

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

Зубцов Євген Іванович



УДК 665.7.032.56:662.763

ТЕХНОЛОГІЯ СИНТЕЗ-ГАЗУ З ВУГІЛЛЯ В РОЗПЛАВІ

Спеціальність 05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Технологічному інституті Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк) Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Глікін Марат Аронович,
Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля
(м. Северодонецьк), професор кафедри технології органічних речовин та палива

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Савенков Анатолій Сергійович,
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків,
професор кафедри технології неорганічних речовин, каталізу та екології

кандидат технічних наук, доцент
Верещак Віктор Григорович,
Державний вищий навчальний заклад
"Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпропетровськ, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології

Захист відбудеться 19 жовтня 2011 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21)

Автореферат розісланий «9» бересня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03

 Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Власні ресурси України покривають близько 50% потреб країни в енергоносіях і сировині: нафті - до 12%; природному газі - до 25%; вугіллі - 100%. Нестача ресурсів компенсується імпортом.

Для розвитку промисловості України доцільно використання вугілля як сировини для хімічних синтезів, що дозволить знизити імпорт природного газу і нафти. Вітчизняне вугілля відрізняє висока зольність, низька калорійність та вміст сірки. Близько 30% розвіданих запасів належить до «солоного вугілля», яке не знаходить промислового застосування. Пропонуються технології газоподібних і рідких продуктів з вугілля в розплавах. Використовують: металеві розплави, які мають високу теплопровідність, малу в'язкість, але вони інтенсивно окиснюються і відносно дорогі; сольові розплави, які характеризуються меншою теплопровідністю, високою летючістю та термічною нестабільністю.

Брак технологічних та особливо кінетичних даних з конверсії вугілля в розплавах не дає можливості в повній мірі ефективно реалізувати процес. Важливо відзначити, що в цих технологіях залишається: споживання кисню, пари; застосування суміщених реакторів прямого теплообміну сировини та продуктів ендотермічних і екзотермічних реакцій, що протікають спільно. Це значно збільшує енергоємність та капвкладення технології синтез-газу з вугілля в розплаві.

Перспективною є розробка технології синтез-газу з вугілля в циркулюючому розплаві шлаку з інтенсифікацією тепло- і масообміну, із застосуванням повітря і води. Комплексне дослідження реакцій конверсії вугілля з зольністю до 30%, в тому числі і солоного, водою (без обмежень за якістю) і окиснення повітрям для технології синтез-газу визначає актуальність теми дисертаційного дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася у відповідності до науково-дослідного напрямку кафедри технології органічних речовин та палива Технологічного інституту Східноукраїнського Національного університету ім. В. Даля (м. Сєверодонецьк) у рамках держбюджетної НДР МОН України: «Технологія газифікації вугілля в рідкому високотемпературному теплоносії» (ДР № 0106U003317), де здобувач був відповідальним виконавцем.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є обґрунтування та розробка технології синтез-газу у реакторі з циркулюючим розплавом шлаку між зонами конверсії вугілля водою і двома або більше окиснення частини вугілля повітрям.

Для реалізації зазначеної мети поставлено наступні задачі:

- виконати теоретичний аналіз проведення хімічних синтезів в розплавах неорганічних речовин;
- дослідити кінетику реакцій окиснення вугілля водою та киснем повітря;
- визначити технологічні параметри конверсії вугілля з максимальною глибиною переробки сировини;
- вивчити оптимальні режими конверсії та окиснення вугілля від його складу і гідродинамічних умов у реакторі, що виключають винесення розплаву, золи і вуглецю із зони реакції;

- запропонувати технологію синтез-газу з вугілля в розплаві шлаку з максимальним вмістом цільових компонентів для виробництва метанолу.

Об'єкт дослідження – високо ендо- і екзотермічні процеси в розплаві неорганічних речовин.

Предмет дослідження – кінетичні особливості реакцій конверсії вугілля водою і окиснення повітрям в розплаві для технології синтез-газу.

Методи дослідження. Для розрахунку спрямованості протікання реакцій окиснення вуглецю, летких та мінеральних компонентів вугілля використовувались фундаментальні закони рівноважної термодинаміки. Для визначення залежності кінетики, селективності й виходу цільових продуктів від швидкості та режиму руху газів, концентрації реагентів, висоти шару розплаву та температури використовували результати хроматографічних аналізів реагентів, проміжних речовин й кінцевих продуктів. Вивчення динаміки потоків виконувалось п'єзOMETричним методом. Статистична обробка експериментальних даних і термодинамічних розрахунків виконувалися з використанням пакету програм Microsoft Office Excel і САТРАПіС.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у теоретичному обґрунтуванні та експериментальному підтвердженні доцільності розробки технології синтез-газу з вітчизняного вугілля в розплаві. На основі проведених досліджень вперше:

- доведено, що використання вугілля з високим вмістом летких компонентів при нагріванні в розплаві призводить до їхньої десорбції, що надає вугіллю пористої структури, підвищуючи швидкість конверсії та окиснення, а висока зольність утруднює дифузію пари води та повітря до поверхні вуглецю і знижує швидкість реакції;

- показано, що конверсія вугілля в розплаві хлориду натрію при $C/H_2O > 1$ утворює синтез-газ з відношенням $H_2/CO \approx 3-10$, за рахунок взаємодії частини води з розплавом і утворенням побічних продуктів: $HCl_{(r)}$, $NaOH_{(p)}$ і ін., які надають водному розчину охолодженого розплаву $pH \approx 13$, а конденсату газової фази - $pH \approx 1-2$;

- визначено, що стехіометричне співвідношення $H_2/CO \approx 1$ у продуктах конверсії вугілля (крім солоного) в розплаві $NaCl$, забезпечується при одночасній подачі суміші вугілля та води з $C/H_2O \approx 1$ і часі контакту 0,2-0,3 с; для солоного вугілля - в проточному режимі при $C/H_2O \approx 1$, температурі вище 1370 К і часі проведення процесу менше 1 хв;

- встановлено, що швидкість реакції конверсії та окиснення вугілля зростає при зниженні фракції менш ніж 0,3 мм, бульбашковому режимі руху пари води і застосуванні насадки;

- створено модель процесу конверсії вугілля водою і окиснення повітрям в розплаві, визначені кінетичні данні дозволяють розрахувати реактор отримання синтез-газу у широкому інтервалі зміни технологічних параметрів.

Практичне значення одержаних результатів для хімічної промисловості полягає у розробці основ технології переробки вугілля в СГ із забезпеченням стехіометричного співвідношення H_2/CO , яке досягається в реакторі з циркулюючим між зонами розплавом шлаку: I - конверсії вугілля водою; II - окиснення його частини повітрям; III - доокиснення вуглецю з шлаку, що відводиться. Розроблено

реактор переробки вугілля в синтез-газ з розділеними за газовою фазою зонами конверсії та окиснення і циркулюючим розплавом шлаку, який забезпечує інтенсифікацію і вибухобезпечність технології. Визначено, що застосування розплаву шлаку забезпечує зниження розмірів реактору в 3 рази в порівнянні з відомими технологіями.

Встановлено технологічні параметри, що забезпечують максимальну глибину переробки вугілля (99%), дозволяють отримувати шлак із вмістом вуглецю менше 1% і використовувати його для виробництва будівельної продукції. Визначено, що заміна кисню – повітрям, водяної пари - технічною водою, знижує енергоємність, капвкладення і собівартість технології синтез-газу у порівнянні з існуючими аналогами на 40%. Запропоновано технологічну схему виробництва метанолу із заміною стадії отримання синтез-газу з природного газу на вугілля.

Вихідні дані на проектування дослідної установки виробництва синтез-газу з вугілля передані: Державному науково-дослідному і проектно-конструкторському інституту інноваційних технологій в енергетиці та енергозбереженні (м. Київ), ТОВ «Інститут хіміко-технологічного проектування» (м. Сєверодонецьк) та ТОВ «Хімічна компанія «Бензол» (м. Рубіжне). За рахунок зміни сировинної бази з ПГ на вугілля собівартість виробництва 1000 м³ СГ у виробництві метанолу знизиться на 175,77 грн.

Особистий внесок здобувача. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз літературних даних про розплави в хімічних синтезах, обґрунтування планів і програм експериментів, виконання досліджень, обробка та узагальнення отриманих результатів. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконувалися здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи були представлені на: Міжнародній інвестиційній науково-практичній конференції «Виробництво синтетичного моторного палива з вугілля донецького басейну, як складова енергетичної безпеки Європи», (м. Луганськ, 2005 р.); X Ukrainian-Polish Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application ", (Lviv, 2006); IV та V Науково-технічних конференціях «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», (м. Львів 2007, 2009 pp.); IV Міжнародній науково-практичній конференції «Актуальні питання та організаційно-правові засади співробітництва України та КНР у сфері високих технологій», (м. Київ, 2007 р.); IX-XIII Всеукраїнських Науково-практичних конференціях студентів, аспірантів і молодих вчених "ТЕХНОЛОГІЯ", (м. Сєверодонецьк, 2006-2010 pp.).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 19 наукових праць, в тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях ВАК України та патент України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та додатків. Повний обсяг дисертації 155 сторінок; 27 рисунків по тексту, 4 рисунки на 3 сторінках; 25 таблиць по тексту, 13 таблиць на 18 сторінках; 4

додатки на 13 сторінках; список використаних джерел інформації із 145 найменувань на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми роботи, визначено її мету та основні завдання, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, надано відомості стосовно особистого внеску здобувача, апробації роботи.

