УДК 665.7.032.56:662.763

М.А. ГЛИКИН, докт. техн. наук, ***И.М. ГЛИКИНА***, канд. техн. наук,
Е.И. ЗУБЦОВ, аспирант, СТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ В ЖИДКОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕ С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА

Розглянуто проблеми сучасної енергетики та показано можливість переробки вугілля у синтез-газ з використанням технології газифікації у рідкому високотемпературному теплоносії (РВТ). Наведено принципову схему лабораторної установки для проведення даного процесу та отримані експериментальні дані. Розраховано ступінь перетворення вугілля в залежності від часу проведення процесу. Запропоновано схему промислового реактора газифікації вугілля у РВТ.

Problems of modern power are considered and the opportunity of processing of coal in synthesis-gas with use of gasification technology in the liquid high-temperature heat-carrier (LHTHC) is shown. The basic scheme of laboratory installation for carrying out of the given process and the received experimental data is presented. The degree of transformation of coal depending on time of course of process is calculated. The scheme of an industrial reactor of gasification of coal in LHTHC is offered.

Сложившаяся в украинской энергетике ситуация показала необходимость поиска альтернативных источников газоснабжения, которые могли бы заменить природный газ, приобретаемый в России и Туркменистане. Как известно, Украина за счет собственных источников может покрывать только 50% своих потребностей в топливно-энергетических ресурсах, в том числе на 10–12% – в нефти, на 20–25% – в природном газе и на 100% – в угле. Разведанных запасов угля хватит на 400 лет. Поэтому наилучшим и неизбежным решением энергетической и сырьевой проблемы Украины является получение синтез-газа из каменных и бурых углей. Для этого перспективными представляются паровая конверсия.

Хотя техническое и финансовое состояние украинских шахт уже за гранью допустимого, объемы добычи угля сохраняются на уровне 80 млн. т в год. С учетом резкого повышения цен на нефть и ожидаемого повышения цен на газ в 2 – 3 раза, возрастает дополнительная потребность в угле. Поэтому по экологическим и экономическим соображениям ТЭЦ следует переводить на сжигание синтез-газа, полученного из угля [1].

Самым крупным потребителем синтез-газа в химической переработке являются: производство аммиака, служащего главным образом сырьём для удобрений; метанола, применяемого для выпуска формальдегида, МТБЭ и уксусной кислоты; водорода на нужды НПЗ. Бурно развивается применение синтез-газа в процессах «газ в жидкость» (GTL). Считается, что до 2015 года это направление займет второе место после производства аммиака по объему потребления синтез-газа. На это направлена программа Clean Coal Power Initiative (CCPI), спонсируемая Министерством энергетики США [2, 3].

В мировой науке поиск альтернативных решений эффективного использования угля продолжается до настоящего времени. Целью исследований, является газификация угля высокотемпературной конверсией водяным паром, в жидком высокотемпературном теплоносителе (ЖВТ). В качестве ЖВТ можно использовать расплав шлака и других неорганических веществ. Разрабатываемый процесс должен обеспечить многоцелевое, полное использование угля как недефицитного для Украины природного сырья. Работы в расплавах термодинамически устойчивых неорганических соединений реализованы и апробированы, в том числе и для процессов газификации [4, 5]. Преимущество выбранного варианта технологии:

- уголь подается на газификацию без предварительной подготовки;
-используется вода любого качества;
-вырабатывается синтез-газ, электрическая и тепловая энергия;
-расплавленный шлак перерабатывается в шлакоситалл, шлакощебень, шлаковату, полиметаллы и другую строительную продукцию;
-применение многозонного реактора;
-энергетические потребности получения синтез-газа обеспечиваются окислением части угля в циркулирующем шлаке в отдельной зоне.

Это делает установку безотходной и значительно повышает эффективность использования угля и его конкурентоспособность, как сырья.

Процесс получения синтез-газа реализуется в одной из зон реактора-газификатора. Однако в известной литературе отсутствуют данные по кинетике и механизму процесса. К тому же исследуемый уголь разнообразен по свойствам углеродсодержащей части и примесям.

Настоящая работа имеет целью установить закономерности термической паровой конверсии каменного угля (в частности антрацита, добываемого в Восточной Украине) в ЖВТ. Этот вариант газификации угля наиболее эффективен, так как позволяет получить газ с максимально возможной калорийностью. В работе осуществляется газификация низкореакционного угля типа АШ. Его влажность W^p = 8% масс., зольность A = 28% масс. (от сухой массы угля), летучие вещества V^r = 4% масс. (от горючей массы угля). Состав горючей массы (% масс.): C – 93; H – 1,8; N – 0,8; O – 2,7; S – 1,7. Конструктивное выполнение реактора обеспечивает одновременно с получением энергетической продукции подготовку в ней расплава минеральной части топлива. Это обеспечит её переработку в наиболее ценные виды товарной продукции. Технология и конструкция реактора-газификатора обеспечивают эффективную газификацию и утилизацию углей любого качества, включая отходы углеобогащения, отвальную породу, а также промышленные и бытовые отходы. Одновременно разрабатывается принципиально новая система глубокой очистки газообразных и использования твердых отходов [6].

