

На правах рукописи



Зайцев Александр Сергеевич

**КОНВЕРСИЯ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ, БУРЫХ
УГЛЕЙ И ТОРФА В СИНТЕЗ-ГАЗ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СФОКУ-
СИРОВАННОГО СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук Егоров Роман Игоревич

Официальные оппоненты:

Кичатов Борис Викторович, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук (г. Москва), лаборатория нелинейной динамики и теоретической биофизики, высококвалифицированный старший научный сотрудник

Прокофьев Вадим Геннадьевич, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», физико-технический факультет, кафедра математической физики, профессор

Защита состоится «08» сентября 2020 г. в 10.00 часов **на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.06** при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, д. 7, уч. корпус 8, ауд. 217

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «08» июля 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.ф.-м.н.



Глушков Дмитрий
Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы базируется на том факте, что использование твердых топлив - это один из самых популярных в наши дни способов производства энергии. Авария на АЭС Фукусима затормозила развитие атомной энергетики в большинстве развитых стран, и привела к новому витку заинтересованности в технологиях глубокой переработки углеводородов. Постоянный рост потребления энергии требует введения новых типов топлив. Применение горючих отходов углеобогащения, а также низкосортных топлив (торфа и бурых углей) открывает доступ к дешевым энергоносителям, однако для полноценного использования этих видов топлива нужны новые методы их применения, обеспечивающие минимальный ущерб для экологии. Известные технологии глубокой переработки углей (различные методики автотермической газификации) обладают довольно низкой эффективностью при использовании высокосольных и низкокалорийных топлив. С одной стороны, высокая зольность приводит либо к быстрому зашлаковыванию реакторов, либо делает их применение вообще неэффективным (в случае газификации в пылевом потоке). С другой, затраты топлива на поддержание самого процесса конверсии делают газификацию низкокалорийных топлив экономически невыгодной. Применение аллотермических методик, с использованием тепла от возобновляемых источников энергии, потенциально позволяет обойти проблемные места и создать удобный способ получения энергии из отходов и низкосортных топлив. Таким образом, научившись эффективно конвертировать высокосольные и низкокалорийные топлива в синтез-газ, можно решить, как проблему дефицита энергоносителей, так и задачу утилизации промышленных отходов.

Целью диссертационной работы является экспериментальное определение условий конверсии отходов углеобогащения и низкосортных ископаемых топлив (торфы и бурые угли), обеспечивающих максимальное соотношение концентраций горючих и негорючих компонентов синтез-газа.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка экспериментальной методики, создание стенда, планирование и проведение экспериментальных исследований условий свето-индуцированной газификации отходов углеобогащения и низкосортных ископаемых топлив.
2. Определение составов топливных смесей, обеспечивающих высокую продуктивность свето-индуцированной газификации.

3. Измерение пороговых значений интенсивности светового излучения, обеспечивающих эффективную конверсию выбранных топлив в синтез-газ.

4. Установление зависимостей состава синтез-газа и скорости конверсии топлив от интенсивности излучения накачки.

5. Исследование оптимальных, с точки зрения производства оксида углерода, режимов подвода излучения (непрерывный поток, сверхкороткие импульсы).

6. Оценка удельных затрат энергии на конверсию различных топлив.

Научная новизна работы состоит в определении основных особенностей, а также значений ключевых параметров процессов аллотермической газификации высокосолеобразных ископаемых твердых топлив под действием сфокусированного потока видимого света. Главными особенностями рассматриваемых процессов являются: малый вклад объемных эффектов тепло- и массопереноса, т. к. основная часть процессов идет на поверхности порции топлива; высокие значения тепловых потоков (более 500 Вт/см^2 , что существенно превосходит уровни, достигаемые в автотермических процессах конверсии); стабильно высокие температуры в пятне освещения (800-1000 К и выше), обеспечивающие высокую скорость окисления углерода и, как следствие, значительное подавление производства CO_2 в пользу производства CO ; низкая инерционность процесса газификации, протекающего только под действием светового потока извне. Для описания физической картины происходящего были определены характерные температуры на поверхности топлива, зависимости концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности светового потока, удельные затраты тепла на газификацию исходного топлива, зависимость скорости газификации от интенсивности световой накачки. Также были проанализированы процессы взаимодействия наносекундных лазерных импульсов с порциями водо-угольной суспензии и проведено сравнение их результатов с обработкой аналогичной суспензии непрерывным потоком энергии.

Практическая значимость работы состоит в том, что были определены основные макропараметры процесса аллотермической конверсии высокосолеобразных отходов в синтез-газ (пороговые величины интенсивности световой накачки, обеспечивающие эффективную газификацию). Были определены удельные энергозатраты на газификацию топлив (порядка $3,5 \text{ МДж/кг}$ для влажных отходов углеобогащения), влажность исходных топливных смесей (35–40 масс. % для отходов углеобогащения), обеспечивающая наименьшее содержание CO_2 в составе синтез-газа. Полученные результаты позволяют сфор-

мулировать необходимый набор условий для практической реализации свето-индуцированной газификации ископаемых топлив и отходов углеобогащения. Разработаны и опробованы схемы установок, использующих для световой накачки излучение лазеров, мощных галогенных ламп, а также солнечный свет, сфокусированный сферическим зеркалом. На основе отработанных лабораторных решений предложены пути масштабирования производительности газогенератора с оптической накачкой, а также схемы систем с поточной подачей топлива.

Достоверность полученных результатов подтверждается оценками систематических и случайных погрешностей измерений, а также приемлемой повторяемостью результатов экспериментов при идентичных внешних условиях. Использование современных высокоточных средств измерений и проверенных автоматизированных методик их применения позволяет накапливать большие объемы данных. Обработка данных с помощью высокоэффективных вычислительных алгоритмов позволяет получать детализацию и точность зависимостей, достаточные для их сопоставления с экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

Связь работы с научными программами и грантами. Исследования свето-индуцированной конверсии отходов углеобогащения в синтез-газ проводились в рамках проекта РНФ №15-19-10003. Исследования конверсии низкосортных ископаемых топлив проводились в рамках проектов ВИУ-ИШФВП-184/2018 и ВИУ-ИШФВП-299/2018, выполняемых согласно программе развития Томского Политехнического Университета.

Тематика исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки в Российской Федерации (указ Президента РФ № 899 от 7 июня 2011 г.): «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», а также входит в список критических технологий федерального уровня, получивших высокий рейтинг по показателям состояния и перспективам развития («Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе», «Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии»).

