	84,3	97,4
Расход воздуха в ВРУ, кг/с	23,8	21,8	21,1	21,1	24,3
Расход пара в газогенератор, кг/с	0,0	7,6	15,0	22,5	60,8
Расход синтез-газа на выходе из газогенератора, кг/с	148,5	144,9	148,2	155,4	211,2
Химический КПД газогенератора, %	83,33	85,61	85,91	85,49	79,29
Температура газоочистки, °С	421	501	561	589	640
Температура продуктов сгорания на входе в ГТ, °С	1387	1385	1383	1379	1360
Коэффициент расхода воздуха КС ГТУ	2,44	2,43	2,40	2,34	2,01
Расход воздуха в КС ГТУ, кг/с	114,5	114,8	110,3	104,0	71,8
Расход воздуха на охлаждение лопаток ГТ, кг/с	29,3	29,0	28,0	26,6	20,3
Расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, кг/с	708	708	708	708	708
Температура продуктов сгорания на выходе из ГТУ, °С	587	589	591	593	603
CO ₂ в продуктах сгорания, % об.	7,57	7,26	7,13	7,10	7,34
H ₂ O в продуктах сгорания, % об.	4,36	6,02	7,65	9,31	17,63
O ₂ в продуктах сгорания, % об.	11,33	11,29	11,07	10,74	8,68
N ₂ в продуктах сгорания, % об.	76,74	75,43	74,15	72,85	66,36
Удельная полезная работа ГТУ (на кг прод. сгор.)	415,8	425,0	435,0	444,9	497,8
Расход пара из испарителя ВД, кг/с	65,3	73,6	75,5	77,1	84,9
Расход пара из испарителя СД, кг/с	0,3	3,8	8,0	9,2	5,6
Расход пара из испарителя НД, кг/с	0,0	0,1	0,2	0,4	0,1
Расход пара с охлаждения стенок газогенератора, кг/с	10,2	9,9	9,8	9,8	10,5
Расход пара из газоохладителя, кг/с	61,8	42,0	32,7	29,5	34,3

1	2	3	4	5	6
Температура продуктов сгорания на выходе из КУ	114	113	114	114	115
Работа расширения ГТ, МВт	551,0	556,0	560,6	564,8	585,6
Работа сжатия ВК, МВт	252,2	250,5	248,0	245,0	227,7
Электрическая мощность ГТУ, МВт	294,4	300,9	308,0	315,0	352,5
Электрическая мощность ПТУ, МВт	196,2	174,2	159,8	150,5	120,7
Потребление энергии ДК, МВт	16,8	15,4	14,9	14,9	17,2
Потребление энергии ВРУ, МВт	7,0	6,4	6,2	6,2	7,2
Потребление энергии при дроблении и подаче угля, шлакоудалении, МВт	13,4	12,9	12,8	12,9	13,7
Потребление энергии узла газоочистки, МВт	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4
Потребление энергии насосов, МВт	4,3	3,9	3,8	3,7	4,1
Потребление энергии на собств. нужды, МВт	42,8	40,0	39,0	39,0	43,6
Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ, МВт	447,7	435,1	428,8	426,5	429,6
Тепловая мощность ПГУ-ВЦГ, МВт	879,6	846,4	834,1	832,9	869,2
Отвод теплоты в конденсаторе ПТУ, % энергии угля	34,09	31,30	29,01	27,09	18,71
Потери с продуктами сгорания в трубу, % энергии угля	8,76	11,15	13,47	15,58	25,39
Потери механические и электрические, % энергии угля	1,37	1,41	1,43	1,44	1,47
КПД верхнего цикла (ГТУ), %	33,47	35,55	36,93	37,82	40,55
КПД нижнего цикла (ПТУ), %	22,30	20,58	19,16	18,07	13,89
КПД-брутто ПГУ, %	55,77	56,14	56,09	55,89	54,44
КПД-нетто ПГУ, %	50,90	51,41	51,41	51,21	49,43
Выбросы CO ₂ , т/МВт·ч э/э	0,6489	0,6451	0,6470	0,6517	0,6898
Приведенные удельные кап. затраты на ПГУ-ВЦГ (\$/МВт / \$/МВт без добавки H ₂ O)	1,000	0,989	0,982	0,978	0,963

Таблица 5.9 – Расчет ПГУ-ВЦГ при добавке водяного пара в газогенератор в «проектном» режиме газификации угля помола на дезинтеграторе

1	2	3	4	5	6
Расчетный случай	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.3.4	2.3.7
Соотношение пар/уголь в газогенераторе	0,000	0,166	0,332	0,499	1,244
Расход угля в газогенератор, кг/с	43,9	42,6	41,9	42,0	47,3
Расход воздуха в дожимной компрессор, кг/с	136,7	127,4	121,7	120,6	153,7
Расход воздуха в ВРУ, кг/с	34,2	31,9	30,4	30,2	38,4
Расход пара в газогенератор, кг/с	0,0	7,1	13,9	20,9	58,8
Расход синтез-газа на выходе из газогенератора, кг/с	204,6	199,1	198,2	203,8	286,7
Химический КПД газогенератора, %	72,06	74,55	76,11	76,23	66,16
Температура газоочистки, °С	513	531	545	560	609
Температура продуктов сгорания на входе в ГТ, °С	1382	1379	1377	1375	1353
Коэффициент расхода воздуха КС ГТУ	2,23	2,24	2,22	2,17	1,71
Расход воздуха в КС ГТУ, кг/с	83,7	84,8	84,1	80,7	51,6
Расход воздуха на охлаждение лопаток ГТ, кг/с	24,3	24,1	23,8	23,1	17,9

1	2	3	4	5	6
Расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, кг/с	708	708	708	708	708
Температура продуктов сгорания на выходе из ГТУ, °С	590	591	593	595	605
СО ₂ в продуктах сгорания, % об.	8,73	8,42	8,23	8,18	8,95
Н ₂ О в продуктах сгорания, % об.	4,94	6,39	7,86	9,40	17,98
О ₂ в продуктах сгорания, % об.	9,90	9,95	9,84	9,56	6,86
Н ₂ в продуктах сгорания, % об.	76,42	75,24	74,07	72,85	66,21
Удельная полезная работа ГТУ (на кг прод. сгор.)	422,7	430,3	438,8	448,5	503,9
Расход пара из испарителя ВД, кг/с	35,4	46,3	54,2	58,6	51,4
Расход пара из испарителя СД, кг/с	0,4	0,4	0,3	0,1	0,3
Расход пара из испарителя НД, кг/с	0,2	0,4	0,2	0,4	0,4
Расход пара с охлаждения стенок газогенератора, кг/с	11,7	11,4	11,2	11,2	12,6
Расход пара из газоохладителя, кг/с	122,2	102,3	89,1	83,4	111,0
Температура продуктов сгорания на выходе из КУ	115	114	115	115	115
Работа расширения ГТ, МВт	550,1	554,1	558,2	562,5	582,1
Работа сжатия ВК, МВт	246,3	244,8	242,8	240,1	219,9
Электрическая мощность ГТУ, МВт	299,3	304,7	310,7	317,6	356,8
Электрическая мощность ПТУ, МВт	242,2	220,6	204,6	194,4	181,9
Потребление энергии ДК, МВт	24,2	22,6	21,5	21,3	27,2
Потребление энергии ВРУ, МВт	10,0	9,4	8,9	8,9	11,3
Потребление энергии при дроблении и подаче угля, шлакоудалении, МВт	15,4	14,9	14,7	14,7	16,6
Потребление энергии узла газоочистки, МВт	1,5	1,5	1,5	1,5	1,7
Потребление энергии насосов, МВт	5,3	5,0	4,8	4,7	5,4
Потребление энергии на собств. нужды, МВт	56,4	53,3	51,4	51,1	62,1
Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ, МВт	485,0	472,0	463,9	460,9	476,5
Тепловая мощность ПГУ-ВЦГ, МВт	1001,9	966,6	945,8	940,4	1022,9
Отвод теплоты в конденсаторе ПТУ, % энергии угля	36,93	34,62	32,49	30,73	24,87
Потери с продуктами сгорания в трубу, % энергии угля	7,73	9,71	11,68	13,47	21,12
Потери механические и электрические, % энергии угля	1,29	1,32	1,35	1,36	1,35
КПД верхнего цикла (ГТУ), %	29,87	31,52	32,85	33,77	34,88
КПД нижнего цикла (ПТУ), %	24,17	22,83	21,64	20,67	17,78
КПД-брутто ПГУ, %	54,04	54,34	54,49	54,44	52,66
КПД-нетто ПГУ, %	48,41	48,83	49,05	49,01	46,58
Выбросы СО ₂ , т/МВт·ч э/э	0,6890	0,6874	0,6881	0,6926	0,7551
Приведенные удельные кап. затраты на ПГУ-ВЦГ (\$/МВт / \$/МВт без добавки Н ₂ О)	1,000	1,010	1,016	1,019	1,009

Таблица 5.10 – Расчет ПГУ-ВЦГ при добавке водяного пара в газогенератор в «поточном» режиме газификации угля помола на дезинтеграторе

1	2	3	4	5	6
Расчетный случай	2.4.1	2.4.2	2.4.3	2.4.4	2.4.5
Соотношение пар/уголь в газогенераторе	0,000	0,155	0,310	0,465	1,150
Расход угля в газогенератор, кг/с	66,6	60,0	57,7	58,1	63,3
Расход воздуха в дожимной компрессор, кг/с	294,8	247,5	231,1	232,4	276,7
Расход воздуха в ВРУ, кг/с	73,7	61,9	57,8	58,1	69,2
Расход пара в газогенератор, кг/с	0,0	9,3	17,9	27,0	72,8
Расход синтез-газа на выходе из газогенератора, кг/с	420,4	365,5	352,0	363,1	467,7
Химический КПД газогенератора, %	41,97	48,63	51,16	50,95	41,73
Температура газоочистки, °С	593	580	582	590	632
Температура продуктов сгорания на входе в ГТ, °С	1357	1360	1357	1355	1220
Коэффициент расхода воздуха КС ГТУ	1,14	1,43	1,49	1,41	1,00
Расход воздуха в КС ГТУ, кг/с	28,3	38,2	40,5	37,8	20,9
Расход воздуха на охлаждение лопаток ГТ, кг/с	17,3	18,0	17,9	17,4	11,7
Расход продуктов сгорания на выходе из ГТУ, кг/с	708	708	708	708	708
Температура продуктов сгорания на выходе из ГТУ, °С	599	599	599	602	558
СО ₂ в продуктах сгорания, % об.	13,41	11,96	11,42	11,41	11,98
Н ₂ О в продуктах сгорания, % об.	7,53	8,82	10,48	12,50	22,58
О ₂ в продуктах сгорания, % об.	3,99	5,39	5,66	5,25	2,46
Н ₂ в продуктах сгорания, % об.	75,07	73,83	72,44	70,85	62,98
Удельная полезная работа ГТУ (на кг прод. сгор.)	448,7	453,4	461,7	474,9	493,5
Расход пара из испарителя ВД, кг/с	0,0	2,0	13,6	17,7	0,2
Расход пара из испарителя СД, кг/с	0,0	0,5	1,1	1,0	0,0
Расход пара из испарителя НД, кг/с	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Расход пара с охлаждения стенок газогенератора, кг/с	17,8	16,0	15,4	15,5	16,9
Расход пара из газоохладителя, кг/с	370,3	287,1	253,6	247,4	281,6
Температура продуктов сгорания на выходе из КУ	113	115	114	114	116
Работа расширения ГТ, МВт	545,5	551,9	556,7	562,2	554,6
Работа сжатия ВК, МВт	222,9	226,0	224,9	220,8	199,9
Электрическая мощность ГТУ, МВт	317,7	321,0	326,9	336,2	349,4
Электрическая мощность ПТУ, МВт	422,3	426,4	384,8	371,2	342,7
Потребление энергии ДК, МВт	52,2	43,8	40,9	41,1	49,0
Потребление энергии ВРУ, МВт	21,7	18,2	17,0	17,1	20,3
Потребление энергии при дроблении и подаче угля, шлакоудалении, МВт	23,3	21,0	20,2	20,3	22,2
Потребление энергии узла газоочистки, МВт	2,3	2,1	2,0	2,0	2,2
Потребление энергии насосов, МВт	12,2	9,6	8,9	8,8	9,3
Потребление энергии на собств. нужды, МВт	111,7	94,6	89,0	89,4	103,0
Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ, МВт	628,3	652,8	622,7	618,1	589,1
Тепловая мощность ПГУ-ВЦГ, МВт	1621	1508	1425	1419	1450

1	2	3	4	5	6
Отвод теплоты в конденсаторе ПГУ, % энергии угля	48,60	42,76	40,58	39,06	33,91
Потери с продуктами сгорания в трубу, % энергии угля	4,76	6,61	8,39	9,95	17,26
Потери механические и электрические, % энергии угля	1,00	1,09	1,12	1,13	1,11
КПД верхнего цикла (ГТУ), %	19,60	21,28	22,93	23,70	24,10
КПД нижнего цикла (ПГУ), %	26,04	28,27	26,99	26,16	23,63
КПД-брутто ПГУ, %	45,64	49,54	49,91	49,86	47,73
КПД-нетто ПГУ, %	38,75	43,27	43,67	43,56	40,63
Выбросы CO ₂ , т/МВт·ч э/э	0,8100	0,7025	0,7090	0,7190	0,8213
Приведенные удельные кап. затраты на ПГУ-ВЦГ (\$/МВт / \$/МВт без добавки H ₂ O)*	-	-	-	-	-

*не определяются в связи с нулевым расходом пара из КУ при воздушной газификации

Анализ результатов расчета представлен на рисунках 5.2–5.5. Направление стрелки на рисунках показывает изменение параметра при переходе от пиролизных режимов газификации угля (отношение рециркулируемый КЗО/уголь $R \rightarrow \max$) к поточным режимам ($R \rightarrow \min$). На всех рисунках показано разделение на зоны А и Б (порядок реакции паровой газификации по H₂O $n=1$) и Б ($n=0$).

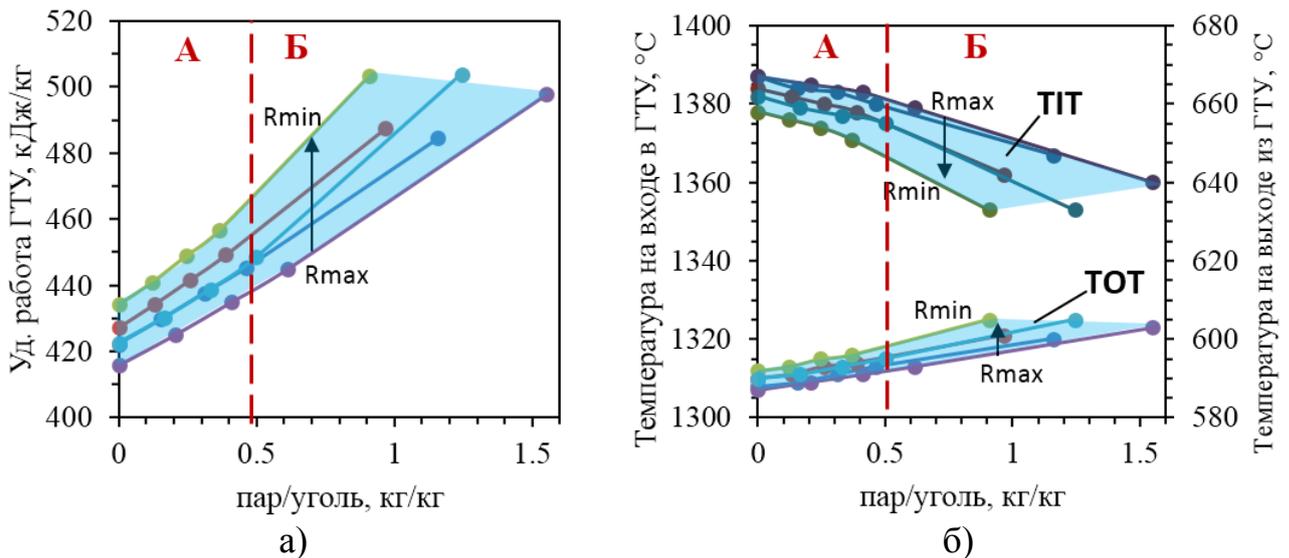


Рисунок 5.2 – Зависимость удельной (на кг продуктов сгорания) полезной работы ГТУ (а) и температур на входе и на выходе из газовой турбины (б) от соотношения пар/уголь в газогенераторе (R – отношение КЗО/уголь)

Добавка до 1–1,5 кг пара на кг угля на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) увеличивает удельную полезную работу ГТУ на 15–20 % (рисунок 5.2, а), что

объясняется увеличением теплоемкости продуктов сгорания и удельной работы расширения газовой турбины, а также снижением теплоты сгорания синтез-газа и расхода воздуха через воздушный компрессор. В зоне А удельная работа ГТУ увеличивается медленнее, чем в зоне Б.

Связанная с увеличением содержания пара в продуктах сгорания коррекция их температуры на входе в газовую турбину составляет 20–30 °С при соотношении пар/уголь в газогенераторе 1 кг/кг (рисунок 5.2, б). Температура на входе в ГТУ в зоне А уменьшается медленнее, чем в зоне Б. При увеличении добавки пара до 1,5 кг/кг угля температура на выходе из газовой турбины увеличивается на 10–15 °С.