У **першому розділі** наведено аналіз науково-технічної літератури щодо технологій синтез-газу (СГ). Показано еволюцію промислової конверсії вугілля: заміна повітря киснем, підвищення температури від 1270 до 1970 К і тиску до 3,0 МПа, запропоновано використання водно-вугільної суспензії (ВВС). Лабораторні

дослідження проводяться при 1170 К і вище. Зосереджено увагу на порівнянні існуючих методів конверсії твердих горючих матеріалів (ТГМ) у розплавах металів, їхніх оксидів, сольових розплавах та шлаці.

Обґрунтовано рішення розробляти технологію СГ в розплаві шлаку, експериментальні дослідження проводити в модельному розплаві NaCl, окремо для кожної зони реактора (рис.1):

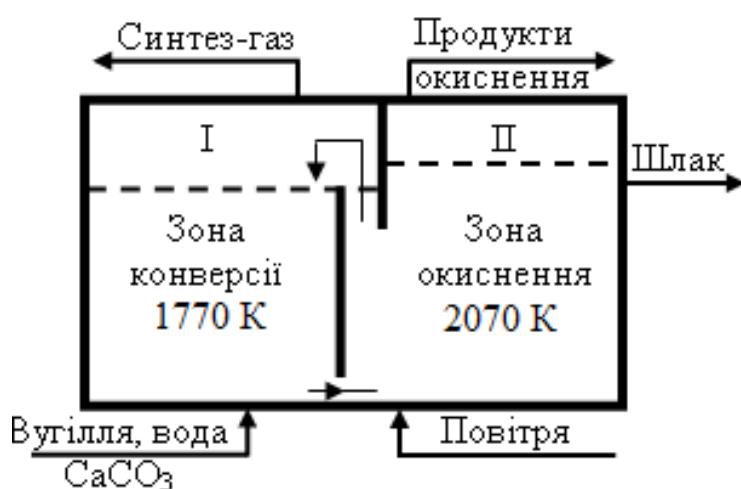
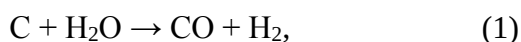


Рис. 1. Схема промислового трьохзонного реактору.



У **другому розділі** обґрунтовано методику експериментальних досліджень процесів конверсії вуглецю і його окиснення киснем повітря в розплаві NaCl. Розглядаються особливості процесів, що протікають у системі «газ - тверде тіло - розплав». Наведено методики досліджень та обробки експериментальних даних.

Для аналітичного визначення газоподібних продуктів реакції використовували: газоаналізатори безперервного контролю типу MSI-150 Basic та «Тестотерм»; газоаналізатор ВТІ-2; газові хроматографи ЛХМ-8, «ЦВЕТ-500». Фізико-хімічні властивості розплаву визначалися хімічними методами аналізу речовин. Вимірювання температури при барботажі газу показало відсутність градієнта температур в шарі розплаву по висоті і перетину.

Методика визначення часу контакту. При конверсії вугілля в середовищі розплавлених металів або солей відбувається безперервне збільшення обсягу газової фази та її швидкості за рахунок теплового і гідростатичного розширення, а також перебігу реакцій конверсії вугілля водою з утворенням СГ. Визначення часу контакту засноване на п'єзометричному методі, з огляду на те, що інші відомі варіанти, наприклад, просвічування γ-променями, фотографування, вимірювання

електропровідності та електроємності, візуальне фіксування висоти барботажного шару в даному випадку виявилися неприйнятними.

Для планування експериментів і обробки експериментальних даних застосовувався програмний пакет Microsoft Excel.

У **третьому розділі** з урахуванням термодинамічних розрахунків конверсії вугілля визначені умови лабораторних експериментів: температура 1170–1370 К, час контакту – менше 1 с, тиск атмосферний. Максимальний ступінь перетворення розраховувався за отриманими на базі експериментів кінетичними залежностями, що забезпечило визначення параметрів промислового процесу.

У таблиці 1 наведені характеристики ТГМ, використаних у роботі. Для уніфікації сировини за вуглецем з неї видаляли леткі компоненти й одержували вуглецевий залишок, що практично визначає час перебігу реакцій. Сировина попередньо вводилася в реактор при робочій температурі й продувалася азотом до відсутності летких речовин. Швидкість та повнота конверсії вуглецевого залишку регулюється витратою води ($C/H_2O > 1$). Для зниження впливу дифузійних гальмувань у системі «вуглець - розплав NaCl - водяна пара» дослідження проводилися при режимі, що виключає винесення розплаву потоком газів.

Таблиця 1

Вугілля	Склад вугілля										
	Вологість,	Леткі	Зольність	Горюча маса					Склад золи		
	W ^p	V ^r	Ap	C	H	N	O	S	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
				мас. %					мас. %		
Газове вугілля	5,9	41,3	7,2	81,0	5,7	2,0	11	0,3	47,3	4,2	0,4
Кам'яне вугілля	7,5	22,8	12,0	86,0	4,5	1,5	3,1	3,2	-	-	-
Солоне вугілля	7,3	28,7	15,4	78,0	4,7	5,6	6,5	5,6	29,8	31,8	15
Антрацит (зразок 1)	10,0	7,0	20,0	70,0	4,3	-	-	-	8,0	40	4
Антрацит (зразок 2)	8,0	4,0	28,0	93,0	1,8	1,0	3,0	1,7	52,0	15	1,5
Кокс	3,4	4,0	2,0	95,5	-	-	-	-	-	-	-
Сажа (ЗАТ «АЗОТ»)	<48	5,6	1,4	98,0	-	-	-	-	-	-	-

Результати серії з 50 дослідів частково наведені в таблиці 2. Наведено склад «сухого» синтез-газу. При конверсії всіх типів вугілля отримано співвідношення H_2/CO (ст. 9) у межах від 3,5 до 10,6 (стехіометрія – 1). Водний розчин охолодженого розплаву мав $pH \sim 13$, конденсат газової фази $pH \sim (1-2)$, що узгоджується з літературними даними про солоне вугілля і пояснюється каталізом хлоридами лужних металів. Подальші роботи (табл. 2) були спрямовані на зниження H_2/CO до стехіометрії. За даними встановлено важливі закономірності для конверсії вугілля. Припущення про вплив компонентів зольності на H_2/CO не підтверджується аналізом таблиць 2 і 1. Зольність і леткі компоненти вугілля впливають на вихід СГ, причому зольність знижує, а леткі компоненти підвищують швидкість реакції.

Збільшення витрати води в 22 рази збільшує важливий параметр – висоту барботажу газів над точкою введення сировини до 2-х разів, знижує час контакту (табл. 2, ст. 3) і ступінь перетворення води, сприяє зростанню виходу синтез-газу (табл. 2, ст. 11), а H_2/CO підвищується $\sim$ в 2 рази.

Таблиця 2

Конверсія вуглецевого залишку вугілля різних родовищ у розплаві NaCl
(фракція до 0,3 мм, $T=1250\text{ K}$, $h_{\text{розплаву}} = 110\text{ мм}$, глибина точки введення води 55 мм, концентрація вугілля в розплаві $g/g_p = 0,078\text{ г/г}_p$, $V_{\text{розплаву}} = 50\text{ мл}$; вода вводилася в рідкому стані через кварцову трубку із внутрішнім діаметром ($d_{\text{тр}}$) 2,5 мм)