Научные положения и основные результаты, выносимые на защиту:

1. Воздействие сфокусированным световым потоком на водоугольную смесь отходов обогащения каменных углей позволяет реализовать их высокотемпературную аллотермическую газификацию при атмосферном давлении. Пороговое значение интенсивности све-

тового излучения, обеспечивающее запуск производства СО, составляет 500–800 Вт/см².

2. Свето-индуцированная конверсия отходов углеобогащения с содержанием воды более 30 масс. % происходит без производства измеримых количеств СО₂ (углерод окисляется только до СО).

3. Воздействие наносекундных лазерных импульсов на водоугольную смесь при нормальных условиях приводит к их газификации вместе со сверхтонким распылением (средний размер частиц менее 100 мкм, скорость выброса не превышает 2,7 м/с).

4. Свето-индуцированная конверсия низкосортных ископаемых топлив не является полностью аллотермической. Диапазон интенсивности светового излучения, обеспечивающий эффективное производство СО, составляет 50–130 Вт/см² для бурых углей и торфа.

5. Конверсия отходов углеобогащения за счет энергии солнечного излучения (до 3,5 МДж/кг) позволяет получать синтез-газ без затрат невосполнимых энергоресурсов. Свето-индуцированная конверсия смесей на основе торфа и бурых углей в синтез-газ требует порядка 2,2 МДж/кг и 1,3 МДж/кг, соответственно.

Личный вклад автора состоит в организации и проведении экспериментальных исследований, обработке результатов, оценке систематических и случайных погрешностей, анализе и обобщении полученных результатов, разработке рекомендаций их практического использования, формулировке защищаемых положений и выводов.

Апробация работы. Основные результаты и выводы диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях, форумах и симпозиумах: V Международный молодежный форум "Интеллектуальные энергосистемы", ТПУ, г. Томск, 9–13 октября 2017 г.; XXII Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», ТПУ, г. Томск, 2–7 апреля 2018 г.; III Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика" с элементами школы молодых ученых, г. Ялта, 10–16 сентября 2018 г.; XIV Международная научно-техническая конференция «Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов» СГТУ имени Ю.А. Гагарина, г. Саратов, с 30 октября по 1 ноября 2018 г.; X Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» ИТ СО РАН, г. Новосибирск, 6–9 ноября 2018 г.; Международная научная конференция «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития», ТПУ, г. Томск, 14–16 ноября 2018 г. IV Всероссийская научная конференция "Теплофизика и физическая гидродинамика" с элементами школы молодых ученых, г. Ялта, 15–22 сентября 2019 г..

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 работ, в том числе 2 публикации в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ: «Химия твердого топлива», «Кокс и химия». Опубликовано 6 статей в международных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных «Web of Science» и «Scopus»: «Renewable Energy» (ИФ = 5,4), «Fuel» (ИФ = 4,9), «Energies» (ИФ = 2,7), «Applied Sciences» (ИФ = 2,287), «Solid Fuel Chemistry» (ИФ = 0,516), «Coke and Chemistry».

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 128 страницах, содержит 38 рисунков, 7 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 143 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражены практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

В первой главе диссертационной работы приведен аналитический обзор структуры мирового энергопотребления, а также освоения новых источников энергии для удовлетворения растущих потребностей. Проанализировано текущее распределение по типам энергоносителей для производства первичной энергии, а также предполагаемые темпы роста энергопотребления до 2040 года в России и мире, согласно ряду различных прогнозов. Представлен обзор физико-химических свойств различных видов органических топлив, а также их запасов в мире. Рассмотрены преимущества и недостатки использования угля для производства первичной энергии, а также перспективные методы и технологии переработки угля и отходов углеобогащения, предложенные ранее в работах российских и зарубежных исследователей (Бурдукова, Заостровского, Стрижака, Gajewski, Pisurati и др.).

Во второй главе описаны свойства исходных топлив, в качестве которых были выбраны: фильтр-кек каменного угля марки «Г», который является отходом обогащения одного из самых распространенных энергетических углей в России и в мире; бурый уголь марки «Б2» с разреза Бородинский Красноярского края; торф с месторождения «Аркадьевское» Томской области. Также изложена трехэтапная методика приготовления образцов топлива. Первый этап заключается в измельчении насыпной массы сухих низкосортных топлив до образования однородного порошка, следующий этап состоит в приготовлении топливной смеси с заданной влажностью, последним этапом является подготовка топливных образцов для проведения эксперимента. Приготовление топлив для проведения экспериментальных исследо-

ваний осуществлялось в лабораторных условиях при температуре 293 К, давлении 101,3 кПа и влажности 80 %.

Описана методика проведения экспериментальных исследований, которая принципиально включает в себя три основных типа измерений: исследования химического состава продуктов газификации; определение скорости конверсии выбранных топлив в синтез-газ и измерение температуры на поверхности образца под действием нагрева сфокусированным световым потоком. Для проведения данных исследований был разработан экспериментальный стенд, позволяющий при минимальных модификациях проводить измерения каждого из трех ключевых параметров. Общие схемы стенда в каждой из конфигураций, а также соответствующие схемы камеры реактора изображены на рис. 1 а-в.

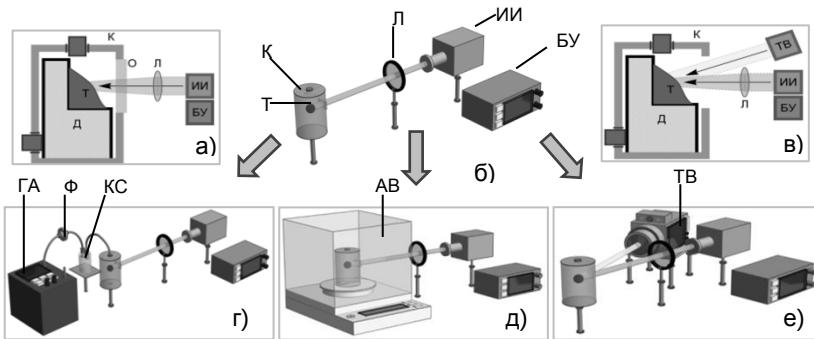


Рисунок 1 – Общая схема экспериментального стенда по исследованию состава получаемого синтез-газа (а) с принципиальной схемой камеры реактора (выше) (а), по исследованию скорости конверсии топлив (б), по измерению температуры на поверхности топлива (в) с принципиальной схемой камеры реактора (выше) (в).

