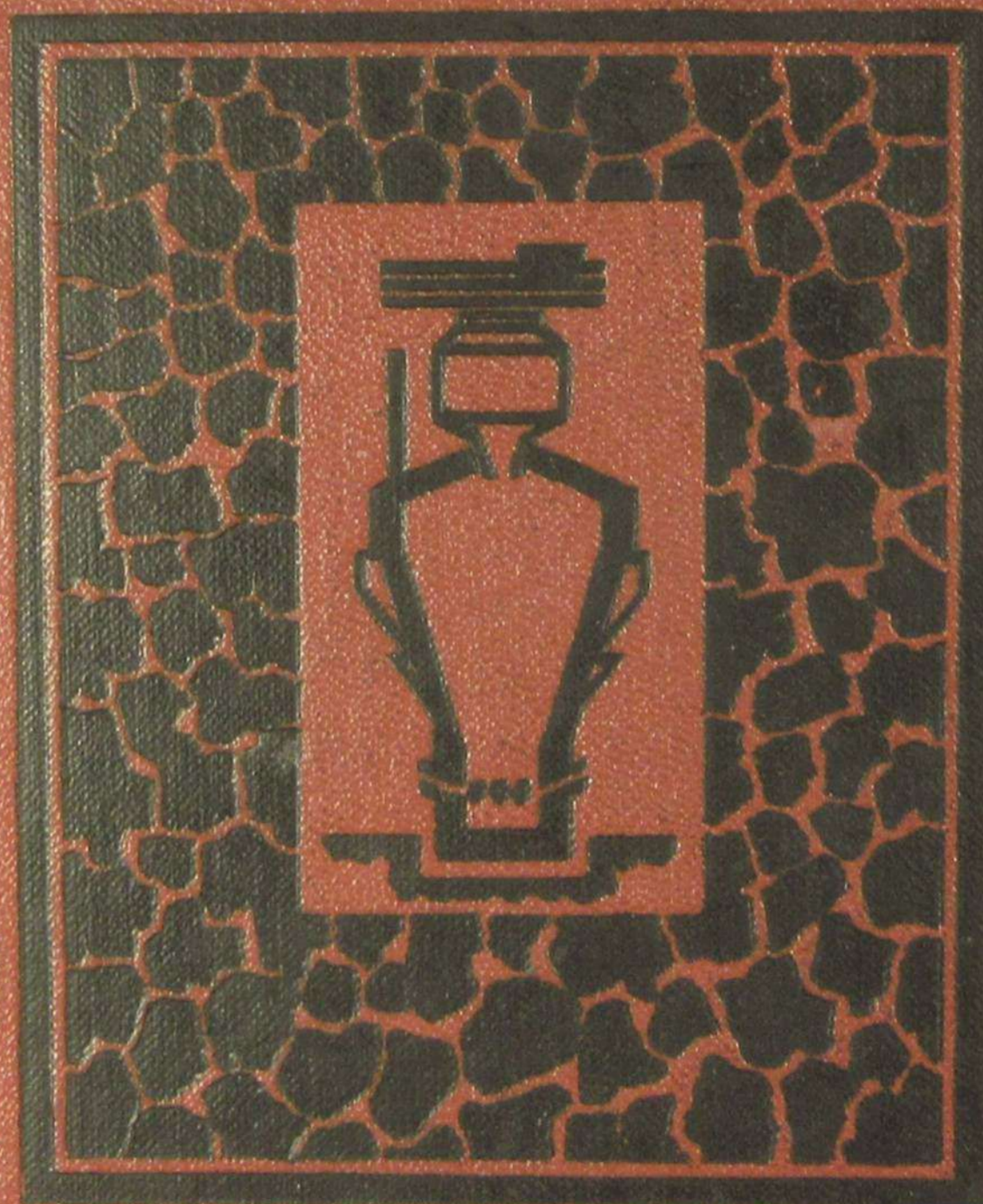


Б $\frac{76-7}{492}$

В.С.АЛЬТШУЛЕР

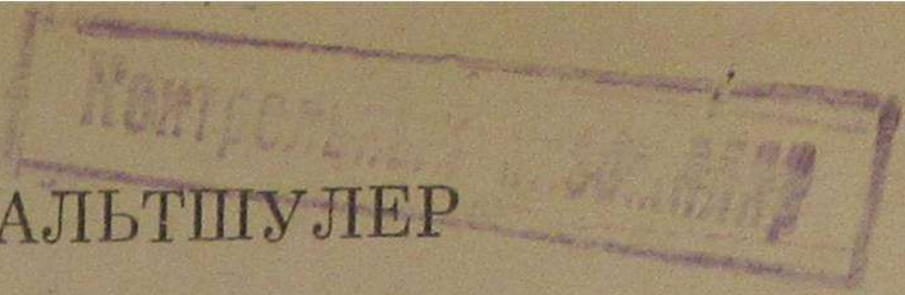
НОВЫЕ
ПРОЦЕССЫ
ГАЗИФИКАЦИИ
ТВЕРДОГО
ТОПЛИВА

2018848627



Л. 201

Б 76.7
492



В. С. АЛЬТШУЛЕР

НОВЫЕ
ПРОЦЕССЫ
ГАЗИФИКАЦИИ
ТВЕРДОГО
ТОПЛИВА



МОСКВА
«НЕДРА»
1976

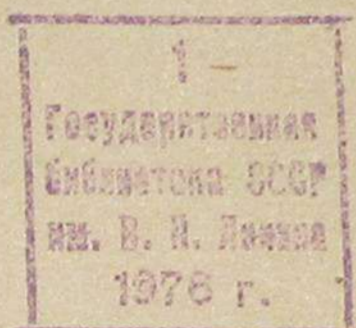
Альтшулер В. С. Новые процессы газификации твердого топлива. М., «Недра», 1976. 280 с.

В книге освещены современное состояние и пути развития газификации твердого топлива. Рассмотрены технологические схемы и основные показатели процессов газификации, освоенных и разрабатываемых в СССР и за рубежом, представляющих промышленный интерес. Проанализированы возможные решения задач, относящихся к созданию мощных газогенераторов и получению высококалорийного газа. Дана оценка твердого топлива как сырья для газификации. Приведены материалы по современным способам обработки получаемых сырых газов для доведения их качества до требуемых кондиций. Подробно описаны новые процессы газификации сернистого топлива как стадии подготовки его для сжигания на тепловых электростанциях, а также получения из углей газов-заменителей природного газа и технологических газов заданного состава. Изложены перспективы развития в СССР производства газов из твердого топлива.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников газовой, угольной, теплоэнергетической промышленности и научно-исследовательских и проектных институтов, а также может быть полезна студентам химико-технологических, энергетических и горно-металлургических вузов.

Табл. 52, ил. 94, список лит. — 120 назв.

А 30706—025
043 (01)—76 305—76



© Издательство «Недра», 1976

Виталий Соломонович Альтшулер

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Редактор издательства В. П. К у н и к. Оформление художника В. Д. П е т у х о в а. Художественный редактор О. Н. З а й ц е в а. Технический редактор Н. В. Ж и д к о в а. Корректор М. П. К у р ы л е в а

Сдано в набор 30/VI 1975 г. Подписано в печать 21/XI 1975 г. Т-20044.
Формат 60 X 90^{1/16}. Бумага № 2. Печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 20,4. Тираж 1000 экз.
Заказ 381/5491—11. Цена 1 р. 26 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 196006, Ленинград, Московский пр., 91.

ВВЕДЕНИЕ

Газификация твердого топлива является важным направлением техники топливоиспользования.

Большое будущее этого направления предсказал в конце прошлого столетия великий русский ученый Д. И. Менделеев, выразив это в следующих словах: «Думаю, что время выгоды устройства особых заводов для переделки топлива в горючие газы недалеко, потому что города сильно растут, заводы и фабрики скопляются около них и топливо здесь идет в громадных массах, а сокращение хлопот и расходов с развозкой топлива, с истопниками, с заботой об экономии топлива и с необходимостью во многих случаях высокой температуры должно дать значительные сбережения при употреблении газового топлива» [1].

В современных условиях целесообразность развития газификации твердого топлива определяется тем, что применение газа вместо твердого топлива интенсифицирует производственные процессы, повышает производительность и культуру труда, улучшает санитарно-гигиенические условия на предприятиях, обеспечивает резкое сокращение загрязнения окружающей среды.