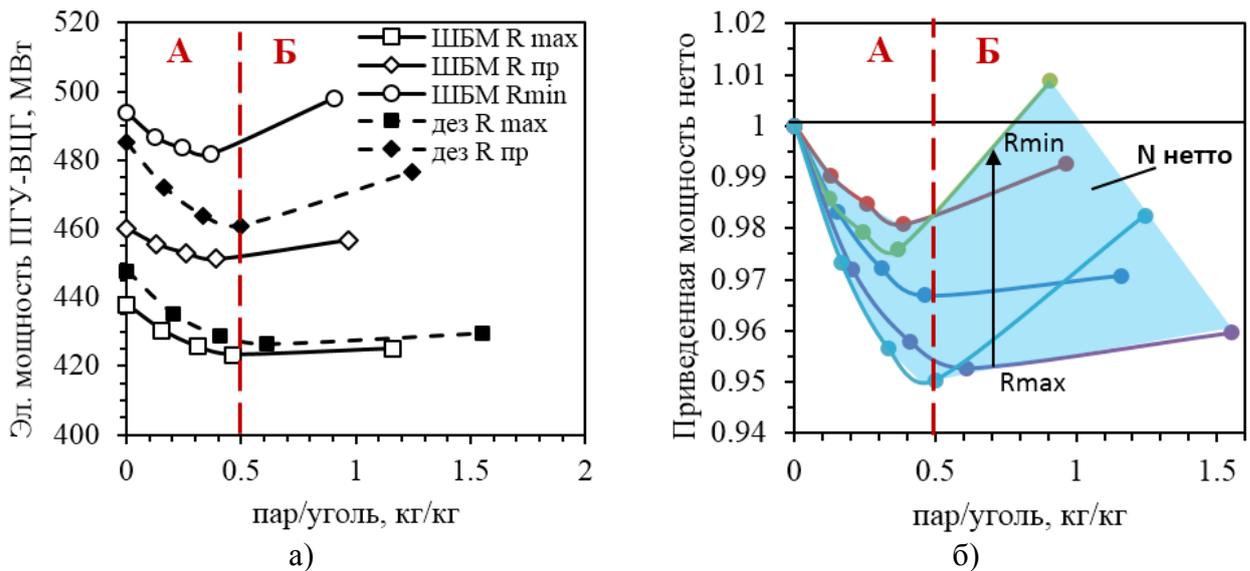


Рисунок 5.3 – Зависимость абсолютной (а) и приведенной (б) электрической мощности-нетто ПГУ-ВЦГ от соотношения пар/уголь в газогенераторе (R – отношение КЗО/уголь)

Электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ увеличивается на 7–10 % при переходе от пиролизных режимов газификации угля к поточным за счет увеличения температуры синтез-газа на выходе из газогенератора, расхода, вырабатываемого в газоохладителе пара и мощности ПТУ (рисунок 5.3, а). Несмотря на увеличение удельной полезной работы и мощности ГТУ при добавке пара на вход ПГУ-ВЦГ, ее электрическая мощность нетто уменьшается на 2–5 % в зоне А (при добавке пара от 0 до 0,5 кг/кг угля, рисунок 5.3, б). Это связано с тем, что в зоне А уменьшение мощности ПТУ за счет отбора пара в газогенератор

больше увеличения мощности ГТУ. В зоне Б вырабатываемая мощность нетто ПГУ-ВЦГ увеличивается, особенно в поточном режиме, что объясняется резким снижением теплоты сгорания синтез-газа, увеличением концентрации H_2O в продуктах сгорания и повышением удельной работы и мощности ГТУ.

Зависимость КПД-нетто ПГУ-ВЦГ от добавки водяного пара в газогенератор имеет немонотонный характер (рисунок 5.4, а), что объясняется изменением порядка реакции паровой газификации и хим. КПД газогенератора, на которое накладывается эффект, связанный с ростом предельной температуры сероочистки при увеличении добавки пара. Максимум КПД-нетто ПГУ-ВЦГ достигается при несколько меньших (на 20–30 %) добавках пара, чем максимум хим. КПД газогенератора. Полученные результаты сопоставляются с результатами расчетов ПГУ-ВЦГ с воздушным газогенератором *MHI* и ГТУ аналогичного класса ($TIT = 1400$ °С), выполненными *Giuffrida A.* [36] для ПГУ-ВЦГ с горячей сероочисткой (550 °С) и Рыжковым А. Ф. [37] для ПГУ-ВЦГ с холодной сероочисткой и высокотемпературным (до 900 °С) подогревом парового и воздушного дутья перед подачей в газогенератор. Работа газогенератора в пиролизом режиме обеспечивает повышение КПД-нетто ПГУ-ВЦГ на 0,5 % абс. по сравнению с результатами *Giuffrida A.*

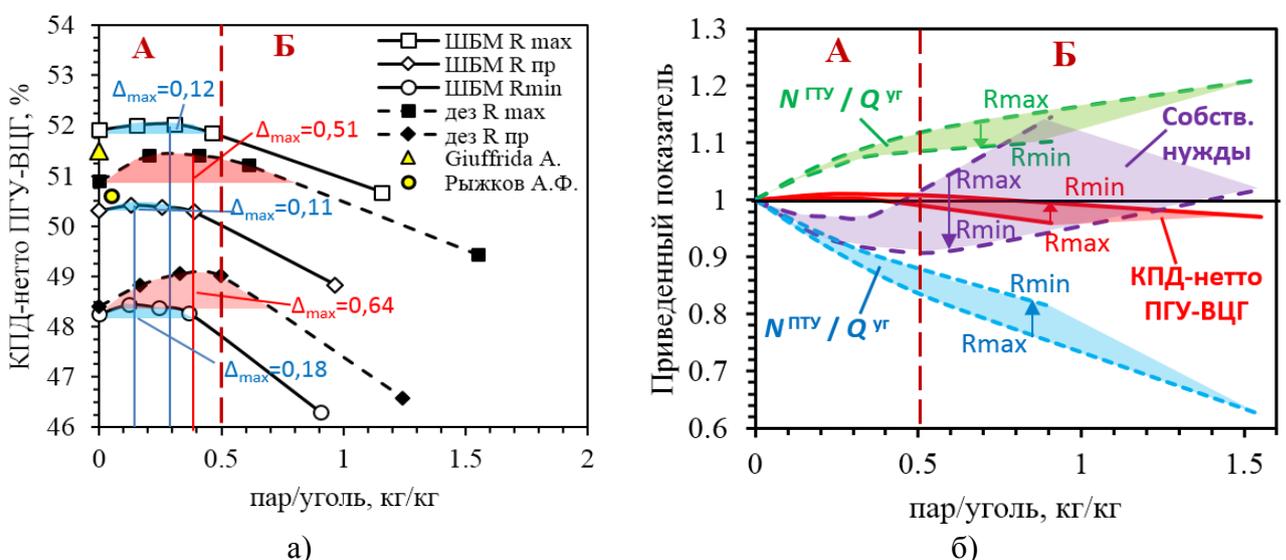


Рисунок 5.4 – Зависимость КПД-нетто (а) и приведенных показателей эффективности ПГУ-ВЦГ (б) от соотношения пар/уголь на входе в ПГУ-ВЦГ (R – отношение КЗО/уголь)

При анализе приведенных показателей ПГУ-ВЦГ (рисунок 5.4, б) видно, что увеличение мощности ГТУ при добавке пара компенсируется увеличением потерь энергии с теплотой конденсации пара в дымовых газах и снижением мощности ПТУ. Изменение КПД-нетто ПГУ-ВЦГ при добавке пара в значительной степени определяется снижением затрат на собственные нужды в зоне А ($n=1$) и увеличением затрат в зоне Б ($n=0$).

Заметное повышение температуры сероочистки (до 250 °С) при добавке пара в пиролизном режиме газификации приводит к резкому уменьшению перепада температуры синтез-газа и выработки пара в газоохладителе (примерно в 2 раза) в зоне А, что снижает расход пара в ПТУ (рисунок 5.5, а). Это приводит к сокращению материалоемкости указанных узлов, и, несмотря на незначительное (в 1,2 раза) увеличение выработки пара и размеров котла-утилизатора, уменьшает общую материалоемкость и капитальные затраты ПГУ-ВЦГ в зоне А на 2,5–3 % отн. (рисунок 5.5, б). В поточных режимах газификации при добавке пара в зоне А перепад температуры в газоохладителе остается высоким, снижение материалоемкости газоохладителя и ПТУ незначительно (менее 20 %), при этом из-за снижения теплоты сгорания синтез-газа коэффициент расхода воздуха камеры сгорания ГТУ снижается, что резко увеличивает содержание H_2O и теплоемкость продуктов сгорания, и как следствие – выработку пара в котле утилизаторе (в 1,5 раза), капитальные затраты на ПГУ-ВЦГ в зоне А увеличиваются на 1-2 % отн.

В зоне Б как в поточных, так и в пиролизных режимах газификации происходит снижение капитальных затрат на ПГУ-ВЦГ за счет значительного уменьшения расхода пара в ПТУ и ее материалоемкости (рисунок 5.5, б).

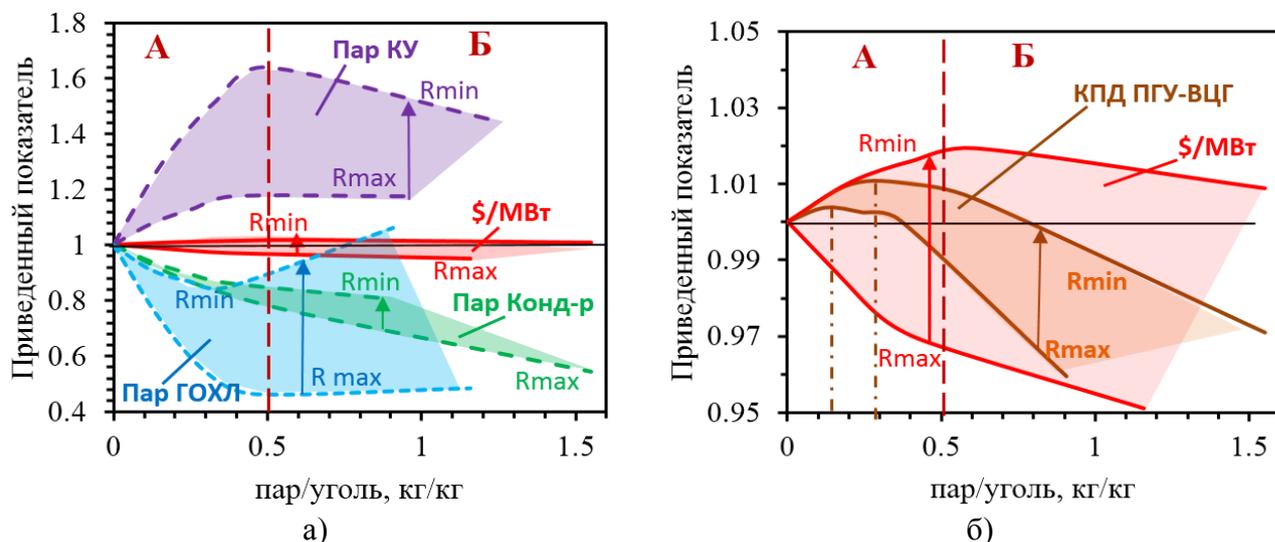


Рисунок 5.5 – Приведенные показатели материалоемкости ПГУ-ВЦГ (а) и сопоставление приведенных КПД-нетто и капитальных затрат ПГУ-ВЦГ (б) (R – отношение КЗО/уголь)

Сопоставление КПД-нетто и капитальных затрат на ПГУ-ВЦГ (рисунок 5.5, б) показывает, что в режимах газификации с высокой степенью рециркуляции КЗО добавка пара в зоне А обеспечивает снижение капитальных затрат до 3 % отн. при неизменном КПД-нетто. С учетом высокой стоимости ПГУ-ВЦГ это приводит к заметному экономическому эффекту. При приближении к поточному режиму газификации (с минимальной рециркуляцией КЗО) несмотря на больший по сравнению с пиролизными режимами газификации рост КПД-нетто ПГУ-ВЦГ (1,5 % отн. против 0,5 % отн.) происходит увеличение капитальных затрат на ПГУ-ВЦГ, причем затраты увеличиваются быстрее, чем КПД.

5.4. Выводы по главе

Предложена методика термодинамического расчета цикла ГТУ, который играет ключевую роль при расчете энергетической части ПГУ-ВЦГ, с учетом охлаждения лопаток и зависимости температуры продуктов сгорания на входе в газовую турбину от состава синтез-газа.

Выполнена верификация расчета энергетической части ПГУ-ВЦГ по литературным данным для ПГУ-ВЦГ с двухступенчатым воздушным

газогенератором фирмы *MHI*, холодной сероочисткой, ГТУ марки *Siemens SGT5-4000F* и двухконтурным котлом-утилизатором.

Выполнены расчеты ПГУ-ВЦГ с паровоздушной газификацией угля, горячей сероочисткой синтез-газа, ГТУ марки *Siemens SGT5-4000F* и трехконтурным котлом-утилизатором с использованием результатов расчета газогенератора (глава 3) и узла сероочистки (глава 4) для количественной оценки влияния добавки водяного пара в газогенератор на эффективность и металлоемкость ПГУ-ВЦГ. Несмотря на увеличение удельной полезной работы и мощности ГТУ при добавке пара на вход ПГУ-ВЦГ, электрическая мощность нетто ПГУ-ВЦГ уменьшается на 2-5 % при малых добавках пара (при первом порядке реакции паровой газификации по H_2O) и медленно увеличивается при больших добавках пара (при изменении порядка реакции паровой газификации по H_2O с первого на нулевой). Увеличение КПД-нетто ПГУ-ВЦГ при добавке пара в газогенератор имеет немонотонный характер, обусловленный изменением порядка реакции паровой газификации. Максимальный прирост КПД-нетто ПГУ-ВЦГ для исследованного угля достигается при добавке пара 0,2–0,4 кг/кг угля и составляет 0,1–0,6 % абс. в зависимости от режима газификации угля. Капитальные затраты на ПГУ-ВЦГ при добавке пара в пиролизном режиме газификации снижаются на 1–5 % отн., но в поточном режиме газификации – увеличиваются на 1–2 % отн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование влияния водяного пара на процесс поточной воздушной газификации каменного угля и на процесс сухой горячей сероочистки синтез-газа с применением сорбента на основе оксида цинка. Выполнены экспериментальные исследования для уточнения фундаментальных зависимостей и расчетные исследования для количественной характеристики параметров процессов применительно к парогазовой установке с внутрицикловой газификацией твердого топлива. С использованием полученных результатов проведена количественная оценка влияния добавки водяного пара в газогенератор на эффективность и материалоемкость ПГУ-ВЦГ.

Получены следующие основные результаты:

1. Проведено экспериментальное исследование влияния добавки водяного пара на процесс воздушной газификации кузнецкого каменного угля в поточной установке. В исследованных режимах добавка пара оказывает положительный эффект: увеличивает степень конверсии углерода в 1,5 раза, теплоту сгорания синтез-газа в 1,8–2,2 раза, содержание водорода в синтез-газе в 1,5–2 раза. Достоверность полученных результатов подтверждается сходимостью материальных и тепловых балансов. Выявлено, что скорость поточной паровой газификации угля имеет первый порядок по водяному пару при его концентрации менее 15–20 % об. и нулевой порядок при большей концентрации, что совпадает с классическими литературными данными для индивидуальной частицы и плотного слоя, ограничивает положительный эффект при добавке пара в газогенератор и требует учета при расчете паровоздушной газификации твердых топлив.

2. Разработана одномерная модель для расчета паровоздушной газификации твердого топлива в двухступенчатом поточном газогенераторе, учитывающая распределение частиц угля по размерам, реагирование внутри пор, изменение размера частиц в ходе газификации, рециркуляцию коксозольного остатка с выхода газогенератора. При расчете используется полученная зависимость порядка реакции паровой газификации от концентрации H_2O . Значения используемых при расчете кинетических констант обоснованы при специально проведенных расчетах константы скорости газификации топлива по литературным данным.

Определены зависимости параметров процесса паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля в промышленном двухступенчатом газогенераторе *МНИ*

от добавки пара для двух типов помола (тонкий влажный и грубый сухой) и трех режимов: «проектный», «пиролизный» (максимально возможная рециркуляция коксозольного остатка) и «поточный» (полная конверсия угля, отсутствует рециркуляция КЗО). Добавка пара уменьшает содержание CO в синтез газе в 2–3 раза, содержание H_2 увеличивается в 1,2–2,5 раза при небольших добавках пара, обеспечивающих первый порядок реакции паровой газификации по H_2O , и уменьшается при переходе к нулевому порядку реакции при больших добавках пара. Зависимость химического КПД газогенератора от соотношения пар/уголь носит немонотонный характер. Положение максимума контролируется кинетикой паровой газификации (изменением порядка реакции от первого до нулевого), для исследуемого угля достигается при 0,3–0,5 кг пара/кг угля. Увеличение химического КПД составляет 0,5–9 % абс. в зависимости от режима работы газогенератора.

3. Проведено экспериментальное исследование термической устойчивости сорбента для горячей сероочистки сорбента (оксида цинка ZnO) в средах H_2 -Ar, CO-Ar, H_2 - H_2O , CO-CO₂ методом термогравиметрического анализа и получены зависимости кинетических констант реакций взаимодействия ZnO с H_2 и CO от состава синтез-газа. Показано, что в средах H_2 -Ar, CO-Ar скорость реакции разложения сорбента имеет первый порядок по концентрации H_2 и CO.

4. Выполнен термодинамический расчет зависимости остаточного содержания соединений серы в синтез-газе от температуры и добавки пара.