На схеме отмечены камера реактора (К); линза (Л); источник излучения (ИИ) с блоком управления (БУ); конденсатосборник (КС) и мембранный фильтр (Ф); газоанализатор (ГА); цифровые аналитические весы (АВ); тепловизор (ТВ); оптическое окно (О); держатель топлива (Д); порция топлива (Т)

Для исследования состава продуктов газификации стенд состоял из оригинальной камеры-реактора, источника света (непрерывный Nd-YAG лазер, 533 нм, до 1 Вт), системы фокусировки луча и газоанализатора с сопутствующей инфраструктурой доставки синтез-газа (рис. 1 б). Экспериментальный стенд изначально проектировался для работы с малыми порциями топлива (до 300 мг), что позволяет обходиться источниками излучения малой мощности, гарантируя взрывопожаробезопасность эксперимента. Такие настольные эксперименты позволяют существенно упростить исследование процесса светиндуцированной газификации топливных смесей, причем полученные

результаты могут быть легко масштабированы для оценки предполагаемых эффектов в установках промышленного класса.

Выходной пучок Nd-YAG лазера непрерывного действия ($\lambda=533$ нм, максимальная мощность до 1 Вт, поперечная мода излучения TEM₀₀) фокусировался линзовой системой и заводился в оптическое окно камеры-реактора. Свет фокусировался на поверхности порции топлива, размещенного на держателе внутри камеры (см. рис. 1 а, г). Линзовая система подбиралась таким образом, чтобы обеспечить радиус пятна излучения порядка 70 мкм. Такая схема позволяет получать на поверхности топлива интенсивности (плотности мощности) светового излучения до 1400 Вт/см². Конструкция лазера позволяет плавно менять мощность от 20 мВт до 1 Вт, что дает нам возможность определить интенсивности, при которых процесс газификации идет с наибольшей эффективностью. Потери мощности на отражение от стеклянных поверхностей и рассеяние на топливе, по нашим оценкам, не превышают 15 %. Образующийся на поверхности топлива синтез-газ (смесь водяного пара и продуктов разложения топлива) откачивался из камеры насосом газоанализатора через патрубков в верхней ее части. Через второй патрубок в нижней задней части камеры самотеком подсасывался воздух из комнаты, замещающий откачанный объем. Откачанный газ осушался, проходя через конденсатосборник, а затем освобождался от пыли и остатков влаги с помощью шприцевого фильтра (фторопластовая мембрана с размером пор 0,65 мкм). Внутренний объем камеры не превышал 2 см³, что, с учетом производительности насоса газоанализатора, позволяло полностью обновлять атмосферу в камере в течение нескольких секунд.

Для измерения концентраций компонентов синтез-газа применялся газоанализатор «Тест 1», который подключался к камере с помощью фторопластовых трубок, через которые газовая смесь подводилась к рабочему тракту датчиков. В состав газоанализатора входят электрохимические и оптические датчики, определяющие концентрацию CO, CO₂, CH₄, NO_x, SO₂, H₂ и O₂ в подаваемой смеси. Основная масса измерений производилась в режиме проточного забора пробы. Однако, в случае низких концентраций целевых газов, применялся петлевой метод, когда выходной патрубок газоанализатора подключался к нижнему штуцеру камеры-реактора, через которую идет забор газа. При такой организации эксперимента усложняется анализ данных, однако, более длительная прокачка газа (даже при низких концентрациях) позволяет получить стабильный поток данных с электрохимических датчиков. Данные, полученные с газоанализатора, представляют собой последовательность значений концентраций анализируемых газов, измеренных с интервалом в 1 с. Интерпретация резуль-

татов производилась как по максимальным значениям, так и с использованием средневзвешенного подхода, когда производилось интегрирование ряда данных с учетом номинальной производительности насоса. При таком подходе можно с достаточно хорошей точностью получить парциальные объемы измеряемых компонентов синтез-газа.

Для измерения скорости конверсии выбранных топлив в синтез-газ экспериментальный стенд был модифицирован (рис. 1. д). Камера с образцом топлива, отключенная от трубок, помещалась на платформу аналитических весов, световой поток заводился как и ранее. Показания весов считывались компьютером, подключенным через интерфейс RS-232 с частотой 2 Гц. Таким образом, разработанный стенд позволяет измерять изменение массы образца в реальном масштабе времени с точностью до 10 мкг.

Изменение массы образца под действием лазерного излучения измерялось на протяжении 300 с. Масса продуктов газификации m_T определялась по следующей формуле:

$$m_T = m_0 - m_i \quad (1)$$

где m_0 – исходная масса капли топлива; m_i – текущая масса капли топлива, в момент времени i .

Стоит отметить, что для получения достоверных данных об изменении массы образца необходимо отсоединить все трубки и точно учесть массу камеры-реактора без топлива. Изменение массы образца измерялось с точностью порядка $(0,003 - 0,006) \cdot m_0$.

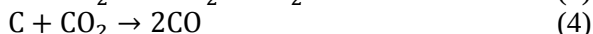
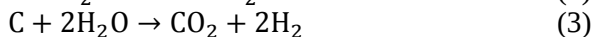
Для регистрации температуры на облучаемой поверхности топлива экспериментальный стенд был снова модифицирован (рис. 1. е). Для регистрации температуры на облучаемой поверхности топлива использовался тепловизор Testo-885-2, позволяющий контролировать температуру с частотой 9 Гц и погрешностью измерения в 2 % от измеренного значения. Тепловизор устанавливался так, чтобы он смотрел на образец под близким к нормали углом. В данном эксперименте стекло с окна камеры убиралось, чтоб исключить искажение показаний тепловизора. Показания тепловизора проверялись с использованием малоинерционных платино-родиевых термопар.

Отдельной серией экспериментов исследовался процесс взаимодействия мощных наносекундных импульсов лазерного излучения с поверхностью порции фильтр-кека. Попадавшие в образец импульсы Nd-YAG лазера (533 нм, 10 нс, 12–200 мДж) производили микровзрывы на поверхности топливной смеси, которые выбивали тонкораспыленный водо-угольный аэрозоль, а также производили частичную газификацию топлива с задействованием абляционного механизма. Запись картины разлета аэрозоля осуществлялась с помощью высоко-

скоростной камеры Phantom V416, оборудованной макрообъективом Navitar ZOOM. Используемый подход (на основе методов PTV, PIV и теневой фотографии) позволяет распознавать объекты размером до 4 мкм, а также получить координаты, а затем и скорости частиц.