Кинетика химической реакции зависит от концентрации, давления, температуры, поверхности контакта фаз и т. д. В осуществленном в лаборатории процессе использовался модельный расплав NaCl, который является теплоно-

сителем и средой, в которой находится сырье – уголь и пары воды. Анализ технической литературы показал, что при аппаратурном решении поставленной задачи целесообразно применение барботажных аппаратов. В них достигается высокая степень контакта между газом и жидкостью и легко контролируется время пребывания.

Температура процесса варьировалась в пределах 960 – 1100 ^{o}C. В промышленности предлагается проводить конверсию при температуре 1500 ^{o}C, что выше, чем температура плавления породы угля.

Исследование процесса конверсии антрацита, шахт г. Ровеньки, в ЖВТ осуществлялись на проточной установке (рис. 1). Её устройство ясно из рисунка.

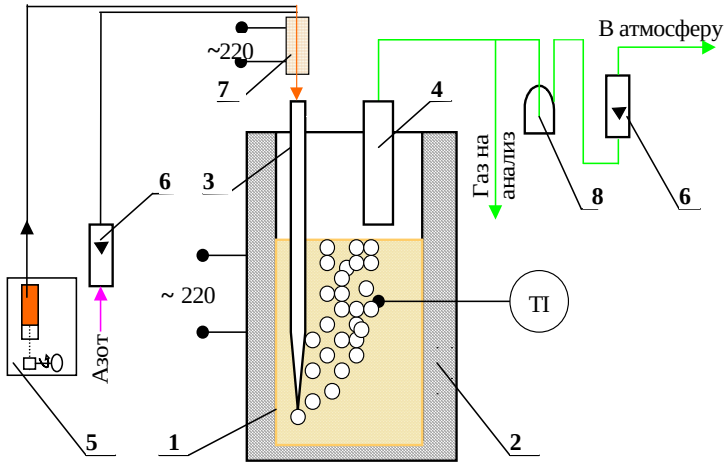

Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки газификации твердого топлива в жидком высокотемпературном теплоносителе:
1 – реактор; 2 – электрическая печь; 3 – кварцевая трубка с калиброванным отверстием; 4 – трубка для отвода продуктов реакции; 5 – шприцевой дозатор; 6 – ротаметр; 7 – испаритель; 8 – склянка Тищенко

Эксперименты проводились в реакторе с диаметром реакционной зоны 30 мм. Кристаллическую соль (NaCl) массой 60 г и навеску угля смешали до равномерного распределения угля в соли. Затем смесь загружали в кварцевый реактор, который помещали в печь. Нагрев осуществлялся постепенно до рабочей температуры. После достижения однородности расплава и угля вводили в него окислитель - воду или водяной пар. Высота слоя спокойного расплава (h_0) 70 мм. Преимущество данной методики состоит в том, что процесс окисления угля протекает во времени и контролируется по составу отходящих газов. Это позволяет в одном эксперименте выявить влияние концентрации угля на скорость реакции. При газификации проходят основные реакции:

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	$\Delta H = +131{,}28$ кДж/моль	(1)
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	$\Delta H = +90{,}11$ кДж/моль	(2)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta H = +172{,}45$ кДж/моль	(3)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H = -41{,}17$ кДж/моль	(4)
$2Fe_2O_3 + 3C \leftrightarrow 4Fe + 3CO_2$	$\Delta H = +463{,}79$ кДж/моль	(5)
$Fe_2O_3 + C \leftrightarrow 2FeO + CO$	$\Delta H = +181{,}93$ кДж/моль	(6)

Отвод продуктов реакции проводился непосредственно с поверхности теплоносителя. Это снижало время пребывания продуктов реакции в зоне над слоем теплоносителя и влияние этого фактора на результат экспериментов. В большинстве опытов для снижения влияния летучих веществ, содержащихся в антраците, на кинетику целевого процесса предварительно перед подачей окислителя в расплав подавался азот до отсутствия (до 2 % об.) в отходящих газах водорода, моно и диоксида углерода.