Определена предельная температура процесса сероочистки по условиям термической устойчивости сорбента и допустимого остаточного содержания соединений серы для составов синтез-газа, полученных при расчете паровоздушной газификации кузнецкого каменного угля. Во всех случаях температура сероочистки определяется термической устойчивостью сорбента, которая значительно увеличивается (на 200 °C) в диапазоне добавки пара, обеспечивающей первый порядок реакции газификации по H_2O . Наибольший эффект при добавке пара достигается в пиролизном режиме газификации, где вследствие относительно низкой температуры на выходе из газогенератора (около 800 °C) за счет реакции водяного сдвига увеличивается концентрация CO₂ в синтез-газе, что препятствует разложению сорбента при взаимодействии с CO.

5. Выполнена оценка влияния добавки водяного пара на вход ПГУ-ВЦГ (в газогенератор) на эффективность и материалоемкость ПГУ-ВЦГ с двухступенчатым газогенератором *MHI*, горячей сероочисткой синтез-газа, ГТУ марки *Siemens SGT5-4000F* и трехконтурным котлом-утилизатором при работе на кузнецком каменном угле с использованием всех полученных результатов. Увеличение КПД-нетто ПГУ-ВЦГ при добавке пара в газогенератор имеет немонотонный характер, связанный с изменением порядка реакции газификации по H_2O . Максимальный прирост КПД-нетто составляет 0,1–0,6 % абс. в зависимости от режима газификации угля. Капитальные затраты на ПГУ-ВЦГ при добавке пара в пиролизном режиме газификации снижаются на 1–5 % отн., но в поточном режиме газификации – увеличиваются на 1–2 % отн.

При работе ПГУ-ВЦГ на кузнецком каменном угле рекомендуется использовать пиролизный режим паровоздушной газификации с добавкой пара в газогенератор около 0,3 кг/кг угля, что позволит увеличить КПД-нетто ПГУ-ВЦГ на 1,5–2 % абс. и уменьшить капитальные затраты на ПГУ-ВЦГ на 2,5–3 % отн. по сравнению с ПГУ с проектным режимом воздушного газогенератора *MHI*.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования заключаются в совершенствовании модели расчета процесса газификации твердого топлива, а также в рассмотрении влияния добавки водяного пара на показатели ПГУ-ВЦГ при газификации широкого спектра топлив и обобщении полученных результатов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

MHI – *Mitsubishi Heavy Industries*,

TIT – температура продуктов сгорания на входе в газовую турбину,

TOT – температура продуктов сгорания на выходе из газовой турбины.

абс. – абсолютный,

ВУС – водоугольная суспензия,

ВЦГ – внутрицикловая газификация,

ГТУ – газотурбинная установка,

Дез. – дезинтегратор,

КЗО – коксозольный остаток,

КПД – коэффициент полезного действия,

КУ – котел-утилизатор,

ММ – молотковая мельница,

об. – объемный,

отн. – относительный

ПГУ – парогазовая установка,

ПТУ – паротурбинная установка,

ТГА – термогравиметрический анализ,

ТЭС – тепловая электрическая станция,

хим. – химический,

ШБМ – шаровая барабанная мельница.

A^p – зольность топлива на рабочую массу, %,

B_T – расход угля,

C_{Ag} – концентрация реагента А в газовом потоке, моль/м³,

C_{As} – концентрация реагента А на входе в пору (на поверхности частицы), моль/м³,

c_p – теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(моль·К),

C^p – содержание углерода в топливе на рабочую массу, %,

D – диаметр реактора, м,

D_{Ag} – коэффициент диффузии газа А в смеси, м²/с,

D_{Aeff} – эффективный коэффициент диффузии реагента А в порах, м²/с,

d_e – характерный размер частицы, м,

d_i – расход пара i -того контура,

E_A – энергия активации, Дж/моль,

ΔG – изменение энергии Гиббса, Дж/(моль·К),

G_B – расход воздуха,

$G_{охл}$ – расход воздуха на охлаждение лопаток,

$G_{пс}$ – расход продуктов сгорания на выходе из камеры сгорания,

$G_{стех}$ – стехиометрический объем воздуха для полного сжигания топлива,

$H(T)$ – энтальпия, Дж/моль,

H^P – содержание водорода в топливе на рабочую массу, %,

k – отнесенная к объему поры константа скорости реакции, 1/с,

k_0 – предэкспоненциальный множитель, м/с,

k_{eff} – эффективная константа скорости реакции, м/с,

k_g – коэффициент массопередачи диффузией, м/с,

k_j – показатель адиабаты для j -того газа,

k_s – константа скорости реакции, отнесенная к внешней поверхности частицы, м/с,

K_p – константа равновесия химической реакции,

l – работа расширения турбины,

L – длина поры, м,

M – число молей вещества,

m_τ – масса частицы в момент времени τ ,

m_0 – начальная масса частицы, m_f – масса зольного остатка,

N – электрическая мощность,

N_A – количество реагента А вступившего в реакцию, моль,

N^P – содержание азота в топливе на рабочую массу, %

Nu_D – диффузионное число Нуссельта,

n – порядок реакции паровой газификации по H_2O ,

O^p – содержание кислорода в топливе на рабочую массу, %,

P – давление, Па,

p_n – объемная доля газа n в смеси,

$Q^{\text{хим}}$ – химическая теплота (теплота сгорания),

$Q^{\text{физ}}$ – химическая теплота (теплота сгорания),

R – отношение рециркулируемый КЗО/уголь для газогенератора

Re – число Рейнольдса,

S – внешняя площадь поверхности частицы, m^2 ,

S_{pore} – суммарная площадь поверхности пор в частице, m^2 ,

S^p – содержание серы в топливе на рабочую массу, %,

$s(T)$ – удельная энтропия, Дж/(кг·К),

T – температура, К,

V_{pore} – объем поры, m^3 ,

V^p – выход летучих топлива на рабочую массу, %,

W^p – влажность топлива на рабочую массу, %,

X – степень конверсии,

x – степень сухости пара.

α – коэффициент расхода воздуха,

β – степень повышения давления в ступени ГТУ,

ε – фактор эффективности,

η_{oi} – внутренний относительный КПД,

$\eta_{\text{хим}}$ – химический КПД газогенератора,

λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К),

μ – молярная масса, кг/моль,

$\Delta\tau$ – шаг по времени, с

τ – время, с,

ρ – плотность, кг/ m^3 ,

φ – модуль Тиле,

$\Phi(T)$ – приведенная энергия Гиббса, Дж/(моль·К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Higman C. Gasification / C. Higman, M. van der Burgt. – Gulf Professional Publishing, 2008. – 456 pp.
2. Grabner M. Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal / M. Grabner. – Wiley, 2015. – 384 pp.
3. Ol'khovskii G.G. Solid fuel gasification in the global energy sector (A review) // Thermal Engineering. – 2015. – Vol. 62. – P. 465–472.
4. Wang T. Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies / T. Wang, G. Stiegel. – Woodhead Publishing, 2016. – 928 pp.
5. Suarez-Ruiz I. New Trends in Coal Conversion / I. Suarez-Ruiz, M. Diez, F. Rubiera. – Woodhead Publishing, 2019. – 542 pp.
6. Анализ технологических решений для ПГУ с внутрицикловой газификацией угля: монография / под ред. А.Ф. Рыжкова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – 564 с.
7. Wall T.F. Combustion processes for carbon capture / T.F. Wall, H. M. El-Khair // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31. – P. 31–47.
8. Boot-Handford M. E. Carbon capture and storage update / M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. Anthony [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2014. – Vol. 7. – P. 130–189.
9. Bui M. Carbon capture and storage (CCS): The way forward / M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow [et al.] // Energy and Environmental Science. – 2018. – Vol. 11. – Iss. 5. – P. 1062–1176.
10. Pettinau A. Techno-economic comparison between different technologies for a CCS power generation plant integrated with a sub-bituminous coal mine in Italy / A. Pettinau, F. Ferrara, C. Amorino // Applied Energy. – 2012. – Vol. 99. – P. 32–39.
11. Cau G. Comparative performance assessment of USC and IGCC power plants / G. Cau, V. Tola, P. Deiana // Fuel. – 2014. – Vol. 116. – P. 820–833.
12. Moioli S. Pre-combustion CO₂ Removal in IGCC Plant by MDEA Scrubbing: Modifications to the Process Flowsheet for Energy Saving / S. Moioli, L. A. Pellegrini, M. C. Romano, A. Giuffrida. // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 114. – P. 2136–2145.

13. Cormos A.M. Techno-economic assessment of combined hydrogen & power co-generation with carbon capture: The case of coal gasification / A.M. Cormos, C.C. Cormos // Applied Thermal Engineering. – 2018. – <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.10.064>.
14. Usman M. Assessment of a membrane contactor process for pre-combustion CO₂ capture by modelling and integrated process simulation / M. Usman, M. Hillestad, L. Deng // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2018. – Vol.71. – P. 95-103.
15. Oki Y. Development of High-efficiency Oxy-fuel IGCC System / Y. Oki, H. Hamada, M. Kobayashi, I. Yuri, S. Hara // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 114. – P. 501–504.
16. Romano M. C. Long-term coal gasification-based power plants with near-zero emissions. Part A: Zecomix cycle / M. C. Romano, G. G. Lozza // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2010. – Vol. 4. – № 3. – P. 459–468.
17. Рябов Г.А. Сепарация CO₂ с использованием химических циклов сжигания и газификации топлив / Г.А. Рябов, О.М. Фоломеев, Д.С. Литун, Д.А. Санкин // Теплоэнергетика. – 2009. – № 6. – С. 39–49.
18. Рябов Г.А. Использование технологии циркулирующего кипящего слоя для улавливания CO₂. Сжигание и газификация в химических циклах / Г.А. Рябов, Д.А. Санкин, О.М. Фоломеев // Известия РАН. Энергетика. – 2014. – № 5. – 27–36.
19. Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants. Volume 1a: Bituminous Coal (PC) and Natural Gas to Electricity, Revision 3. – 2015. Report DOE/NETL-2015/1723. US Department of Energy (DOE). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.netl.doe.gov/projects/files/CostandPerformanceBaselineforFossilEnergyPlantsVolume1aBitCoalPCandNaturalGasToElectRev3_070615.pdf.
20. Dindi A. Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage / A. Dindi, D. Quang, L. Vega, E. Nashef, M. Abu-Zahra // Journal of CO₂ Utilization. – 2019. – Vol. 29. – P. 82–102.
21. Chiang P., Pan S. Carbon Dioxide Mineralization and Utilization / P. Chiang, S. Pan. Springer. – 2017. – 456 pp.

22. Reddy K. et al. Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO₂) / K. Reddy [et al.] // *Energy Procedia*. – 2011. – Vol. 4. – P. 1574–1583.
23. Ho H. Carbon Capture and Utilization Technology without Carbon Dioxide Purification and Pressurization: A Review on Its Necessity and Available Technologies / H. Ho, A. Iizuka, E. Shibata // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – P. 8941–8954.
24. Рыжков А.Ф. Химический рециклинг золы и промышленных отходов на угольной ТЭС с утилизацией CO₂ / А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, Г.Е. Масленников, П.В. Осипов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – №6. – С. 593–598.
25. Никитин А.Д. Использование CO₂ из дымовых газов ТЭС при производстве соды как способ решения экологических проблем и сохранения шиханов в республике Башкортостан / А.Д. Никитин, А.Ф. Рыжков, Г.Е. Масленников // *Использование твердых топлив для эффективного и экологически чистого производства электроэнергии и тепла. Сборник докладов V Международной научно-технической конференции*. Москва, 2020. – С. 114–118.
26. Зайцев А.В. Газогенераторные технологии в энергетике: монография / А.В. Зайцев, А.Ф. Рыжков, В.Е. Силин [и др.]; под ред. А.Ф. Рыжкова. – Екатеринбург : Сократ, 2010. – 611 с.
27. Susaki M. Air-blown IGCC System - World's First Successful Continuous Three-month Operation and Commercial Application Plans // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. – 2009. – Vol. 46-1. – P. 5–8.
28. Huang Y. Techno-economic study of CO₂ capture and storage in coal fired oxygen fed entrained flow IGCC power plants / Y. Huang [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – Vol. 89. – P. 916–925.
29. Ryzhkov A. F. Development of entrained-flow gasification technologies in the Asia-Pacific region (review) / A.F. Ryzhkov, T. F. Bogatova, Z. Lingyan, P.V. Osipov. // *Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 63. – Iss. 11. – P. 791–801.

30. Zheng L. Comparison of Shell, Texaco, BGL and KRW gasifiers as part of IGCC plant computer simulations / L. Zheng, E. Furinsky // *Energy Conversion and Management*. – 2005. – Vol. 46. – P. 1767–1779.
31. Cau G. Comparative performance assessment of USC and IGCC power plants integrated with CO₂ capture systems / G. Cau, V. Tola, P. Deiana // *Fuel*. – 2014. – Vol. 116. – P. 820–833.
32. Damen K. Performance and modelling of the pre-combustion capture pilot plant at the Buggenum IGCC / K. Damen [et al.] // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 63. – P. 6207–6214.
33. IGCC (Integrated coal Gasification Combined Cycle Power Plants). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.mhi.com/products/energy/integrated_coal_gasification_combined_cycle.html.
34. Giuffrida A. Thermodynamic analysis of air blown gasification for IGCC applications / A. Giuffrida, M. C. Romano, G. Lozza // *Applied Energy*. – 2011. – Vol. 88. – № 11. – P. 3949–3958.
35. Giuffrida A. Thermodynamic assessment of IGCC power plants with hot fuel gas desulfurization / A. Giuffrida, M. C. Romano, G. Lozza // *Applied Energy*. – 2010. – Vol. 87. – P. 3374–3383.
36. Giuffrida A. Efficiency enhancement in IGCC power plants with air-blown gasification and hot gas clean-up / A. Giuffrida, M. C. Romano, G. Lozza // *Energy*. – 2013. – Vol. 53. – P. 221–229.
37. Ryzhkov A. Technological solutions for an advanced IGCC plant / A. Ryzhkov, T. Bogatova, S. Gordeev // *Fuel*. – 2018. – Vol. 214. – P. 63–72.
38. Клер А.М. Угольная парогазовая установка с нагревом рабочего тела газотурбинного цикла в регенеративных теплообменниках периодического действия / А.М. Клер, Э.А. Тюрина, А.С. Медников // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323. – № 4. С. 75–80.
39. Клер А.М. Оптимизационные исследования парогазовой установки с газификацией угля и высокотемпературным подогревом дутьевого воздуха / А.М.

- Клер, А.Ю. Маринченко, Ю.М. Потанина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 3. С. 7–17.
40. Ольховский Г.Г. Разработка отечественной ПГУ с газификацией угля / Г.Г. Ольховский, С.И. Сучков, П.А. Березинец [и др.] // Теплоэнергетика. – 2010. – № 2. – С. 19–26.
41. Сучков С.И. Разработка отечественной технологии газификации углей для парогазовых установок / С.И. Сучков // Энергетик. – 2013. – № 6. – С. 73–78.
42. Сучков С.И. Разработка энергетической технологии газификации твердого топлива: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М. Всерос. теплотехн. науч.-исслед. ин-т (ВТИ). – 2011. – 45 с.
43. Комплексные исследования энергоблоков электростанций и энергоустановок Щинников П.А., Ноздренко Г.В., Боруш О.В. и др. монография / Новосибирск, 2020. Сер. Монографии НГТУ 477 с.
44. Ноздренко Г.В. Комбинированное производство электро- и теплоэнергии, синтез-газа и водорода из угля / Г.В. Ноздренко, П.А. Щинников, О.В. Боруш, О.К. Григорьева, А.Г. Кузьмин // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2011. – № 1. – С. 18–23.
45. Боруш О.В. Эффективность двухтопливных парогазовых установок в условиях регионального топливно-энергетического баланса: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Новосибирск, НГТУ, 2019. – 38 с.
46. Предводителей А.С. Горение углерода / А.С. Предводителей, Л.Н. Хитрин, О.А. Цуханова, Х.И. Колодцев, М.К. Гроздовский. – М.-Л.: Изд. АН СССР. – 1949. – 407 с.
47. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Б.В. Канторович. – М.: Издательство АН СССР, 1958. – 598 с.
48. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва / Л.Н. Хитрин. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1957. – 452 с.
49. Лавров Н.В. Физико-химические основы процесса горения топлива / Н.В. Лавров. – М.: Наука, 1971. – 275 с.

50. Кнорре Г.Ф. Теория топочных процессов / Г.Ф. Кнорре [и др.] – М.: Энергия, 1966. – 491 с.
51. Бабий В.И. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела / В.И. Бабий, Ю.Ф. Куваев. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 208 с.
52. Виленский Т.Ф. Динамика горения пылевидного топлива / Т.Ф. Виленский, Д.М. Хзмалян. – М.: Энергия, 1977. – 248 с.
53. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода / Е.С. Головина. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 176 с.
54. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др.; под ред. В.В. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1986. – 312 с.
55. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. 3-е изд. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
56. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов / О. Левеншпиль. пер. с англ. – М.: Химия, 1969. – 624 с.
57. Mularski J. A review of recent studies of the CFD modelling of coal gasification in entrained flow gasifiers, covering devolatilization, gas-phase reactions, surface reactions, models and kinetics / J. Mularski, H. Pawlak-Kruczek, N. Modlinski // Fuel. – 2020. – Vol. 271. 117620.
58. Зельдович Я.Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале / Я.Б. Зельдович // Журнал физической химии. – 1939. – Т. 13. – Вып. 2. – С. 163–168.
59. Haugen N. The conversion mode of a porous carbon particle during oxidation and gasification / N. Haugen, M. Tilghman, R. Mitchell // Combustion and Flame. – 2014. – Vol. 161. – Iss. 2. – P. 612–619.
60. Tilghman M. Comprehensive Char Particle Gasification Model Adequate for Entrained-Flow and Fluidized-Bed Gasifiers / Tilghman, N. Haugen, M. R. Mitchell // Energy and Fuels. – 2017. – Vol. 31. – P. 2164–2174.