Применение газификации твердых топлив позволяет расширить сферу их использования за счет тех потребителей, для которых непосредственное применение даже высококачественного твердого топлива или невозможно, или, по сравнению с применением газа из этого топлива, менее эффективно.

К ним относятся, например, высокоэкономичные энергетические установки нового типа (парогазовые и газотурбинные установки, МГД-генераторы, топливные элементы), над созданием которых в настоящее время интенсивно работают в СССР и за рубежом.

Особое значение в современных условиях имеет газификация сернистых твердых топлив, позволяющая рационально решать задачи их использования в соответствии с санитарными требованиями по охране природы.

Серьезного внимания требует также газификация как резервный источник газоснабжения на основе твердого топлива в связи с ограниченностью геологических запасов природного газа по сравнению с запасами твердого топлива. В США в настоящее время создается крупная промышленность искусственных газов-заменителей дефицитного природного газа.

При газификации твердого топлива могут быть получены газы разнообразного заданного состава и различной теплоты сгорания, пригодные для широкого использования в качестве топлива в промышленности и быту, а также в качестве сырья для химической промышленности.

Многолетний опыт мирового применения газификации твердого топлива выявил два главных направления ее развития:
для местного газоснабжения отдельных предприятий отопительными, энергетическими и технологическими газами;
для дальнего газоснабжения высококалорийными газами по магистральным газопроводам.

В разные периоды в различных странах развитие этих направлений было неодинаковым и определялось потребностью в газе, экономическими факторами, а также имеющейся топливной базой.

На ранних этапах развития газификации ее применяли, главным образом, для целей местного газоснабжения, одновременно решая задачи использования местных ресурсов твердого топлива, преимущественно низкосортных, дешевых его видов.

Почти во всех промышленно развитых странах мира до широкого использования природного газа на предприятиях имелись газогенераторные станции, обеспечивающие отопительными газами печи металлургической, машиностроительной, стекольной, керамической и других отраслей промышленности. Большое число заводов синтеза аммиака и других химических предприятий работало с использованием водорода и синтез-газов, получаемых на этих же заводах газификацией твердых топлив.

В послевоенный период получило также развитие дальнейшее газоснабжение высококалорийными газами на основе газификации твердого топлива под высоким давлением. Газовые заводы высокого давления были построены в ГДР, ЧССР, ФРГ, Англии, Югославии и других странах. 60—70-е годы характеризуются возросшим промышленным интересом к газификации твердых топлив в США — стране с развитой промышленностью природных газов. Здесь наметился дефицит природного газа, который, как признано в США, технически возможно и экономически целесообразно покрыть в значительной мере развитием газификации твердых топлив с получением газов-заменителей природного газа.

В Советском Союзе газификация твердых топлив получила большое развитие уже в годы первых пятилеток, когда была поставлена задача замены дальнепривозных топлив местными видами твердого топлива.

В этот период была освоена газификация подмосковных, челябинских и других бурых углей, антрацитов, торфа, горючих сланцев и т. д.

Освоением газификации разных топлив СССР занимались Всесоюзный теплотехнический институт им. Дзержинского (ВТИ), Всесоюзный научно-исследовательский институт газа и жидкого топлива (ВНИИГИ), Восточный институт топливоиспользования, институты торфа и сланцев и другие научно-исследовательские учреждения. Много способствовали этому работы В. П. Федорова, Д. Б. Гинзбурга, Н. Н. Доброхотова, И. И. Рябцева, Н. В. Шишкова, М. К. Письмена и др.

Этот период также знаменателен началом работ по подземной газификации углей, идея которой, высказанная Д. И. Менделеевым, была поддержана В. И. Лениным в статье «Одна из великих побед техники» [2].

В довоенный период были созданы отечественные конструкции промышленных газогенераторов и усовершенствованы методы очистки газа и улавливания побочных продуктов газификации. Получила развитие общая теория газификации и горения твердых топлив, большой вклад в которую внесли А. С. Предводителев, А. Б. Чернышев, Б. В. Канторович, З. Ф. Чуханов, Г. Ф. Кнорре, Н. В. Лавров, М. К. Гродзовский, Л. Н. Хитрин, Д. А. Франк-Каменецкий, Х. И. Колодцев и др. Были проведены также детальные теоретические и экспериментальные исследования физико-химических и технологических основ интенсификации работы промышленных газогенераторов. Этой проблемой занимался также и автор монографии.

Научно-исследовательские работы и накопленный новаторами-газогенераторщиками опыт работы промышленных газогенераторов сыграли большую роль в годы Великой Отечественной войны. Тогда в условиях недостатка жидкого топлива было необходимо обеспечить возросшие потребности в газе военной и другой промышленности, используя существовавшее оборудование и местные, низкокачественные виды твердого топлива [3].

В послевоенный период необходимость развития производства газов из твердых топлив в СССР подчеркивалась в решениях XIX и XX съездов КПСС и в постановлении ЦК КПСС и СМ СССР от 15 августа 1958 г. «О дальнейшем развитии газовой промышленности СССР».

Были построены крупные заводы по производству газов, пригодных для дальнего транспорта (газосланцевые, завод высокого давления), а также ряд газогенераторных станций на промышленных предприятиях.

В начале 60-х годов в связи с бурным развитием отечественной промышленности природных газов газификация твердых топлив у нас в стране по экономическим соображениям была сведена к минимуму.

Снижение масштабов производства искусственных газов из твердых топлив и замена их природными газами явились закономерными процессами, основанными на экономических преимуществах добычи и использования природных газов по сравнению с использованием газов из твердых топлив. Однако следует учитывать, что значение газификации твердых топлив как прогрессивного направления техники топливоиспользования при этом отнюдь не уменьшилось.

Если по условиям топливного баланса при недостатке природного газа или жидкого топлива приходится применять твердое топливо, то наилучшей формой его использования является пред-

варительное превращение твердого топлива в «чистое» топливо — газ. Такое использование топлива полностью отвечает решениям XXIV съезда КПСС и постановлению сессии Верховного Совета СССР об охране окружающей среды от загрязнений.

В последние годы предварительная газификация становится весьма актуальной для сжигания сернистых и многозольных топлив на мощных тепловых электростанциях.

В СССР и других промышленных странах развитие теплоэнергетики требует обеспечения условий такого сжигания сернистых топлив, при которых исключалось бы загрязнение воздушного бассейна сернистыми выбросами и не происходила бы коррозия энергетического оборудования. В ежегодно добываемых в СССР углях содержится около 10 млн. т серы, количество которой при добыче в перспективе мало изменится. Из этого количества серы примерно 6—8 млн. т в год приходится на сернистые угли, сжигаемые на тепловых электростанциях. Выброс в атмосферу получаемых при этом в дымовых газах сернистого ангидрида недопустим по санитарным ограничениям.

Перспективным решением задачи использования сернистых углей на электростанциях является предварительная газификация как стадия их подготовки к сжиганию. Работы в этом направлении ведутся в СССР с 1963 г. За рубежом такие работы начаты позднее — в 1966 г. в ФРГ и в 1970 г. в США.

Не потеряла своего значения газификация твердого топлива и для местного газоснабжения районов, удаленных от месторождений природного газа и магистральных газопроводов.

При обширности территории нашей страны, неравномерности ее заселения и расположения потребителей газа и при учете географического размещения запасов природного газа имеются серьезные предпосылки для создания относительно небольших газовых заводов. Другими словами, в дополнение к системе централизованного газоснабжения на основе магистральных газопроводов должна существовать система локального газоснабжения.

Ориентировка такой системы на использование только сжиженных газов недостаточна и, по-видимому, она должна быть дополнена производством высококалорийных искусственных газов из разных местных видов топлива, в частности из широко распространенного твердого топлива.

Следует подчеркнуть, что здесь имеется в виду не только маломасштабное газоснабжение бытовых потребителей, но и газоснабжение отдельных территориальных районов, так как в настоящее время требования к газу со стороны промышленных и бытовых потребителей мало отличаются.

Большое значение приобретает в последнее время газификация твердого топлива для стран с большой потребностью в высококалорийных газах, но не располагающих достаточными их ресурсами.

Так, в США строятся заводы по газификации твердых топлив, которые будут вводиться с 1977 г. с тем, чтобы к 2000 г. количество производимых из углей газов-заменителей природного газа на предполагаемых к сооружению 90 газовых заводах достигло 230 млрд. м^3 в год [36].