При исследовании влияния газодинамических параметров на процесс конверсии антрацита использовали фракцию менее 50 мкм, которая применяется в современных энергоблоках ТЭС. Подачу водяного пара проводили по кварцевой трубке с внутренним диаметром 2,5 мм. Расход пара изменялся от 0,0035 до 0,14 г/мин. В качестве постоянных параметров были выбраны: начальная концентрация антрацита 0,05 г/г расплава, исходная высота слоя теплоносителя-70 мм. Пар вводился в расплав на глубину 65 мм.

Результаты экспериментов по влиянию фиктивной скорости (скорость в расчете на свободное сечение реактора) движения водяного пара в реакторе на процесс приведены на рис. 2 и 3.

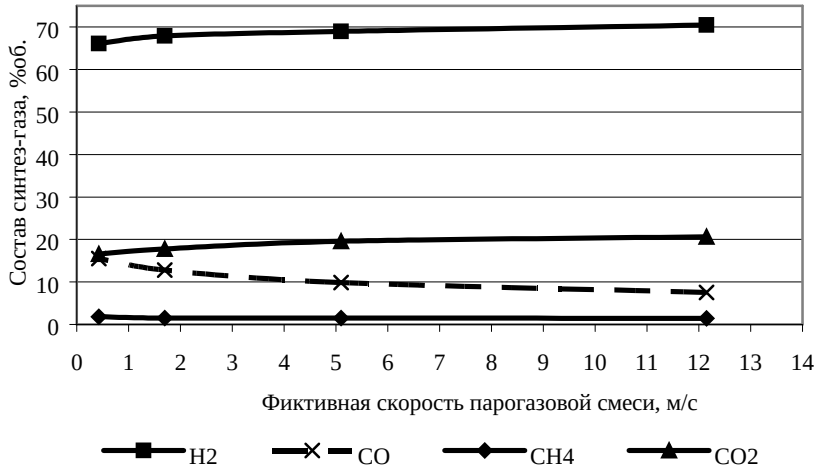

Рис.2. Зависимость состава синтез-газа от фиктивной скорости парогазовой смеси при температуре 960 ^{0}C, концентрации антрацита (фр.<50мкм) 0.05 г/$г_{жвт}$ и высоте барботажного слоя 65 мм

При повышении температуры от 960 до 1080 °С возрастают количества водорода и оксида углерода. При этом время, необходимое для достижения постоянного для данных условий состава, сокращается. В процессе эксперимента выявлены два малопонятных факта:

- с ростом турбулентности в начальный период концентрация водорода меньше и соотношение H_2:CO≈1:1, что следует из реакции (1), а влияние CO_2 на это соотношение значительно;
- отношение $\sum(H_2 + 2CH_4) : \sum(CO + 2CO_2) > 1 : 1$.

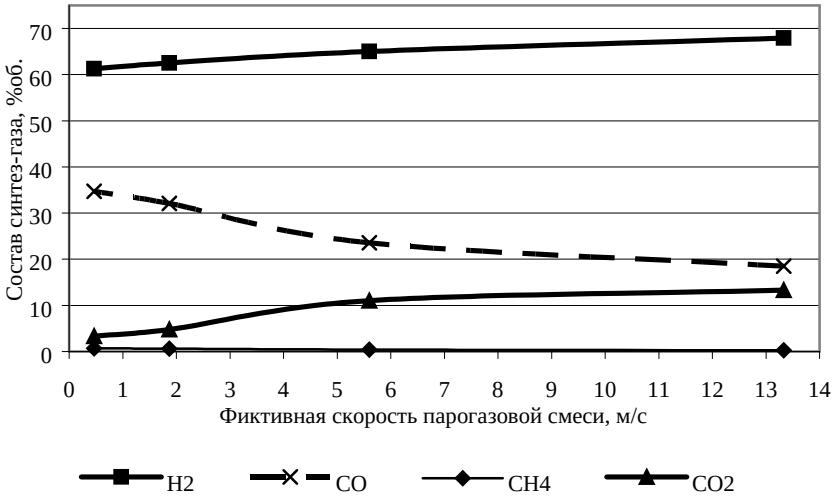

Рис. 3. Зависимость состава синтез-газа от фиктивной скорости парогазовой смеси при температуре 1080 °С, концентрации антрацита (фр.<50мкм) 0.05 г/$г_{жвт}$ и высоте барботажного слоя 65 мм

Эти расхождения достигают 17 – 33% и требуют объяснения. При использовании в качестве сырья угля, имеющего 28% породы состава: SiO_2 – 52%; Al_2O_3 – 22%; TiO_2, Fe_2O_3 – 15%; CaO – 4%; MgO – 2%; K_2O – 3,5%; Na_2O – 1,5%. При этом возможны реакции (5 – 16), которые могут корректировать состав газовой фазы. При использовании кристаллической соли (NaCl – 97,5%; CaO – 0,6%; MgO – 0,1%) возможно протекание реакций (14, 15). Видимо, это приводит к изменению ожидаемого соотношения водорода к оксиду углерода. Стандартные энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций (5 – 16) даны в таблице.