61. Gilot P. A Simplified Model Accounting for the Combustion of Pulverized Coal Char Particles in a Drop Tube Furnace / P. Gilot, A. Brillard, J. Brilhac, C. Schönnenbeck // *Energy and Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – P. 11391–11403.
62. Thiele E.W. Relation between catalytic activity and size of particle / E.W. Thiele // *Industrial and engineering chemistry*. – 1939. – № 31(7). – P. 916–920.
63. Швыдкий В.С. Математическая модель процесса обжига рудугольных окатышей на конвейерной машине / В.С. Швыдкий, Ю.Г. Ярошенко, Н.А. Спириин, В.В. Лавров // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2017. – Т. 60. – № 4. – С. 329–335.
64. Швыдкий В.С. Моделирование процесса обжига металлизированных окатышей с учетом происходящих в них физико-химических превращений / В.С. Швыдкий, Ю.Г. Ярошенко, Н.А. Спириин, В.В. Лавров // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. – 2018. – № 4. – С. 36–40.
65. Швыдкий В.С. Моделирование процесса обжига рудугольных окатышей на конвейерной машине / В.С. Швыдкий, Ю.Г. Ярошенко, Н.А. Спириин, В.В. Лавров // *Вестник горно-металлургической секции российской академии естественных наук. Отделение металлургии*. – 2018. – № 41. – С. 39–46.
66. Катализ в кипящем слое: монография / под ред. И. П. Мухленова. – Л.: Химия, 1971. – 312 с.
67. Mallick D. Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering / D. Mallick, P. Mahanta, V. Moholkar // *Fuel*. – 2017. – Vol. 204. – P. 106–128.
68. Feroso J. Kinetic models comparison for steam gasification of different nature fuel chars / J. Feroso [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. Vol. – 91. – Iss. 3. – P. 779–786.
69. Mahinpey N. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies / N. Mahinpey, A. Gomez // *Chemical Engineering Science*. – 2016. Vol. – 148. – P. 14–31.
70. Irfan M. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review / M. Irfan, M. Usman, K. Kusakabe // *Energy*. – 2011. Vol. – 36. – P. 12–40.

71. Bhatia S. A Random Pore Model for Fluid-Solid Reactions: 1. Isothermal, Kinetic Control / S. Bhatia, D. Perlmutter // *AIChE Journal*. – 1980. – Vol. 26. – Iss. 3. – P. 379–386.
72. Оренбах М.С. Реакционная поверхность при гетерогенном горении / М.С. Оренбах. – Новосибирск: Наука, 1973. – 201 с.
73. Мельников Д.А. Исследование сравнительных кинетических характеристик при сжигании топлив в воздушной среде и в среде кислорода и двуокиси углерода / Д.А. Мельников, Г.А. Рябов, Н.В. Чернявский // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2015. – Т. 3, №4. – С. 31–37.
74. Головина Е.С. Газификация кокса углей водяным паром / Е.С. Головина, Б.Г. Арабаджиев, В.М. Кочан // *Теплоэнергетика*. – 1995. – № 8. – С. 56–61.
75. Козлов А.Н. Экспериментальное определение теплофизических характеристик и кинетико-термодинамический анализ гетерогенных систем на примере твёрдых топлив: дис. ... канд. техн. наук. – Иркутск, ИСЭМ СО РАН, 2016. – 152 с.
76. Hasegawa T. Gas Turbine Combustion and Ammonia Removal Technology of Gasified Fuels / T. Hasegawa // *Energies*. – 2010. – V. 3. – № 3. – P. 335–449.
77. Nyashina G.S. Effects of plant additives on the concentration of sulfur and nitrogen oxides in the combustion products of coal-water slurries containing petrochemicals / G.S. Nyashina , G.V. Kuznetsov , P.A. Strizhak // *Environmental Pollution*. – 2020. – Vol. 258. – 113682.
78. Kuznetsov G.V. The ignition of the bio water-coal fuel particles based on coals of different degree metamorphism / G.V. Kuznetsov , D.Yu Malyshev , Zh.A. Kostoreva, S.V. Syrodoy, N. Yu. Gutareva // *Energy*. – 2020. – Vol. 201. –117701.
79. Prationo W. Influence of steam on ignition of Victorian brown coal particle stream in oxy-fuel combustion: In-situ diagnosis and transient ignition modelling / W. Prationo, L. Zhang // *Fuel*. – 2016. – Vol. 181. – P. 1203–1213.
80. Kops R. Effect of steam on the single particle ignition of solid fuels in a drop tube furnace under air and simulated oxy-fuel conditions / R. Kops [et al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2019. – Vol. 37. – P. 2977–2985.

81. Roberts D. Linking laboratory data with pilot scale entrained flow coal gasification performance. Part 1: Laboratory characterization / D. Roberts, A. Ilyushechkin, D. Harris // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 94. – P. 86–93.
82. Crnomarkovic N. Experimental investigation of role of steam in entrained flow coal gasification / N. Crnomarkovic, B. Repic, R. Mladenovic [et al.] // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – P. 194–202.
83. Ba Z. Developing efficient gasification technology for high-sulfur petroleum coke to hydrogen-rich syngas production / Z. Ba [et al.] // *Fuel*. – 2020. – Vol. 267. – 117170.
84. Ju Y. Evaluation of the energy efficiency of the Shell coal gasification process by coal type / Y. Ju, C.-H. Lee // *Energy Conversion and Management*. – 2017. – Vol. 143. – P. 123–136.
85. Kim M. Numerical analysis on the performance of a 300 MW IGCC coal gasifier under various operating conditions / M. Kim [et al.] // *Fuel*. – 2019. – Vol. 257. – 116063.
86. Upadhyay D. Air-Steam gasification of lignite in a fixed bed gasifier: Influence of steam to lignite ratio on performance of downdraft gasifier / D. Upadhyay, K. Panchal, A. Sakhiya, R. Patel // *Energy*. – 2020. – Vol. 211. – 118187.
87. Xiao R. High-Temperature Air/Steam-Blown Gasification of Coal in a Pressurized Spout-Fluid Bed / R. Xiao, M. Zhang, B. Jin, Y. Huang // *Energy & Fuels*. – 2006. – Vol. 20, № 2. – P. 715–720
88. Ju F. Experimental study of a commercial circulated fluidized bed coal gasifier / F. Ju, H. Chen, H. Yang [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91. – P. 818–822.
89. Oh G. Gasification of coal water mixture in an entrained-flow gasifier: Effect of air and oxygen mixing ratio / G. Oh, H. Ra, S. Yoon [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. – 2018. – Vol. 129. – P. 657–664.
90. Briesemeister L. Air-Blown Entrained-Flow Gasification of Biocoal from Hydrothermal Carbonization / L. Briesemeister [et al.] // *Chemical Engineering & Technology*. – 2017. – Vol. 40(2). – P. 270–277.

91. Сучков С.И. Экспериментальная проработка и проектирование горнового газогенератора на паровоздушном дутье для опытной ПГУ / С.И. Сучков, В.И. Бабий, Е.В. Шукин [и др.] // Электрические станции. –1991. –№ 10. – С. 27–35.
92. Губин В.Е. Результаты проведения испытаний опытно - промышленной установки слоевой газификации угля / В.Е. Губин, А.С. Заворин, К.Б. Ларионов, А.С. Матвеев, С.А. Янковский// Углекислотная и экология Кузбасса. Сборник тезисов докладов. Кемерово: ФИЦ УУХ СО РАН. – 2020. – С. 15.
93. Нагорнов А.Н. Исследование и разработка технологии газификации малозольных углей в плотном слое под давлением при паровоздушном дутье: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Барнаул, АлтГТУ, 2011. – 20 с.
94. Дубинин А.М. Воздушная газификация угля в двухкамерном газогенераторе с циркулирующим псевдоожиженным слоем / А.М. Дубинин, В.Г. Тупоногов, Ю.А. Каграманов // Теплоэнергетика. – 2017. – № 1. – С. 55–61.
95. Дубинин А.М. Оптимальные параметры воздушной газификации углей в газогенераторе с заторможенным циркуляционным псевдоожиженным слоем / А.М. Дубинин, С.П. Маврин // Химия твердого топлива. –2016. –№ 3. – С. 40–46.
96. Дубинин А.М. Паровая газификация углей при избытке водяного пара / А.М. Дубинин, Е.В. Черепанова, О.А. Обожин // Химия твердого топлива. – 2015. – № 2. – С. 31–33.
97. Дубинин А.М. Моделирование газификации углей водяным паром / А.М. Дубинин, Г.Р. Кагарманов, О.А. Обожин // Химия твердого топлива. – 2012. – № 3. – С. 30–33.
98. Степанов С.Г. Газификация канско-ачинского угля в прямоточном пылеугольном реакторе / С.Г. Степанов, С.Р. Исламов, В.А. Суслов // Химия твердого топлива. – 1989. – № 3. – С. 93–98.
99. Степанов С.Г. Математическое моделирование газификации угля в прямоточном пылеугольном реакторе / С.Г. Степанов, С.Р. Исламов // Химия твердого топлива. – 1989. – № 3. – С. 87–92.

100. Степанов С.Г. Численное моделирование процесса газификации угольной пыли / С. Г. Степанов, С. Р. Исламов // *Промышленная теплотехника*. – 1989. – Т. 11, № 4. – С. 108–112.
101. Abaimov N.A. Investigation of two-stage air-blown and air-steam-blown entrained-flow coal gasification / N.A. Abaimov, A.F. Ryzhkov, E.B. Butakov, A.P. Burdukov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2017. – Vol. 899. – № 9. – 092001.
102. Butakov E. Investigation of steam-air gasification of mechanically activated coal fuel at a setup with thermal capacity of 1 MW / E. Butakov, A. Burdukov, I. Siniakov, G. Chernova // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1382. № 1. – 012145.
103. Abaimov N.A. Investigation of steam-air-blown two-stage entrained-flow gasification of mechanoactivated coal / N.A. Abaimov, E.B. Butakov, A.P. Burdukov, A.F. Ryzhkov // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – Vol. 2015(1). – 020001.
104. Ryzhkov A.F. Modernization of Air-Blown Entrained-Flow Gasifier of Integrated Gasification Combined Cycle Plant / A.F. Ryzhkov, N.A. Abaimov, I. G. Donskoi, D. A. Svishchev // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2018. – Vol. 54. – № 3. – P. 337–344.
105. Wang L. *Advanced Air and Noise Pollution Control* / L. Wang, N. Pereira, Y. Hung // New Jersey. Humana Press Inc. – 537 pp.
106. Hossein Sahraei M. A survey on current advanced IGCC power plant technologies, sensors and control systems / M. Hossein Sahraei, D. McCalden, R. Hughes, L. Ricardez-Sandoval // *Fuel*. – 2014. – Vol. 137. – P. 245–259.
107. Chan W. A hot syngas purification system integrated with downdraft gasification of municipal solid waste / W. Chan [et al.] // *Applied Energy*. – 2019. – Vol. 237. – P. 227–240.
108. Vamvuka D. Flue Gas Desulfurization at High Temperatures: A Review / D. Vamvuka, C. Arvanitidis, D. Zachariadis // *Environmental engineering science*. – 2004. . – Vol. 21. – P. 525–547.
109. Woolcock P. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas / P. Woolcock, R. Brown // *Biomass and bioenergy*. – 2013. – Vol. 52. – P. 54–84.

110. Jazbec M. Kinetic and thermodynamic analysis of the fate of sulphur compounds in gasification products / M. Jazbec, K. Sendt, B. Haynes // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83. – P. 2133–2138.
111. Kobayashi M. Performance evaluation of honeycomb shaped sorbent for sulfur removal in advanced oxy-fuel IGCC power generation plant / M. Kobayashi, H. Akiho // *Fuel*. – 2017. – Vol. 203. – P. 1015–1025.
112. Meng X. et al. In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review / X. Meng [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91. – P. 964–981.
113. Cheah S. Review of Mid- to High-Temperature Sulfur Sorbents for Desulfurization of Biomass- and Coal-derived Syngas / S. Cheah [et al.] // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – P. 5291–5307.
114. Meng X. Thermodynamic Analysis and Kinetics Model of H₂S Sorption Using Different Sorbents / X. Meng, W. Jong, A. Verkooijen // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2009. – Vol. 28(3). – P. 360–371.
115. Wu M. Ordered mesoporous Zn-based supported sorbent synthesized by a new method for high-efficiency desulfurization of hot coal gas / M. Wu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 353. – P. 273–287.
116. Girard V. Innovative low temperature regenerable zinc based mixed oxide sorbents for synthesis gas desulfurization / V. Girard [et al.] // *Fuel*. – 2015. – Vol. 140. – P. 453–461.
117. Kaneko S. Operational results of 200 t/d IGCC pilot plant in Nakoso/ S. Kaneko, T. Hashimoto, T. Furuya, S. Uchida // *Materials at High Temperatures*. – 1997. – Vol. 14:2. – P. 87–94.
118. Kobayashi M. Evaluation of dry acid gas removal process on bench scale test facility coupled with syngas produced by O₂/CO₂-blown gasifier / M. Kobayashi [et al.] // *Fuel*. – 2019. – Vol. 250. – P. 144–153.
119. Gupta R. Desulfurization of Syngas in a Transport Reactor / R. Gupta [et al.] // *Environmental Progress*. – 2001. – Vol. 20(3). – P. 187 – 195.

120. Gupta R. Desulfurization of Hot Syngas Containing Hydrogen Chloride Vapors Using Zinc Titanate Sorbents / R. Gupta, W. O'Brien // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2000. – Vol. 39(3). – P. 610–619.
121. Епихин А.Н. Перспективы использования природных железомарганцевых сорбентов сероводорода для высокотемпературной очистки синтез-газа / А.Н. Епихин, И.О. Крылов, А.А. Сомов, С.И. Сучков, К.В. Тимашков, А.А. Строков, И.Г. Луговская // *Электрические станции*. – 2012. – № 2. – С. 29–34.
122. Устройство высокотемпературной сероочистки генераторного газа для мощных парогазовых установок Сучков С.И., Епихин А.Н. Патент на полезную модель RU 139062 U1, 10.04.2014. Заявка № 2013139075/05 от 23.08.2013.
123. Строков А.А. Исследование высокотемпературной сероочистки синтез-газа природной железомарганцевой рудой в кипящем слое / А.А. Строков, А.Н. Епихин, В.И. Угначёв, К.В. Тимашков // *Энергетик*. – 2012. – № 11. – С. 39–41.
124. Nikitin A. D. Determining kinetic constants for reactions of zinc oxide sorbents with syngas components / Y. A. Kagramanov, A. F. Ryzhkov, V. G. Tuponogov, A. D. Nikitin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1359(1).
125. Nikitin A. D. Multiple gas-solid reactions in a porous sorbent applied to warm gas desulfurization / Y. A. Kagramanov, V. G. Tuponogov, A. F. Ryzhkov, A. D. Nikitin // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59(29). – P. 12943–12954
126. Кузнецов Г.В. Механизм подавления оксидов серы в продуктах окислительного термолиза углей при их сжигании в смеси с диспергированной древесиной / Г.В. Кузнецов, С.А. Янковский, А.А. Толокольников, И.В. Чередник // *Химия твердого топлива*. – 2020. – № 5. – С. 64–70.
127. Янковский С.А. Особенности физико-химических превращений смесевых топлив на основе типичных каменных углей и древесины при нагреве / С.А. Янковский, Г.В. Кузнецов // *Химия твердого топлива*. – 2019. – № 1. – С. 26–33.
128. Gupta R. High-Temperature Sulfur Removal in Gasification Applications. [Электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа: <https://www.globalsyngas.org/uploads/eventLibrary/36GUPTA.pdf>

129. Fan H. Microkinetics of H₂S Removal by Zinc Oxide in the Presence of Moist Gas Atmosphere / H. Fan [et al.] // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2003. – Vol. 12. – P. 43–48.
130. Sun J. Kinetics of Zinc Oxide Sulfidation for Packed-Bed Desulfurizer Modeling / J. Sun [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2007. – Vol. 21. – №. 4. – P. 1863–1871.
131. Jun H. The Effect of HCl and H₂O on the H₂S Removing Capacities of Zn-Ti-based Desulfurization Sorbents Promoted by Cobalt and Nickel Oxide / H. Jun [et al.] // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2004. – Vol. 21(2) – P. 425–429.
132. Dolan M. Sulfur removal from coal-derived syngas: thermodynamic considerations and review / M. Dolan [et al.] // *Asia-Pacific journal of chemical engineering*. – 2012. – Vol. 7. – P. 1–13.
133. *Металлургия цинка и кадмия: учебное пособие* / Ю.П. Романтеев, А.Н. Федоров, С.В. Быстров; под ред. В.П. Быстрова. – М.: МИСиС, 2006. – 193 с.
134. Gioia F. Experimental study of the direct reduction of sinterized zinc oxide by hydrogen / F. Gioia, G. Mura, A. Viola // *Chemical Engineering Science*. – 1977. – Vol. 32. – P. 1401–1409.
135. Kim B. A Kinetic Study of the Carbothermic Reduction of Zinc Oxide with Various Additives / B. Kim [et al.] // *Materials Transactions*. – 2006. – Vol. 47. – № 9. – P. 2421–2426.
136. Chuayboon S. Combined ZnO reduction and methane reforming for co-production of pure Zn and syngas in a prototype solar thermochemical reactor / S. Chuayboon, S. Abanades // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 211. – 106572.
137. Siriwardane R. Interaction of H₂S with zinc titanate in the presence of H₂ and CO / R. Siriwardane, J. Poston // *Applied Surface Science*. – 1990. – Vol. 45. – P. 131–139.
138. Цанев С.В. Газотурбинные и парогазовые установки тепловых электростанций / С.В. Цанев, В.Д. Буров, А.Н. Ремезов – М.: Изд-во МЭИ, 2002. – 584 с.
139. Филиппов П.С. Влияние способов управления теплофизическими параметрами рабочего тела на энергетические показатели газотурбинного цикла ПГУ на искусственном газовом топливе : дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, УрФУ, 2021. – 239 с.

