

УДК 536.422+532.546.6

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК КИСЛОРОДА В ПАРОВОЙ ОКИСЛИТЕЛЕ НА СОСТАВ СИНТЕЗ-ГАЗА ПРИ КОНВЕРСИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

© Е. С. Попова\*, А. Н. Субботин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Россия, Томская область, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30.

Тел.: +7 (913) 887 71 14.

\*Email: popovalena04@mail.ru

Рассмотрена математическая модель конверсии кокса, помещенного в цилиндрическую капсулу, через которую осуществляется парокислородное дутье. Исследован состав синтез-газа при конверсии кокса, проведен анализ его состава в зависимости от количественного содержания кислорода в парокислородном окислителе. Установлено что, определяющим параметром в этом случае является доля кислорода в паровом окислителе. При массовой концентрации кислорода до 0.1 объемная доля горючего газа составляет около 22–75%. В продуктах газификации много водяных паров от 75 до 19%, содержится небольшое количество двуокиси углерода. При массовой концентрации кислорода в паровом окислителе более 0.15 образуется синтез-газ, состоящий из водорода и окиси углерода, при этом объемная доля водорода в синтез-газе начинает уменьшаться, а углекислого газа продолжает расти. Установлено, что при конверсии кокса более крупных фракций, в водяной пар необходимо добавлять больше кислорода. Показано, что меняя концентрацию кислорода в парокислородном окислителе, можно получать синтез-газа с заданным процентным соотношением горючих компонентов.

**Ключевые слова:** синтез-газ, газификация, конверсия топлива, парокислородный окислитель, кокс.

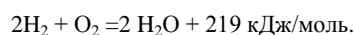
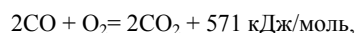
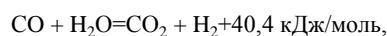
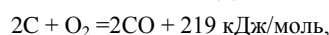
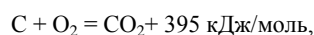
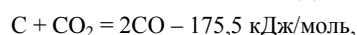
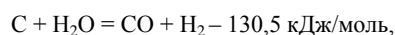
### Введение

В связи тем, что накопилось огромное количество отходов угледобычи и коксохимии (шламов и штыба), а также неблагоприятного воздействия на окружающую среду при сжигании угля, возрастает интерес к альтернативным способам его переработки. Универсальным методом переработки низкосортных углей, а также энергетических отходов является их газификация. Газификация возможна при различных режимах конверсии твердого топлива. В качестве реагентов, как правило, выступает пар или кислород (или их смесь), воздух. Вовлечение кислорода в процесс газификации позволяет ускорить и повысить стабильность реакций, протекающих при конверсии.

В настоящее время особое внимание обращают на газификацию перечисленных выше твердых топлив. Появляется возможность переработки низкосортного угля, отходов энергетики со значительным снижением выбросов в атмосферу [1]. Получаемый синтез-газ применим как в энергетике, так и в химической промышленности. В частности, достаточно большое количество водорода требуется при производстве аммиака и метанола [2].

### Математическая модель процесса

В качестве исследуемого объекта выступает цилиндрическая капсула, заполненная коксом. Поджигание топлива происходит за счет нагретой до определенной температуры парокислородной смеси. При моделировании конверсии топлива рассматриваются следующие химические реакции:



Задача состоит в определении состава синтез-газа при конверсии кокса, анализе его состава в зависимости от количественного содержания кислорода в парокислородном окислителе. Исследования проводились с помощью математической модели. Согласно работам [3–4] принята система уравнений:

- сохранение массы кокса

$$\rho_3 \cdot \frac{\partial \phi_3}{\partial t} = -R_C, \quad R_C = R_{C1} + R_{C2} + R_{C3} + R_{C4}; \quad (1)$$

- неразрывности газовой фазы

$$\frac{\partial \rho_5 \phi_5}{\partial t} + \frac{\partial \rho_5 \phi_5 v}{\partial z} = R_C; \quad (2)$$