Дослід №	Вугілля №	Витра- та води	Час кон- такту	Висота барбо- тажу	Склад синтез-газу				H ₂ /CO	Вихід		Q _{н. згор.} СГ*, (роз- рахунок)
					H ₂	CO	CH ₄	CO ₂		H ₂	СГ	
		г/год	с	мм	об. %					л/год	МДж/м ³	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1. Газо- ве	2,8	0,317	116,9	71,1	20,6	0,6	5,7	3,5	3,2	4,5	10,7
2		6,6	0,306	119,1	72,0	19,4	0,3	8,3	3,7	7,0	9,7	10,3
3		66,4	0,272	165,0	76,4	9,5	0,2	13,8	8,0	28,3	37,0	9,5
4	2. Ка- м'яне	2,8	0,317	116,9	72,7	20,4	0,2	6,7	3,6	3,1	4,3	10,5
5		6,6	0,306	119,1	72,8	14,9	0,3	12,0	4,9	6,2	8,5	9,8
6		66,4	0,272	165,0	76,6	9,0	0,1	14,3	8,5	24,9	32,5	9,4
7	3. Со- лоне	2,8	0,317	116,9	71,9	23,4	1,2	3,4	3,1	2,9	4,0	11,2
8		6,6	0,306	119,1	73,9	19,5	1,4	5,2	3,8	6,6	8,9	11,0
9		66,4	0,272	165,0	77,9	9,2	0,3	12,7	8,5	27,3	35	9,7
10	4, 5. Антрацит зразок 1	6,6	0,306	119,1	75,6	16,0	1,0	7,5	4,7	5,1	6,8	10,5
11		27,1	0,286	142,3	75,9	12,3	1,0	10,9	6,2	13,1	17,2	10,1
12		66,4	0,272	165,0	75,0	10,5	0,7	13,8	7,1	18,9	25,2	9,7
13		6,6	0,306	119,1	75,4	11,8	1,1	11,8	6,4	4,3	5,7	10,0
14		27,1	0,286	142,3	76,4	8,6	0,8	14,2	8,9	10,0	13,1	9,6
15		66,4	0,272	165,0	77,4	7,3	0,6	14,7	10,6	14,9	19,3	9,5

Виконаний (табл. 3) баланс за елементами даних (табл. 2) показує, що вуглецевий залишок поводить себе індивідуально. Кількість водню, внесеного в

Таблиця 3

Баланс за елементами дослідів конверсії вугілля водою (за табл. 2)

Дослід №	Уголь	Прихід			Витрата										За СГ		
		H ₂ O			СГ		Розплав			Газ			Σ		X _{H2O} за		
		H	O	Σ	H	O	NaOH	H	O	HCl	H	Cl	H	O	H	O	
		г/год														%	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	1. Газо- ве	0,3	2,5	2,8	0,3	1,0	3,2	0,1	1,3	2,9	0,1	2,9	-0,1	+0,1	93,5	42,0	
2		0,7	5,9	6,6	0,6	2,5	6,4	0,2	2,6	5,8	0,2	5,7	-0,2	+0,8	86,3	42,4	
3		7,4	59,0	66,4	2,8	9,8	30,8	0,8	12,3	28,1	0,8	27,4	+3,1	+36,8	37,6	16,7	
4	2. Ка- м'яне	0,3	2,5	2,8	0,3	1,0	2,6	0,1	1,0	2,4	0,1	2,3	-0,1	+0,4	83,9	42,4	
5		0,7	5,9	6,6	0,6	2,4	5,3	0,1	2,1	4,8	0,1	4,7	-0,1	+1,4	76,7	40,2	
6		7,4	59,0	66,4	2,2	8,7	22,8	0,6	9,1	20,8	0,6	20,2	+4,0	+41,2	30,3	14,8	
7	3. Соло- не	0,3	2,5	2,8	0,3	0,9	3,3	0,1	1,3	3,0	0,1	2,9	-0,1	+0,3	87,1	35,1	
8		0,7	5,9	6,6	0,6	1,9	7,5	0,2	3,0	6,8	0,2	6,6	-0,3	+1,0	83,6	32,4	
9		7,4	59,0	66,4	2,5	8,7	27,4	0,7	11,0	25,0	0,7	24,3	+3,6	+39,4	33,2	14,7	
10	4, 5. Антрацит зразок 1	0,7	5,9	6,6	0,5	1,5	5,7	0,1	2,3	5,2	0,1	5,0	+0,0	+2,1	64,4	25,6	
11		3,0	24,1	27,1	1,2	4,2	13,6	0,3	5,4	12,4	0,3	12,0	+1,1	+14,5	39,9	17,3	
12		7,4	59,0	66,4	1,7	6,9	17,3	0,4	6,9	15,8	0,4	15,3	+4,8	+45,2	23,3	11,6	
13		0,7	5,9	6,6	0,4	1,4	4,2	0,1	1,7	3,8	0,1	3,7	+0,1	+2,8	53,4	24,5	
14		3,0	24,1	27,1	0,9	3,5	9,6	0,2	3,8	8,7	0,2	8,5	+1,6	+16,8	30,2	14,4	
15		7,4	59,0	66,4	1,4	5,1	14,6	0,4	5,8	13,3	0,4	12,9	+5,3	+48,1	18,5	8,6	

розплав водою з витратою 2,76 г/год, мало відрізняється від вмісту в СГ (ст. 2, 5, 15). При цьому розбіжність за киснем більше 50% (табл. 3, ст. 3, 6, 16). Зі збільшенням витрати води ця розбіжність знижується. Частина кисню води залишається у вигляді побічних продуктів у розплаві. Це свідчить про незалежний напрямок реакцій з Н та О. Вуглецевий залишок кам'яного вугілля активніший, (табл. 3) ніж вуглець антрацитів - у процесі дегазації вугілля звільняються пори й зростає їхня поверхня.

Дослідження конверсії вуглецевого залишку антрациту типу АШ фракцій від 0,05 до 2,5 мм водою виконані при температурі 1230 К. Витрата водяної пари 0,1 г/хв. Визначено, що збільшення фракції вугілля призводить до зростання співвідношення H_2/CO від 6 до 9. На ТЕС спалюється вугілля з дисперсністю 50 мкм. Для технології із розплавом доцільними є більш тонкі фракції < 0,3 мм.

Досліджено вплив концентрації вуглецю в розплаві (рис. 2) на процес конверсії вуглецевого залишку антрациту типу АШ водою.

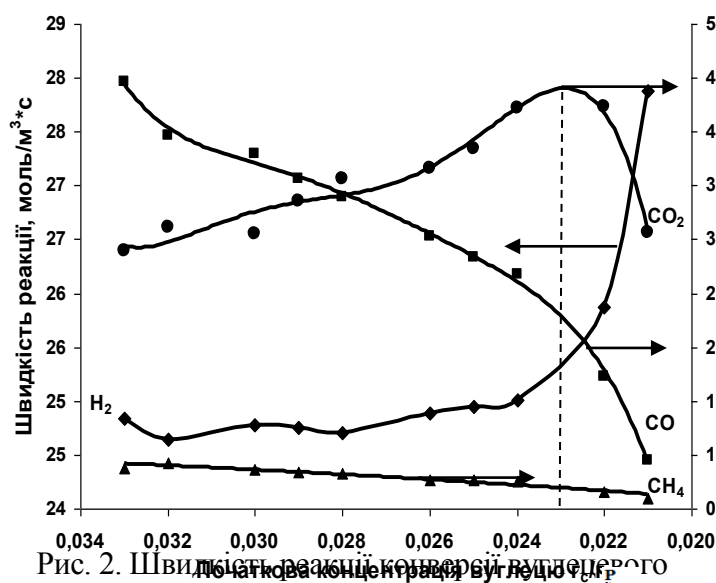


Рис. 2. Швидкості реакції конверсії вуглецю вуглецевого залишку антрациту (зразок 2) водою при зміні концентрації вуглецю в розплаві.
($G_{H_2O} = 6,6$ г/год; $T = 1270$ К; $d_{фр.} = 50$ мкм; $H_{розп.} = 90$ мм; $h_{занурення} = 35$ мм)

В ході реакції при надлишку С природно знижується C/H_2O та C/A_p (A_p – зольність), що вносить зміни до складу продуктів реакції і показників процесу. При обробці 20 експериментальних точок встановлено, що зі зниженням концентрації С до 0,023 г/гр зміна газоподібних продуктів реакції відбувається практично лінійно, а H_2/CO зростає від 6,7 до 11,5. Це можна було б пояснити взаємодією води з відновленими металами зольності. Нижня межа стійкої конверсії – 0,023 г/гр, при зниженні концентрації вуглецю $C_C/C_{H_2O} < 2$ г/г H_2O відбувається різке зниження

кількості конвертованого вуглецю.

Виконано дослідження з визначення енергії активації процесу конверсії вугілля водою (табл. 4) в області концентрацій C_C вище та нижче 0,023 г/гр. Її величина склала 100 кДж/моль при $C_C > 0,023$ г/гр та 78 кДж/моль при $C_C < 0,023$ г/гр.

Швидкість процесу конверсії вугілля водою в розплаві з урахуванням проведених досліджень описується залежністю:

$$W_C = k_0 \cdot C_{H_2O}^m \cdot C_C^n \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}, \quad (3)$$

де: $k_0 = 1,2 \cdot 10^6$, $E_A = 100$ кДж/моль для концентрації $C_C > 0,023$ г/гр;
 $k_0 = 1,9 \cdot 10^5$, $E_A = 78$ кДж/моль для концентрації $C_C < 0,023$ г/гр.