$2Fe_2O_3 + C \leftrightarrow 4FeO + CO_2$	ΔH = +191,41 кДж/моль	(7)
$Fe_2O_3 + CO \leftrightarrow 2FeO + CO_2$	ΔH = +9,48 кДж/моль	(8)
$2Fe + 3H_2O \leftrightarrow Fe_2O_3 + 3H_2$	ΔH = -96,73 кДж/моль	(9)
$Fe + H_2O \leftrightarrow FeO + H_2$	ΔH = -23,04 кДж/моль	(10)

$2FeO + H_2O \leftrightarrow Fe_2O_3 + H_2$	ΔH = -50,65 кДж/моль	(11)
$3FeO + H_2O \leftrightarrow Fe_3O_4 + H_2$	ΔH = -80,77 кДж/моль	(12)
$2Fe + 3CO_2 \leftrightarrow Fe_2O_3 + 3CO$	ΔH = +26,78 кДж/моль	(13)
$CaO + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3$	ΔH = -178,23 кДж/моль	(14)
$MgO + CO_2 \leftrightarrow MgCO_3$	ΔH = -100,85 кДж/моль	(15)
$Na_2O + CO_2 \leftrightarrow Na_2CO_3$	ΔH = -319,71 кДж/моль	(16)

Таблица

Стандартная энергия Гиббса в зависимости от температуры

Реакция	Стандартная энергия Гиббса ΔG, Дж/моль			
	1200 К	1300 К	1800 К	2100 К
5	-383511	-459687,5	-857125,7	-1117278
6	-83798,16	-104063	-198729,7	-249968,5
7	-128574,8	-151814,1	-255900	-308158
8	-44776,62	-47751,12	-57170,36	-58189,54
9	143298,7	164459,3	277482	355762,3
10	47581,8	55173,55	99946,13	134654,5
11	48135,14	54112,24	77589,72	86453,41
12	10022,83	12069,99	3117,857	-18545,36
13	133223,2	145376	216223,9	270970,7
14	6100,267	20320,16	89081,48	128606,4
15	102097,7	117369,8	188473,6	226724,5
16	-152530,5	-141607,4	-97877,32	-81020,49

На рис. 4 представлено изменение степени превращения начальной навески антрацита в процессе газификации. Начальная концентрация угля 0,05 г/$г_{жвт}$ и 0,033 г/$г_{жвт}$, скорость подачи водяного пара 0,1 г/мин на свободное сечение реактора, температура 960 °С.

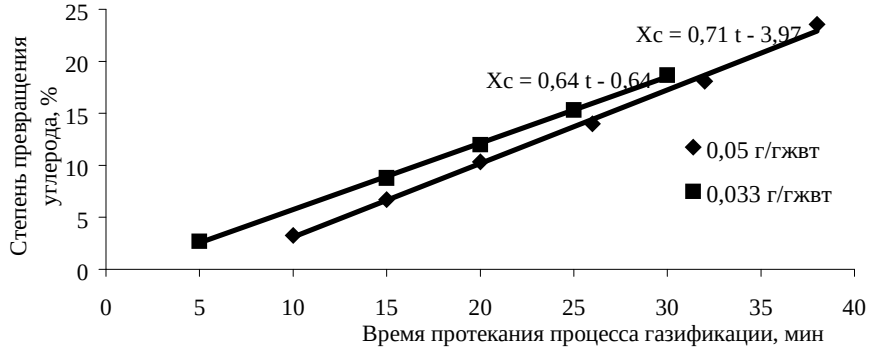

Рис. 4. Зависимость изменения степени превращения антрацита с течением процесса газификации при различных начальных концентрациях угля

На рис. 5 – при начальной концентрации 0,025 г/г$_{жвт}$, 0,017 г/г$_{жвт}$ и 0,0083 г/г$_{жвт}$, скорость подачи водяного пара 0,046 г/мин на свободное сечение реактора, температура 980 ^{o}C. Это свидетельствует о первом порядке реакции по углероду.