- неразрывности  $\alpha$  — компоненты газовой фазы

$$\frac{\partial (\rho_5 \phi_5 c_\alpha)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_5 \phi_5 c_\alpha v)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} (\rho_5 \phi_5 D_\alpha \frac{\partial c_\alpha}{\partial z}) + R_{S_\alpha} + R_{\alpha}, \quad \alpha = 1, 4; \quad (3)$$

- сохранение энергии газовой фазы

$$\rho_5 \phi_5 c_{p5} \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( (\lambda_5 + \lambda_R) \phi_5 \frac{\partial T}{\partial z} \right) - A_5 (T - T_S) + q_{CO}^1 R_{CO}^1 + q_{CO}^2 R_{CO}^2 + q_{H_2} R_{H_2} - \frac{2}{r_0} \alpha_1 \phi_5 (T - T_S); \quad (4)$$

- сохранение энергии конденсированной фазы

$$\sum_{i=3}^5 \rho_i \phi_i c_{pi} \frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_5 \frac{\partial T_S}{\partial z} \right) + q_{C1} R_{C1} + q_{C2} R_{C2} - q_{C3} R_{C3} - q_{C4} R_{C4} + A_5 (T - T_S) + \frac{2 \cdot r_1}{r_0^2} \alpha_2 (T_S - T_E) + q_R; \quad (5)$$

- движение газа в порах (в форме квадратичного закона Дарси) и уравнение состояния

$$v = - \frac{k}{\mu + k \cdot \beta \cdot \rho_5 |v|} \cdot \frac{\partial p}{\partial z}, \quad p = \frac{\rho_5 \cdot R \cdot T}{M_5} \quad (6)$$

Система уравнений (2) – (8) решалась при краевых условиях:

$$\tau = 0: \quad \phi_i = \phi_{i0}, \quad i = \overline{3,4}; \quad c_\alpha = c_{\alpha 0}, \quad \alpha = \overline{1,5}, \\ T = T_S = T_0, \quad p = p_0; \quad (7)$$

$$z=0: \quad T = T_G, \quad (p v)_w = const,$$

$$\lambda_S \cdot \frac{\partial T_S}{\partial z} = \alpha_1 \cdot (T_S - T_G), \quad c_\alpha = c_{\alpha G},$$

$$z = h: \quad \frac{\partial c_\alpha}{\partial z} = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad p = p_0, \quad \lambda_S \frac{\partial T_S}{\partial z} = 0. \quad (8)$$

В уравнениях (1)–(8) введены обозначения: совпадают с обозначениями, используемыми в [3–4].

#### Результаты численных расчетов и их анализ

В работах [5–6] рассмотрена математическая модель, с помощью которой установлено, что при паровой газификации основное влияние на выход синтез-газа оказывает температура окислителя, а также удельная поверхность пор и пористость. В данной работе рассматривается влияние концентрации кислорода в парокислородном окислителе на процентный состав образующегося синтез-газа. Система уравнений (1)–(6) начальными и гранич-

ными условиями (6)–(8) решалась численно, применялся итерационно-интерполяционный метод [7]. Как показали численные расчеты, существенным параметром в этом случае является доля кислорода в окислителе. В табл. 1 приведены исследования по составу получаемого синтез-газа при конверсии кокса в нагретом, парокислородном окислителе с различными массовыми концентрациями в нем кислорода.

Приведенные в табл. 1 составы синтез-газа получены при:  $T_0 = 873$  К,  $T_0$  – температура подаваемого в капсулу окислителя;  $\phi_{30} = 0,8$ ,  $\phi_{30}$  – начальная объемная доля кокса, помещенного в капсулу;  $S_* = 5 \cdot 10^4$ , 1/м,  $S_*$  – начальная удельная поверхность пор.

Из анализа представленных в табл. 1 данных следует, что при массовой концентрации кислорода до 0.1 объемная доля горючего газа составляет примерно от 22 до 75%, содержится достаточно много водяного пара, объемная доля которого приблизительно составляет 75–19%.