Таблиця 4

Конверсія антрациту типу АШ при зміні температури
($H_{розп.} = 100$ мм, глибина занурення 60 мм, витрата води 6,6 г/год, фракція < 0,3 мм)

№	Темпе- ратура	Склад синтез-газу				$\frac{H_2}{CO}$	Вихід СГ	Швидкість конверсії С	X_{H_2O}		k	Е
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂				за Н	за О		
	К	об. %				л/год	г/год	%		с ⁻¹	кДж/моль	
Концентрація вуглецю в розплаві $C_C = 0,032$ г _С /г _Р												
1	1170	80,5	9,6	0,4	9,6	8,4	3,7	0,38	36,3	12,9	1,5	100
2	1270	80,8	14,1	0,4	4,7	5,7	6,6	0,68	65,9	19,0	3,5	
3	1350	81,2	16,5	0,4	1,8	4,9	8,4	0,84	84,2	20,6	6,0	
Концентрація вуглецю в розплаві $C_C = 0,022$ г _С /г _Р												
6	1170	81,7	5,3	0,2	12,8	15,4	2,9	0,29	29,1	11,0	1,1	78
8	1270	82,2	6,5	0,3	10,9	12,6	4,8	0,46	48,4	16,5	2,2	
10	1350	83,1	9,3	0,3	7,3	8,9	6,3	0,57	64,2	18,3	3,4	

Проведено (рис. 3) експерименти з вуглецьвмісним продуктом, який практично не містить металів, – сажею виробництва ацетилену ЗАТ «Сєверодонецьке Об'єднання Азот». Виконано серію дослідів із вільним розплавом та з частково заповненим насадкою (кільця кварцові 10x4x0,75). Встановлено, що і в умовах відсутності сполук металів у розплаві NaCl, характерних для вугілля, співвідношення $H_2/CO \gg 1$ (вище за стехіометричне). Це підтверджує, що сполуки металів не є умовою, що викривляє хід конверсії.

Дані про ступінь перетворення води (рис. 3) дозволяють оцінити час перебування реагентів у розплаві, який забезпечує 100% ступінь перетворення, для розплаву без насадки складає 0,34 с, а з нею – 0,32 с. При температурі 1770 К час перебування знизиться: без насадки до 0,22 с, з насадкою – 0,20 с і менше.

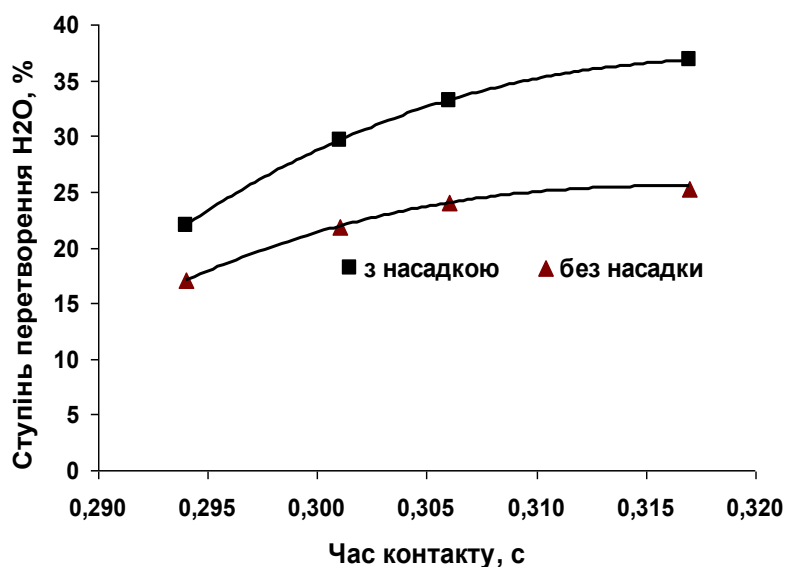


Рис. 3. Ступінь перетворення води від часу контакту при конверсії сажі з насадкою та без неї.

($H_{розпл.} = 85$ мм; $H_{розпл.+нас.} \cong 60$ мм, об'єму насадки 40%; h введення води 65 мм й 40 мм; концентрація сажі в розплаві 0,042 гс/гр; витрата води 3 – 20 мл/год; $T = 1210$ К)

газах відсутній Cl_2 . Вміст водню складає 80–90 об. % Дані по рН практично не

Таким чином, зміна співвідношення C/H_2O , типу вугілля, температури, витрати води, висоти барботажу, наявність насадки, зміна вмісту летких та зольності не дали співвідношення $H_2/CO=1$. Проте з'явилися сумніви в хімічній інертності розплаву.

Взаємодію NaCl з водою досліджували при температурі 1230 К. Конденсат газової фази має рН $\approx (1-2)$ та вміст іонів $Cl^- \approx 3,7$ мг/мл; розчинена у воді частина охолодженого розплаву має рН ≈ 13 і вміст іонів $OH^- \approx 1,5$ мг/г розплаву. У

відрізняються від наведених для конверсії вуглецевого залишку. Взаємодія NaCl з водою показує, що в процесі конверсії в розплаві NaCl саме ця реакція призводить

до співвідношення $H_2/CO \gg 1$. Реакція пов'язана з термічною дисоціацією води. Термодинамічний розрахунок рівноважного складу продуктів реакції:



показав при 1270 K значення константи рівноваги $K_p=0,00714$, а рівноважний ступінь перетворення води 0,71%. При 1773 K $K_p=601,8$ забезпечується ~100% рівноважний ступінь перетворення. Оскільки HCl постійно виводиться з реактора, рівновага побічної реакції (4) при конверсії вугілля не встановлюється.

З огляду на низьке значення K_p реакції (4) в умовах експериментів, було вирішено перейти до здійснення конверсії вугілля з безперервною спільною подачею вугілля й води $C/H_2O \sim 1$ у розплав натрію хлориду. Це дозволило виключити вплив надлишку вуглецю, характерний для відомих промислових процесів і прийнятий нами в попередніх дослідженнях. Впевненості в успіху не було, оскільки результати конверсії солоного вугілля у ПЗШ, виконані спільно ІНФОРУ НАН України та ІХПОС СО РАН, м. Красноярськ дали співвідношення $H_2/CO = (3,7-10,1)$.

Проведено дослідження з проточної конверсії (табл. 5, 6) газового вугілля. Суміш вугілля (фракція менше 0,3 мм) і води (ВВС) потоком азоту вводиться в розплав NaCl. При розрахунках враховували вуглець летких компонентів вугілля. Збільшення витрати води в 7,3 рази не призводить до істотної зміни результатів. Отримано СГ складу: H_2/CO 1,4–2,0 і $H_2/CO_x \sim 1$ (табл. 5 ст. 10,11) з більшим вмістом метану. Теплота згоряння до 12,9 МДж/м³. (При конверсії вуглецевого залишку, введенного в надлишку (табл. 2) $H_2/CO = 3,5 \div 8,0$, а теплота згоряння – 10,7 МДж/м³).

Таблиця 5

Проточна конверсія газового вугілля (T = 1270 K, витрата вугілля 0,08 г/хв, азоту 35 л/год (43,8 г/год), h точки введення вугілля й води 55 мм, $H_{розп.}=118$ мм)

№	Витрата води	τ		H_2O/C	Склад синтез-газу,						Вихід СГ	$Q_{н.зг.}$
		Відбору	контакту		H_2	CO	CH_4	CO_2	$\frac{H_2}{CO}$	$\frac{\sum H}{CO_x}$		
	л/год	с		мас.	об. %						м ³ _{с.г./Тв}	МДж/м ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0,009	60	0,32	1,86	40,9	34,1	10,8	14,2	1,2	1,00	2437,5	13,0
2	0,009	300			43,0	30,5	10,2	16,3	1,4	1,00	2400,0	12,5
3	0,020	60	0,28	4,20	46,3	32,9	7,3	13,5	1,4	1,02	2546,6	12,0
4	0,020	600			48,9	33,3	8,1	9,7	1,5	1,24	2738,2	12,7
5	0,027	60	0,27	5,65	44,5	28,5	7,5	19,5	1,6	0,88	3021,7	11,4
6	0,066	60	0,26	13,83	47,2	23,8	6,9	22,1	2,0	0,90	3251,0	10,8

Таким чином, показано ефективність даного режиму у порівнянні з дослідженнями при надлишку вуглецю. Це пов'язано з ускладненням дифузії, що усувається поглибленням точки введення реагентів, введенням насадки та збільшенням надлишку води (табл. 6), і призводить до зростання ступеню конверсії за вуглецем. Важливо, що при цьому розбіжності в балансі за киснем практично не спостерігається, навіть при надлишку води в 7,3 рази проти стехіометрії. Ступінь перетворення води за киснем (табл. 6) близький до розрахованої за воднем (ст. 17, 18).