В третьей главе представлены результаты исследований процесса конверсии отходов углеобогащения фильтр-кека угля марки Г под действием непрерывного и импульсного лазерного излучения. Показано, что воздействие сфокусированного светового излучения приводит к быстрому нагреву освещенной поверхности образца. При достижении температурного порога пиролиза начинается разложение углеводородов с выделением оксидов углерода, водорода, метана, а также диоксида серы и оксидов азота. При воздействии мощных лазерных импульсов в дополнение к газификации происходит выбивание микроскопических капель топлива. Измерены максимальные температуры на поверхности образцов достигаемые под действием светового потока; определены пороги интенсивности лазерного излучения, при переходе которых процесс резко ускоряется за счет усиления производства CO; а также максимальные концентрации продуктов газификации.

Очевидно, что вода, содержащаяся в топливе, оказывает сильное воздействие на процессы, протекающие при нагреве топлива. С одной стороны, ее испарение замедляет рост температуры, а с другой, парог углеродные реакции (2–3), а также реакция восстановления углекислого газа (4), при высокой температуре дают существенный вклад в производство CO.



Зависимости температуры поверхности топлива в пятне освещения лазерным пучком от интенсивности лазерного излучения проводились с помощью стенда, показанного на рис. 2.

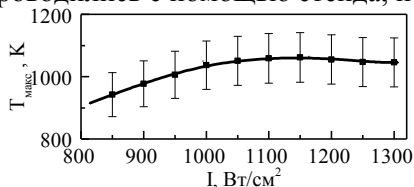


Рисунок 2 – Зависимость максимальной температуры на освещенной поверхности топлива от интенсивности светового потока

Измерения показали, что максимальная температура достигает ~1100 К при интенсивности лазерной накачки более 1000 Вт/см². Средняя температура топлива в неосвещенной области не превышала 550–650 К после 300 с облучения образца. Таким образом, можно

закljučить, что световое излучение нагревает поверхность топлива до

температур, достаточных для запуска процессов пиролиза компонентов угля, а также для успешного окисления углеродного остатка. При интенсивностях лазерного пучка более 1100 Вт/см^2 рост температуры прекращается, что обусловлено, в основном, снижением прозрачности атмосферы в камере между оптическим окном и образцом.

С использованием стенда, показанного на рис. 1 г, была произведена серия экспериментов для определения влажности водо-угольной суспензии (массового соотношения воды и фильтр-кека) обеспечивающей максимальную газогенерацию. Зависимость состава газовой смеси, полученной под действием непрерывного лазерного излучения показана на рис. 3. Зависимости нормированы на максимальные наблюдавшиеся в ходе данной серии измерений значения концентраций сухого газа. Полученные зависимости показывают, что с увеличением влажности смеси наблюдается увеличение концентраций водорода и метана, но уменьшается содержание оксида углерода. В свою очередь, негорючие компоненты синтез-газа (такие как диоксид углерода, оксиды азота и диоксид серы) демонстрируют снижение концентраций с ростом влажности смеси. Стоит отметить, что при влажности более 30 %, диоксида углерода вообще не наблюдалось, а количество диоксида серы и оксидов азота было существенно снижено. Т.к. CO_2 самая массовая нежелательная примесь, то для последующих экспериментов была выбрана концентрация воды 40 масс. %, обеспечивающая производство синтез-газа не загрязненного диоксидом углерода. С другой стороны, именно такую влажность (36–45 %) имеют фильтр-кеки, получаемые в ходе обогащения угля на большинстве фабрик.

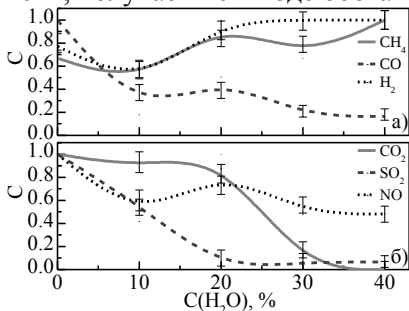


Рисунок 3 – Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от влажности топливной смеси. Нормировочные коэффициенты ($C_{\max}$): $C_{\text{CO}}=2640 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}_2}=430 \text{ ppm}$, $C_{\text{CH}_4}=71 \text{ ppm}$, $C_{\text{SO}_2}=22 \text{ ppm}$, $C_{\text{NO}}=11 \text{ ppm}$, $C_{\text{CO}_2}=810 \text{ ppm}$

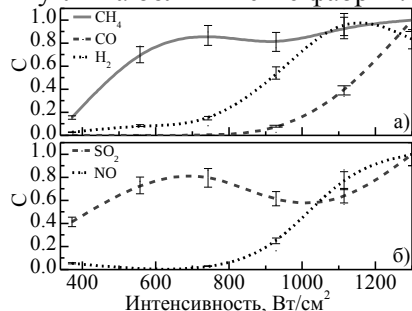


Рисунок 4 – Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности светового потока. Нормировочные коэффициенты ($C_{\max}$): $C_{\text{CO}}=5940 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}_2}=270 \text{ ppm}$, $C_{\text{CH}_4}=190 \text{ ppm}$, $C_{\text{SO}_2}=30 \text{ ppm}$, $C_{\text{NO}}=15 \text{ ppm}$

Далее были измерены зависимости концентраций основных горючих и негорючих компонентов синтез-газа от интенсивности

лазерного излучения. Из рис. 4 видно, что при интенсивности более 800 Вт/см^2 наблюдается скачок производства водорода и оксида углерода. Аналогично, наблюдается рост диоксида серы и оксида азота с ростом интенсивности световой накачки, но их максимальные концентрации заметно меньше, чем в случае тривиального сжигания эквивалентной массы топлива при нормальных условиях. При низких (менее 800 Вт/см^2) интенсивностях светового излучения нагрев топлива приводит к пиролизу связанных углеводов с образованием простейших предельных углеводов (датчик газоанализатора калиброван по метану), а также к образованию диоксида серы. С ростом интенсивности начинается окисление углерода с ускорением парокислородных реакций, что отражается в росте производства водорода.