Для Советского Союза, располагающего большими запасами природного газа, потребность в производстве из твердых топлив газов-заменителей природного газа выявится, по-видимому, несколько позднее, чем в США. Однако сложность решения задач крупномасштабного производства газов-заменителей природного газа, особенно с учетом разнообразия отечественных твердых топлив по качеству, требует постоянного внимания в СССР к развитию научно-исследовательских и опытно-промышленных работ в этом направлении.

Необходимо отметить, что на основе газификации твердых топлив могут эффективно решаться также важные задачи целесобразного построения топливно-энергетического баланса нашей страны.

Так, известно, что узловой проблемой топливно-энергетического баланса СССР является топливо- и энергоснабжение европейской части Союза и Урала, поскольку имеет место несоответствие между размещением геологических запасов, добычей и расположением районов потребления топливно-энергетических ресурсов [4].

Собственные запасы европейской части СССР и Урала не могут удовлетворить сейчас и в перспективе потребности в энергоресурсах. В связи с этим требуется транспортировка в эти районы разных видов топлива, в том числе и твердого, из восточных районов страны. В первую очередь это относится к дешевым бурым углям открытой добычи Канско-Ачинского бассейна, экономические показатели добычи которых близки к показателям для природного газа.

На основе газификации углей Канско-Ачинского бассейна могут быть получены разные виды топлива, пригодные для транспорта на дальние расстояния (газ-заменитель природного газа, искусственное жидкое топливо, метанол и др.).

Говоря о перспективах использования газификации твердых топлив, нельзя не отметить также возможности производства из углей конкурентоспособного газового сырья (смеси окиси углерода и водорода, чистого водорода), а также газов-восстановителей для домен и прямого восстановления железа из руд.

В настоящее время основным источником этих газов являются природные газы, которые, однако, как восстановители или химическое сырье непосредственно не могут быть использованы. Они должны быть подвергнуты довольно сложной переработке, требующей значительных капитальных и эксплуатационных затрат, сопоставимых с затратами на газификацию твердых топлив. Поэтому в случае применения дешевых твердых топлив получение

путем их газификации синтез-газов и газов-восстановителей представляется практически и экономически оправданным.

Таким образом, основными перспективными направлениями развития газификации для решения актуальных задач топливоиспользования являются:

- 1) газификация сернистых твердых топлив как стадия их подготовки к сжиганию в топках мощных тепловых электростанций;
- 2) газификация твердых топлив для крупномасштабного производства газов-заменителей природного газа или других видов транспортабельного топлива;
- 3) газификация твердых топлив с целью получения синтез-газа, газов-восстановителей и водорода.

Указанные перспективы применения газификации твердых топлив в технике топливоиспользования, очевидно, требуют новых прогрессивных технических решений для их реализации.

Необходимо решить проблему создания мощного газогенератора и разработать эффективные процессы получения газов с высокой теплотой сгорания, пригодных для дальнего транспорта.

Решение проблем новой техники газификации твердых топлив, очевидно, должно осуществляться на основе подробного и углубленного изучения свойств твердых топлив и их особенностей как сырья для газификации. Немаловажное значение имеет также совершенствование процессов обработки получаемого в газогенераторном процессе сырого газа для доведения его характеристик до требуемых кондиций. В экономике газификации твердых топлив эти процессы весьма ощутимы.

В монографии перечисленные общие проблемы газогенераторной техники освещаются применительно к новой технологии газификации твердых топлив, т. е. к разрабатываемым процессам, представляющим в настоящее время и в перспективе промышленный интерес.

Настоящая монография является попыткой на основе накопленного промышленного опыта и результатов научно-исследовательских и опытных работ, в том числе и многих работ автора с сотрудниками, дать обобщенную характеристику новых направлений развития техники газификации твердых топлив.

В последние годы в СССР совершенно не было опубликовано работ по газификации твердых топлив. Отсутствует освещение ряда вновь появившихся технологических процессов газификации твердых топлив и результатов их научно-технических разработок, а также оценка возможных направлений их развития.

Данная монография имеет целью в определенной мере восполнить имеющийся пробел, поднять снизившийся интерес к этой отрасли топливоиспользования и стимулировать практическое применение газификации твердого топлива в экономически оправданных направлениях.

СОВРЕМЕННАЯ ТЕХНИКА ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Газификация твердого топлива как направление техники топливоиспользования решает задачи перевода твердых горючих ископаемых в удобное для сжигания «чистое» топливо — горючие газы, а также в необходимое химическое сырье — водород и смеси водорода с окисью углерода.

Газификации могут быть подвергнуты любые виды твердых топлив.

В Советском Союзе и за рубежом промышленно освоен ряд методов и процессов газификации твердых горючих ископаемых с получением газов разных состава и теплоты сгорания. Кроме того, известно большое число предложений по новым процессам

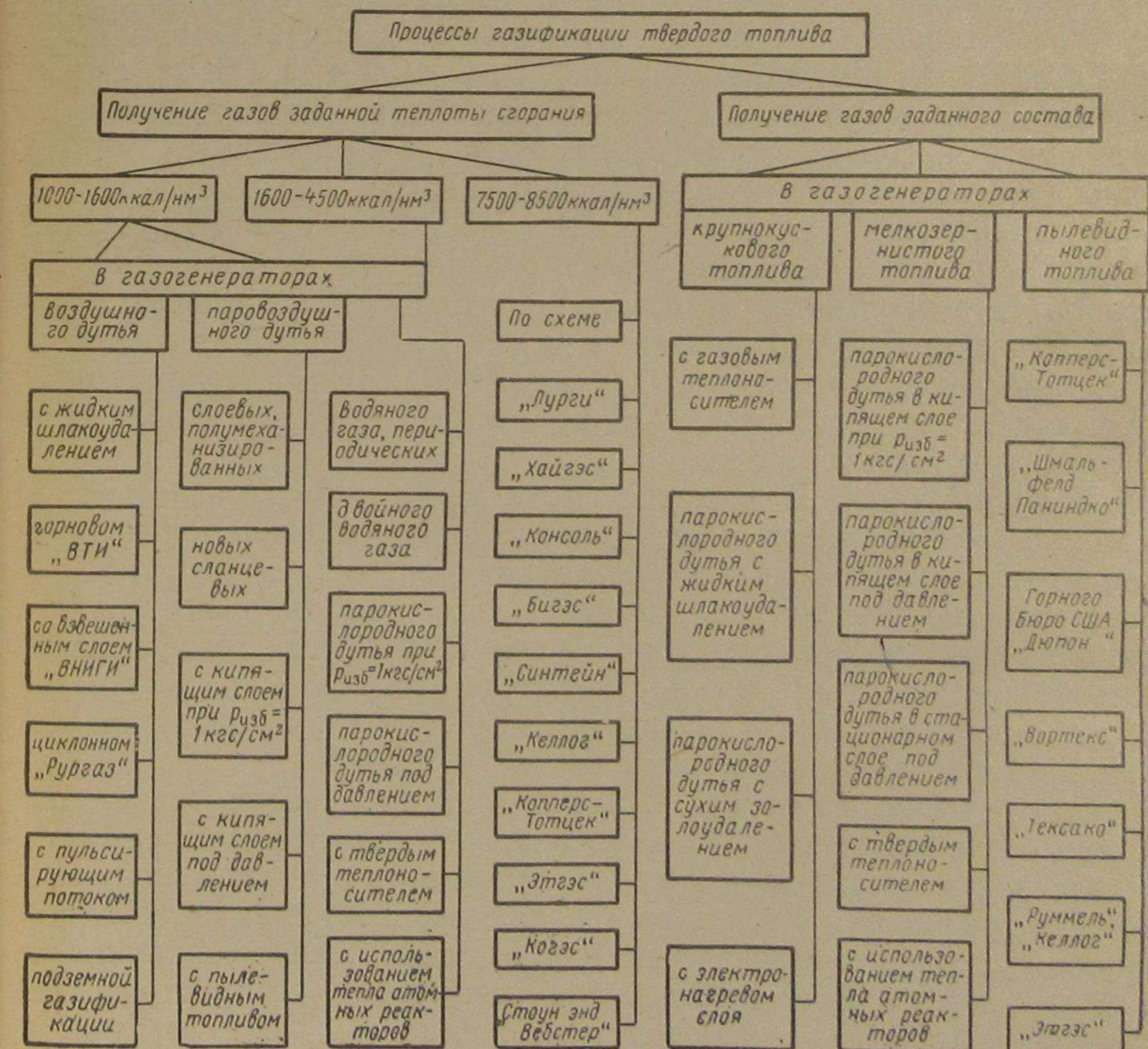


Рис. 1. Классификация процессов газификации твердого топлива

газификации твердых топлив, главным образом по производству газов-заменителей природного газа, а также по использованию сернистых топлив.