Таблиця 6

Матеріальний баланс проточної конверсії газового вугілля (по табл. 5)

№	Прихід, г/год									Витрата, г/год						Х _{Н2О} за		Х _С
	Склад С			Н ₂ О			Разом	Н ₂ О/С		Синтез-газ			Залишок		Разом	Н	О	
																% мас.		
	С	Н	Σ	Н	О	Σ	мас.	мол.	ΣН	ΣО	С	Н ₂ О	С	17	18	19		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1	4,5	0,3	4,8	1,0	7,9	8,9	13,7	1,86	1,24	0,65	5,22	3,70	3,2	0,8	13,6	65,9	65,7	80,5
2				0,65	5,19	3,52	3,2	1,0	13,5	65,9	65,3	76,5						
3				0,66	5,23	3,52	13,9	1,0	24,3	29,7	29,2	76,4						
4				0,76	4,95	3,60	13,0	0,9	23,2	34,1	27,6	78,2						
5				3,0	24,1	27,1	31,9	5,65	3,77	0,77	6,99	4,31	20,1	0,2	32,3	25,6	29,0	93,7
6				7,4	59,0	66,4	71,2	13,83	9,22	0,85	7,58	4,41	59,0	0,1	71,9	11,5	12,8	95,9

Ці дані свідчать про можливість практичного здійснення конверсії вугілля водою в розплаві шлаків. Високий вміст CO₂ обумовлений низькою температурою та визначається рівновагою реакції водяного газу. У даній технології швидкість реакції визначається концентрацією води та описується залежністю:

$$W_C = k_0 \cdot C_{H_2O}^m \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}, \quad (5)$$

де: $k_0 = 1,9 \cdot 10^3$, $E_A = 100$ кДж/моль для співвідношення $C_C/C_{H_2O} \geq 1$.

Частково наведено (табл. 7) дані по конверсії солоного вугілля. Встановлено відмінність результатів від газового вугілля – збільшення тривалості часу досліду, тобто збільшення концентрації вуглецю та мінеральних компонентів призводить до перебігу переважно побічних реакцій, які встановлюють співвідношення $H_2/CO_x \gg 1$. Тільки при часі відбору менше 1 хв. можна розраховувати на одержання складу H_2/CO_x , обумовленого стехіометрією реакції конверсії. Співставлення результатів з даними, наведеними в таблицях 4 й 6, показує, що компоненти золи солоного та газового вугілля у розплаві мають різний вплив на процес. Збільшення витрати води (табл. 7 стовп. 2) і часу відбору (стовп. 4, рядок 1 й 2, 3 й 4, 5 й 6) призводять до зростання H_2/CO відповідно в 2 й 3 рази. Слід зазначити, що при часі 10 хв. у продуктах реакції зникає CO₂. Можливо, що при певному часі роботи CO₂ окиснює компоненти, які входять в зольність вугілля.

Таблиця 7

Проточна за реагентами конверсія солоного вугілля в розплаві NaCl
(T = 1300 K, витрата вугілля 4,2 г/год, азоту 20 л/год (25 г/год), глибина занурення 25 мм)

№	Витрата води	H ₂ O/C		Час відбору	Склад синтеу-газу,						Вихід СГ	Q _{н.сг.}
		мас.	мол.		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ /CO	ΣH/CO _x		
	г/год			хв	об. %				об.			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0,9	0,50	0,33	1	61,0	20,6	12,1	6,4	2,96	2,55	1000	14,0
2				10	84,3	8,0	7,7	0,0	10,54	12,46	850	13,1
3	2,7	1,50	1,00	1	47,3	27,7	9,6	15,4	1,71	1,14	2944	12,4
4				10	78,8	13,6	7,6	0,0	5,79	6,91	2650	13,2
5	8,4	4,67	3,11	1	70,2	11,7	6,9	11,3	6,00	2,45	5944	11,8
6				10	91,2	5,3	3,5	0,0	17,21	18,53	5826	11,9

Проведено дослідження закономірностей та особливостей окиснення вуглецевого залишку вугілля у розплаві натрію хлориду. Роботу спрямовано на енергозабезпечення стадії конверсії. При окисненні використовували антрацит

(зразок 1) та кокс. Вивчали вплив на склад продуктів окиснення в розплаві гідродинамічних умов, концентрації вуглецю та температури.

Характер зміни швидкості реакції окиснення (рис. 4) показує, що при концентрації вуглецю $> 0,016$ гс/гр швидкість досить стабільна і має практично лінійну залежність від вмісту вуглецю в розплаві. Причому ці залежності мають близький вигляд для антрациту і коксу. Це характерно для процесу, в якому

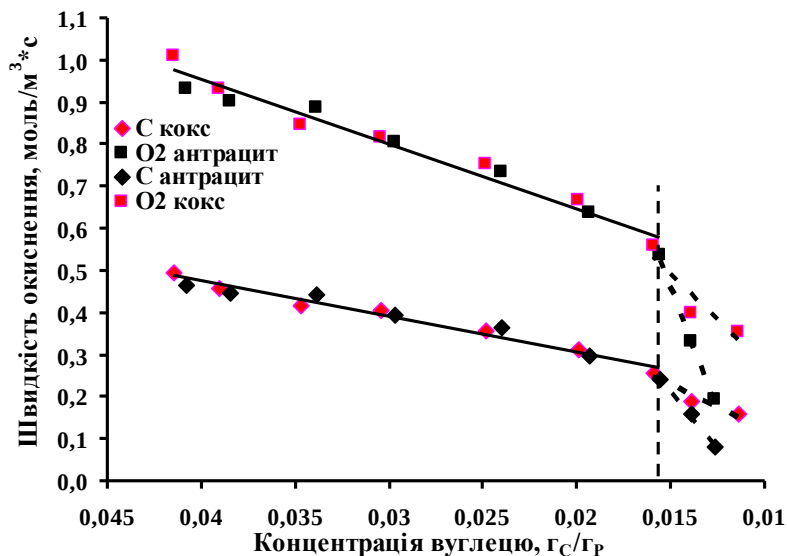


Рис. 4. Швидкість окиснення вуглецевого залишку коксу та антрациту за вуглецем та киснем.

($G_{H_2O} = 18$ л/год; $T = 1250$ К; $d_{фр.} = 0,3$ мм; $H_{розп.} = 65$ мм; $h_{занурення} = 55$ мм.)

протікання хімічної реакції не лімітується стадією масопереносу з об'єму до межі розділу фаз. При концентрації вуглецю $< 0,016$ гс/гр швидкості за вуглецем і киснем різняться за коксом та антрацитом, та швидкість процесу окиснення різко знижується. Таким чином, процес спочатку, при концентрації $C_C > 0,016$ гс/гр, протікає в області, близькій до кінетичної, а потім переходить у дифузійну. У зв'язку з цим в реакторі виділено зону 3 - доокиснення. Це дозволяє

зберегти в зоні 2 високу швидкість реакції і тепловиділення.

У **четвертому розділі** розглянуто технологію СГ з вугілля в розплаві. Результати досліджень (розділ 3) дозволили запропонувати технологію в розплаві шлаків. Варіант принципової схеми виробництва метанолу зі стадією отримання СГ конверсією вугілля в розплаві наведений на рис. 5.

Для вибухобезпечності процесу зону 1 реактору відділено за газовою фазою від зон 2 і 3. Всі зони об'єднано загальним контуром циркулюючого розплаву. Рециркуляція розплаву шлаку здійснюється за рахунок різниці рівня рідини в різних зонах реактору. Причому керування кількістю циклів враховується при проектуванні та легко реалізується варіюванням витрати повітря. У зоні 3 при надлишку повітря й температурі 2070 К випалюється вуглець із частини шлаку, який відводиться із реактору до вмісту С менше 1%. У лабораторії освоєно режими, що дозволяють одержати в розплаві менше 0,5% вуглецю. Одержаний СГ з температурою до 1770 К направляється на підігрів сировинних потоків, які входять до РКР. Далі СГ поступає на стадію синтезу метанолу. Димові гази з температурою 2070 К направляються на підігрів сировинних потоків та виробництво електроенергії.

