УДК 665.7.032.56:662.763

ПАРОВА КОНВЕРСІЯ ГАЗОВОГО ВУГІЛЛЯ В РОЗПЛАВІ В СТАЦІОНАРНОМУ ТА ПРОТОЧНОМУ РЕЖИМІ

Зубцов Є. І., Тарасов В. Ю., Бродський О. Л., Кравченко І. В.

STEAM CONVERSION OF GASEOUS COAL IN THE MELT IN STATIONARY AND FLOW MODE

Zubtsov Y. I., Tarasov V. Y., Brodskiy O. L., Kravchenko I. V.

Представлено дослідження процесу парової конверсії газового вугілля в розплаві теплоносія в стаціонарному і проточному режимі. Показано, що синтез-газ, одержуваний паровою конверсією газового вугілля в стаціонарному режимі характеризується співвідношенням водню до оксидів вуглецю, що перевищує стехіометричне в 2,6-3,4 рази і нижчою теплотою згоряння 10 МДж/м^3. При організації процесу в проточному режимі в синтез-газі співвідношення цільових компонентів близько до стехіометричного, нижча теплота згоряння 13 МДж/м^3. Встановлено вплив технологічних параметрів: витрати окисника, висоти барботажу, концентрації мінеральних компонентів золи і вуглецю в розплаві, на склад одержуваного синтез-газу.

Ключові слова: *газове вугілля, конверсія, синтез-газ, співвідношення, калорійність, розплав, режим*

Вступ. У найближчій перспективі переробка твердих горючих копалин повинна стати для України основним джерелом сировини і енергії для хімічної промисловості та енергетичного комплексу країни. Поряд з діючими виробництвами напівкоксування і коксування твердих горючих копалин необхідні розвиток і промислова реалізація процесів гідрогенізації і газифікації з метою отримання рідких (синтетичного рідкого палива) і газових (синтез-газ, гази відновники, енергетичний газ) продуктів. При цьому Україні слід орієнтуватися на вітчизняні розробки, які мали широке поширення, навіть, в промисловому масштабі до середини XX століття, проте, їх рентабельність різко знизилася з розвитком нафтовидобувної та газової промисловості. Тому в зв'язку з мінливою кон'юнктурою світових цін на нафту, продукти нафтопереробки і природний газ отримання рідких вуглеводнів і синтез-газу з вугілля набуває актуального значення, особливо для України. У даній статті розглянуто дослідження парової газифікації газового вугілля в розплаві теплоносія.

Мета роботи – визначення кінетичних залежностей для ефективної технології переробки вітчизняного вугілля в синтез-газ. Для вирішення поставленої мети пропонується організація процесу конверсії в розплаві рідкого високотемпературного теплоносія.

Викладення основних матеріалів. В даний час на великих енергоблоках ТЕС України в якості сировини використовуються антрацити. При цьому значні запаси бурого, газового та інших видів вугілля не знаходять промислового застосування. У даній статті розглядається процес газифікації газового вугілля водою з метою отримання синтез-газу з різним співвідношенням $H_2/(CO+CO_2)$ для хімічних синтезів або енергетичного газу з високою калорійністю. Серія досліджень конверсії вугілля різного ступеня зрілості і вмісту мінеральних компонентів в стаціонарному режимі показала, що отриманий синтез-газ характеризується значним вмістом водню і співвідношенням $H_2/(CO+CO_2)$ рівним 2,6-3,3, при стехіометричному значенні рівному одиниці [1], причому таке співвідношення не залежить від складу та типу вугілля, що переробляється. В роботі [2] встановлено, що при проведенні процесу парової конверсії вугілля в сольовому розплаві хлориду натрію має місце хімічна взаємодія води – окисника процесу конверсії з хлоридом натрію, що призводить до підвищеного вмісту водню в продуктах реакції. У даній роботі продовжені дослідження впливу керуючих параметрів, на склад одержуваного синтез-газу як в стаціонарному режимі, так і проточному.