140. Фаворский О.Н., Батенин В.М., Зейгарник Ю.А. Комплексная парогазовая установка с впрыском пара и теплонасосной установкой (ПГУ МЭС60) для АО "Мосэнерго" // Теплоэнергетика, 2001, № 9. – С. 50–58.
141. Стырикович М.А., Фаворский О.Н., Батенин В.М. и др. Парогазовая установка с впрыском пара: возможности и оптимизация параметров цикла // Теплоэнергетика, 1995, № 10. – С. 52–57.
142. Даниленко А.С. Оптимизация параметров рабочего процесса газотурбинной установки с технологией STIG на базе тепловой диаграммы рабочего тела сложного состава / А.С. Даниленко, А.Э. Пожарицкий, С.В. Юрков // Вестник молодежной науки. – 2017. – №4. – С. 1–9.
143. Nikitin A.D. The effect of steam on air gasification of mechanically activated coal in a flow reactor / A.D. Nikitin, A.F. Ryzhkov, E.B. Butakov, A.P. Burdukov // Thermal Science. – 2021. – Vol. 25, Iss. 1. – Part A. – P. 321–330.
144. Nikitin A. D. Investigation of multistage air-steam-blown entrained-flow coal gasification / A. D. Nikitin, N. A., Abaimov, E. B. Butakov, A. P. Burdukov, A. F. Ryzhkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1677(1). – 012043
145. Hara S. Examination of Gasification Characteristics of Pressurized Two-Stage Entrained Flow Coal Gasifier / S. Hara, K. Ichikawa, J. Inumaru, M. Ashizawa // International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering. – 2001. – Vol. 44. – P. 337–343.
146. Патент на полезную модель № 181126 Российская Федерация, МПК С10J 3/20. Вихревой газогенератор / А.Д. Никитин, Г.И. Худякова, А.Ф. Рыжков; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина». – № 2017141463; заявл. 28.11.17; опубл. 04.07.18.
147. Donskoy I.G. Coal gasification process simulations using combined kinetic-thermodynamic models in one-dimensional approximation / I.G. Donskoy, V.A. Shamansky, A.N. Kozlov, D.A. Svishchev // Combustion Theory and Modelling. – 2017. – Vol. 21. – № 3. – P. 529–559.

148. Donskoy I. G. Influence of Coal-Biomass Fuel Composition on the Efficiency of Its Conversion in Entrained-Flow Gasifiers / I.G. Donskoy // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. – Vol. 53. – №2. – P. 113–119.
149. Донской И.Г. Расчет режимов слоевой газификации угля с помощью термодинамической модели с макрокинетическими ограничениями / И.Г. Донской, А.В. Кейко, А.Н. Козлов, Д.А. Свищёв, В.А. Шаманский // *Теплоэнергетика*. – 2013. – № 12. – С. 56–61.
150. Донской И.Г. Численное исследование режимов работы одноступенчатого поточного газогенератора с паровоздушным дутьем / И.Г. Донской // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика*. – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 13–23.
151. Никитин А.Д. Методика расчета режима работы двухступенчатого поточного газогенератора / А.Д. Никитин, Г.И. Худякова, А.Ф. Рыжков // *Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве: сборник докладов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2017) с международным участием*. – Екатеринбург, УрФУ, 2017. – С. 87–91.
152. Hara S. Development of evaluation technology on various phenomenon in coal gasifier [Электронный ресурс] / S. Hara // *Proceedings of the Second International Freiberg Conference on IGCC and Xtl Technologies*. – 2007. – Режим доступа: <http://tufreiberg.de/sites/default/files/media/institut-fuer-energieverfahrenstechnik-143/publikationen/2007-5-4.pdf>.
153. Баскаков А.П. Физико-химические основы тепловых процессов / А.П. Баскаков, Ю.В. Волкова. – М.: Теплотехник, 2013. – 173 с.
154. Кузнецов Н.В. Тепловой расчет котельных агрегатов (Нормативный метод) / Н.В. Кузнецов и др. – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб.: НПО ЦКТИ, 1998. – 256 с.
155. Richter A. Detailed analysis of reacting particles in an entrained-flow gasifier / A. Richter, M. Vascellari, P. Nikrityuk, C. Hasse // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 144. – P. 95–108.

156. Худякова Г.И. Экспериментальное исследование термохимической конверсии коксового остатка угля методом термогравиметрического анализа: дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, УрФУ, 2015. – 212 с.
157. Kajitani S. Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace / S. Kajitani, S. Hara, H. Matsuda H. // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81. – P. 539–546.
158. Steibel M. Gasification kinetics of a bituminous coal at elevated pressures: Entrained flow experiments and numerical simulations / M. Steibel, S. Halama, A. Geibler, H. Spliethoff // *Fuel*. – 2017. – Vol. 196. – P. 210–216.
159. Abaimov N.A. Development of a model of entrained flow coal gasification and study of aerodynamic mechanisms of action on gasifier operation / N.A. Abaimov, A.F. Ryzhkov // *Thermal Engineering*. – 2015. – Vol. 62. – № 11. – P. 767–772.
160. Lahijani P. Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review / P. Lahijani [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – Vol. 41 (2015) – P. 615–632.
161. Handawy M. Koraiem. Kinetic Modeling of Pyrolysis and Combustion of High-Density Polyethylene-Based Polymer Mixtures / M. Koraiem Handawy, A.Yu. Snegirev, V.V. Stepanov, V.A. Talalov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1565. – 012097.
162. Snegirev A.Yu. Treatment of local extinction in CFD fire modeling / A.Yu. Snegirev, A.S. Tsoy // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2015. – Vol. 35. – P. 2519–2526.
163. Watanabe H. Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier / H. Watanabe, M. Otaka // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85. – P. 1935–1943.
164. Hashimoto T. Development of IGCC commercial plant with air-blown gasifier / T. Hashimoto, K. Sakamoto, Y. Kitagawa, Y. Hyakutake, N. Setani // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. – 2009. – Vol. 46. – № 2. – P. 1–5.
165. Nikitin A.D. Anthropogenic emissions from the combustion of composite coal-based fuels / A.D. Nikitin, G.S. Nyashina, A.F. Ryzhkov, P.A. Strizhak // *Science of The Total Environment*. – 2021. – Vol. 772. – 144909.
166. Kagramanov Y.A. Influence of the coal-derived synthesis gas composition on the thermal stability of ZnO sorbents in the desulfurization process / Y.A. Kagramanov, A.F.

- Ryzhkov, V.G. Tuponogov, A.D. Nikitin // Journal of Physics Conference Series. – 2019. – Vol. 1369. – 012030.
167. Nikitin A.D. Effect of steam supply to the air-blown gasifier on hot syngas desulphurization / A.D. Nikitin, N.A. Abaimov, E.B. Butakov, A.P. Burdukov A.F. Ryzhkov // Journal of Physics Conference Series. – 2019. – Vol. 1369. – 012029.
168. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание / В.П. Глушко [и др.] // Т.1. – М.: Наука, 1978. – 496 с.
169. Иориш В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Электронный ресурс] / В.С. Иориш и др. – М.: Наука, 2004. – Режим доступа: <http://twf.mpei.ac.ru/ТТНВ/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/index.htm>.
170. NIST Chemistry WebBook. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
171. Трухний А.Д. Парогазовые установки электростанций: учебное пособие для вузов / А.Д. Трухний. – М.: Издательский дом МЭИ, 2013. – 648 с.
172. Ривкин С.Л. Термодинамические свойства воды и водяного пара / С.Л. Ривкин, А.А. Александров. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 80 с.
173. Зимон А.Д. Физическая химия / А.Д. Зимон. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
174. Сокольский А.П. Исследование процессов горения натурального топлива / А.П. Сокольский, Ф.А. Тимофеева; под ред. Г.Ф. Кнорре. – Т. 5. – М. -Л.: Госэнергоиздат, 1948. – С. 175–184.
175. Шервуд Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. – Пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 696 с.
176. Aris R. On shape factors for irregular particles – I: The steady state problem. Diffusion and reaction / R. Aris // Chemical Engineering Science. – 1957. – Vol. 6, Iss. 6. – P. 262–268.
177. Nikitin A. D. The particle size effect on the steam-air conversion process of charcoal / A.D. Nikitin, G.I. Nikitina, A.F. Ryzhkov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2174. – 020144

178. Nikitin A. D. Production of nanoporous sorbents by partial steam-air conversion of charcoal / A.D. Nikitin, G.I. Nikitina, A.F. Ryzhkov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1128(1). – 012073.
179. Nikitin A.D. Effect of steam conversion parameters on the activated coal characteristics / A.D. Nikitin, G.I. Nikitina, S.V. Buinachev, A.F. Ryzhkov // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – Vol. 2015. – 020064.
180. Korobeinichev O.P. Combustion Chemistry of Energetic Materials Studied by Probing Mass Spectrometry / O.P. Korobeinichev, L.V. Kuibida, A.A. Paletsky, A.G. Shmakov // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – 1995. – Vol. 418. – P. 245–255.
181. Cool T.A. Studies of a Fuel-rich Propane Flame with Photoionization Mass Spectrometry / T.A. Cool, K. Nakajima, C.A. Taatjes, A. McIlroy, Ph. R. Westmoreland, M. E. Law, A. Morel // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2005. – Vol. 30. – P. 1681–168.
182. Knyazkov D.A. Experimental and numerical investigation of the chemical reaction kinetics in H₂/CO syngas flame at a pressure of 1–10 atm / D.A. Knyazkov, T.A. Bolshova, A.M. Dmitriev, A.G. Shmakov, O.P. Korobeinichev // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2017. – Vol. 53. – P. 388–397.
183. Kozlov A.N. A technique proximate and ultimate analysis of solid fuels and coal tar / A.N. Kozlov, D. A. Svishchev, I.G. Donskoy, V.A. Shamansky. A.F. Ryzhkov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – Vol. 122. – P. 1213–1220.
184. Chiesa P. A thermodynamic analysis of different options to break 60% electric efficiency in combined cycle power plants / P. Chiesa, E. Macchi // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. – 2004. – Vol. 126(4). – P. 770–785.
185. SGT5-4000F. Heavy-duty gas turbine (50 Hz). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.siemens-energy.com/global/en/offerings/power-generation/gas-turbines/sgt5-4000f.html#/>.
186. M701G Series. Gas Turbines. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://power.mhi.com/products/gasturbines/lineup/m701g>.

187. Костюк А.Г. Исследование влияния параметров ГТУ на ее характеристики с учетом дополнительных потерь в охлаждаемой газовой турбине / А.Г. Костюк, А.П. Карпунин // Теплоэнергетика. – 2015. – № 2. – С. 26–32.
188. Тепловые и атомные электрические станции: справочник / под общ. ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 608 с.
189. P. Chiesa, G. Lozza, L. Mazzocchi Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. – 2005. – Vol. 127. – P. 74–80.
190. European best practice guidelines for assessment of CO₂ capture technologies. 2011. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.ctc-n.org/sites/www.ctc-n.org/files/resources/d_4_9_best_practice_guide.pdf
191. Szima S. Finding synergy between renewables and coal: Flexible power and hydrogen production from advanced IGCC plants with integrated CO₂ capture / S. Szima [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2021. –Vol. 231. – 113866.

Приложение 1. Патент на полезную модель

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 181126

ВИХРЕВОЙ ГАЗОГЕНЕРАТОР

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)*

Авторы: *Никитин Александр Дмитриевич (RU), Худякова Галина Ивановна (RU), Рыжков Александр Филиппович (RU)*

Заявка № 2017141463

Приоритет полезной модели 28 ноября 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 04 июля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 28 ноября 2027 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Излиев Г.П. Излиев

Приложение 2. Описание полезной модели «Вихревой газогенератор»

Вихревой газогенератор (рисунок П2.1) содержит камеру 1 с футеровкой, группу форсунок 2 для подачи топлива и водяного пара в зону газификации, группу форсунок 3 для подачи топлива и воздуха в зону горения, пусковую форсунку 4, отверстие 5 для выхода продуктов сгорания и шлака, отверстие 6 для выхода синтез-газа, ванну 7 для шлака, теплообменник 8 для нагрева воздуха за счет теплоты продуктов сгорания, теплообменник 9 для нагрева пара за счет охлаждения синтез-газа, циклон 10 для очистки синтез-газа от твердых частиц, линию 11 подачи топлива, линию 12 подачи воздуха и линию 13 подачи пара (на чертеже показаны стрелками).

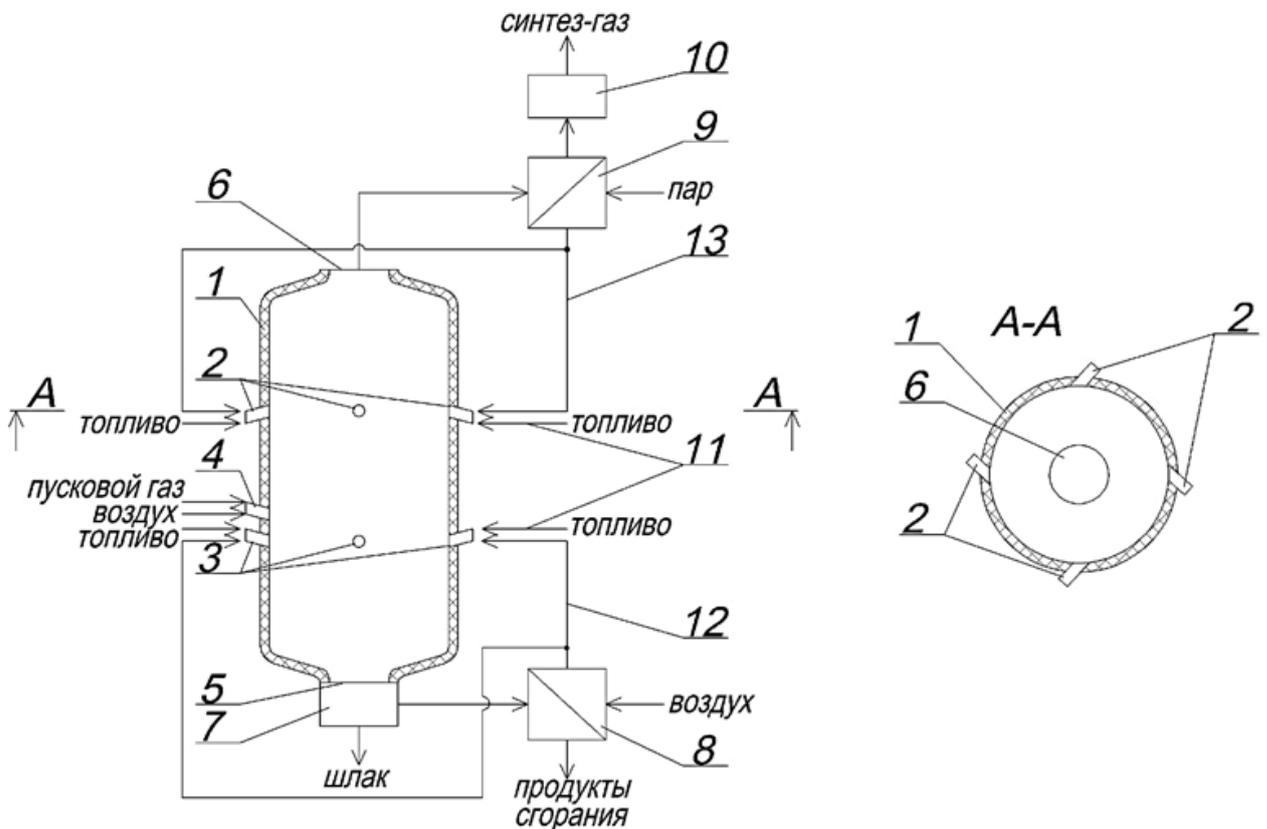


Рисунок П2.1 – Вихревой газогенератор

Группы форсунок 2 и 3 расположены в центральной части камеры 1 на расстоянии друг от друга равном $0,5...1,0$ диаметра камеры. Форсунки группы 2 имеют отклонение $15...20^\circ$ от поперечного сечения камеры в сторону отверстия 6 для выхода синтез-газа. Форсунки группы 3 и пусковая форсунка 4 имеют

отклонение $15...20^\circ$ от поперечного сечения камеры в сторону отверстия 5 для выхода продуктов сгорания и шлака.

В камере образуется два не смешивающихся между собой вихря, в одном происходит полное сгорание топлива, выделяющаяся теплота передается излучением второму вихрю, где осуществляется паровая газификация топлива.

Предлагаемый вихревой газогенератор позволяет с высокой эффективностью и без применения обогащенного кислородом дутья получать из низкосортных твердых топлив качественный синтез-газ, имеющий высокую теплоту сгорания и значительное содержание водорода.

Приложение 3. Методика расчета константы равновесия химической реакции

Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры рассчитывается по данным справочника В. П. Глушко [168]. Исходными данными являются коэффициенты полинома, описывающего зависимость приведенной энергии Гиббса $\Phi(T)$, Дж/(моль·К), от температуры для каждого участвующего в реакции вещества:

$$\Phi(T) = a_0 + a_1 \cdot \ln x + a_2 \cdot x^{-2} + a_3 \cdot x^{-1} + a_4 \cdot x + a_5 \cdot x^2 \quad (\text{П3.1})$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$, К.