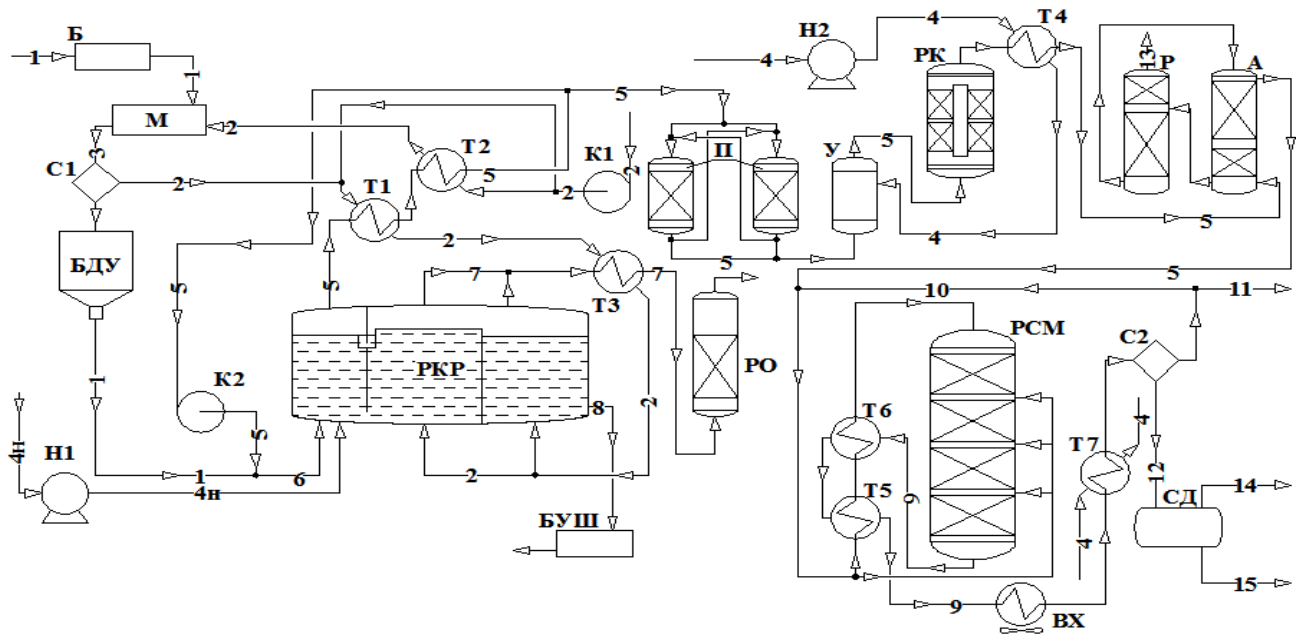


Рис. 5. Принципова технологічна схема виробництва метанолу під тиском 5 МПа зі стадією отримання синтез-газу конверсією вугілля в розплаві:

Б - бункер вихідного вугілля; М - млин; С1,2 - сепаратори; БДУ - бункер подрібненого вугілля; Н1 - насос подачі води низької якості; Н2 - насос подачі підготовленої води; К1,2 - компресори; Т1-7 - теплообмінні апарати; РКР - реактор конверсії вугілля в розплаві шлаку; РО - реактор очищення димових газів за технологією аерозольного нанокаталізу; БУШ - блок утилізації шлаку; П - поглиначі сірководню; У - зволожувач синтез-газу; РК - реактор конверсії СО; Р - регенератор; А - абсорбер CO_2 ; РСМ - реактор синтезу метанолу; СД - збірник-дегазатор метанольного конденсату; ВХ - повітряний холодильник.

Матеріальні потоки: 1 - вугілля; 2 - повітря; 3 - суміш вугілля з повітрям; 4 - підготовлена вода; 4н - вода низької якості; 5 - синтез-газ; 6 - суміш вугілля з синтез-газом; 7 - димові гази; 8 - шлак; 9 - реакційні гази; 10 - циркуляційний газ; 11 - продувний газ; 12 - метанольний конденсат; 13 - діоксид вуглецю; 14 - розчинені гази; 15 - метанол-сирець.

На підставі розрахунку матеріального і теплового балансів визначено, що для забезпечення потужності 500 тис. т/рік за метанолом потрібно переробляти в РКР 175 т/год антрациту типу АШ (зольність 28 мас. %). Для забезпечення такої потужності об'єм реактору має складати 90 м³. Об'єм розплаву шлаку у всіх зонах (РКР) становить ~ 52 м³, зокрема в зоні конверсії І - 18 м³, окиснення ІІ - 24 м³ і доокиснення ІІІ - 10 м³ (кратність циркуляції становить 6 год⁻¹). Висота шару розплаву до 1 м.

У таблиці 10 представлено порівняння пропонованої технології з найбільше відомими промисловими процесами існуючих технологій конверсії вугілля.

Принципова відмінність відомих технологій (стовп. 2–5) від пропонованої (стовп. 6) полягає у:

1- відмові від сумішеного реактору з вугле-парокисневим потоком сировини;

2- запропонованому в роботі реакторі з єдиним контуром циркулюючого розплаву шлаку та відокремленими зонами конверсії вугілля технічною водою та окиснення повітрям частини вуглецевого залишку для енергозабезпечення процесу.

Характеристика різних технологій конверсії вугілля в синтез-газ

Показник	Метод				
	Lurgi	Winkler	Koppers-Totzek	Техасо	Розплав шлаку
				Дослідний	Розрахунок
1	2	3	4	5	6
1. Тип конверсії	Парокиснева				водяна
2. Тип реактору	Стаціонарний	ПЗШ	Пиловий потік	ВВС	ВВС у розплав шлаків
3. Вихід газу м ³ /т вугілля	1350	1500	1900	-	2730 ^a (872)
4. Витрата, кг/1000м ³ СГ	пари	900	300	50	-
	(води)	-	-	-	226
5. Витрата О ₂ , кг/1000м ³ СГ	230	325	500-640	-	0,0
6. Ступ. перетворення С, %	90	85	89	90-95	99
7. Температура у зоні реакції, К	1020–1370	1090–1370	1570–1770	1370–1770	1770–2070
8. Тиск, МПа	2–3	0,10–0,14	1,5	2-3	5
9. Час реакції в газогенераторі, с.	≈5000	100–500	1	-	0,5
10. Об'єм реактору, м ³	157	550	56	-	90 (три зони)
11. Висота шару розплаву, м	-	-	-	-	0,4
12. Калорійність СГ, МДж/м ³	10,6	9,2	10,6	10,2	11,7
13. ККД конверсії, %	75-85	65-85	69-75	74	90
14. Склад СГ, об. %:	CO	21	35	57,2	52,3
	CO ₂ + H ₂ S	28	22	10,8	12,7
	H ₂	41	41	30,7	33,2
	CH ₄	9	1	0,1	-
	N ₂	1	1	1,2	-

^a - вихід СГ м³/т вугілля, який перероблюється тільки в зоні конверсії.

Завдяки цьому з технології виключено капітало- та енергоємні стадії: розділення повітря для одержання кисню, виробництва пари та підготовки води. Це дозволило на ~ 40% знизити капітальні та експлуатаційні вкладення і, крім того, знизити габарити обладнання, час перебування сировини в реакційній зоні в 2–3 рази у порівнянні з кращим зразком (Koppers-Totzek), підвищити ступінь перетворення вуглецю до 99% та калорійність одержуваного синтез-газу на ~ 10% за рахунок практично повної відсутності в газових продуктах конверсії CO₂. На підставі техніко-економічних розрахунків встановлено, що за рахунок заміни сировинної бази стадії отримання СГ з ПГ на вугілля собівартість 1000 м³ СГ у виробництві метанолу знизиться на 175,77 грн.

У **додатках** наведено акти використання результатів науково-дослідних робіт при розробці проектно-конструкторської документації для дослідної установки отримання СГ, матеріальні та теплові баланси конверсії вугілля в розплаві шлаку.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі розробки технології СГ з вугілля в розплаві шлаку для хімічних синтезів. За результатами проведених досліджень сформульовано такі висновки:

1. Виконано теоретичні дослідження проведення високо ендо- і екзотермічних реакцій в розплавах металів, їхніх оксидів, солей та шлаці. Обґрунтовано

доцільність використання розплаву шлаку при переробці вугілля в СГ, який відрізняє термічна та хімічна стабільність і низька вартість.

2. Експериментально встановлено, що процес конверсії вугілля водою в розплаві описується лінійною залежністю в області концентрацій $C_c > 0,023$ гс/гр, енергія активації становить 100 кДж/моль. Окиснення вугілля в розплаві киснем повітря описується лінійною залежністю в області концентрацій $C_c < 0,016$ гс/гр, енергія активації становить 80 кДж/моль.

3. Встановлено, що максимальна (99%) глибина переробки вугілля досягається використанням зони доокиснення. Вміст вуглецю в шлаці, що виводиться з реактору менше 1%, що дозволяє використовувати його як компонент будівельної продукції.

4. Встановлено вплив на процес окиснення вугілля в розплаві гідродинамічних умов. Максимальна швидкість реакції конверсії та окиснення досягається при використанні: фракції вугілля менше 0,3 мм і бульбашковому режимі руху окисника в об'ємі розплаву, що виключає винесення розплаву, золи та вуглецю.

5. Показано, що використання насадки в процесі окиснення вугілля водою або киснем повітря в розплаві підвищує ефективність тепло-і масообміну на 20%, що дозволяє знизити висоту розплаву.

6. Отримано кінетичні залежності окиснення вугілля водою і киснем повітря в розплаві, які дозволяють розрахувати зони конверсії, окиснення і доокиснення в широкому інтервалі зміни технологічних параметрів: складу і розмірів частинок сировини, температури, концентрації та співвідношення реагентів, гідродинамічного режиму, висоти розплаву.

7. Розроблено збалансовану за сировиною і енерговитратами технологію синтез-газу з вугілля в реакторі з трьома зонами: конверсії вугілля водою, окиснення частини вугілля киснем повітря і доокиснення вуглецю в шлаці, що відводиться і циркулюючому між ними розплавом. Зони конверсії та окиснення розділені за газовою фазою, що забезпечує інтенсифікацію і вибухобезпечність технології. Запропоновано технологічну схему виробництва метанолу зі стадією отримання СГ конверсією вугілля в розплаві.