Результати досліджень. Проведені дослідження конверсії вуглецевого залишку газового вугілля в стаціонарному режимі з різною витратою окисника – води (таблиця 1), за

методикою представленої в роботі [1]. Використовувалося газове вугілля фракцією менше 0,3 мм, наступного складу в % ваг.: вологість – 5,9; леткі речовини – 41,3; зольність – 7,2; склад горючої маси: C – 81,0; H – 5,7; N – 2,0; O – 11,0; S – 0,3. Умови експерименту: температура 1253 К, початкова висота розплаву 110 мм, глибина точки вводу води 55 мм, концентрація вугілля в розплаві 0,078 $г_C/г_р$, робочий об'єм розплаву ~100 мл.

За співвідношенням $H_2/(CO+CO_2)$ отримані результати, аналогічні представленим в роботі [1]. Значення становить 2,6-3,4, що значно вище стехіометричного і пояснюється термічної деструкцією води та побічною взаємодією води з хлоридом натрію [2]. Показано, що зі збільшенням витрати води в 22 рази висота розплаву над точкою введення збільшується до 2-х разів. Відзначено, що при витраті окислювача 0,02 л/год відбувається різке збільшення виходу газових продуктів конверсії і зниження ступеня перетворення води, що свідчить про зміну гідродинамічного режиму в реакційній зоні. Таким чином, встановлена межа для даного реакційного об'єму розплаву (рядок 4 табл. 1), нижче якої процес здійснюється в бульбашковому режимі барботажу, а вище - режим переходить в струменевий. Зі збільшенням витрати води, в складі одержуваного синтез-газу, спостерігаються такі зміни: кількість водню і діоксиду вуглецю збільшується, а монооксиду вуглецю знижується, вміст метану залишається незначним. Це пояснюється збільшенням кількості води, що не прореагувала і проходженню реакції «водяного газу»: $H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$, яка визначає рівноважний склад продуктів конверсії. Максимальне значення нижчої теплоти згоряння синтез-газу становить 10,7 МДж/м^3. Результати дослідження конверсії вугілля в стаціонарному режимі показали можливість повної переробки робочої маси вугілля в розплаві хлориду натрію. Однак, при такій організації процесу стехіометричне співвідношення водню до оксидів вуглецю в отриманому синтез-газі не досягається і становить 2,6-3,3.

Проведені дослідження конверсії газового вугілля в проточному режимі при безперервному подаванні реагентів в розплав (таблиця 2), за методикою, описаною в роботі [3]. Суміш газового вугілля (фракція менше 0,3 мм) і води вводилася контрольованим потоком азоту в розплав NaCl. Цим проточний режим відрізняється від стаціонарного режиму конверсії, в якому вугілля попередньо вводилося в розплав з великим надлишком. У даній серії дослідів регулювалося співвідношення води і вугілля, що подаються, проточний режим здійснений за сировиною і газовими продуктами реакції.

Таблиця 1

Конверсія газового вугілля в стаціонарному режимі

№	Витрата води	Час контакту	Висота барботажу	Склад синтез-газу					H_2/CO	$\frac{H_2+2CH_4}{CO+2CO_2}$	Вихід синтез-газу	$Q_{н.зг.}$*	X_{H2O}**
				H_2	CO	CH_4	CO_2	$CO+CO_2$					
	л/год	с	мм	об. %							л/год	МДж/м^3	%
1	0,0030	0,317	116,9	71,1	20,6	0,6	5,7	26,3	3,5	2,3	4,5	10,7	93,5
2	0,0066	0,306	119,1	72,0	19,4	0,3	8,3	27,7	3,7	2,0	9,7	10,3	86,3
3	0,0090	0,301	127,4	74,0	17,5	0,4	8,1	25,9	4,2	2,2	12,0	10,3	79,8
4	0,0200	0,294	131,6	76,6	14,3	0,3	8,8	23,1	5,4	2,4	23,7	10,2	72,8
5	0,0270	0,286	142,3	77,0	12,2	0,3	10,5	22,7	6,3	2,3	27,0	10,0	62,1
6	0,0660	0,272	165,0	76,4	9,5	0,2	13,8	23,3	8,0	2,1	37,0	9,5	37,6