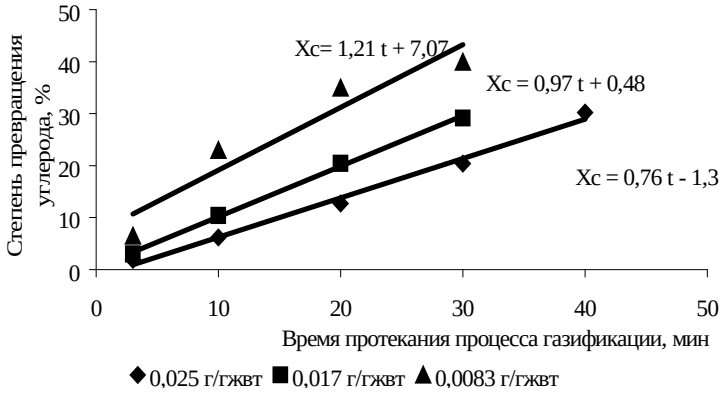

Рис. 5. Зависимость изменения степени превращения антрацита с течением процесса газификации при различных начальных концентрациях угля

Полученные экспериментальные результаты позволяют произвести оценку конструкции и стоимости газификатора антрацита в расплаве шлака.

Промышленная схема реактора будет включать три зоны: конверсии, перегрева теплоносителя и дожига углерода в отводимом расплаве (рис. 6).

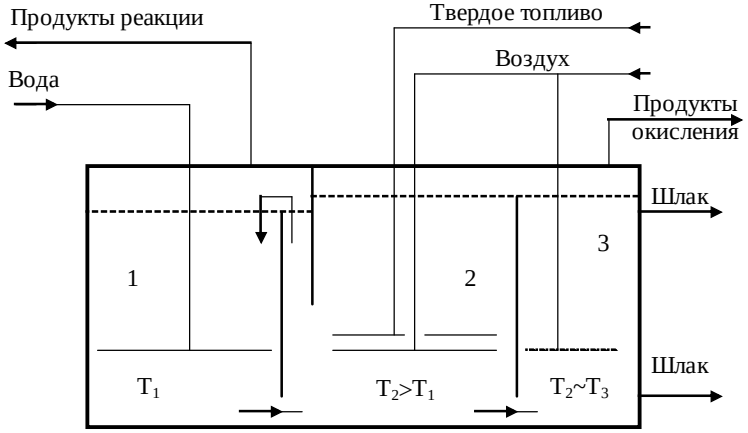

Рис. 6. Предлагаемая промышленная схема реактора газификатора антрацита в жидком высокотемпературном теплоносителе
1 – зона конверсии; 2 – зона нагрева; 3 – зона дожига

Теплоноситель циркулирует между зонами, перенося тепловую энергию из зоны нагрева в зону конверсии. Из зоны дожига отводится избыток шлака с минимальным содержанием углерода

Следует подчеркнуть, что экспериментальные данные получены при высоте слоя барботажа водяного пара всего 50 – 65 мм. При переходе на промышленные размеры высота слоя теплоносителя изменится в 10 – 15 раз, что приведет к снижению времени необходимого для достижения высокой степени превращения.

Выводы

1. Экспериментально показана возможность проведения газификации антрацита в жидком высокотемпературном теплоносителе с зольностью 28% и получение синтез-газа.

2. Обеспечение энергопотребления стадии конверсии осуществляется за счет дожига части угля в зоне окисления.

3. На соотношение H_2:CO влияют примеси, содержащиеся в теплоносителе (шлаке).

4. Полученные данные использованы при разработке исходных данных для опытного агрегата конверсии антрацита для одной из ТЭЦ.

Список литературы: **1.** *Андрей Иванов* Проблемный уголь // Всеукраинская техническая газета. 7.11.2005. №150. С. – 1-3. **2**. *Липкин Г.* Коротко о разном. Новые разработки в получении синтез-газа – «пасынки» НПЗ. // НЕФТЕГАЗОВЫЕ технологии. 2005. № 11. С.59. **3**. *Липкин Г.* Коротко о разном. Новые процессы переработки угля в чистые топлива – «пасынки» НПЗ. // НЕФТЕГАЗОВЫЕ технологии. 2005. № 11. С.60. **4**. Патент № 4649867 США МПК C10J1/04 Реактор газификации угля типа ванны с жидким металлом. (*J. Cordier, M. Lemaire* USINOR (Франция)). **5**. Патент № 5984985 США МПК C10J3/20 Многозонный газификатор с расплавом металла. (*D.P. Malone* Marathone Ashland Petroleum LLC (США)). **6**. *М.А. Гликин, Д.А. Кутакова и др.* Обезвреживание жидких и твердых промышленных отходов аэрозольным катализом. // Хімічна промисловість України. 2000. №1-2. С. – 80-88.

Поступила в редколлегию 20.04.06