По значению $\Phi(T)$ рассчитываются энергии Гиббса для каждого участвующего в реакции вещества:

$$\Delta G(T) = \Delta H_f(0) - T \cdot \Phi(T) \quad (\text{П3.2})$$

где $\Delta H_f(0)$ – энтальпия образования вещества при температуре 0 К, Дж/моль.

Изменение энергии Гиббса в результате реакции рассчитывается как разность между суммой энергии Гиббса для продуктов реакции и суммой энергии Гиббса для исходных веществ:

$$\Delta G_r(T) = \sum \Delta G_{\text{прод}}(T) - \sum \Delta G_{\text{исх}}(T) \quad (\text{П3.3})$$

Константа равновесия химической реакции вычисляется через изменение энергии Гиббса в результате реакции [155]:

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_r(T)}{R \cdot T}\right) \quad (\text{П3.4})$$

Приложение 4. Методика расчета эффективной константы скорости газификации с учетом реагирования внутри пор

Эффективная константа скорости гетерогенной реакции газификации твердого топлива рассчитывается по диффузионно-кинетической теории. Согласно [56] общее кинетическое уравнение для гетерогенной реакции первого порядка с учетом внутреннего реагирования имеет вид:

$$-\frac{1}{S} \cdot \frac{dN(A)}{dt} = k_{eff} \cdot C_{Ag} \quad (\text{П4.1})$$

$$k_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s \cdot \left(\varepsilon \cdot \frac{S_{pore}}{S} + 1 \right)}} \quad (\text{П4.2})$$

где S – внешняя площадь поверхности частицы, м^2 , N_A – количество находящегося в газовой фазе реагента A вступившего в реакцию, моль, k_{eff} – эффективная константа скорости гетерогенной реакции, отнесенная к внешней поверхности частицы, $\text{м}/\text{с}$, k_g – коэффициент массопередачи диффузией, $\text{м}/\text{с}$, k_s – константа скорости гетерогенной реакции, отнесенная к внешней поверхности частицы, $\text{м}/\text{с}$, ε – фактор эффективности, S_{pore} – суммарная площадь поверхности пор в частице, м^2 , C_{Ag} – концентрация реагента A в газовом потоке, $\text{моль}/\text{м}^3$.

С учетом стехиометрии в реакциях паровой и уголекислотной газификации скорость расходования углерода в твердой фазе будет равна скорости расходования H_2O и CO_2 в газовой фазе.

Коэффициент массопередачи диффузией определяется через диффузионное число Нуссельта (число Шервуда):

$$k_g = \frac{Nu_D \cdot D_{Ag}}{d} \quad (\text{П4.3})$$

где Nu_D – диффузионное число Нуссельта, D_{Ag} – коэффициент диффузии газа A в смеси, $\text{м}^2/\text{с}$, d – диаметр частицы, м .

При малых числах Рейнольдса (что имеет место при движении частиц в потоке газа) диффузионное число Нуссельта может быть рассчитано по формуле А. П. Сокольского и Ф. А. Тимофеевой [174]:

$$Nu_D = 2 + 0,17 \cdot Re^{0,66} \quad (\text{П4.4})$$

Число Рейнольдса:

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (\text{П4.5})$$

где u – скорость движения потока относительно частицы, м/с, d – диаметр частицы, м, ν – кинематическая вязкость среды, м²/с.

При поточной газификации твердого топлива размер частиц составляет порядка десятков мкм, и скорость движения потока относительно частицы мала. С целью упрощения расчетов диффузионное число Нуссельта принимается равным двум. Согласно проведенным оценкам это допущение приводит к погрешности около 5 % для частиц размером 250 мкм при температуре 1500 °С. Погрешность уменьшается с уменьшением размера частиц и с увеличением температуры.

Коэффициент диффузии газа А в смеси газов:

$$D_{Ag} = D_{Ag0} \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \quad (\text{П4.6})$$

где D_{Ag0} – коэффициент диффузии при стандартных условиях, P – давление, Па, T – температура, К, $n = 1,75$.

Коэффициент диффузии при стандартных условиях (0,1 МПа, 273 К) для бинарной смеси газов, м²/с, рассчитывается по кинетической теории Энского и Чепмена [175]:

$$D_{A-i} = 1,883 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot \left(\frac{1}{\mu_A} - \frac{1}{\mu_i} \right)}}{P \cdot \sigma_{A-I}^2 \cdot \Omega} \quad (\text{П4.7})$$

где T – температура, К, μ – молярная масса, кг/кмоль, P – абсолютное давление, Па, σ_{A-I} – параметр функции потенциальной энергии, 10⁻¹⁰ м, Ω – приведенный интеграл столкновений.

Полученные в результате расчета и используемые в дальнейшем значения коэффициента диффузии при стандартных условиях для смесей O₂-N₂, H₂O-N₂ и

CO₂-N₂ приведены в таблице ПЗ.1. Значение для O₂ близко к значению 0,16·10⁻⁴ м²/с, полученному при обработке экспериментальных данных В. И. Бабием [51].

Таблица П4.1 – Коэффициенты взаимной диффузии для газов при 0,1 МПа, 273 К

O ₂ -N ₂	H ₂ O-N ₂	CO ₂ -N ₂
1,56 10 ⁻⁵ м ² /с	1,83 10 ⁻⁵ м ² /с	1,19 10 ⁻⁵ м ² /с

Константа скорости гетерогенной реакции зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$k_s = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (\text{П4.8})$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, м/с, E_A – энергия активации, Дж/моль, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – температура, К.

Согласно В. В. Померанцеву [54] предэкспоненциальный множитель связан с энергией активацией соотношением:

$$\lg k_0 = 0,2 \cdot 10^{-4} \cdot E_A + 2 \quad (\text{П4.9})$$

Фактор эффективности ε характеризует степень использования внутренней поверхности поры и для частицы сферической формы вычисляется следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{3}{\varphi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh \varphi} - \frac{1}{\varphi} \right) \quad (\text{П4.10})$$

где φ – модуль Тиле:

$$\varphi = L \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{Aeff}}} \quad (\text{П4.11})$$

где L – длина поры, м, k – отнесенная к объему поры константа скорости гетерогенной реакции, 1/с, D_{Aeff} – эффективный коэффициент диффузии реагента А, м²/с.

$$k = k_s \cdot \frac{S_{pore}}{V_{pore}} \quad (\text{П4.12})$$

В соответствии с работой [176] длина поры для сферической частицы равна:

$$L = \frac{R}{3} \quad (\text{П4.13})$$

где R – радиус частицы, м.

Эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{Aeff} = \frac{1}{\frac{1}{D_{Ag}} + \frac{1}{D_{Knud}}} \quad (\text{П4.14})$$

Коэффициент Кнудсеновской диффузии:

$$D_{Knud} = \frac{2 \cdot r_{pore}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot \mu_A}} \quad (\text{П4.15})$$

где r_{pore} – средний радиус поры, м, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), μ_A – молярная масса реагента А, кг/моль.

Средний радиус поры может вычисляться по заданному распределению объема пор по радиусу пор (может быть измерено экспериментально методом ртутной порометрии либо методом сорбции азота), либо через отношение суммарного объема к общей площади поверхности пор, также измеренных экспериментально. Для цилиндрических пор отношение объема к площади равно:

$$\frac{V_{pore}}{S_{pore}} = \frac{L \cdot \pi \cdot r_{pore}^2}{2 \cdot \pi \cdot r_{pore} \cdot L + \pi \cdot r_{pore}^2} \approx \frac{L \cdot \pi \cdot r_{pore}^2}{2 \cdot \pi \cdot r_{pore} \cdot L} = \frac{r_{pore}}{2} \quad (\text{П4.16})$$

Откуда средний радиус пор равен:

$$r_{pore} = 2 \cdot \frac{V_{pore}}{S_{pore}} \quad (\text{П4.17})$$

Приложение 5. Результаты исследования паровой газификации индивидуальной частицы методом термогравиметрического анализа

В качестве исходного материала использован древесный уголь. Древесный уголь обладает развитой пористостью и позволяет моделировать с использованием крупных частиц и относительно невысоких температур (до 1000 °С) режимы конверсии мелких частиц каменного угля при высоких температурах в газогенераторе. Используемый древесный уголь получен промышленным способом при пиролизе березовых чурок в реторте с внешним нагревом. В течение 6 ч осуществлялась сушка сырья при температуре газов снаружи реторты 250–300 °С, затем в течение 6 ч осуществлялся пиролиз со средней скоростью нагрева 1 °С/мин до конечной температуры 500–550 °С. Характеристики исследуемого угля представлены в таблице П5.1.

Таблица П5.1 – Результаты технического и элементного анализа угля

$W, \%$	$A^d, \%$	$V^{daf}, \%$	$C^{daf}, \%$	$H^{daf}, \%$	$O^{daf}, \%$	$N^{daf}, \%$
2,3	2,7	6,2	97,4	0,9	1,1	0,6

d – на сухую массу

daf – на сухую беззольную массу

Исследования проводились на приборе термогравиметрического анализа *NETZSCH STA 449F3*, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром *QMS 403C Aëolos*. Использовался ТГ-держатель в виде плоской тарелки. Эксперименты осуществлялись в изотермическом режиме при температуре 800 °С [177]. Частица древесного угля нагревалась в аргоне со скоростью 20 °С/мин, выдерживалась в течение 5–10 минут для стабилизации температуры, затем подавался водяной пар (120 мл/мин) в смеси с аргоном (80 мл/мин). Для сопоставления проведены эксперименты с подачей воздуха. Расход воздуха составлял 80 мл/мин. Во всех опытах подавался аргон с постоянным расходом 20 мл/мин для защиты блока весов.

Для выбора модели взаимодействия частицы угля с паром и кислородом проведена серия по неполной конверсии индивидуальной частицы в форме куба с ребром около 12 мм и массой 400–450 мг в воздухе и смеси пар-аргон. Перед

экспериментом фиксировались проекции нижней и боковых граней частиц. При достижении степени конверсии $X=0,5$ подача окислителя прекращалась. Размер полученной частицы сопоставлялся с исходными проекциями. Фото исходной частицы и после неполной конверсии в воздухе и паре показаны на рисунке П5.1.

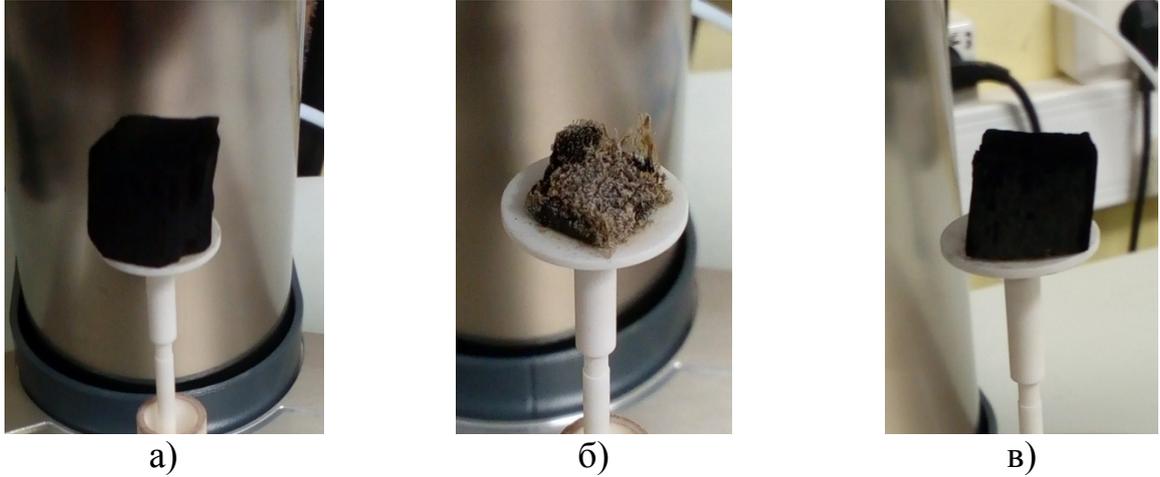


Рисунок П5.1 – Фото исходной частицы (а) и после неполной конверсии ($X=0,5$) в воздухе (б) и паре (в)

При сопоставлении частиц до и после неполной конверсии видно, что в воздухе частица равномерно сгорает сверху вниз, а в паре размеры частицы практически не изменяются, что позволяет сделать вывод о проникновении пара внутрь пор равномерно по всей внешней поверхности частицы и протекании реакции преимущественно внутри пор с уменьшением плотности частицы.

Для уточнения возможности применения модели сжимающегося ядра для расчета процесса паровой газификации частицы угля проведены опыты по полной конверсии в смеси пар-аргон индивидуальных частиц в форме куба со сторонами 6 и 13 мм и массой около 120 и 1250 мг соответственно. При изотермическом эксперименте и постоянной концентрации водяного пара единственным фактором, определяющим изменение наблюдаемой скорости конверсии, является площадь поверхности [6], что позволяет сопоставить результаты эксперимента с расчетом по применяемой модели.

При обработке результатов экспериментов вычислялась поверхностная скорость:

$$j = \frac{1}{S_0} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta \tau} \quad (\text{П5.1})$$

где S_0 – геометрическая площадь поверхности исходной частицы, м^2 .

Степень конверсии X :

$$X = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0 - m_{ash}} \quad (\text{П5.2})$$

где m_0 – масса в начале конверсии, m_τ – масса в текущий момент времени, m_{ash} – масса золы в конце конверсии.

Для сопоставления с экспериментальными данными вычислялась поверхностная скорость по модели стягивающегося ядра:

$$j^{расч} = j_0^{эксп} \cdot (1 - X)^{2/3} \quad (\text{П5.3})$$

где $j_0^{эксп}$ – экспериментально измеренная скорость конверсии в начальный момент времени.

Результаты обработки экспериментов и сопоставления с расчетом по модели стягивающегося ядра показаны на рисунке П5.2.

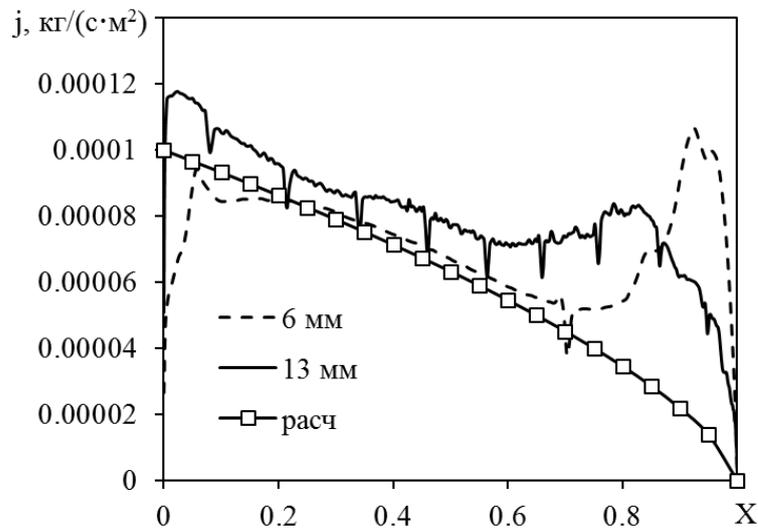


Рисунок П5.2 – Сопоставление экспериментальных данных с расчетом по модели стягивающегося ядра

Модель стягивающегося ядра корректно описывает экспериментальные кривые в диапазоне степени конверсии $0 < X < 0,7$. При $X = 0,8-0,9$ наблюдается увеличение скорости конверсии, что может объясняться объединением пор между собой, увеличением их диаметра и снижением внутридиффузионного сопротивления.

Приложение 6. Результаты экспериментального исследования изменения пористой структуры угля в ходе паровой газификации

При исследовании использован древесный уголь. Процесс получения и характеристики угля указаны в приложении 5, таблица П5.1.

Процесс паровой конверсии осуществлялся в лабораторном реакторе с плотным слоем периодического действия (рисунок П6.1) [178]. Реактор изготовлен из шамотного кирпича и представляет собой вертикальный цилиндрический канал внутренним диаметром 60 мм и высотой 600 мм, нагреваемый до заданной температуры в диапазоне до 1000 °С с помощью нихромовой проволоки. Температура у стенки и в центре реактора контролируется хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными в гильзы диаметром 8 мм. Мощность нагрева регулируется автотрансформатором. В нижнюю часть канала с расходом 1 кг/ч подается водяной пар, перегретый до 650–750 °С.