* – нижча теплота згоряння;

** – ступінь перетворення води, розрахована за воднем.

Таблиця 2

Конверсія газового вугілля в проточному режимі

№	Вит-рата води	Час		H_2O/C	Склад синтез-газу				H_2/CO	$\frac{H_2+2CH_4}{CO+2CO_2}$	Вихід синтез-газу	X_C	X_{H2O}**	$Q^*_{н.зг.}$
		кон-такту	від-бору		H_2	CO	CH_4	CO_2						
	г/мін	с		мол.%	об. %						м^3/$т_{вуг.}$	%		МДж/м^3
1	0,15	0,32	60	1,24	40,9	34,1	10,8	14,2	1,2	1,00	2437	80,5	65,9	13,0
2			300		43,0	30,5	10,2	16,3	1,4	1,00	2400	76,5	65,9	12,5
3			600		48,1	30,3	9,8	11,8	1,6	1,26	2437	70,7	71,4	12,9
4	0,33	0,28	60	2,70	46,3	32,9	7,3	13,5	1,4	1,02	2546	76,4	29,7	12,0
5			600		48,9	33,3	8,1	9,7	1,5	1,24	2738	78,2	34,1	12,7
6	0,45	0,27	60	3,77	44,5	28,5	7,5	19,5	1,6	0,88	3021	93,7	25,6	11,4
7	1,10	0,26	60	9,22	47,2	23,8	6,9	22,1	2,0	0,90	3251	95,9	11,5	10,8

* – нижча теплота згоряння;

** – ступінь перетворення води, розрахована за воднем;

*** – ступінь перетворення вуглецю горючої маси газового вугілля.

В результаті отримано синтез-газ з більшим вмістом метану і максимальним значенням нижчої теплоти згоряння 13,0 МДж/м^3, в розрахунку на безазотний синтез-газ, що вище, ніж у відомих промислових технологій, Lurgi, Koppers-Totzek, Texaco, Winkler калорійність становить 9,2-10,6 МДж/м^3 [4]. При проведенні експериментів з попередньо дегазованим газовим вугіллям теплота згоряння синтез-газу склала 10,7 МДж/м^3 (табл. 1), що свідчить про внесок летких компонентів в процес конверсії вугілля. Як зазначалося раніше [1] основними газовими продуктами піролізу газового вугілля є водень до 70 об. %, метан і його гомологи більше 20 об. %.

Аналіз зміни складу цільових продуктів в часі представлений на рисунку 1. Використано дані, отримані при постійній витраті води 0,15 г/хв.

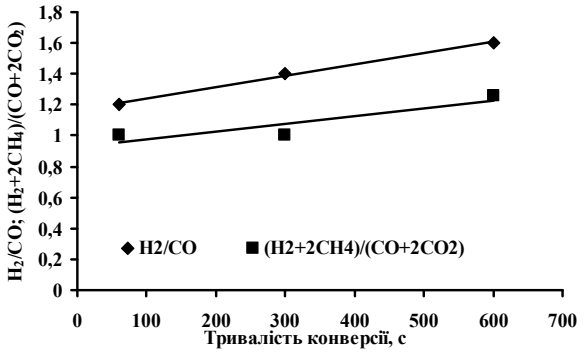

Рис. 1. Зміна відношення H_2/CO і $(H_2+2CH_4)/(CO+2CO_2)$ в продуктах конверсії газового вугілля в часі (витрата води 0,15 г/хв)