Важным результатом является тот факт, что в составе газовой смеси полностью отсутствует диоксид углерода. Многократное повторение экспериментов с использованием разных образцов фильтр-кека подтвердило полное отсутствие CO_2 в составе продуктов газификации. Таким образом, можно заключить, что при использовании предложенного подхода возможна конверсия углей в монооксид углерода. В отличие от привычных автотермических методов конверсии углеводов это происходит при атмосферном давлении и без использования кислородного дутья. Максимальные концентрации CO полученные в ходе экспериментов не превышали 0,5 об. %. Это связано с тем, что камера изначально заполнена воздухом, которым разбавлялся полученный синтез-газ. Т.к. производство газа пропорционально площади освещаемой поверхности, то масштабирование производительности возможно тривиальным увеличением мощности освещения с соответствующей фокусировкой. Продемонстрированный уровень концентраций зависит от соотношения объема камеры-реактора и порции топлива и может быть многократно повышен.

Анализ изменения массы водо-угольной смеси от времени облучения, для различных интенсивностей лазерной накачки позволяет оценить затраты энергии на конверсию единицы массы топлива для различных интенсивностей. Проанализированные зависимости показывают, что изменение массы образца пропорционально закачанной в него энергии, т.е. процесс является полностью аллотермическим и вклад тепловых эффектов химических реакций в разогрев топлива является пренебрежимо малым. Оценка, полученная из анализа масс продуктов газификации, накопившихся в течение 200 с лазерного облучения, показывает, что для конверсии килограмма водо-угольной смеси в синтез-газ требуется затратить

порядка 3–3,5 МДж энергии. Данное значение немного колеблется с ростом интенсивности накачки из-за флуктуаций прозрачности газового промежутка между топливом и окном камеры.

Из всего вышеизложенного можно заключить, что процесс конверсии водо-угольной смеси в синтез-газ под действием мощного светового потока является полностью аллотермическим. Это подтверждается также тем, что производство синтез-газа прекращается в течение считанных секунд после отключения оптической накачки.

В случае применения широко распространенных методик автотермической газификации, показанный уровень энергозатрат означает, что для конверсии килограмма водо-угольной смеси нужно потратить дополнительно более 300 г этой смеси. Учитывая типичный уровень теплового КПД для подобных систем, можно ожидать, что реальные затраты энергии достигнут эквивалента килограмма сожженного топлива на килограмм газифицированного.

При газификации сухого порошка вклад теплового эффекта протекающих реакций в разогрев образца становится сопоставим с тепловым эффектом внешней накачки. Таким образом, параллельно с нагревом за счет внешнего источника протекает и автотермический нагрев. Однако, при отключении внешней накачки производство синтез-газа также прекращается в течение нескольких секунд. Отдельные очаги микроскопические тления могут существовать еще до десятка секунд.

Применение импульсной лазерной накачки процесса газификации демонстрирует заметные отличия от происходящего при накачке непрерывным излучением. Взаимодействие мощных лазерных импульсов с веществом приводит к абляции твердых тел, которая происходит в условиях сильно неравновесного нагрева. Оценка эквивалентных температур поверхности частиц угля после поглощения импульса составляет порядка 2000–2500 К.

Взаимодействие лазерного импульса ($\tau=10$ нс, $E=74$ мДж) с водо-угольной смесью приводит к взрывному испарению водяного пара, сопровождаемому выбросом мелкодисперсных частиц угля и капель воды из области, окружающей пятно импульса. Абляция части топлива в освещенной области приведет к его быстрой газификации, в отличие от медленного процесса, который происходит при обычном нагреве. На рис. 5 а. и рис. 5 б. показана зависимость концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности лазерных импульсов.

Видно, что концентрации CO и NO начинают расти, когда интенсивность превышает 8 Дж/см^2 . В то же время концентрации водорода и диоксида серы медленно растут с интенсивностью

накачки. Падение концентраций ряда газов при больших интенсивностях связано со снижением прозрачности газового промежутка между топливом и окном камеры-реактора из-за роста выработки газов и топливного аэрозоля. Данный порог интенсивности, определяет начало конверсии коксового остатка в синтез-газ, тогда как при меньших интенсивностях преимущественно происходит пиролиз связанных углеводородов.

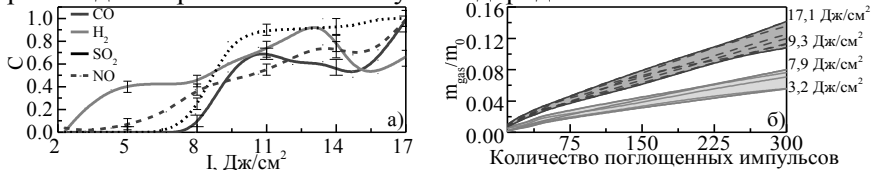


Рисунок 5 – Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от интенсивности импульсного излучения (а) и зависимость массы газифицированного и тонко распылённого топлива от количества поглощенных импульсов для различных интенсивностей излучения (б). Нормировочные коэффициенты ($C_{\max}$) для (а): $C_{\text{CO}}=5660$ ppm, $C_{\text{H}_2}=930$ ppm, $C_{\text{SO}_2}=450$ ppm, $C_{\text{NO}}=20$ ppm

Представленная на рис. 5 б зависимость массы газифицированного и тонко распылённого топлива от количества поглощенных импульсов для различных интенсивностей излучения также имеет квази-линейную зависимость. Кривые четко делятся на два семейства, соответствующих низкой интенсивности излучения и высокой (свыше 8 Дж/см²), когда выход синтез-газа и аэрозоля резко возрастает. Малые интенсивности соответствуют процессу, протекающему ниже порога начала газификации. Здесь доминирует процесс выброса аэрозоля, определяя большую часть изменения массы образца. Высокие интенсивности излучения позволяют заметно большее производство СО. Зазор между семействами кривых позволяет качественно оценить долю массы образца приходящуюся на синтез-газ. Она составляет порядка 25–30 %. С учетом того, что большая часть синтез-газа – это водяной пар, доля массы горючих компонентов выходит ниже, чем в случае непрерывной лазерной накачки. Анализ энергозатрат на конверсию килограмма топливной смеси в синтез-газ дает нам величину довольно близкую к полученной для непрерывной накачки (порядка 3,5–4 МДж/кг). С учетом того, что большую часть изменения массы образца составляет выброс микрочастиц, реальные затраты на процесс именно конверсии углерода оценить сложно.