Классификация методов и процессов газификации твердого топлива показана на рис. 1.

Используя приведенную классификацию, рассмотрим более подробно технологические особенности и технические решения отдельных процессов газификации твердого топлива. При этом рассмотрим не только освоенные процессы, представляющие практический интерес и характеризующие достигнутый уровень техники газификации, но и процессы, разрабатываемые в лабораторных и опытно-промышленных условиях, которые в перспективе могут быть реализованы в промышленности.

1

ГАЗЫ ЗАДАННОЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ

Процессы получения газов низкой теплоты сгорания

Газы с низкой теплотой сгорания (до 1600 ккал/нм³) получают путем взаимодействия твердого топлива при высоких температурах с воздухом или паровоздушной смесью, т. е. с дутьем, содержащим повышенное количество балластных газов в основном в виде азота. Получаемый газ характеризуется высоким содержанием азота, переменным содержанием СО, СО₂ и Н₂ и небольшим количеством газообразных углеводородов. Последние появляются в газе в результате термического разложения натурального топлива. В зависимости от состава подаваемого на газификацию дутья газы с теплотой сгорания до 1600 ккал/нм³ разделяют на воздушный и паровоздушный (смешанный). Эти газы применяют преимущественно для отопления промышленных печей и сжигания в топках отдельных агрегатов.

Воздушный газ. При производстве воздушного газа в окислительной зоне газифицируемого слоя топлива развиваются высокие температуры, превосходящие температуры плавления минеральных компонентов топлива, в результате чего часто имеет место шлакование, нарушающее нормальный процесс газификации. Поэтому воздушный газ предпочитают получать в газогенераторах с жидким шлакоудалением, особенно в случае газификации топлив с высокой зольностью.

Исторически известны многочисленные промышленные попытки создания таких газогенераторов. Однако трудности обеспечения подвижности и текучести расплавленных шлаков, повышенные требования к качеству используемого топлива (необходимо крупнокусковое термически стойкое топливо), местные сплавления с образованием настывей мешали широкому распространению газогенераторов с жидким шлакоудалением на воздушном дутье. Указанные трудности преодолевали в основном подачей

минеральных присадок-флюсов, позволяющих повысить текучесть шлаков. Однако такой способ усложнял эксплуатацию газогенераторов, хотя добавка флюсов позволяла применять для этой цели бедные руды и металлургические отходы с рациональным использованием получаемых чугуна и шлаков.

В конце 50-х годов к производству воздушного газа на основе газификации с жидким шлакоудалением вновь был проявлен интерес, обусловленный возможностями в этом случае значительной интенсификации генераторного процесса. Так, с целью создания отечественных мощных генераторов на воздушном дутье применительно к использованию в газотурбинных энергоустановках во ВТИ им. Ф. Э. Дзержинского [5] был разработан новый, так называемый горновой, метод газификации твердого топлива (рис. 2). Сущность его следующая. С помощью направленного острого воздушного дутья, подаваемого через фурмы, в ограниченной области свободно залегающего слоя топлива создается высокотемпературный очаг горения, обеспечивающий максимальную интенсификацию процесса и одновременное превращение золы топлива в жидкое состояние. Очаг горения размещается в непосредственной близости от места удаления шлака — щелевого отверстия, чем обеспечивается непрерывное удаление шлака при его выделении в условиях максимальных температур, т. е. при максимальной текучести.

Опытная проверка горнового метода, проведенная на укрупненной лабораторной установке мощностью 50 кг/ч по топливу (кокс, антрацит, журицкий полукокс) и на опытной установке производительность 250 кг/ч (антрацит), показала техническую возможность осуществления такого процесса при атмосферном и высоком давлениях, особенно в тех случаях, когда возможно одновременное использование потенциального и физического тепла получаемых газов. На основании полученных результатов во ВТИ им. Ф. Э. Дзержинского была создана опытно-промышленная газогенераторная установка с горновым газогенератором диаметром 1 м в комплексе с газовой турбиной мощностью 1500 кВт (рис. 3) [6].

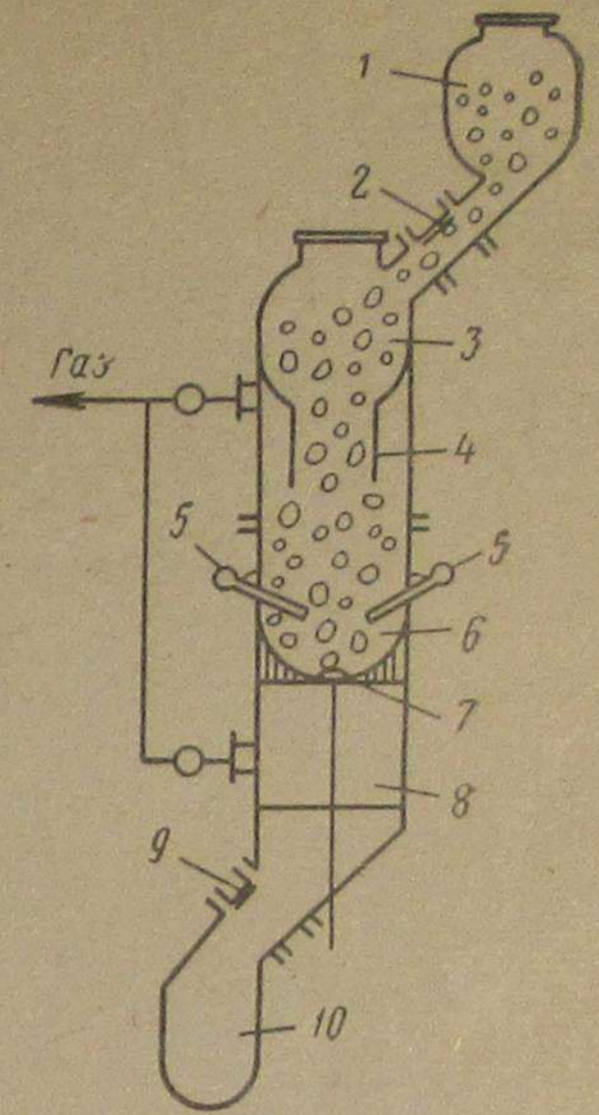


Рис. 2. Схема опытного горнового газогенератора ВТИ:

1 — топливный бункер; 2 — запорный топливный клапан; 3 — шахта; 4 — течка; 5 — воздушные фурмы; 6 — горн; 7 — шлаковый клапан; 8 — шлакоприемник с водяной ванной; 9 — запорный шлаковый клапан; 10 — шлаковый бункер