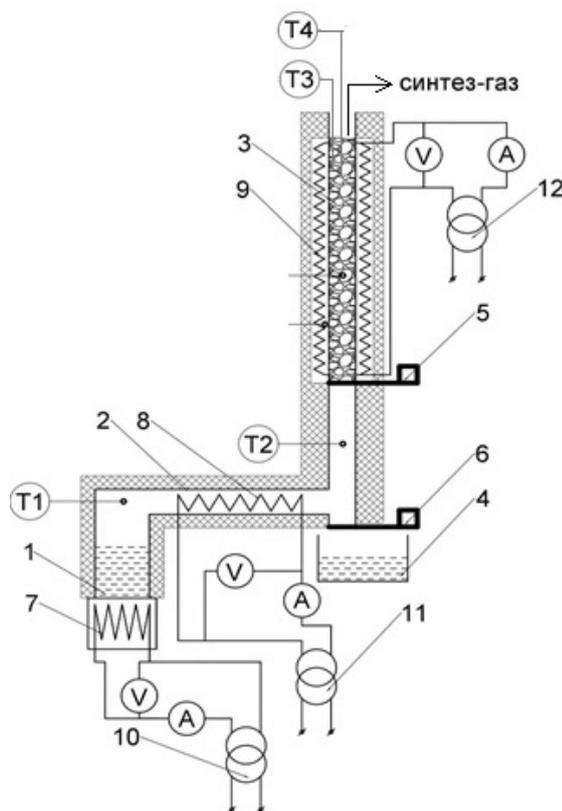


Рисунок П6.1 – Схема экспериментальной установки

- 1 – испаритель, 2 – пароперегреватель, 3 – реактор, 4 – емкость с водой,
 5 – решетка, 6 – задвижка, 7–9 – нагреватели, 10–12 – автотрансформаторы,
 Т – термопара, А – амперметр, V – вольтметр

Порция угля массой около 200 г загружается в реактор и образует на решетке слой высотой около 400 мм. После выдержки в течение заданного времени в диапазоне от 20 до 90 мин при температурах 800 и 900 °С уголь выгружается в емкость с водой. Полученный уголь (с увеличенной пористостью за счет взаимодействия с водяным паром, т.е. активированный) высушивается и взвешивается, в результате чего определяются значения убыли массы и степени конверсии для загруженного угля в целом. Полученные кривые убыли массы угля показаны на рисунке Пб.2.

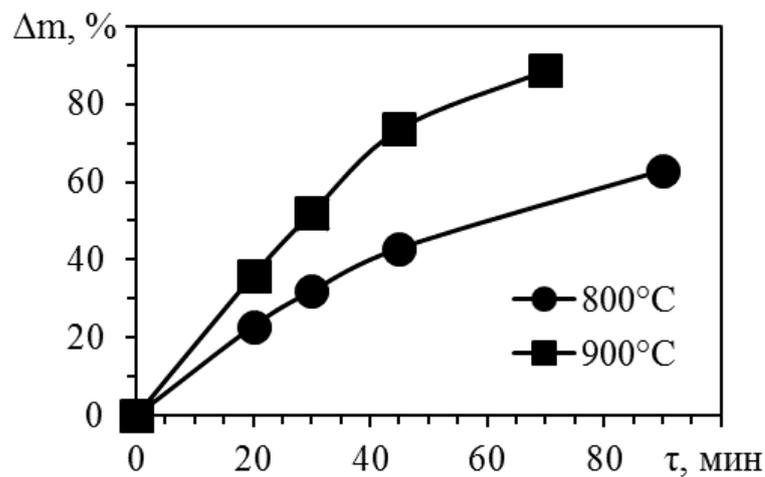


Рисунок Пб.2 – Кривые убыли массы полученных проб угля

Для проведения анализов пористой структуры полученного угля использована фракция 6–8 мм. Площадь поверхности и объем микро-, мезо- и макропор, а также распределение объема мезопор от 2,5 до 50 нм по размеру определялись методами Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77 К (рисунок Пб.3, а), полученным на приборе *Quantachrome Nova 1200e* [179]. Суммарный объем пор по воде определялся по методике ГОСТ 17219-71. Результаты анализа проб приведены в таблице Пб.1.

Таблица П6.1 – Результаты анализов проб

№ пробы	Температура газификации, °С	Время газификации, мин	Степень конверсии	Площадь поверхности пор, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
1	-	-	0	97	1,05
2	800	30	0,30	528	1,49
3	800	45	0,43	715	1,61
4	800	90	0,63	785	1,72
5	900	20	0,35	641	1,52
6	900	45	0,74	854	1,80
7	900	70	0,89	928	1,96

Изменение объема и площади поверхности микро- мезо- и макропор от степени конверсии показаны на рисунке П6.3, б.

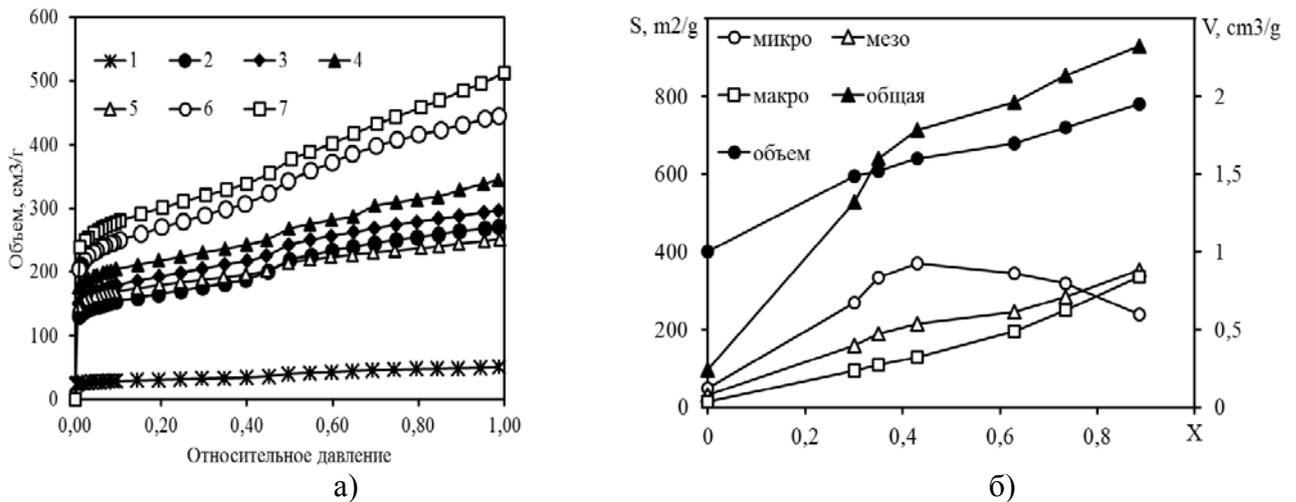


Рисунок П6.3 – Изотермы десорбции азота для полученных проб угля (а) и изменение пористой структуры угля в ходе паровой газификации (б)

Объем и суммарная площадь поверхности пор по ходу конверсии увеличиваются. При увеличении степени конверсии выше 0,5 возрастает интенсивность процесса объединения микропор, что приводит к уменьшению их площади и снижению темпов роста суммарной площади поверхности пор.

Приложение 7. Методика анализа газового состава по данным масс-спектрометра

Анализ состава газовой смеси, выходящей из прибора термогравиметрического анализа *NETZSCH STA 449 F3*, производится с помощью квадрупольного масс-спектрометра *QMS 403C Aëolos*. Блок термического анализа и масс-спектрометр соединены через кварцевый капилляр ($D=0.75$ мкм), позволяющий поддерживать глубокий вакуум в масс-спектрометре (10^{-5} мбар). Анализируемый газ подается в вакуумную камеру, где производится ионизация молекул за счет электронного удара (энергия электрона – 100 эВ). На выходе из квадруполя установлены детектор Фарадея и вторичный электронный усилитель с пределом детектирования выбранного вещества ~ 1 ppm.

Выходным сигналом масс-спектрометра является ионный ток для заданных частиц, характеризующихся отношением массы к заряду m/q .

Выходным сигналом масс-спектрометра является ионный ток для заданных частиц, характеризующихся отношением массы к заряду m/q . Ионный ток пропорционален числу молекул вещества, прошедшего через масс-спектрометр. Для смеси газов ионные токи будут пропорциональны молярной концентрации, а если считать газ идеальным – то и объемной концентрации. При одинаковой концентрации различных веществ ионный ток будет различным вследствие различной ионизации молекул, поэтому необходимо вводить поправочный коэффициент, учитывающий способность молекулы вещества к ионизации. Для этого осуществляется калибровка масс-спектрометра по каждому измеряемому веществу.

Метод преобразования ионных токов масс-спектрометра в объемные концентрации измеряемых газов предложен О. П. Коробейничевым [180] и широко применяется для анализа состава газа при исследовании процессов горения [181, 182]. Суть метода заключается в нормировании ионных токов относительно тока выбранного газа при известной концентрации компонентов в смеси и получении коэффициентов, учитывающих различную ионизацию газов. В качестве «базового» газа в ТГА-МС удобно использовать аргон, т.к. он не вступает в реакции и не

выделяется при разложении топлива, и всегда подается для защиты блока весов прибора ТГА. Калибровка проводится при подаче в масс-спектрометр при постоянных условиях (давление, температура, расход газа в масс-спектрометр) чистых газов, либо смесей газов с известным содержанием компонентов. Метод позволяет определить состав продуктов конверсии. Для определения расхода продуктов конверсии необходимо знать расход любого из компонентов. В ТГА-МС удобно определять расход продуктов конверсии по расходу аргона, который с высокой точностью задается регулятором массового расхода.

Калибровочные коэффициенты, полученные методом нормирования по аргону, приведены в таблице П7.1. Калибровка H_2O выполнена методом измерения пиков при разложении соды и нормирована по аргону через соотношение площадей пиков CO_2 и H_2O .

Таблица П7.1 – Калибровочные коэффициенты для определения состава продуктов конверсии по сигналу масс-спектрометра

Вещество	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	O_2	H_2O	Ar
Массовое число m/q	44	28	15	2	28	32	18	40
Калибровочный коэффициент γ	0,733	0,610	0,792	5,13	0,644	0,777	0,753	1

Дополнительная сложность при анализе продуктов конверсии связана с совпадением массовых чисел для некоторых компонентов. В таблице П7.2 приведены измеренные экспериментально (на чистых веществах) ионные токи для каждого массового числа основных компонентов конверсии топлива.

Ионные токи нормированы по ионному току молекулярного (основного) иона, принятого за 100 отн. ед.

Основные ионы совпадают для N_2 и CO , что представляет проблему при определении их концентрации. Согласно предложенной А. Н. Козловым методике [165] концентрация CO рассчитывается через ионный ток для 12 массового числа, для чего предварительно определяются концентрации CO_2 и CH_4 по 44 и 16 массовым числам соответственно. Затем по известной концентрации CO и балансу

ионного тока для 14 массового числа рассчитывается концентрация N_2 . Однако при значительной разнице в концентрациях веществ становится заметным вклад от осколочных ионов. Для 16 массового числа помимо основного иона CH_4 ионный ток составляют осколочные ионы CO_2 , CO , O_2 , H_2O . Поэтому целесообразно определять концентрацию вещества по тому массовому числу, где отсутствуют осколки других веществ. Такая возможность существует для CO_2 , CH_4 , O_2 , H_2O и Ar .

Таблица П7.2 – Распределение ионных токов основных компонентов конверсии топлива по массовым числам

Масс. число	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2	O_2	H_2O	Ar
2				100			0,906	
12	7,97	4,52	2,13					
14		0,38	15,6		7,97			
15			100					
16	20,7	1,8	120,7			13,06	2,12	
18							100	
28	12,7	100			100			
29		1,09			0,705			
30		0,18						
32						100		
34						0,377		
40								100
44	100							

Расчет концентраций продуктов конверсии выполняется следующим образом. Нормированные токи для CO_2 , O_2 , H_2O и Ar определяются по основным массовым числам:

$$I^*(CO_2) = I(44) \cdot \gamma(CO_2) \quad (П7.1)$$

$$I^*(O_2) = I(32) \cdot \gamma(O_2) \quad (П7.2)$$

$$I^*(H_2O) = I(18) \cdot \gamma(H_2O) \quad (П7.3)$$

$$I^*(Ar) = I(40) \cdot \gamma(Ar) \quad (П7.4)$$

Нормированный ток для CH_4 определяется по 15 массовому числу:

$$I^*(CH_4) = I(15) \cdot \gamma(CH_4) \quad (П7.5)$$

Ток для H_2 определяется по балансу тока для 2 массового числа:

$$I^*(H_2) = [I(2) - 0.00906 \cdot I(18)] \cdot \gamma(H_2) \quad (\text{П7.6})$$

где $0,00906 I(18)$ – вклад от H_2O .

Ток для N_2 определяется по балансу тока для 14 массового числа:

$$I^*(N_2) = \frac{I(14) - 0.156 \cdot I(15)}{0.0794} \cdot \gamma(N_2) \quad (\text{П7.7})$$

где $0,156 I(15)$ – вклад от CH_4 , $0,0794$ – коэффициент 14 масс. числа для N_2 .

Ток CO определяется по балансу для 28 массового числа:

$$I^*(CO) = [I(28) - \frac{I^*(N_2)}{\gamma(N_2)}] \cdot \gamma(CO) \quad (\text{П7.8})$$

Объемная доля n -го компонента в составе продуктов конверсии:

$$p_n = \frac{I^*(n)}{\sum I^*(n)} \quad (\text{П7.9})$$

Расход продуктов конверсии:

$$g_\Sigma = \frac{g_{Ar}}{p_{Ar}} \quad (\text{П7.10})$$

где g_Σ – расход продуктов конверсии, мл/мин, g_{Ar} – расход аргона, мл/мин, p_{Ar} – объемная доля аргона в продуктах конверсии.

Приложение 8. Методика расчета ГТУ с воздушным охлаждением лопаток и коррекцией TIT по составу продуктов сгорания

Расчет проводится для газовой турбины класса F (температура продуктов сгорания на входе в газовую турбину составляет $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$). При расчете учитывается распределение охлаждающего воздуха по ступеням турбины. По данным [184] газовые турбины класса F разных производителей имеют от 3 до 5 ступеней, из которых не охлаждается только последняя ступень. Газовые турбины фирмы *Siemens* [185] и *Mitsubishi* [186] имеют 4 ступени. Расчетная схема ГТУ с 4 ступенями расширения показана на рисунке П8.1.

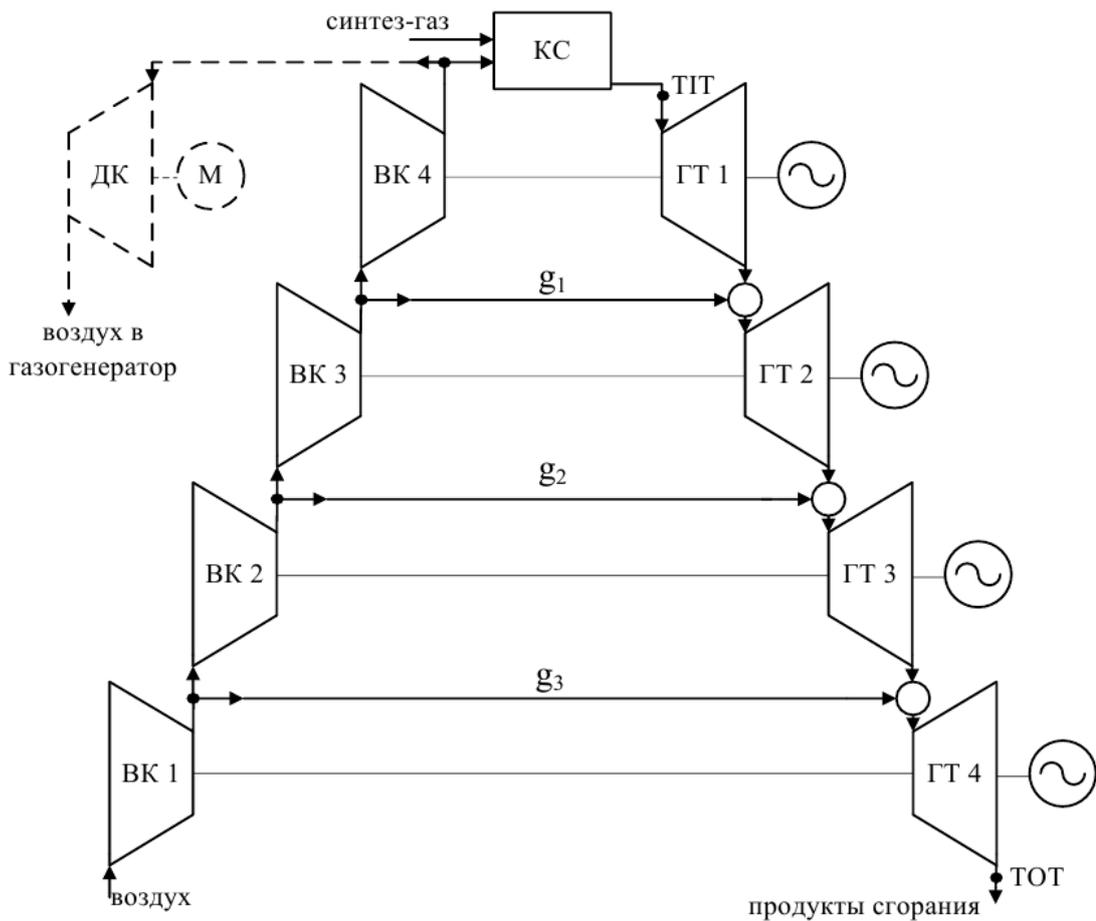


Рисунок П8.1 – Расчетная схема ГТУ с воздушным охлаждением лопаток

При расчете цикла ГТУ учитывается зависимость термодинамических свойств рабочего тела от температуры и состава синтез-газа. Расчет ГТУ проводится на 1 кг синтез-газа. Исходными данными для расчета являются: степень

повышения давления в компрессоре β_{Σ} , давление и температура воздуха на входе в компрессор (0,1 МПа и 15 °С), температура продуктов сгорания на входе в турбину TIT , внутренний относительный КПД компрессора η_{oi}^K и турбины η_{oi}^T , состав и температура синтез-газа $T_{сг}$ на входе в камеру сгорания. Задаваемое значение температуры продуктов сгорания на входе в турбину TIT корректируется с учетом состава синтез-газа.

При расчете компрессор представляется в виде четырех ступеней, давление на выходе из которых равно входному давлению в соответствующих ступенях турбины. Степень повышения давления в каждой ступени компрессора и турбины принимается одинаковой:

$$\beta = \sqrt[4]{\beta_{\Sigma}} \quad (\text{П8.1})$$

где β_{Σ} – суммарная степень повышения давления в ГТУ.