Исследование свойств топливного аэрозоля, выбрасываемого из образца при попадании лазерного импульса производилось путем оценки распределения частиц по размерам и скоростям. Применение высокоскоростной видеосъемки и методов PTV и SP позволяет получить скорости частиц с достаточно хорошей точностью.

Движение облака аэрозоля происходит в целом настречу распространению лазерного импульса с постепенным диффузионным расползанием. Время существования облака составляет порядка 10–20 мс в начале обстрела импульсами и растет до ~50 мс после последовательного попадания 25–30 импульсов приходящих с частотой 5 Гц. На рис. 6 показано распределение частиц аэрозоля по размерам и скоростям для топливной смеси, с влажностью 40 масс. % при комнатной температуре.

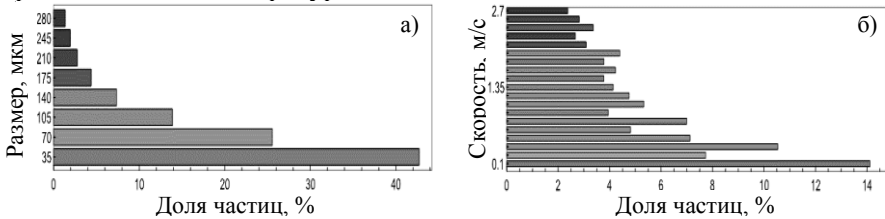


Рисунок 6 – Распределения частиц водо-топливного аэрозоля по размерам (а) и скоростям (б). Интенсивность лазерных импульсов 9,3 Дж/см²

Максимальные размеры частиц достигают 280 мкм, что позволяет предполагать спекание частиц угольного порошка при попадании импульса. Максимальные скорости частиц достигают 2,7 м/с, однако, как и в случае с размерами, доля таких частиц очень мала. Распределения строились на основе анализа параметров нескольких тысяч частиц в облаке, порожденном одним импульсом. Повторение измерений для серии последовательных импульсов показывает, что распределения начинают заметно меняться после попадания в поверхность 20–25 импульсов. Это позволяет заключить, что свойства поверхности топлива меняются после поглощения энергии этой серии импульсов. Наиболее вероятным объяснением является тривиально высыхание поверхности, после чего доля мелких капель в составе аэрозоля заметно падает для обоих типов топливной смеси.

В четвертой главе представлены результаты исследования процессов конверсии низкосортных ископаемых топлив (торф и бурый уголь) непрерывным лазерным излучением. Аналогично описанному в предыдущей главе были определены максимальные температуры на поверхности образцов в пятне лазерного излучения для различных значений его интенсивности. Для запуска процесса газификации низкосортных топлив требуются интенсивности светового потока на порядок меньшие, чем для конверсии отходов обогащения каменного угля. Из рис. 7 следует, что температура на поверхности торфа довольно слабо зависит от интенсивности лазерной накачки. Однако, при свето-индуцированной конверсии бурого угля наблюдается квази-линейный рост температуры с ростом интенсивности лазерного излу-

чения. Снижение темпов роста температуры при интенсивностях более 110 Вт/см^2 связано с тем, что процесс тления топлива обеспечивает тепловой эффект сравнимый с тепловым потоком от внешнего источника. И, следовательно, влияние мощности накачки на протекание газификации становится слабее.

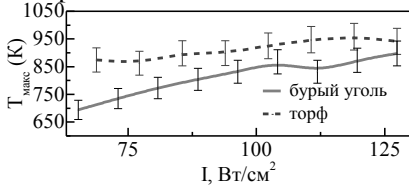


Рисунок 7 – Зависимость максимальной температуры поверхности топлива от интенсивности световой накачки

Измерения температуры поверхности образцов в пятне фокусировки излучения показали, что в зависимости от интенсивности максимальная температура достигает $1000\text{--}1100 \text{ К}$ для топлив на основе фильтр-кека, $950\text{--}1000 \text{ К}$ для топлив из торфа и $800\text{--}900 \text{ К}$ в случае использования бурого угля.

При этом средняя температура всей порции топлива массой $150\text{--}200 \text{ мг}$ не превышает $500\text{--}550 \text{ К}$ через $200\text{--}300 \text{ с}$ лазерного нагрева.

На следующем этапе исследования была проведена серия экспериментов для определения влияния влажности топливных смесей на состав синтез-газа. С использованием стенда, представленного на рис. 1, было проанализировано изменение состава синтез-газа при изменении массовой доли воды. Зависимость нормированных концентраций компонентов синтез-газа от содержания воды представлены на рисунках 8 а и 8 б для смесей, приготовленных из торфа и бурого угля, соответственно. Интенсивность световой накачки выбиралась порядка 100 Вт/см^2 .

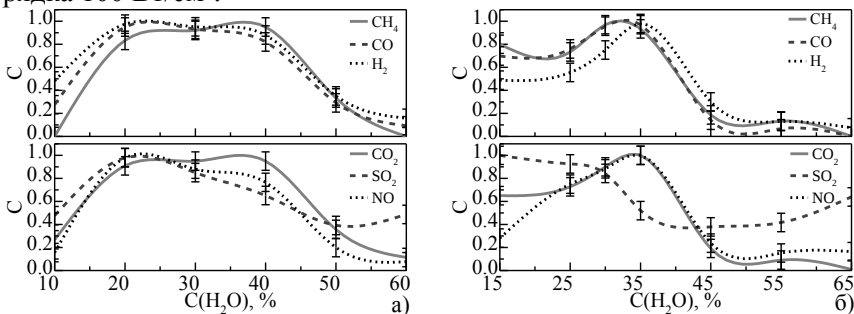


Рисунок 8 – Зависимость концентраций компонентов синтез-газа от концентрации воды в топливной смеси на основе торфа(а) и бурого угля (б). Нормировочные коэффициенты ($C_{\max}$) для торфа: $C_{\text{CO}}=6090 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}_2}=1420 \text{ ppm}$, $C_{\text{CH}_4}=142 \text{ ppm}$, $C_{\text{SO}_2}=43 \text{ ppm}$, $C_{\text{NO}}=53 \text{ ppm}$, $C_{\text{CO}_2}=9530 \text{ ppm}$; и для БУ: $C_{\text{CO}}=15170 \text{ ppm}$, $C_{\text{H}_2}=2613 \text{ ppm}$, $C_{\text{CH}_4}=356 \text{ ppm}$, $C_{\text{SO}_2}=33 \text{ ppm}$, $C_{\text{NO}}=26 \text{ ppm}$, $C_{\text{CO}_2}=22610 \text{ ppm}$

Полученные зависимости демонстрируют, что с увеличением количества воды в топливной смеси, приготовленной из торфа, для го-

рючих и вредных компонентов синтез-газа наблюдается четкий максимум в области 25–30 масс. % воды. Для топливных смесей, приготовленных на основе торфа, основным объектом исследования была выбрана смесь с содержанием 25 масс. % воды. Такая смесь позволяет получать синтез-газ с достаточно высоким содержанием горючих компонентов, при этом содержание оксидов азота и диоксида углерода составляет ~80 % от наблюдавшегося максимума. Важно отметить, что CO_2 образовывался во всем диапазоне влажностей, т.е. невозможно было получить синтез-газ не содержащий диоксида углерода.