Відзначено, що і в проточному режимі спостерігається зміна складу продуктів реакції від часу відбору проби. При тривалості експерименту до 5 хвилин, співвідношення водню до оксидів вуглецю дорівнює стехіометричному. Високий відсоток діоксиду вуглецю визначається відносно низькою температурою експериментів і встановлюється рівновагою реакції водяного газу [5]. Із збільшенням часу проведення експерименту збільшується вміст водню в продуктах реакції, а кількість оксидів вуглецю знижується. Таким чином, зі збільшенням тривалості конверсії газового вугілля в проточному режимі понад 5 хвилин, помітний вплив на склад одержуваного синтез-газу надають конкуруючі процеси, які мають місце при організації процесу в стаціонарному режимі. Це пов'язано з проявом дифузійних гальмувань, накопиченням мінеральних компонентів золи вугілля і залишкового вуглецю в розплаві. Незважаючи на те, що вода подавалася із незначним надлишком при глибині точки введення в розплав 55 мм, залишок вуглецю становить 2,2 - 22,2% в початковий момент процесу, до 5 хвилин. Високе співвідношення водню до оксидів вуглецю характерно для процесів конверсії «солоного вугілля» [6], в мінеральній частині яких наявна значна кількість легкоплавких компонентів (оксидів та хлоридів лужних металів). Представлені результати показали можливість отримання синтез-газу з співвідношенням водню до оксидів вуглецю близьким до стехіометричного, при організації процесу парової конверсії в проточному режимі і тривалістю процесу до 5 хвилин. Зі збільшенням часу конверсії вугілля помітний вплив на склад продуктів роблять побічні процеси взаємодії окисника - води з компонентами мінеральної частини вугілля [7], які накопичуються в розплаві, і сольовим розплавом хлориду натрію. Ці процеси сприяють збільшенню вмісту водню і зниженню - оксидів вуглецю. Можливість управління складом одержуваного синтез-газу при паровій конверсії газового вугілля в розплаві важливо при його використанні для хімічних синтезів. Наприклад, з синтез-газу, що отримують конверсією газових та рідких вуглеводнів або вугілля, для синтезу аміаку потрібен тільки водень, метанолу – співвідношення H_2/CO складає 2/1, оцтової та мурашиної кислот – потрібен монооксид вуглецю, а для отримання какбаміду – діоксид вуглецю.

Для реалізації технології парової конверсії вугілля в розплаві важливо, що проточний режим дозволяє знизити вплив побічних реакцій сировини з мінеральними компонентами золи і розплавом на склад продуктів реакції, отримати близьке до стехіометричного відношення H_2/CO і $(H_2+2CH_4)/(CO+2CO_2)$.

Безумовний інтерес представляє вплив відношення H_2O/C в сировині на склад синтез-газу (рисунок 2). Використано дані, отримані при відборі проби в 1-у хвилину. Перші точки отримані при невеликому мольному надлишку води рівному 1,24 в порівнянні із стехіометричною кількістю. При більш пізньому часу відбору ступінь конверсії вугілля та води істотно менше 100% (табл. 2). Зі збільшенням кількості води в сировинному потоці відношення водню до оксидів вуглецю залишається практично постійним, а водню до монооксиду вуглецю зростає, що пов'язано з проходженням реакції «водяного газу», яка встановлює рівновагу в газових продуктах реакції конверсії.

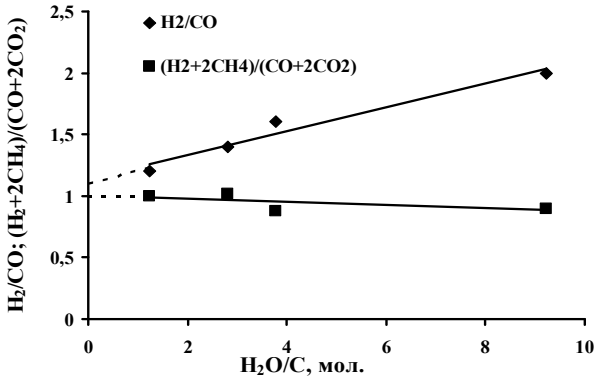

Рис. 2. Зміна відношення H_2/CO и $\Sigma H/\Sigma CO_x$ в продуктах реакції конверсії газового вугілля від відношення H_2O/C при тривалості дослідження 60 с

В даній технології швидкість реакції конверсії визначається концентрацією сировини (вуглецю та окисника – води). Математична обробка експериментальних даних дозволила отримати рівняння, яке описує швидкість конверсії газового вугілля в проточному режимі при співвідношенні $C_C/C_{H2O} \geq 1$, з похибкою ± 7:

$$W_C = k_0 \cdot C^m_{H_2O} \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}},$$

де $k_0 = 1{,}9 \cdot 10^3$, $E_A = 100$ кДж/моль для співвідношення $C_C/C_{H2O} \geq 1$.