При массовой концентрации кислорода в парокислородном окислителе более 0.15 получается синтез-газ, состоящий из водорода и оксида углерода. В продуктах газификации содержится небольшое количество диоксида углерода. В нижней части таблицы приведены максимальные значения температуры синтез-газа и кокса в зоне горения. Видим, что при концентрации кислорода в окислителе менее 0.15 температура в области конверсии невысокая, не превышает 1100 К. Поэтому процесс протекает медленно и в продуктах газификации содержится достаточно много водяного пара. Как следует из таблицы, с повышением концентрации кислорода увеличивается температура как газовой, так и конденсированной фаз.

Следует отметить, что с увеличением концентрации кислорода до 0.15 объемное содержание оксида углерода и водорода в синтез-газе также увеличивается, а при массовой концентрации кислорода в окислителе более 0.15, в синтез-газе, состоящем из водорода и оксида углерода, объемная доля оксида углерода продолжает возрастать, а водорода начинает уменьшаться.

Таблица 1

Состав синтез-газа и температуры газовой и конденсированной фаз при парокислородной газификации кокса

Концентрация O2	0.04	0.06	0.08	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35
	8.0	14.3	22.2	33.0	55.4	60.6	64.1	67.0	70.2
Объемный состав синтез-газа, %	13.6	23.6	33.7	42.9	44.0	39.4	35.9	33.0	29.8
	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	2.9	4.4	5.5	5.2	0.4	–	–	–	–
	75.5	57.7	38.6	18.9	0.2	–	–	–	–
Максимальная температура, К	910	950	996	1040	1175	1327	1405	1478	1510
	918	964	1018	1067	1248	1415	1510	1621	1703

Таблица 2

Характеристики синтез-газа при парокислородной газификации кокса  
( $\phi_{30} = 0.5$ ,  $S_* = 5 \cdot 10^3$ , 1/м)

Концентрация O <sub>2</sub>		0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45
Объемный состав синтез газа, %	CO	2.7	7.0	17.1	33.7	46.9	55.7	61.0	64.6
	H <sub>2</sub>	19.0	36.4	49.0	49.0	44.0	39.9	36.8	34.3
	O <sub>2</sub>	0.2	0.1	0.1	–	–	–	–	–
	CO <sub>2</sub>	12.0	20.3	22.8	16.1	9.1	4.4	2.2	1.1
Максимальная температура, К	H <sub>2</sub> O	66.1	36.2	11.0	1.2	–	–	–	–
	газ	934	979	1015	1051	1085	1122	1153	1186
	кокс	984	1065	1149	1245	1346	1482	1604	1722

В табл. 2 приведены характеристики синтез-газа для различных концентраций кислорода в окислителе при конверсии кокса более крупной фракции. Анализируя приведенные в табл. 1–2 характеристики получаемого синтез-газа приходим к выводу, что при конверсии кокса более крупной фракции необходимо в водяной пар добавлять больше кислорода. В частности, чтобы получить синтез-газ практически с теми же характеристиками, в первом случае концентрация кислорода в окислителе должна быть равна 0.15 и 0.25, а для кокса более крупной фракции соответственно 0.35 и 0.45.

В табл. 3 представлены численные расчеты при разных пористостях и начальных концентрациях кислорода в парокислородном окислителе. Газовый состав и максимальные температуры в зоне горения, приведенные в первых столбцах таблицы для разных значений  $\phi_{30}$  (объемной доли кокса), получены при температуре парокислородного окислителя 873 К. Во вторых столбцах приведены те же значения параметров синтез-газа при понижении после зажигания температуры окислителя до 373 К.