Качественно подобная картина наблюдалась и при исследовании влияния влажности водо-топливной смеси, приготовленной из бурого угля на состав получаемого синтез-газа. Из рис. 8 б. следует, что влажность топлива, обеспечивающая наилучшее соотношение горючих и негорючих газов в ходе свето-индуцированной конверсии составляет порядка 30 масс. %. При этом обеспечивается умеренное производство диоксида серы при максимальном выходе горючих компонентов синтез-газа.

Снижение концентрации оксидов углерода при минимальных влажностях топлив, по-видимому, объясняется локальным недостатком окислителя в области лазерного нагрева, возникающим при запуске газификации. Слишком интенсивное выделение газов вытесняет кислород, что автоматически затормаживает дальнейшее окисление. Также было отмечено, что данные топлива, в отличие от отходов обогащения каменного угля, не требуют высоких интенсивностей световой накачки. Производство синтез-газа достаточно эффективно стартует при интенсивностях порядка 50 Вт/см^2 , а при высоких интенсивностях (свыше 150 Вт/см^2) наблюдается доминирование процесса горения топлива над производством горючих газов. Исходя из этих наблюдений был выбран диапазон изменения интенсивности накачки от 25 до 125 Вт/см^2 .

Для топливных смесей с выбранной влажностью (25 масс. % для торфа и 30 масс. % для бурого угля) были проведены исследования зависимости состава синтез-газа от интенсивности лазерного излучения. Установленная связь нормированных концентраций компонентов синтез-газа и интенсивности лазерного излучения для смесей, приготовленных на основе торфа и бурого угля показывает, что производство практически всех компонентов синтез-газа медленно растет с интенсивностью световой накачки. Наличие ярко выраженных скачков концентраций с ростом интенсивности излучения можно отметить только при получении метана из торфа (при $I > 100 \text{ Вт/см}^2$).

Синтез-газ, полученный из низкосортных ископаемых топлив, содержит значительно больше водорода и метана, чем полученный из

отходов углеобогащения. При этом содержание вредных примесей вроде оксидов азота и серы многократно ниже, чем в продуктах газификации фильтр-кека. Данный результат объясняется как различиями в химическом составе топлив, так и заметным отличием в достигаемых температурах. Большое количество диоксида углерода является неустранимым фактором при конверсии низкосортных топлив, чьи теплофизические параметры допускают их зажигание и беспламенное горение при заданном уровне интенсивностей аллотермического нагрева. Однако, при отключении оптической накачки процесс разложения резко замедляется для обоих видов низкосортных топлив, что показывает неустойчивость их горения. Таким образом, данный процесс также можно считать преимущественно аллотермическим. Накопление продуктов газификации со временем идет медленнее, чем для фильтр-кека. Данный факт объясняется как заметно меньшими температурами на поверхности топлива, так и различием химического состава разных топлив. С учетом меньшей общей влажности данных топливных смесей в сравнении с использованным фильтр-кеком, а также меньших рабочих температур, становится очевидно, что синтез-газ полученный из низкосортных топлив менее насыщен водяным паром. Однако, присутствие большого количества CO_2 , делает такой синтез-газ менее удобным при дальнейшем использовании.

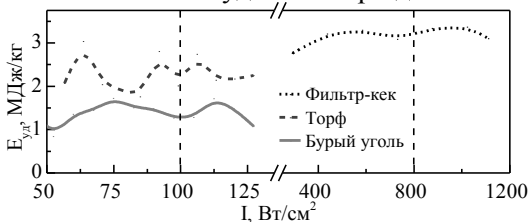


Рисунок 9 – Затраты энергии от внешнего источника, необходимые для газификации одного килограмма топлива

Оценка затрат энергии от внешнего источника на конверсию разных топлив при различных интенсивностях световой накачки (рис. 9) показывает, что газификация килограмма смеси на основе торфа или бурого угля требует в 1,5–3 раза меньше энергии, чем

газификация килограмма смеси на основе фильтр-кека. При этом фильтр-кек газифицируется при на порядок больших интенсивностях светового излучения. По большей части это обусловлено тем, что при достижении определенного уровня входящего теплового потока, низкосортные топлива начинают тлеть самостоятельно, что дает существенный вклад в их разогрев. Однако, с учетом обнаруженной разницы в составах синтез-газа, использование более затратного в конверсии фильтр-кека выглядит более привлекательным с точки зрения практического применения разрабатываемой методики.

Практическое применение предложенного подхода к переработке горючих отходов углеобогащения предполагается в виде воз-

действия астигматическим световым пучком (соотношение размеров пятна фокусировки порядка 1:1000) на горизонтально движущийся слой топливной смеси толщиной менее миллиметра. Такая толщина обеспечивает высокую полноту окисления углерода, а также требует скорости подачи порядка миллиметра в минуту. Использование массива зеркал для первичной фокусировки солнечного света на цилиндрические зеркала с радиусом кривизны порядка метра позволяет масштабировать размер единовременно обрабатываемой площади слоя топлива. В работе приведена оценка производительности системы, использующей массив зеркал с площадью порядка 50 га на широте г. Томска. Показано, что производительность установки потенциально позволяет конвертировать порядка 700–800 кг отходов в сутки. В более удобных с точки зрения инсоляции регионах (Казахстан, Донбасс, турецкие и китайские угольные регионы) производительность может быть повышена на 50–100 %. Использование в качестве топлива торфа и бурых углей, предполагает на порядок величины большую производительность из-за гораздо меньших потребных интенсивностей светового потока на поверхности слоя топлива.