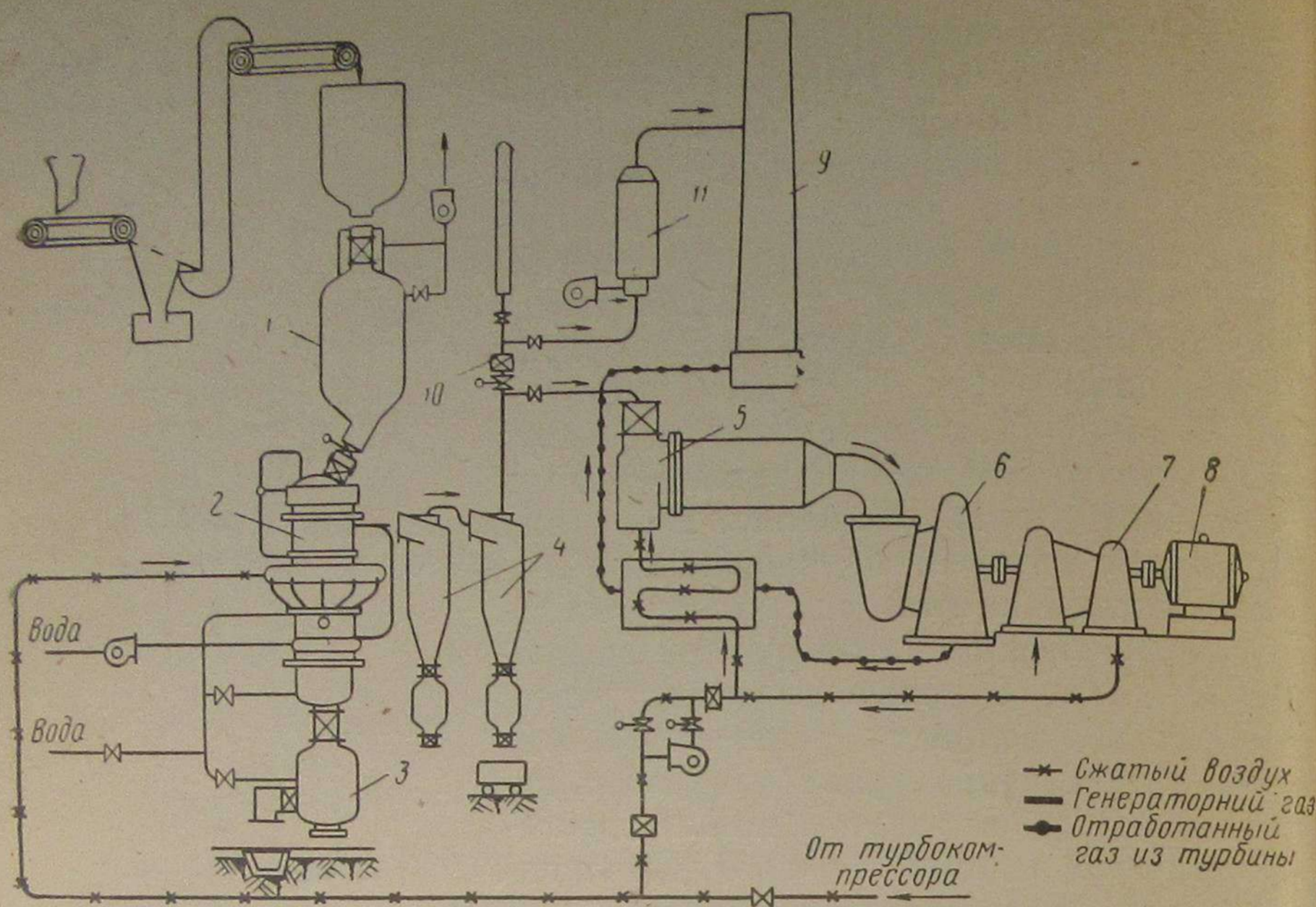


Рис. 3. Схема газотурбинной установки с горновым газогенератором:

1 — топливный бункер; 2 — газогенератор; 3 — шлаковый бункер; 4 — циклоны; 5 — камера сгорания газовой турбины; 6 — газовая турбина; 7 — воздушный компрессор; 8 — электродвигатель; 9 — дымовая труба; 10 — дроссельный клапан; 11 — дожигательная камера

На этой установке были проведены опыты с антрацитом $A^c = 7,9\%$ под избыточным давлением от 2,5 до 7 кгс/см², удельных нагрузках по топливу 1250—2550 кг/(м²·ч) и тепловых напряжениях рабочего объема до $16 \cdot 10^6$ ккал/(м³·ч). Средний состав получаемого газа был следующий: 5% CO₂; 26% CO; 3% H₂; 0,8% CH₄. Теплота сгорания газа составляла 930 ккал/нм³, температура газа, выходящего из газогенератора, 880° С. Выход жидкого шлака составлял 73—86,5% от зольности топлива. Содержание твердых частиц в выходящем газе колебалось от 16 до 31 г/нм³; после первого циклона — 1,3—4,4 г/нм³, а после второго — 0,9 г/нм³. К. п. д. газогенераторной установки при возврате уноса из первой ступени равнялся 95—96%.

В числе других процессов получения воздушного газа следует назвать газификацию мелкозернистых топлив в кипящем слое. К преимуществам этого процесса относятся большая мощность отдельных агрегатов, возможность получения бессмольного газа, отсутствие фенольных сточных вод. Однако получить высокий энергетический к. п. д. можно лишь при установке дополнительного теплоиспользующего оборудования для утилизации значительных тепловых и топливных отходов основного процесса. За рубежом имеется опыт промышленной эксплуатации газо-

генераторов с кипящим слоем на воздушном дутье с получением газа, имеющего теплоту сгорания 1000—1100 ккал/нм³ [7, 8].

Так, в газогенераторах «Винклер», установленных на химическом комбинате в г. Лейне (ГДР) и имеющих колосниковую решетку диаметром 3,6 м и шахту внутренним диаметром 5,5 м, достигалась производительность газогенератора по газу около 60 000 нм³/ч (напряжение сечения шахты в плоскости колосников 2500—2700 кг/(м²·ч) по рабочему топливу). Состав газа, полученного из бурого угля в этих газогенераторах, следующий: 9,8% CO₂, 21,7% CO, 11,7% H₂, 0,7% CH₄. Теплота сгорания $Q_B^p = 984$ ккал/нм³. Состав газа из буроугольного полукокса: 4,3% CO₂, 32,7% CO, 7,6% H₂, 0,4% CH₄. Теплота сгорания $Q_B^p = 1140$ ккал/нм³.

Содержание горючих веществ в шлаках 50—55%, а в уносе — 30—35%.

Газогенераторы «Винклер» на воздушном дутье при атмосферном давлении предлагаются компанией «Дэви пауэргэс» (США) для получения отопительного и энергетического газов [9].

Определенный интерес представляет разработанный до войны в СССР процесс воздушной и паровоздушной газификации мелкозернистых твердых топлив во взвешенном слое, известный как процесс ВНИГИ [10]. Характерной особенностью этого процесса является наличие в реакционном объеме концентрированного взвешенного слоя и использование тепла генераторного газа на подсушку и полукоксование топлива внутри самого генератора. В процессе применяется зернистое топливо грубого помола 0—6 мм с натуральной влажностью до 35%.

В шахте генератора ВНИГИ, имеющей форму конуса, частицы топлива поддерживаются потоком дутья в состоянии витания и располагаются по высоте конуса по крупности, образуя взвешенный слой. Уносимая газом угольная пыль улавливается в циклонах и возвращается в зону газификации. Образующийся шлак, а также шлак, налипающий на стенках шахты, очищается механическим способом и выгружается из генератора с помощью гребков на поддоне шахты. Процесс был проверен на опытно-промышленной установке мощностью 25 т/сут. При газификации фрезерного торфа (W^p до 40%) на воздушном дутье достигалось напряжение сечения шахты газогенератора 1200 кг/м²·ч, а теплота сгорания получаемого газа составляла 1200—1250 ккал/нм³. Энергетический к. п. д. процесса не превышал 65—70%.

Практический интерес представляет процесс газификации угольной пыли в циклонном реакторе с жидким шлакоудалением, проверенный в промышленном масштабе фирмой «Рургаз АГ» (ФРГ) [11] на опытно-промышленной установке мощностью 100 т угольной пыли в сутки. Полученный газ использовали для отопления

коксовых печей. На этой установке из бункера угольную пыль по трубопроводам подавали к форсункам, через которые она в смеси с подогретым воздухом поступала в циклонный газогенератор диаметром 2 м. Форсунки (их шесть) расположены вокруг камеры под углом к ее стенкам и направлены вниз. Через четыре форсунки подавали свежую угольную пыль, через две — возвратную, отделяемую от газа, выходящего из газогенератора. Образовавшийся расплавленный шлак, отброшенный к стенкам камеры центробежной силой вращающегося газа, стекал через шлакоотверстие в водяной затвор вдоль стенок, охлаждаемых снаружи водой. Полученный гранулированный шлак содержал 1—2% углерода. Не прореагировавшая с дутьем угольная пыль отделялась от газа в циклонах и фильтрах и собиралась в особый бункер, откуда она возвращалась в газогенератор. Зольность возвратной пыли составляла около 30%. Унос, улавливаемый в циклонах и возвращаемый в газогенератор, достигал 30%. Поэтому общий расход топлива в циклонном газогенераторе составлял 130 т/сут при средней зольности около 20%.

Газогенератор позволял перерабатывать угольную пыль зольностью до 40% без ограничений по температуре плавления. Физическое тепло вырабатываемого газа использовали для подогрева воздушного дутья до 700 °С и для производства водяного пара.