8. Встановлено, що за рахунок заміни сировинної бази стадії отримання СГ з ПГ на вугілля собівартість 1000 м³ СГ у виробництві метанолу знизиться на 175,77 грн. Капітальні та експлуатаційні вкладення в порівнянні з відомими технологіями знизяться на ~ 40%.

9. Результати дисертаційної роботи використано при розробці вихідних даних на проектування дослідної установки з виробництва СГ з вугілля Державним науково-дослідним і проектно-конструкторським інститутом інноваційних технологій в енергетиці та енергозбереженні (м. Київ), ТОВ «Інститут хіміко-технологічного проектування» (м. Сєвєродонецьк) та ТОВ «Хімічна компанія «Бензол» (м. Рубіжне).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зубцов Е.И. Газификация углей в жидком высокотемпературном теплоносителе с получением синтез-газа / Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, И.М. Гликина // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2006. – № 11. – С. 67 – 74.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження впливу швидкості газу у вільному перетині реактора на процес конверсії вугілля водою в розплаві.

2. Зубцов Е.И. Окисление углерода кислородом воздуха в жидком высокотемпературном теплоносителе / [Е.И. Зубцов, В.Ю. Тарасов, М.А. Гликин, И.М. Гликина, И.П. Кравченко] // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ: СХУ ім. В. Даля. – 2007. – Ч. 2, № 5. – С. 149–152.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу гідродинамічних умов на процес окиснення вуглецевого залишку вугілля киснем повітря.

3. Зубцов Е.И. Газификация угля различного фракционного состава в жидком высокотемпературном теплоносителе / [Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, И.М. Гликина, В.Ю. Тарасов] // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ: СХУ ім. В. Даля. – 2007. – Ч. 2, № 11. – С. 52–55.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу фракційного складу вугілля на процес його конверсії водою.

4. Зубцов Е.И. Газификация соленых углей. Термодинамический анализ / [Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, И.М. Гликина, В.Ю. Тарасов, И.И. Бродская] // Хімічна промисловість України. – Київ: АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ». – 2008. – № 1. – С. 12–22.

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки реакцій конверсії та окиснення вуглецю й мінеральних компонентів вугілля, вивчено їх вплив на процес конверсії в розплаві.

5. Зубцов Е.И. Газификация соленых углей в расплаве. Кинетика и технология / [Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, И.М. Гликина, В.Ю. Тарасов] // Хімічна промисловість України. – Київ: АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ». – 2008. – № 3. – С. 24–32.

Здобувачем встановлені кінетичні закономірності процесу конверсії вугілля, у тому числі і солоного, водою в розплаві, показана участь розплаву NaCl в реакції з водою.

6. Зубцов Е.И. Получение водорода из нефтезаводских газов в жидком высокотемпературном теплоносителе / [Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, И.М. Гликина] // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ: СХУ ім. В. Даля. – 2008. – Ч. 1, № 12. – С. 74–80.

Здобувач показав можливість утилізації метанвмісних газів з отриманням водню у розплаві.

7. Зубцов Е.И. Углеродсодержащие отходы производства ацетилена. Окисление в жидком высокотемпературном теплоносителе / [Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, И.М. Гликина, В.Ю. Тарасов] // Хімічна промисловість України. – Київ: АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ». – 2009. – № 1. – С. 43–48.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження окиснення сажі у газовій фазі, розплаві з насадкою та без, вивчено вплив технологічних параметрів на процес.

8. Зубцов Е.И. Неорганические солевые расплавы в органическом синтезе. Химические превращения в присутствии углерода / [Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов, И.М. Гликина] // Хімічна промисловість України. – Київ: АТ «ВНДІХІМПРОЕКТ». – 2009. – № 6. – С. 22–25.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу концентрації вуглецю в розплаві на процеси хімічного перетворення.

9. Пат. 39402 Україна, МПК C10J 3/46. Спосіб одержання синтез-газу / [Є.І. Зубцов, М.А. Глікін, І.М. Глікіна, В.Ю. Тарасов]; заявитель и

патентообладатель [Є.І. Зубцов, М.А. Глікін, І.М. Глікіна, В.Ю. Тарасов]. – № 200811469; заявл. 23.09.08.; опубл. 25.02.09, Бюл. №4. с. 8.

Здобувачем встановлені оптимальні умови виробництва синтез-газу конверсією вугілля і окиснення вуглецевого залишку в розплаві.

10. Зубцов Е.И. Создание экологически совершенной технологии глубокой химической переработки углей / Е.И. Зубцов, Л.А. Баранова, И.М. Гликина // Производство синтетического моторного топлива из угля Донецкого бассейна, как составляющая энергетической безопасности Европы: Международная инвестиционная научно-практическая конференция, 11-14 сентября 2005 г.: тезисы докл. – Луганск. – 2005. – С. 26.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу гідродинамічних умов на процес конверсії вугілля водою у розплаві.

11. Зубцов Е.И. Газификация угля в жидком высокотемпературном теплоносителе с получением синтез-газа / Е.И. Зубцов // «Технологія-2006»: IX Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 13-14 квітня 2006 р.: зб. (частина 1) тез доповідей. – Северодонецьк: Северодонецький технологічний інститут СНУ ім. В.Даля. – 2006. – С. 28.

Здобувачем запропонована методика розрахунку ступеню перетворення реагентів.

12. Zubcov E.I. Gasification of blind coal of various sizing composition in liquid high-temperature heat carrier / E.I. Zubcov, M.A. Glikin, I.M. Glikina // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application: X Ukrainian-Polish Symposium, 26-30 September 2006 year: book of abstracts (Part 2). – Lviv: Ivan Franko National University of Lviv. – 2006. – P. 257 – 259. – ISBN 966-613-444-6.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу керуючих параметрів на процес конверсії вуглецевого залишку вугілля водою у розплаві.

13. Зубцов Е.И. Переработка сажи отделения сажеочистки ацетилена в жидком высокотемпературном теплоносителе / Е.И. Зубцов, Е.В. Лебейчук // «Технологія-2007»: X Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 19-20 квітня 2007 р.: зб. (частина 1) тез доповідей. – Северодонецьк: Северодонецький технологічний інститут СНУ ім. В.Даля. – 2007. – С. 9.

Здобувачем показана можливість утилізації вуглецевмісних відходів у розплаві.

14. Зубцов Є.І. Вивчення процесу газифікації твердих горючих копалин у рідкому високотемпературному теплоносії / Є.І. Зубцов, М.А. Глікін, І.М. Глікіна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: IV Науково-технічна конференція, 11-14 вересня 2007р.: тези доп. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка». – 2007. – С. 133–134. – ISBN 978-966-553-632-1.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу гідродинамічних умов на процес конверсії водою та окиснення повітрям вуглецевого залишку вугілля у розплаві.

15. Зубцов Е.И. Технология газификации угля в жидком высокотемпературном теплоносителе / Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, И.М. Гликина // Актуальные вопросы и организационно-правовые основы сотрудничества Украины и КНР в сфере высоких технологий: IV Международная научно-практическая конференция, 10 октября 2007 г.: тезисы докл. – Киев: ЦНТЭИ. – 2007. – С. 96 – 101.

Здобувачем проведено порівняння традиційних технологій конверсії вугілля з технологією конверсії у розплаві.

16. Зубцов Е.И. Термодинамический анализ газификации углей в солевом расплаве / Е.И. Зубцов, М.А. Гликин, В.Ю. Тарасов // «Технологія-2008»: XI Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 16-17 квітня 2008 р.: зб. тез доповідей. – Сєверодонецьк: Технологічний інститут СНУ ім. В. Даля (м. Сєверодонецьк). – 2008. – С. 38 – 40.

Здобувачем проведені термодинамічні розрахунки реакцій мінеральних компонентів вугілля з окисником.

17. Зубцов Е.И. Ресурсосберегающая технология окисления угля в высокотемпературном расплаве / Е.И. Зубцов, Е.А. Бережная // «Технологія-2009»: XII Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 16-17 квітня 2009 р.: зб. (частина 1) тез доповідей. – Сєверодонецьк: Технологічний інститут СНУ ім. В. Даля (м. Сєверодонецьк). – 2009. – С. 14–16.

Здобувачем показана можливість створення технології спалювання вугілля у розплаві.

18. Зубцов Є.І. Утилізація вуглецьвмісних відходів хімічних виробництв у рідкому високотемпературному теплоносії / Є.І. Зубцов, М.А. Глікін, І.М. Глікіна // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: V Науково-технічна конференція 9-12 червня 2009 р.: тези доп. – Львів: Національний університет «Львівська політехніка». – 2009. – С. 57 – 58. – ISBN 978-966-553-776-2.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження впливу концентрації вуглецю у розплаві на процес конверсії вугілля водою.