Таким чином, для отримання синтез-газу з відношенням компонентів близьким до стехіометричного, в проточному режимі руху реагентів, необхідно оптимізувати час контакту, з мінімізацією співвідношення H_2O/C, і відведення вугілля, що не прореагувало. Дотримання цих умов необхідно для енергозабезпечення процесу конверсії і визначається висотою барботажного шару розплаву.

Висновки:

– встановлено, що процес конверсії газового вугілля в розплаві хлориду натрію у стаціонарному режимі характеризується значним вкладом конкуруючого процесу взаємодії окисника – води з розплавом, що призводить до збільшення співвідношення водню до оксидів вуглецю в отриманому синтез-газі (дорівнює 2,6-3,4) у порівнянні із стехіометричним;

– визначено, що в проточному режимі спостерігається значне зменшення впливу побічного процесу взаємодії окисника з розплавом на газові продукти реакції, співвідношення водню до оксидів вуглецю в синтез-газі близько одиниці, що дорівнює стехіометричному значенню, при тривалості експерименту до 5 хвилин;

– показано, що при стаціонарному режимі отриманий синтез-газ характеризується нижчою теплотою згоряння10 МДж/м^3, а при проточному режимі – 12-13 МДж/м^3, що свідчить про значний вклад летких компонентів вугілля;

– встановлено, що зміна керуючих параметрів, таких як, витрата окисника, висота барботажу, тривалість конверсії, концентрація мінеральних компонентів та вуглецю в розплаві, дає змогу отримувати синтез-газ різного складу, що важливо при його використанні для хімічних синтезів.

Л і т е р а т у р а

1. Зубцов Е. И. Технология синтез-газа из угля в расплаве. Влияние зольности и летучих компонентов угля / Е. И. Зубцов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ: СНУ ім. В. Даля, – 2013. - № 14 (203). - С. 69 – 73.
2. Зубцов Е. И. Технология синтез-газа из угля в расплаве. Влияние теплоносителя / Е. И. Зубцов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ: СНУ ім. В. Даля, – 2014. - № 9 (216). - С. 83 – 87.
3. Зубцов Е. И. Влияние технологических параметров на состав продуктов конверсии соленого угля в расплаве / Е. И. Зубцов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – Луганськ: СНУ ім. В. Даля, – 2015. - № 3 (220). - С. 49 – 54
4. Братичак М. М. Хімія та технологія переробки вугілля / М. М. Братичак, С. В. Пиш'єв, М. І. Рудкевич. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с. – ISBN 966-8450-14-0.
5. Технологія зв`язаного азоту : [Підруч.] / [Л. Товажнянський, О. Лобойко, Г. Гринь та ін.]; [під ред. О. Я. Лобойко]. – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 с. – ISBN 978-966-384-070-3.
6. Шендрик Т. Г. Соленые угли / Т. Г. Шендрик, В. И. Саранчук. – Донецк: Східний видавничий дім, 2003. – 296 с.
7. Газификация соленых углей. Термодинамический анализ / М. А. Гликин, Е. И. Зубцов, И. М. Гликина, [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2008. –№ 1. – С. 12–22.