При работе газогенератора на каменном угле зольностью 15—16% и влажностью 2—3% выход газа составлял 4 нм³/кг угля. Состав газа: 5,1% СО₂; 22,8% СО; 8% Н₂; 64,1% N₂. Теплота сгорания газа равнялась примерно 900 ккал/нм³. Съем пара в котле-утилизаторе составил 2,15 т на 1 т угля (при $p_{абс} = 35$ кгс/см² и $t = 380$ °С), общий тепловой к. п. д. системы — 84,2%. В газ перешел 61% потенциального тепла угля, а в виде энергии пара получены 23,2% тепла. При газификации бурого угля на воздушном дутье получен газ, имеющий теплоту сгорания 1160 ккал/нм³.

Среди новых предложенных процессов воздушной газификации твердого топлива заслуживает внимания процесс газификации пылевидного топлива в пульсирующем потоке [12]. Экспериментально было показано, что колебания газового столба, содержащего угольную пыль, приводят к возникновению больших относительных скоростей газа и твердых частиц, которые не успевают из-за своей инерционности следовать за этими колебаниями. В результате создаются благоприятные условия для ускоренного подвода реакционных газов к угольной поверхности, улучшается тепло- и массообмен, что позволяет достигать высокой интенсивности процесса.

Схема опытной установки фирмы «Рургаз» мощностью 5 т/сутки по углю для газификации пылевидных топлив в пульсирующем потоке показана на рис. 4.

Угольная пыль, транспортируемая азотом или другим инертным газом, подается в приемный бункер 1 через циклонный пыле-

отделитель 10, где угольная пыль отделяется от транспортирующего газа. Далее она через промежуточный бункер 11, оборудованный приспособлениями для отключения его от атмосферы пневмотранспорта и всей системы аппаратов, подается в расходомерное устройство 2, а затем с помощью ячейкового питателя 3 — к аэродинамическому клапану 4 в верхней части газогенератора.

Сюда воздуходувкой 8 подается воздух, подогретый в нагревателе 9. Газогенератор представляет собой трубку, оборудованную в одном верхнем конце аэродинамическим клапаном высокой чувствительности к изменению давления внутри трубы. Другой конец трубы соединен с газоприемной аппаратурой. Если в такую трубу ввести горючую смесь, состоящую из угольной пыли и воздуха, то после зажигания эта смесь будет мгновенно газифицирована. Горение будет сопровождаться взрывным выбросом через открытый конец трубы продуктов газификации. Возникающее в этот момент в трубе давление будет удерживать аэродинамический клапан в закрытом положении. После выброса полученного газа в трубе образуется вакуум, вызывающий открытие аэродинамического клапана и засасывание новой порции горючей смеси, которая взорвется от соприкосновения с остатками продуктов газификации предыдущего взрыва. Чередование таких процессов происходит весьма часто. Полученный в газогенераторе 5 газ проходит через глушитель колебаний (демпфер) 6 и направляется в нагреватель 9, где охлаждается вследствие теплообмена с воздухом, поступающим в газогенератор. В глушителе, кроме сглаживания колебаний, от газа отделяется шлак, который опускается в водяную ванну 7 для гранулирования. Процесс газификации может протекать с удалением шлака в твердом или расплавленном состоянии. Показатели процесса газификации в пульсирующем потоке на опытной установке «Рургаз» ($D_T = 100$ мм; $H = 3000$ мм; частота 100 Гц) даны в табл. 1.

Работа опытной установки показала возможность организации процесса газификации пылевидных топлив в пульсирующем потоке. Однако были выявлены и трудности — шум при пульсирующем горении, неравномерность подачи аэровзвеси, неудачная конструкция аэродинамических клапанов и др.

К новым процессам газификации твердого топлива на воздушном дутье с получением газов, имеющих теплоту сгорания около

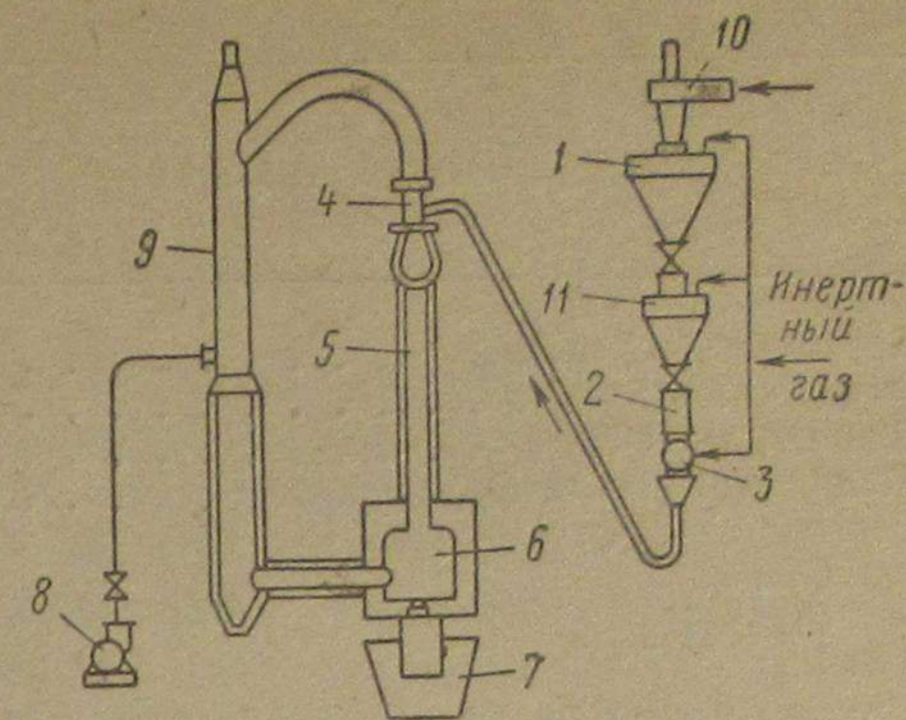


Рис. 4. Схема установки для газификации пылевидных топлив в пульсирующем потоке

Таблица 1

Наименование показателя	Уголь	
	рейнский бурый	газовый каменный
Крупность зерен, мм	0—1	0—1
Зольность A^c	5,7	8,9
Влажность W^p , %	11,5	1,7
Теплота сгорания Q_B , ккал/кг	5350	7370
Состав газа, %:		
CO_2	10	7,2
$CO + H_2$	33	29
N_2	57	63,8
Теплота сгорания газа Q_B , ккал/нм ³	1000	880
Унос:		
выход, кг/т	80	—
зольность, %	24,0	—
теплота сгорания Q_B , ккал/кг	6100	—
Интенсивность процесса:		
напряжение по углю, кг/(м ² ·ч)	15 000— 23 600	15 000
напряжение по газу, нм ³ /(м ² ·ч)	60 000	60 000
Тепловое напряжение, ккал/(м ³ ·ч)	60·10 ⁶	50·10 ⁶
Степень использования углерода, %	93	93

1000 ккал/нм³, относится также подземная газификация в ее современном оформлении, проверенном в промышленных условиях. При практическом осуществлении подземной газификации углей, которое впервые было начато в СССР, встретились многочисленные трудности, обусловленные сложностью и комплексностью технических решений, необходимых для реализации этой идеи. Наибольший опыт в этом направлении накоплен в СССР, где продолжительное время устойчиво работают промышленные станции подземной газификации углей (Подмосковная, Ангренская, Южно-Абинская). Опытные работы по подземной газификации углей в природных условиях проведены в ряде зарубежных стран — Польше, Чехословакии, США, Англии, Бельгии, Франции и др. Материалы о результатах проведенных научно-исследовательских и опытных работ опубликованы в работе [13].

Подземная газификация углей по принципиальным общим характеристикам протекает аналогично газификации в наземных газогенераторах, но имеет ряд особенностей, влияющих на конечные результаты процесса, например:

отсутствие движения топлива; выгазовывание угольного пласта происходит в результате перемещения очага горения, вместе с которым пространственно перемещаются зоны подземного газогенератора;

отсутствие газонепроницаемых стенок; реакционный канал непосредственно граничит с запасами угля, подлежащими газифи-

кации, вследствие чего уголь может подвергаться термической обработке на определенную глубину;

возможность проникновения грунтовых вод в подземный газогенератор, в связи с чем подземную газификацию в ряде случаев при подаче только воздуха можно рассматривать как процесс паровоздушной газификации;

соприкосновение реакционного канала с минеральными породами (кровля и почва пласта, пропластки породы, зола и шлак).