19. Зубцов Е.И. Перспективы развития процесса конверсии угля / Е.И. Зубцов, А.Н. Хоменко // Технологія-2010: XIII Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 22-23 квітня 2010 р.: зб. (частина 2) тез доповідей. – Сєверодонецьк: Технологічний інститут СНУ ім. В.Даля (м. Сєверодонецьк). – 2010. – С. 43–44.

Здобувачем встановлені оптимальні умови процесу конверсії вугілля у розплаві.

АНОТАЦІЇ

Зубцов Є.І. Технологія синтез-газу з вугілля в розплаві. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 - технологія неорганічних речовин. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2011 р.

Роботу присвячено дослідженню конверсії водою й окиснення повітрям вугілля, в тому числі солоного, у розплаві. Застосування в зоні конверсії температури вище точки плавлення шлаків – до 1770 К і в зоні окиснення до 2070 К з урахуванням зольності вугілля можна реалізувати в промисловості.

Досліджено кінетику реакцій конверсії вугілля водою і окиснення його повітрям у розплаві. Вивчено вплив на вихід і якість цільових продуктів умов проведення процесу: природи вугілля і карбону, що входить до його складу, температури, часу контакту, концентрації вуглецю, фракції вугілля, парціального

тиску реагентів, висоти розплаву, поверхні контакту, точки введення реагентів, швидкості руху потоків, гідродинамічного режиму в реакторі.

При тиску, близькому до атмосферного, й температурі ~ 1270 К отримано синтез-газ із калорійністю $12,9$ МДж/м³. У якості рідини, що моделює розплав, використовувався розплав NaCl. При $C/H_2O \gg 1$ у розплаві продукти реакції мали співвідношення H_2/CO до 7. Встановлено, що при одночасній подачі в розплав NaCl реагентів – C/H_2O до 2, і забезпеченні повноти переробки вугілля, в продуктах реакції $H_2/CO \approx 1$. Цей режим пропонується для промисловості. Максимальний ступінь перетворення реагентів забезпечується при переносі енергії циркулюючим між зонами розплавом шлаку, використанні фракції вугілля менш $0,3$ мм і бульбашковому режимі руху газів і пари розплавом, заповненим насадкою. Складено матеріальний баланс процесу, розроблено схему виробництва метанолу зі стадією одержання СГ в розплаві шлаку.

Технологія дозволяє переробляти вугілля із зольністю до 30 мас. %, у тому числі і солоне вугілля, запаси якого складають $\sim 30\%$ розвіданих запасів України.

Ключові слова: технологія промислових газів, конверсія, окиснення, синтез-газ, розплав, вугілля, вуглець, вода, повітря, шлак, метанол.

Зубцов Е.И. Технология синтез-газа из угля в расплаве. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2011 г.

Работа посвящена исследованию конверсии водой и окисления воздухом углей, в том числе соленого, в расплаве. Это обеспечит создание эффективной технологии СГ для химической промышленности. Особые свойства соленого угля смоделированы в лаборатории применением расплава NaCl.

Показана возможность организации промышленного производства синтез-газа из углей. Созданы основы проточного метода конверсии углей в синтез-газ в реакторе с циркулирующим между зонами конверсии и окисления расплавом шлака. Применение в зоне конверсии температуры выше точки плавления шлака – до 1770 К и зоне окисления до 2070 К с учетом состава зольности угля можно реализовать в промышленности.

Исследована кинетика реакций конверсии углей водой и окисления их воздухом в расплаве. Изучено влияние на выход и качество целевых продуктов условий проведения процесса: состава и природы угля, температуры, времени контакта, концентрации углерода, парциального давления реагентов, высоты расплава, точки ввода реагентов, размера частиц угля, скорости движения потоков, гидродинамического режима в реакторе. Материальные и тепловые балансы показали реальность и эффективность технологии.

При давлении, близком к атмосферному, и температуре ~ 1270 К получен СГ с калорійністю – $12,9$ МДж/м³. В расплаве NaCl с соотношением $C/H_2O \gg 1$ в продуктах реакции соотношение H_2/CO до 7. Доказано, что причина этого – взаимодействие NaCl с H_2O , и в охлажденном водном растворе расплава создается щелочная среда с $pH \approx 13$, а в конденсате газовой фазы – кислая с $pH \approx 2$. Эта побочная реакция ответственна за отвлечение до 50% кислорода воды от участия в

целевом синтезе. Водород воды практически полностью выделяется из расплава благодаря чему $H_2/CO \gg 1$.

Установлено, что при одновременной подаче в расплав NaCl реагентов, с соотношением C/H_2O до 2, и обеспечении полноты переработки угля, в продуктах реакции $H_2/CO \approx 1$. Этот режим предлагается для промышленности. Максимальная степень превращения реагентов обеспечивается при переносе энергии циркулирующим между зонами расплавом шлака, использовании фракции угля менее 0,3 мм и пузырьковом режиме движения газов и паров по расплаву, заполненному насадкой.

На основании экспериментальных данных установлена математическая зависимость между основными параметрами процесса: высотой расплава, скоростью движения потоков, выходом СГ, степенью превращения компонентов. Составлен материальный баланс процесса, разработана схема производства метанола со стадией получения СГ в расплаве шлака (трехзонном реакторе: конверсии угля, окисления углеродного остатка и доокисления углерода в шлаке, отводимом из реактора).

Представленная технология отличается от известных Lurgi, Winkler, Koppers-Totzek, Техасо, использующих совмещенный реактор, кислород и водяной пар и производящих СГ с содержанием 11–28% CO_2 и высоким содержанием угля в шлаке. Применение трехзонного реактора, отказ от кислорода и пара с заменой их на воздух и техническую воду обеспечивают в СГ содержание CO_2 менее 1% и более высокую калорийность, а содержание углерода в отводимом шлаке менее 1%.

Технология позволяет перерабатывать уголь с зольностью до 30 масс. %, в том числе и соленый, который составляет ~30% разведанных запасов Украины.

Полученные экспериментальные результаты, выводы и рекомендации использовались при разработке опытной установки производства синтез-газа из антрацита типа АШ (образец 1) для ОАО „Центрэнерго Украины” и ООО «Институт химико-технологического проектирования» (Украина, г. Северодонецк). ООО «Химическая компания «Бензол» (г. Рубежное) разрабатывает опытную установку по переработке углей в СГ.

Ключевые слова: технология промышленных газов, конверсия, окисление, синтез-газ, расплав, уголь, углерод, вода, воздух, шлак, метанол.

Zubcov E.I. The technology of synthesis-gas in melt. – The manuscript.

The dissertation for Ph. D. of technical sciences by speciality 05.17.01 – chemical technology of inorganic substances. – The National technical University «Kharkov Polytechnic Institute», Kharkov, 2011.

The processes of water conversion and air oxidation of coal, including salty, in melt were investigated. Application of temperatures above the melting point of slag – up to 1770K in the conversion zone and up to 2070K in the oxidation zone, can be implemented in industry with taking in account the content of ash in coal.

Kinetic researches of such reactions as coal conversion by water, coal oxidation by air and sides were carried out.

The influence of such parameters as the coal nature, temperature, time of contact, concentration of carbon, partial pressure of reagents, height of melt, point of reagents inputting, coal particles size, rate of streams movement, hydrodynamic regime in a reactor on the yield and quality of target products was studied.

The syngas with heat value 12,9 MDJ/m³ was obtained at pressures close to atmospheric and temperatures ~ 1270 K. Molten NaCl was used as the model of real melt.

The ratio of H₂/CO in products is up to 7 when the ratio of C/H₂O >> 1. It was also established, that the ratio of H₂/CO ≈ 1 in the reaction products can be achieved by the simultaneous filing of raw materials into the molten NaCl with ratio of C/H₂O up to 2 and deep coal conversion. This regime is available to industry. The maximum conversion degree of reagents is provided at: energy transfer between the circulating slag melt zones, using coal fraction less than 0.3 millimeter and the bubble regime of gases and steam movement in melt filled with nozzle. The material balance of process was calculated. The process scheme of methanol production was developed and the stage of syngas production in slag was described.

The technology allows to process coal with ash content of 30 wt. %, including salty coals reserves of which are ~30% of explored in Ukraine.

Keywords: technology of industrial gases, conversion, oxidation, syngas, melt, coal, carbon, water, air, slag, methanol.



Відповідальний за випуск
канд. техн. наук, проф. кафедри хімічної технології неорганічних речовин,
каталізу та екології НТУ «ХПІ»
Слабун І.О.

Підп. до друку 31.08.2011 р. Формат 60х90/16.
Папір офсетний. Друк - ризографія. Ум. друк. арк. – 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. № 303

Надруковано у ПП ВКП «ПЕСТІТ»
код ЄДРПОУ 33394211
Свідоцтво про державну реєстрацію № 000647 серія А01 від 25.02.2011 р.
Адреса: 93408, м. Сєвєродонецьк, вул. Федоренка, 10