В заключении данной работы сформулированы основные результаты и выводы, полученные при анализе экспериментальных данных:

1. Сфокусированный поток видимого света с интенсивностью выше 800 Вт/см^2 позволяет осуществить аллотермическую газификацию отходов обогащения каменных углей.

2. Газификация водо-угольной смеси с содержанием воды выше 30 масс. % позволяет получать при атмосферном давлении синтез-газ, не содержащий измеримых количеств CO_2 .

3. Скорость газификации монотонно растёт с интенсивностью светового потока, производящего радиационный нагрев топливной смеси.

4. Воздействие наносекундных лазерных импульсов на водо-угольную смесь при нормальных условиях приводит к газификации углеводородов вместе со сверхтонким распылением водо-угольной смеси (средний размер частиц менее 100 мкм, скорость выброса достигает 2,7 м/с).

5. Свето-индуцированная газификация низкосортных ископаемых топлив (торф, бурый уголь) не является полностью аллотермической. Диапазон интенсивности светового излучения, обеспечивающий эффективное производство CO составляет $50\text{--}130 \text{ Вт/см}^2$ для бурых углей и торфа.

6. Скорость газификации НИТ с ростом интенсивности радиационного нагрева меняется немонотонно, что подчёркивает влияние тепло-выделения от беспламенного горения НИТ.

7. Газификация НИТ практически останавливается при содержании воды в составе топлива более 40 масс. % и если интенсивность радиационного нагрева не превышает 130 Вт/см².

8. Газификация отходов углеобогащения за счёт энергии светового излучения требует подвода энергии порядка 3,5 МДж/кг. Использование сфокусированного солнечного света позволяет получать синтез-газ без затрат невозполнимых энергоресурсов.

9. Свето-индуцированная газификация смесей на основе торфа и бурых углей требует подвода энергии порядка 2,2 МДж/кг и 1,3 МДж/кг, соответственно.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК:

1. Зайцев А.С., Ткаченко П.П., Белоногов М.В., Егоров Р.И. Свето-индуцированная газификация топливных композиций, приготовленных из отходов углепереработки // Кокс и Химия 2018 №7 с. 43-51.

2. Зайцев А.С., Егоров Р.И., Ткаченко П.П., Белоногов М.В., Газификация водо-угольных композиций лазерными импульсами различной интенсивности // ХТТ 2019 №1.

Статьи в журналах, входящих в базы Web of Science и Scopus:

1. Zaitsev A.S., Egorov R.I., Strizhak P.A. Light-induced gasification of the coal-processing waste: Possible products and regimes // Fuel. – 2017. – V. 212. – P. 347-352.

2. Egorov R.I., Zaitsev A.S., Salgansky E.A. Activation of the Fuels with Low Reactivity Using the High-Power Laser Pulses // Energies. – 2018. – V. 11. – P. 3167-3175.

3. Zaitsev A.S., Tkachenko P.P., Belonogov M.V., R.I. Egorov Light-Induced Gasification of Fuels Prepared from Coal-Enrichment Wastes // Coke and Chemistry. – 2018. – V. 61. – P. 274–280.

4. Zaitsev A.S., Tkachenko P.P., Belonogov M.V., Egorov R.I. Gasification of Coal–Water Compositions by Laser Pulses of Various Intensity // Solid Fuel Chemistry. – 2019. – V. 1. – P. 54–60.

5. Zaitsev A.S., Egorov R.I., Li H., Gao X., Strizhak P.A. Intensity dependent features of the light-induced gasification of the waste-derived coal-water compositions // Renewable Energy. – 2020. – V. 146. – P. 1667-1675.

6. Zaitsev A. Allothermal gasification of peat and lignite by a focused light flow / A. Zaitsev, R. Taburchinov, I. Ozerova, A. Pereira, R. Egorov // Applied Sciences. – 2020. – V. 10. – P. 2640.

Материалы конференций:

1. Зайцев А.С., Ткаченко П.П., Белоногов М.В. Газификация водо-угольных топливных смесей, приготовленных из промышленных от-

ходов, под действием лазерного излучения // Интеллектуальные энергосистемы : труды V Международного молодёжного форума. В 3 т., г. Томск. 9-13 октября 2017 г. – Томск: ТПУ, 2017. – Т. 1. – С. 224-228.

2. Zaitsev A.S., Egorov R. I. Gasification of the low grade fuels and industrial waste by the continuous wave laser radiation // Энергосресурсоэффективность в интересах устойчивого развития: сборник научных трудов международной научной конференции, г. Томск, 12–16 ноября 2018 г. – Томск: ТПУ, 2018. – С. 109-110.

3. Зайцев А.С., Егоров Р. И. Мелкодисперсное распыление угольных топлив мощными лазерными импульсами // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 155-летию со дня рождения академика В.А. Обручева, 135-летию со дня рождения академика М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы, и 110-летию первого выпуска горных инженеров в Сибири, Томск, 2-7 апреля 2018 г. в 2 т. – Томск: ТПУ, 2018. – Т. 2. – С. 268-270.

4. Егоров Р.И., Зайцев А.С. Светоиндуцированная газификация водоугольных топливных композиций // III Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых ученых, Ялта, Республика Крым, 10-16 сентября 2018 г. – С. 122.

5. Зайцев А.С., Егоров Р.И. Газификация промышленных отходов и низкосортных топлив непрерывным лазерным излучением // Проблемы совершенствования топливно-энергетического комплекса, материалы XIV Международной научно-технической конференции. 2018. – Совершенствование энергетических систем и теплоэнергетических комплексов – Саратов, 30 октября-01 ноября 2018 г. – С. 205-209.

6. Зайцев А.С., Егоров Р.И. Газификация горючих отходов непрерывным световым излучением // X Всероссийская конференция с международным участием Горение топлива: теория, эксперимент, приложения, Новосибирск, 06-09 ноября 2018 г.

7. Зайцев А.С., Егоров Р.И. Особенности свето-индуцированной газификации низкосортных топлив и отходов // IV Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых ученых, Ялта, Республика Крым, 15-22 сентября 2018 г. – С. 126.

8. Егоров Р.И., Зайцев А.С., Табурчинов Р.И. Аллотермическая газификация углеводов под действием сфокусированного потока света // IV Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» с элементами школы молодых ученых, Ялта, Республика Крым, 15-22 сентября 2018 г. – С. 127.