Современная промышленная технология газификации угля в пласте сформировалась в результате длительных исследований и практических испытаний различных технических приемов, обеспечивающих ее осуществление. Это технология бесшахтного выгазовывания соответствующим образом подготовленных к газификации угольных пластов. Подготовка пласта к газификации включает работы по бурению вертикальных и наклонных скважин, направленных на угольный пласт, наклонных и горизонтальных скважин по пласту угля, созданию системы газонепроницаемых каналов в пласте угля, соединяющих между собой забой буровых скважин и работы по осушению угольных пластов и вмещающих пластов пород. Применение той или иной системы подготовки угольных пластов к газификации определяется конкретными горно-геологическими характеристиками выделенного для газификации месторождения.

В СССР разработаны схемы подземных газогенераторов и экспериментально проверены основные средства управления процессом получения воздушного и паровоздушного газов при подземной газификации горизонтально залегающих буроугольных пластов средней обводненности и наклонно залегающих каменноугольных пластов малой и большой мощности (до 8 м). Промышленное применение разработанной технологии обеспечивает получение следующих показателей.

При газификации горизонтально залегающих на глубине 40—60 м подмосковных буроугольных пластов мощностью до 2 м получается газ с теплотой сгорания $Q_B^p = 700 \div 800$ ккал/нм³ следующего состава: 17% CO_2 ; 5,5% CO ; 13,5% H_2 ; 1,6% CH_4 ; 0,2% C_nH_m ; 0,5% O_2 ; 1,0% H_2S и 60,7% N_2 . При газификации ангренских буроугольных пластов мощностью до 20 м, залегающих под углом до 15° на глубине 110—150 м, получается газ с теплотой сгорания $Q_B^p = 800 \div 850$ ккал/нм³ следующего состава: 19% CO_2 ; 5,6% CO ; 15,2% H_2 ; 2,5% CH_4 ; 0,2% C_nH_m ; 0,5% O_2 ; 0,4% H_2 ; 56,1% N_2 . При подземной газификации кузнецких углей марок СС и ГЖ на Южно-Абинской станции в пластах мощностью от 8 до 23 м, залегающих под углом 45—70° на глубине 250 м, получают газ с теплотой сгорания $Q_B^p = 1050 \div 1100$ ккал/нм³ следующего состава: 11,8% CO_2 ; 13,4% CO ; 13,0% H_2 ; 3,6% CH_4 ; 0,1% C_nH_m ; 0,2% O_2 ; 0,01% H_2 ; 57,9% N_2 .

Паровоздушный газ. Получение этого газа характеризуется более благоприятными, по сравнению с другими процессами,

технико-экономическими показателями. До последнего времени этот процесс являлся основным при газификации твердых горючих ископаемых с целью местного газоснабжения отдельных предприятий. Известно много более или менее успешно работающих газогенераторов и газогенераторных установок, предназначенных для получения паровоздушного газа. В условиях крупномасштабного производства и быстрого развития техники большинство из них не представляет практического интереса и потому далее не рассматривается.

Различают процессы газификации крупнокускового топлива (> 10 мм), мелкозернистого топлива (1—10 мм) и пылевидного топлива (< 1 мм).

Для паровоздушной газификации крупнокускового топлива были распространены стационарные газогенераторы прямого процесса с непрерывным процессом в плотном слое с гидравлическим затвором и твердым золоудалением. Техническое оформление этих газогенераторов в принципе различалось лишь тем или иным учетом особенностей применяемого топлива и различной степенью механизации основных технологических операций — загрузки топлива, подачи дутья, удаления золы и шлаков.

На рис. 5 показан отечественный газогенератор последней конструкции для угольного топлива системы Южуралмашзавода [14]. В нем имеется загрузочное устройство барабанного типа, снабженное лотком, вращающимся по спирали, колосниковая решетка с рассредоточенной подачей дутья и дополнительными зололомающими гребками. Предусмотрены опора скольжения, четыре подрезных и четыре выгребных ножа и скребковый конвейер для многостороннего шлакоудаления. Высота чаши составляет 850 мм, а высота ее гидравлического затвора — 550 мм. Уплотнение затвора под решеткой сальниковое для возможности применения подогретого дутья.

Особый интерес представляет также новый отечественный газогенератор для получения паровоздушного газа и смолы из горючих сланцев, успешно работающий на газогенераторных станциях сланцеперерабатывающих комбинатов в городах Кохтла-Ярве и Сланцы [15]. Этот газогенератор был создан с учетом ряда характерных свойств прибалтийских сланцев — способности к битуминизации при медленном нагревании в интервале температур 350—400° С, высокого выхода легкоплавкой золы, наличия карбонатов, требующих затрат тепла на разложение, перехода до 65% органической массы в жидкие продукты и др. В этом газогенераторе обеспечивается четкое разграничение зон полукоксования сланца и газификации полукокса, в которых протекают различные по характеру процессы. Равномерный прогрев сланца в шахте полукоксования осуществляется вводом теплоносителя или в центральную часть шахты полукоксования с направлением движения газа от центра к периферии, или в периферийную с направлением движения газа к центру шахты. В зону

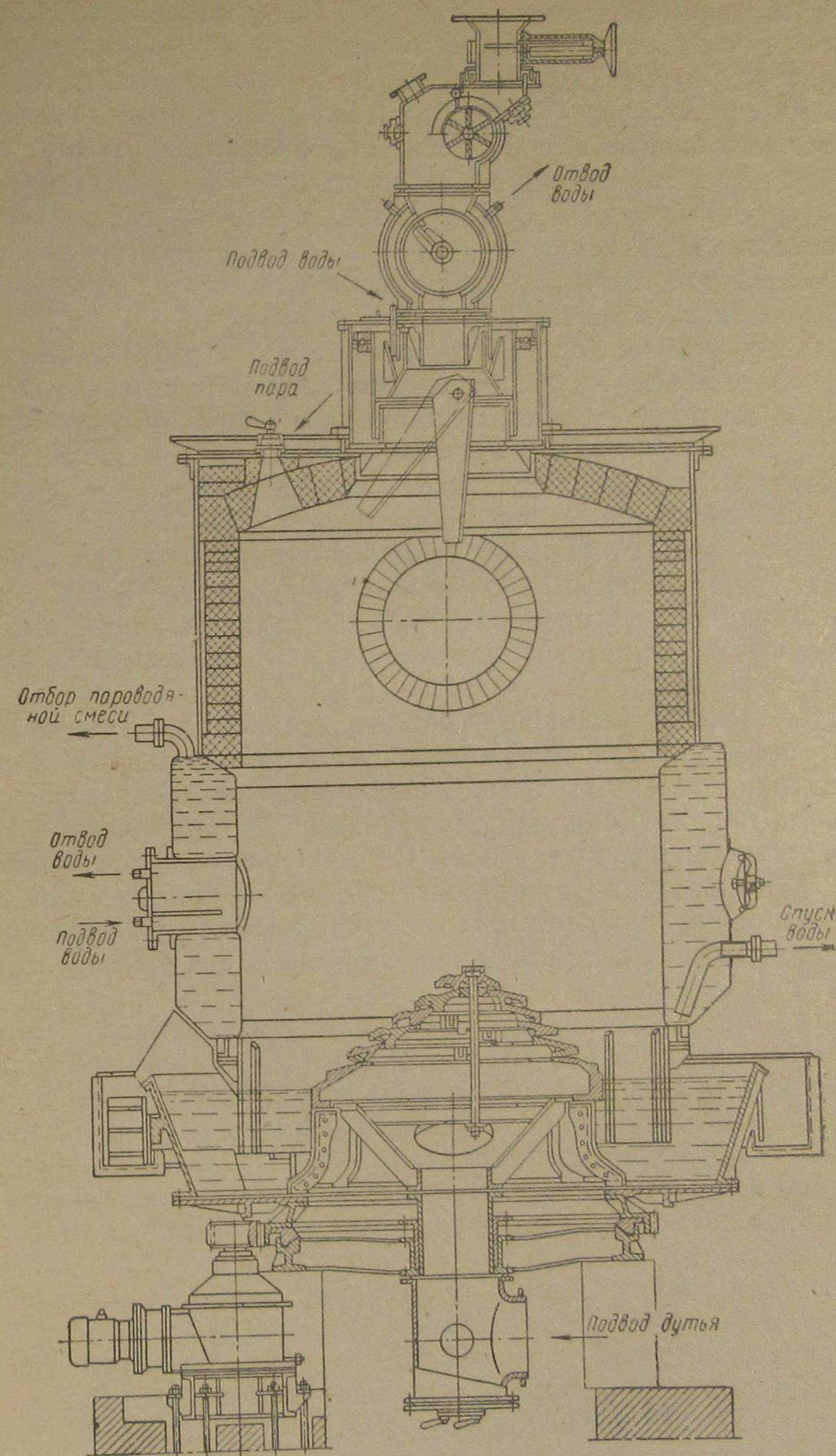


Рис. 5. Газогенератор паровоздушного газа для угля системы Южуралмашзавода

газификации вводится паровоздушная смесь в количестве, обеспечивающем нормальную газификацию полукокса. Необходимое количество теплоносителя подготавливается в специальных устройствах, встроенных в газогенератор или расположенных отдельно.