Таблица 3

Характеристики синтез-газа при уменьшении температуры окислителя ( $S_* = 5 \cdot 10^3$ , 1/м)

Объемная доля кокса		$\phi_{30} = 0.2$		$\phi_{30} = 0.5$		$\phi_{30} = 0.8$	
Концентрация O <sub>2</sub> (C <sub>1</sub> )		0.40		0.35		0.25	
Температура окислителя		873 К	373 К	873 К	373 К	873 К	373 К
Объемный состав синтез газа, %	CO	59.3	56.1	55.7	53.6	58.8	58.2
	H <sub>2</sub>	36.6	37.3	39.9	40.3	39.9	40.2
	O <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	–
	CO <sub>2</sub>	4.1	6.6	4.4	6.1	1.3	1.6
Максимальная температура, К	H <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–
	газ	1235	1207	1122	1073	1066	1022
	кокс	1806	1759	1482	1461	1394	1363

Из анализа данных, приведенных в табл. 3, следует, что после зажигания топлива процесс конверсии можно проводить при достаточно низкой температуре окислителя. Состав получаемого при этом горючего газа меняется слабо.

Изменение состава получаемого синтез-газа при разных помолах (крупный, средний мелкий) и двух значениях пористости показано в табл. 4.

Анализируя результаты приведенные в табл. 4 можно утверждать, что при уменьшении фракции конвертируемого топлива изменяется состав газа и температура процесса. Различие температур газовой и твердой фаз с уменьшением фракции топлива уменьшается.

Таблица 4

Зависимости характеристик синтез-газа от удельной поверхности пор ( $S_*$ ) при двух значениях начальной пористости и концентрации кислорода  $C_1 = 0.35$ .

Начальная пористость, $\phi_{50}$		0.8			0.5		
$S_*$ , 1/м		$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^4$
Объемный состав синтез газа, %	CO	30.3	52.6	61.8	34.6	55.7	61.1
	H <sub>2</sub>	43.4	39.9	38.0	43.1	39.9	38.9
	O <sub>2</sub>	3.4	–	–	1.4	–	–
	CO <sub>2</sub>	21.2	7.5	0.2	19.2	4.4	–
Максимальная температура, К	H <sub>2</sub> O	1.7	–	–	1.7	–	–
	газ	887	1199	1425	886	1122	1342
	кокс	1648	1592	1551	1517	1482	1457

### Выводы

Проведенный анализ рассчитанных численно составов синтез-газа позволяет утверждать: концентрация кислорода в парокислородном окислителе существенно меняет состав продуктов газификации, поэтому всегда можно подобрать окислитель необходимый для получения горючего газа определенного состава; чем мельче фракция конвертируемого твердого топлива, тем меньше кислорода необходимо добавлять в паровой окислитель при конверсии; всегда можно подобрать состав парокислородного окислителя, при котором получается синтез-газ состоящий из оксида углерода и водорода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко Б. И., Хаджинов Е. А. Использование кислорода в процессах газификации угольного топлива // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Днепрпетровск: НПВК «Триакоп» – 2011. Вып. 3(8). С. 53–56.
2. Нефедов, Б. К., Горлов Е. Г. Современные промышленные технологии производства водорода и синтез-газа из угля // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2008. №4. С. 11–17.
3. Субботин А. Н. Исследование режимов горения при утилизации в цилиндрическом реакторе коксующихся промышленных отходов // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312, №4. С. 23–27.
4. Кулеш Р. Н., Мазаник А. С., Субботин А. Н. Математическое моделирование тепломассопереноса при подземной газификации угля // Известия Томского политехнического университета. Техника и технологии в энергетике. 2014. Т. 325. №4. С. 25–32.
5. Арюков Р. Н., Субботин А. Н. Влияние температуры пара и структуры кокса на состав синтез-газа при конверсии кокса. Сб. мат-лов II всероссийской (с международным участием) молодежной научно-практ. конф. «Введение в энергетику» 23–25 ноября 2016 г. КузГТУ, 2016.
6. Aryukov R. N. and Subbotin A. N. Influence of thermal and mass transfer, the properties of steam-oxygen oxidizer and structure of coke on the composition of the generating synthesis-gas at the gasification of fuel // Heat and Mass Transfer in the Thermal Control System of Technical and Technological Energy Equipment (HMTTSC 2017). International Youth Scientific Conference. MATEC Web Conf. Vol. 110 (2017), Article Number 01005, Number of page(s) 7.
7. Гришин А. М., Зинченко В. И., Ефимов К. Н., Субботин А. Н., Якимов А. С. Итерационно-интерполяционный метод и его приложения. Томск: изд-во ТГУ, 2004. 319 с.