В реальной газовой турбине охлаждающий воздух проходит внутри каналов направляющих и рабочих лопаток, нагревается за счет теплообмена с продуктами сгорания (процесс расширения – политропный), и выходит в проточную часть турбины, где смешивается с продуктами сгорания, что приводит к изменению расхода, температуры и состава рабочего тела. При расчете предполагается, что процесс расширения рабочего тела в каждой ступени турбины осуществляется адиабатно, а охлаждающий i -тую ступень турбины воздух с температурой, равной температуре в конце сжатия в соответствующей ступени компрессора, подмешивается к рабочему телу после расширения в i -той ступени турбины.

Общий расход воздуха на охлаждение лопаток определяется по эмпирической формуле ВТИ [187]:

$$g_{охл} = \frac{G_{охл}}{G_{нс}} = 0,02 + 0,32 \cdot 10^{-3} \cdot (TIT - T_{л}) \quad (\text{П8.2})$$

где $G_{охл}$ – расход воздуха на охлаждение лопаток, кг/кг синтез-газа, $G_{нс}$ – расход продуктов сгорания на выходе из камеры сгорания, кг/ кг синтез-газа, TIT – температура продуктов сгорания на входе в турбину, К, $T_{л}$ – предельная температура металла лопаток, К.

Температура металла лопаток задается равной 1100 К [184, 188].

Распределение расхода охлаждающего воздуха по ступеням турбины задается по результатам детального расчета турбины класса F (*Siemens SGT5-4000F*), представленного в [184]: $g_1 = 0,64 \cdot g_{\text{охл}}$, $g_2 = 0,28 \cdot g_{\text{охл}}$, $g_3 = 0,08 \cdot g_{\text{охл}}$.

Температура в конце сжатия воздуха в i -той ступени компрессора вычисляется по известной температуре воздуха на входе в i -тую ступень, К [6]:

$$T_{\text{вых_к}}^i = T_{\text{вх_к}}^i \cdot \left(1 + \frac{\beta \frac{k_g^i - 1}{\eta_{oi}^k}}{\eta_{oi}^k}\right) \quad (\text{П8.3})$$

где $k_{\text{в}}^i$ – показатель адиабаты воздуха при средней температуре в процессе сжатия в i -той ступени, η_{oi}^k – внутренний относительный КПД компрессора.

Температура в конце расширения газа в i -той ступени турбины вычисляется по известной температуре газа на входе в i -тую ступень, К [6]:

$$T_{\text{вых_т}}^i = T_{\text{вх_т}}^i \cdot \left(1 - \left(1 - \frac{1}{\beta \frac{k_{\text{nc}}^i - 1}{\eta_{oi}^m}}\right) \cdot \eta_{oi}^m\right) \quad (\text{П8.4})$$

где k_{nc}^i – показатель адиабаты продуктов сгорания при средней температуре в процессе расширения в i -той ступени, η_{oi}^m – внутренний относительный КПД турбины.

Температура газа на входе в i -тую ступень турбины вычисляется из уравнения теплового баланса:

$$G_{\text{вх_nc}}^i \cdot c_{p_nc}^i \cdot T_{\text{вх_т}}^i = G_{\text{вых_nc}}^i \cdot c_{p_nc}^{i-1} \cdot T_{\text{вых_т}}^{i-1} + G_{\text{охл}}^{i-1} \cdot c_{p_в}^i \cdot T_{\text{охл}}^{i-1} \quad (\text{П8.5})$$

где $G_{\text{охл}}^{i-1}$ и $T_{\text{охл}}^{i-1}$ – расход и температура охлаждающего воздуха, поступающего перед входом в i -тую ступень турбины.

В связи с зависимостью теплоемкости от температуры расчет температуры газа по формуле (П8.5) осуществляется итерационно. На первой итерации теплоемкость вычисляется по температуре газа на выходе из предыдущей ступени турбины, на последующих – по температуре из предыдущей итерации. Пять итераций обеспечивают ошибку менее 0,01 %.

Показатель адиабаты для рабочего тела в i -той ступени (как компрессора, так и турбины) вычисляется по формуле:

$$k^i(T) = \frac{c_p^i(T_{cp}^i)}{c_p^i(T_{cp}^i) - R} \quad (\text{П8.6})$$

где c_p^i – теплоемкость рабочего тела в i -той ступени, Дж/(моль·К), T_{cp}^i – средняя температура в i -той ступени, К.

$$T_{cp}^i = \frac{T_{вх_i} + T_{вых_i}}{2} \quad (\text{П8.7})$$

Теплоемкость рабочего тела вычисляется с учетом его состава:

$$c_p(T) = \sum_j c_p^j(T) \cdot v^j \quad (\text{П8.8})$$

где c_p^j – теплоемкость j -того компонента, Дж/(моль·К), v^j – мольная доля j -того компонента в рабочем теле.

Теплоемкость компонентов воздуха и продуктов сгорания (CO_2 , H_2O , O_2 , N_2) при заданном значении температуры вычисляется по полиномам из базы данных *NIST* [170].

Расчет температуры в конце процессов сжатия и расширения по формулам (П8.3) и (П8.4) осуществляется итерационно. На первой итерации показатель адиабаты рассчитывается по температуре входа, на последующих итерациях – по формуле (П8.7). Три итерации обеспечивают ошибку менее 0,01 %.

Состав продуктов сгорания на входе в турбину определяется из материального и теплового балансов камеры сгорания. Расчет проводится на 1 кг синтез-газа. Коэффициент расхода окислителя в камере сгорания подбирается таким образом, чтобы тепловой баланс сходился при заданной температуре продуктов сгорания на входе в турбину *ПТ*.

Стехиометрическое количество окислителя для сжигания, моль / кг синтез-газа:

$$M_{ок}^{стех} = \frac{0.5 \cdot (M_{сг}^{CO} + M_{сг}^{H_2}) + 2 \cdot M_{сг}^{CH_4}}{v_{ок}^{O_2}} \quad (\text{П8.9})$$

где $M_{сг}^j$ – количество моль j -того компонента в 1 кг синтез-газа, $v_{ок}^{O_2}$ – мольная доля O_2 в окислителе.

Количество CO_2 в продуктах сгорания, моль / кг синтез-газа:

$$M_{nc}^{CO_2} = M_{c_2}^{CO} + M_{c_2}^{CO_2} + M_{c_2}^{CH_4} \quad (\text{П8.10})$$

Количество H_2O в продуктах сгорания, моль / кг синтез-газа:

$$M_{nc}^{H_2O} = M_{c_2}^{H_2} + M_{c_2}^{H_2O} + 2 \cdot M_{c_2}^{CH_4} \quad (\text{П8.11})$$

Количество N_2 в продуктах сгорания, моль / кг синтез-газа:

$$M_{nc}^{N_2} = M_{c_2}^{N_2} + \alpha \cdot M_{ок}^{стех} \cdot v_{ок}^{N_2} \quad (\text{П8.12})$$

где α – коэффициент расхода окислителя в камере сгорания, $v_{ок}^{N_2}$ – мольная доля N_2 в окислителе.

Количество O_2 в продуктах сгорания, моль / кг синтез-газа:

$$M_{nc}^{O_2} = (\alpha - 1) \cdot M_{ок}^{стех} \cdot v_{ок}^{O_2} \quad (\text{П8.13})$$

Расход продуктов сгорания на выходе из камеры сгорания, кг / кг синтез-газа:

$$G_{nc} = \sum_j M_{nc}^j \cdot \mu^j \quad (\text{П8.14})$$

где μ^j – молярная масса j -того компонента, кг/моль.

Тепловой баланс камеры сгорания:

$$Q_{c_2}^{хим} + Q_{c_2}^{физ} + Q_{ок}^{физ} = Q_{nc}^{физ} \quad (\text{П8.15})$$

где $Q_{c_2}^{хим}$ – теплота сгорания синтез-газа, $Q_{c_2}^{физ}$ – физическая теплота синтез-газа, $Q_{ок}^{физ}$ – физическая теплота окислителя, $Q_{nc}^{физ}$ – физическая теплота продуктов сгорания.

Химическая теплота сгорания синтез-газа, кДж/кг:

$$Q_{c_2}^{хим} = 283 \cdot M_{c_2}^{CO} + 242 \cdot M_{c_2}^{H_2} + 803 \cdot M_{c_2}^{CH_4} \quad (\text{П8.16})$$

Физическая теплота вычисляется через соответствующие энтальпии:

$$Q_i^{физ} = H_i(T) = \sum_j h^j(T) \cdot M^j \quad (\text{П8.17})$$

где $h^j(T)$ – удельная энтальпия j -того компонента, кДж/моль, M^j – число моль j -того компонента.

Энтальпии компонентов синтез-газа, окислителя и продуктов сгорания (CO , H_2 , CO_2 , H_2O , O_2 , N_2) при заданном значении температуры вычисляется по полиномам из базы данных *NIST* [170].

Работа сжатия i -той ступени компрессора, кДж/кг синтез-газа:

$$L_k^i = H_{\text{вых}_k}^i - H_{\text{вх}_k}^i \quad (\text{П8.18})$$

где $H_{\text{вых}_k}^i$, $H_{\text{вх}_k}^i$ – энтальпия воздуха на выходе и на входе i -той ступени компрессора соответственно, вычисляются по формуле (П8.17).

Работа расширения i -той ступени газовой турбины, кДж/кг синтез-газа:

$$L_m^i = H_{\text{вх}_m}^i - H_{\text{вых}_m}^i \quad (\text{П8.19})$$

где $H_{\text{вых}_m}^i$, $H_{\text{вх}_m}^i$ – энтальпия воздуха на выходе и на входе i -той ступени турбины соответственно, вычисляются по формуле (П8.17).

В цикле ПГУ-ВЦГ осуществляется подача воздуха в газогенератор. При полной интеграции ГТУ и газогенератора по воздуху через компрессор ГТУ дополнительно проходит расход воздуха, необходимый для газификации твердого топлива. После выхода с компрессора ГТУ давление этого воздуха повышается до давления в газогенераторе с помощью дожимного компрессора (ДК). При расчете ГТУ в составе ПГУ-ВЦГ в соответствии с режимом работы газогенератора задается расход дополнительного воздуха через компрессор ГТУ, кг/кг синтез-газа. Температура воздуха на выходе ДК и работа сжатия воздуха в ДК рассчитываются по формулам (П8.3) и (П8.18) как дополнительная ступень компрессора.

Вырабатываемая ГТУ электрическая мощность, кДж/кг синтез-газа:

$$N_{ГТУ} = \eta_{\text{мех}}^{ГТУ} \cdot \eta_{\text{эл}}^{ГТУ} \cdot \sum_{i=1}^4 L_m^i - L_k^i \quad (\text{П8.20})$$

КПД-брутто ГТУ (без учета ДК):

$$\eta_{ГТУ} = \frac{N_{ГТУ}}{Q_{сг}^{\text{хим}}} \quad (\text{П8.21})$$

Задаваемое значение температуры продуктов сгорания на входе в турбину TIT корректируется в зависимости от состава синтез-газа. При увеличении концентрации трехатомных газов в продуктах сгорания возрастает теплоемкость продуктов сгорания, что приводит к увеличению средней температуры продуктов сгорания в процессе расширения. При работе на синтез-газе стандартной, рассчитанной на природный газ турбины без конструктивных изменений расход охлаждающего воздуха остается постоянным, и требуется снижать TIT для

поддержания температуры лопаток ниже предельного значения. Расчет TIT осуществляется для первой ступени газовой турбины.

Теплота, идущая на нагрев воздуха:

$$\Delta Q_{охл}^1 = G_{охл}^1 \cdot c_{p_в} \cdot (T_{охл_вых}^1 - T_{охл_вх}^1) \quad (\text{П8.22})$$

Температура охлаждающего воздуха на выходе из лопатки:

$$T_{охл_вых}^1 = T_{л} - \Delta T \quad (\text{П8.23})$$

где $T_{л}$ – предельная температура материала лопатки, К, ΔT – недогрев, принимается равным 20 К.

С другой стороны, идущая на нагрев воздуха теплота вычисляется из уравнения конвективного теплообмена через стенку [189]:

$$\Delta Q_{охл}^1 = F \cdot K \cdot (T_{ср_пс}^1 - T_{ср_в}^1) \quad (\text{П8.24})$$

где F – площадь поверхности теплообмена, м^2 , K – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, $T_{ср_пс}^1$ и $T_{ср_в}^1$ – средние температуры продуктов сгорания и охлаждающего воздуха в процессе расширения в первой ступени газовой турбины, К.

Согласно работе [189] при неизменных геометрических размерах и расходах сред коэффициент теплопередачи можно представить в виде:

$$K = const \cdot \frac{\rho_{пс}^{0,63} \cdot c_{p_пс}^{0,33} \cdot \lambda_{пс}^{0,66}}{\mu_{пс}^{0,7}} = const \cdot Y \quad (\text{П8.25})$$

где $\rho_{пс}$ – плотность продуктов сгорания, $\text{кг}/\text{м}^3$, $\lambda_{пс}$ – теплопроводность продуктов сгорания, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, $\mu_{пс}$ – динамическая вязкость продуктов сгорания, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Значение постоянного члена в формуле (П8.25) рассчитывается при работе ГТУ на природном газе с $TIT = 1400^\circ\text{C}$. Значение Y рассчитывается по составу продуктов сгорания с учетом мольной доли компонентов. Для упрощения расчета предполагается, что значения Y для компонентов продуктов сгорания не зависят от температуры. Значения принимаются в соответствии с данными [189]: $Y_{\text{CO}_2} = 98,09$, $Y_{\text{H}_2\text{O}} = 98,15$, $Y_{\text{N}_2} = Y_{\text{O}_2} = 73,84$.

По известной из расчета ступеней компрессора температуре охлаждающего воздуха на входе с учетом формул (П8.23) и (П8.25) из выражения (П8.24) рассчитывается средняя температура продуктов сгорания $T_{cp_nc}^1$.

С учетом формул (П8.4) и (П8.7) температура продуктов сгорания на входе в газовую турбину равна:

$$TIT = \frac{2 \cdot T_{cp_nc}^1}{2 - \left(1 - \frac{1}{\beta \frac{k_{nc}^1 - 1}{k_{nc}^1}}\right) \cdot \eta_{oi}^m} \quad (\text{П8.26})$$

При расчете ГТУ на синтез-газе сначала проводится расчет при $TIT = 1400$ °С, затем по полученным данным (состав и теплоемкость продуктов сгорания) рассчитывается скорректированное значение TIT .

Приложение 9. Справки об использовании результатов работы

Общество с ограниченной ответственностью

ЛЕСАГРОПРОМ

620141, г. Екатеринбург, ул. Софьи Перовской, д.115, оф.100
 ИНН/КПП 6678002768/667801001 ОГРН:1116678002540
 р/с 40702810605000003900 в Уральском филиале
 ПАО "Промсвязьбанк" г. Екатеринбург
 к/с 30101810500000000975, БИК 046577975

от 19.03.2021

№ 2

на № _____

от _____



СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы

Никитина Александра Дмитриевича на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника на тему «Влияние водяного пара на физико-химические процессы в парогазовой установке с внутрицикловой газификацией твердого топлива»

В диссертационной работе Никитина Александра Дмитриевича выполнены экспериментальные исследования паровоздушной газификации угля, в том числе рассмотрено изменение пористой структуры угля в ходе газификации, и разработана математическая модель для описания этого процесса. Полученные результаты использованы при разработке технологического режима и конструкции опытно-промышленной печи для производства активированного угля по ГОСТ 6217-74 методом паровоздушной газификации древесного угля производительностью 200 кг продукта в сутки.

В ходе пусконаладочных испытаний опытно-промышленной печи были достигнуты проектные показатели по производительности печи и характеристикам продукта. В настоящее время печь находится в стадии опытной эксплуатации.

Директор

ООО «Лесагропром»

/Новиков А.И./



Исп.: Новиков А.И.
 Тел.: +7 (912) 63 52 480

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
 БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ТЕПЛОФИЗИКИ
им. С.С. КУТАТЕЛАДЗЕ
 СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
 РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
 (ИТ СО РАН)

проспект Академика Лаврентьева, 1
 г. Новосибирск, 630090
 Тел.: (383)330-90-40; 330-84-80; факс 330-84-80
 Эл. почта: director@itp.nsc.ru
 ИНН/КПП 5408100040/540801001
 ОКПО 03534009 ОГРН 1025403648786

От 16.08.2021 № 15314 -01/162
 На _____ от _____

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы

Никитина Александра Дмитриевича на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника на тему «Влияние водяного пара на физико-химические процессы в парогазовой установке с внутрицикловой газификацией твердого топлива»

Результаты диссертационной работы Никитина Александра Дмитриевича внедрены и используются в исследовательской деятельности Лаборатории экологических проблем теплоэнергетики Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук. В рамках гранта РФФИ №19-38-50071 по предложенному Никитиным А.Д. плану осуществлена модернизация экспериментального стенда для поточной газификации угля тепловой мощностью до 1 МВт. В работе представлены полученные на модернизированном стенде экспериментальные результаты по паровоздушной газификации Кузнецкого каменного угля и их обработка. Полученные данные вносят вклад в понимание физико-химических процессов, происходящих при газификации твердого топлива, и могут быть использованы при верификации результатов математического моделирования указанных процессов. Предложенная в диссертационной работе одномерная модель поточного газогенератора позволяет осуществлять планирование экспериментальных исследований.

Заместитель директора ИТ СО РАН
 по прикладной и инновационной деятельности




к.ф.-м.н. Бильский А.В.