R e f e r e n c e s

1. Zubtsov Ye. I. Tekhnologiya sintez-gaza iz uglya v rasplave. Vliyaniye zol'nosti i letuchikh komponentov uglya / Ye. I. Zubtsov // Vísnik Skhídnoukraíns'kogo natsíonal'nogo uníversitetu ím. V. Dalya. – Lugans'k: SNU ím. V. Dalya, – 2013. - № 14 (203). - S. 69 – 73.
2. Zubtsov Ye. I. Tekhnologiya sintez-gaza iz uglya v rasplave. Vliyaniye teplonositelya / Ye. I. Zubtsov // Vísnik Skhídnoukraíns'kogo natsíonal'nogo uníversitetu ím. V. Dalya. – Lugans'k: SNU ím. V. Dalya, – 2014. - № 9 (216). - S. 83 – 87.
3. Zubtsov Ye. I. Vliyaniye tekhnologicheskikh parametrov na sostav produktov konversii solenogo uglya v rasplave / Ye. I. Zubtsov // Vísnik Skhídnoukraíns'kogo natsíonal'nogo uníversitetu ím. V. Dalya. – Lugans'k: SNU ím. V. Dalya, – 2015. - № 3 (220). - S. 49 – 54.
4. Bratichak M. M. Himija ta tehnologija pererobki vugillja / M. M. Bratichak, S. V. Pish'єv, M. I. Rudkevich. – L'viv: Beskid Bit, 2006. – 272 s. – ISBN 966-8450-14-0.
5. Tekhnolohiya zv`yazanoho azotu : [Pidruch.] / [L. Tovazhnyanskyy, O. Loboyko, H. Hryn ta in.]; [pid red. O. YA. Loboyko]. – Kharkiv: NTU «KHPI», 2007. – 536 s. – ISBN 978-966-384-070-3
6. Shendrik T. G. Solenye ugli / T. G. Shendrik, V. I. Saranchuk. – Doneck: Shidnij vidavnichij dim, 2003. – 296 s.
7. Gazifikacija solenyh uglej. Termodinamicheskij analiz / M. A. Glikin, E. I. Zubcov, I. M. Glikina, [ta in.] // Himichna promislovist' Ukraïni. – 2008. –№ 1. – S. 12–22.

Зубцов Е. И., Тарасов В. Ю., Бродский А. Л., Кравченко И. В. Паровая конверсия газового угля в расплаве в стационарном и проточном режиме

Представлено исследование процесса паровой конверсии газового угля в расплаве теплоносителя в стационарном и проточном режиме. Показано, что синтез-газ, получаемый паровой конверсией газового угля в стационарном режиме характеризуется соотношением водорода к оксидам углерода в 2,6-3,4 раза превышающем стехиометрическое и низшей теплотой сгорания 10 МДж/м^3. При организации процесса в проточном режиме в синтез-газе соотношение целевых компонентов близко к

стехиометрическому, низшая теплота сгорания 13 МДж/м^3. Установлено влияние технологических параметров: расхода окислителя, высоты барботажа, концентрации минеральных компонентов золы и углерода в расплаве, на состав получаемого синтез-газа.

Газовый уголь, конверсия, синтез-газ, соотношение, калорийность, расплав, режим

Zubtsov Y. I., Tarasov V. Y., Brodskiy O. L., Kravchenko I. V. Steam conversion of gaseous coal in the melt in stationary and flow mode

A study of the gas coal steam conversion process in the melt in a stationary and flow-through mode is presented. It is shown that the syngas produced by steam conversion of gas coal in a stationary mode is characterized by a ratio of hydrogen to carbon oxides of 2,6-3,4 times higher than the stoichiometric and lower heat of combustion of 10 MJ / m3. When the process is organized in flow mode in syngas, the ratio of the target components is close to the stoichiometric ratio, the lowest heat of combustion is 13 MJ / m3. The effect of technological parameters: oxidizer consumption, bubbling height, concentration of mineral components of ash and carbon in the melt, on the composition of the synthesis gas obtained is established.

***Key words**: Gas coal, conversion, syngas, ratio, caloric content, melt, regime*

Зубцов Євген Іванович, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 93400, Луганська обл., м. Сєвєродонецьк, вул. Донецька, 41, лабораторний корпус, mining_07@mail.ua

Тарасов Вадим Юрійович, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та охорони праці Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 93400, Луганська обл., м. Сєвєродонецьк, вул. Донецька, 41, лабораторний корпус

Бродський Олександр Львович, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри програмування та математики Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 93400, Луганська обл., м. Сєвєродонецьк, вул. Донецька, 41, лабораторний корпус

Кравченко Інна Василівна, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 93400, Луганська обл., м. Сєвєродонецьк, вул. Донецька, 41, лабораторний корпус,

Рецензент: д.т.н., професор ***Глікін М.А.***

Стаття подана 31.03.2015