*Поступила в редакцию 14.09.2018 г.*

## ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE ADDITIVES OXYGEN IN THE VAPOR OXIDANT TO THE COMPOSITION OF THE SYNTHESIS GAS FROM SOLID FUEL CONVERSION

© E. S. Popova\*, A. N. Subbotin

*National Research Tomsk Polytechnic University  
30 Lenin Avenue, 634050 Tomsk, Russia.*

*Phone: +7 (913) 887 71 14.*

*\*Email: popovalena04@mail.ru*

A universal method of processing low-grade coals, as well as energy waste, is their gasification. There are different modes of solid fuel conversion that are possible in the process of gasification. As reacting agents, steam, oxygen (as well as their mixture), or air may act. Involvement of oxygen in the process of gasification makes it possible to accelerate and increase the stability of reactions occurring during the conversion. The authors considered a mathematical model of the conversion of coke placed in a cylindrical capsule, through which a steam-oxygen is blown. Fuel ignited due to the heating of steam-oxygen mixture to a certain temperature. The task was to determine the composition of the synthesis gas during the conversion of coke and analyze its composition, depending on the quantitative oxygen content in the steam-oxygen oxidizer. As it was shown by numerical calculations, an important parameter in this case is the fraction of oxygen in the oxidant. At a mass concentration of oxygen up to 0.1, the volume fraction of the combustible gas is about 22 to 75%; there is a lot of water vapor, the volume fraction of which is approximately 75–19%.

The products of gasification contain a small amount of carbon dioxide. When mass concentration of oxygen in a steam oxygen oxidizer is more than 0.15, a synthesis of gas consisting of hydrogen and carbon monoxide occurs; with further increase of oxygen volume, the volume fraction of hydrogen begins to decrease, and carbon dioxide continues to grow. The increase in the volume fraction of coke, more oxygen must be added to the water vapor in order to obtain a synthesized gas of the same composition. It was found that with the certain concentration values of oxygen in the steam-oxygen oxidizer, it is possible to obtain synthesis gas with a specified percentage of combustible components.

**Keywords:** gasification, synthesis gas, vapor oxidant, conversion, coke.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

### REFERENCES

1. Bondarenko B. I., Khadzhinov E. A. *Sovremennaya nauka: issledovaniya, idei, rezul'taty, tekhnologii*. Dnepropetrovsk: NPVK «Triakon» – 2011. No. 3(8). Pp. 53–56.
2. Nefedov, B. K., Gorlov E. G. *Kataliz v khimicheskoi i neftekhimicheskoi promyshlennosti*. 2008. No. 4. Pp. 11–17.
3. Subbotin A. N. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2008. Vol. 312, No. 4. Pp. 23–27.
4. Kulesh R. N., Mazanik A. S., Subbotin A. N. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Tekhnika i tekhnologii v energetike*. 2014. Vol. 325. No. 4. Pp. 25–32.
5. Aryukov R. N., Subbotin A. N. *Vliyaniye temperatury para i struktury koksa na sostav sintez-gaza pri konversii koksa*. *Sb. mat-lov II vserossiiskoi (s mezhdunarodnym uchastiem) molodezhnoi nauchno-prakt. konf. «Vvedeniye v energetiku» 23–25 noyabrya 2016 g.* KuzGTU, 2016.
6. Aryukov R. N. and Subbotin A. N. *Heat and Mass Transfer in the Thermal Control System of Technical and Technological Energy Equipment (HMTTSC 2017)*. *International Youth Scientific Conference. MATEC Web Conf. Vol. 110 (2017), Article Number 01005*, Number of page(s) 7.
7. Grishin A. M., Zinchenko V. I., Efimov K. N., Subbotin A. N., Yakimov A. S. *Iteratsionno-interpolyatsionnyi metod i ego prilozheniya [Iterative-interpolation method and its applications]*. Tomsk: izd-vo TGU, 2004.

*Received 14.09.2018.*