На рис. 6 показан общий вид газогенератора с центральной подачей теплоносителя в зону полукоксования. В промышленных условиях производительность одного агрегата для газификации сланца составляет до 150 т/сут. Обслуживание газогенераторов практически полностью механизировано и автоматизировано. Получаемый газ имеет теплоту сгорания около 900 ккал/м³, а выход смолы достигает 12—14%.

Большие успехи были достигнуты также в модернизации сланцевых газогенераторов с поперечным вводом теплоносителя [16]. Суточную производительность таких газогенераторов, установленных на сланцеперерабатывающем комбинате им. В. И. Ленина в г. Кохтла-Ярве, удалось повысить почти вдвое и сократить число обслуживающего персонала.

На основе накопленного производственного опыта Институт сланцев, Ленгипрогаз и сланцеперерабатывающий комбинат «Кохтла-Ярве» проводят работы по созданию автоматизированного сланцевого газогенератора производительностью 1000 т/сут [17].

Из процессов паровоздушной газификации мелкозернистых топлив наиболее освоенным является газификация в кипящем слое. Однако наибольшее промышленное распространение получила пока парокислородная газификация в кипящем слое с получением технологических газов. По паровоздушной газификации в СССР выполнены многочисленные исследования и опытные работы, показавшие достаточную технологическую и аппаратурную обоснованность применения кипящего слоя для получения отопительного газа.

Были проведены опыты на полупромышленной установке ГИАП мощностью 15—20 т угля в сутки [18]. Установка включала газогенератор, холодильник, два последовательно установленных батарейных циклона, гидравлический затвор и скруббер. Опытный газогенератор имел цилиндрическую шахту внутренним диаметром 1600 мм и высотой 8 м. Нижняя часть шахты представляла собой обращенный усеченный конус высотой 1400 мм. В нижнем, малом основании находилась колосниковая решетка диаметром 465 мм. Уголь загружался в газогенератор двумя шнеками. Вторичное дутье подавалось от кольцевого коллектора на 8 воздушных фурм, расположенных на высоте 3,5 м от решетки. Была испытана паровоздушная газификация в кипящем слое бабаевских, артемовских и райчихинских бурых углей.

Достигнутые основные показатели процесса приведены в табл. 2.

Энергетический к. п. д. зависит от использования отходов. При температуре газа на выходе из генератора 800—900° С в котле

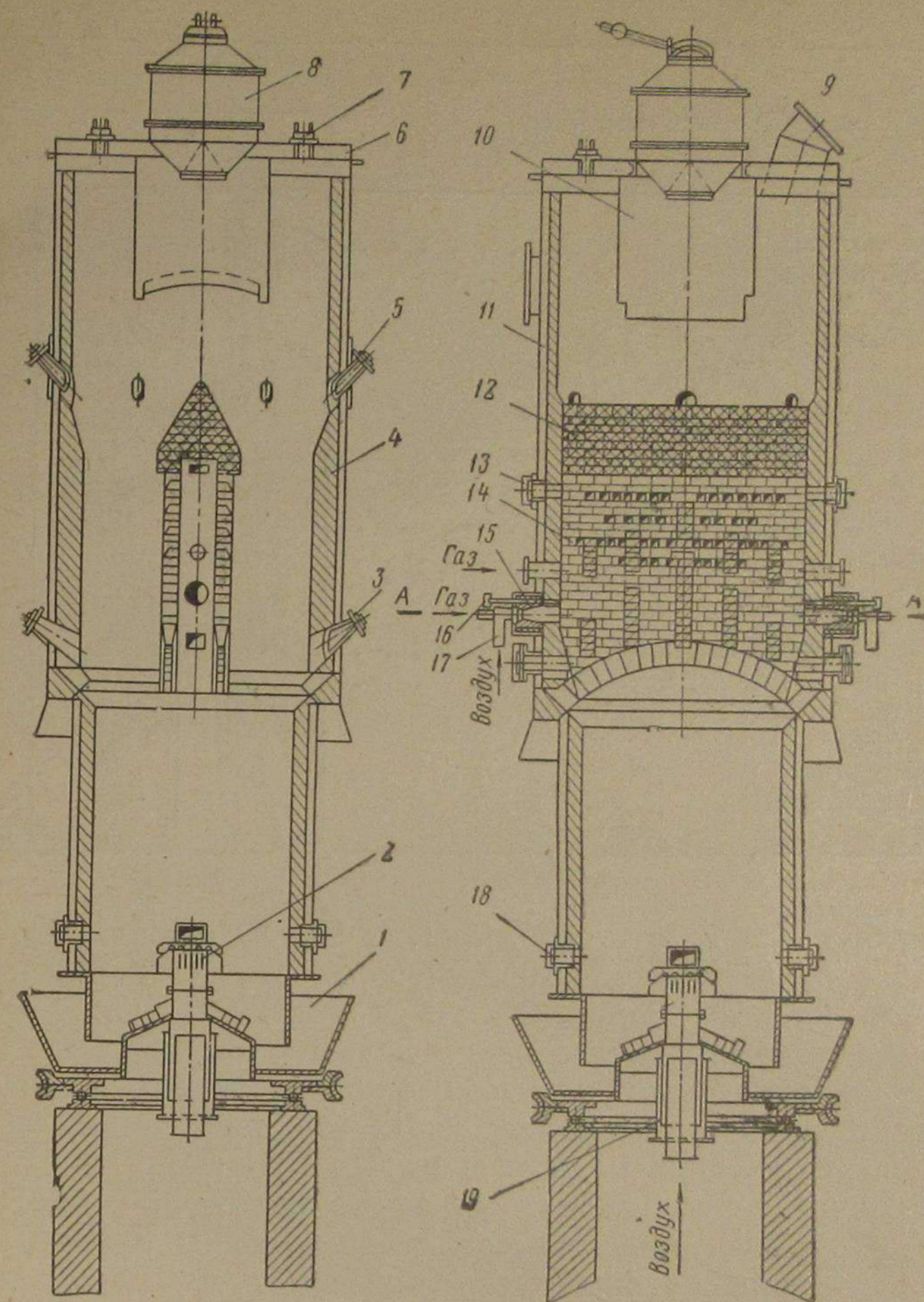


Рис. 6. Высокопроизводительный газогенератор для переработки сланцев:

- 1 — колосниковая решетка с чашей; 2 — дутьевая головка; 3, 5 — отвод для шуровки коксового хода; 4 — футеровка; 6 — крышка газогенератора; 7 — отвод для шуровки прямого хода; 8 — загрузочная коробка; 9 — газослив; 10 — загрузочная юбка; 11 — корпус печи полукоксования; 12 — топка; 13 — комбинированный люк топки; 14 — дюзы топки; 15 — горелочный камень; 16 — смотровой люк; 17 — газовая горелка; 18 — комбинированный люк газификатора; 19 — гидрозатвор

Таблица 2

Наименование показателя	Уголь		
	бабаевский	артемовский	райчихинский
Зольность топлива A_c , %	20,5	20,0	12,7
Влажность топлива W^p , %	15,7	11,2	10,2
Состав газа, %:			
$CO_2 + H_2S$	14,2	13,1	11,5
O_2	0,0	0,2	0,0
CO	12,9	15,1	18,7
H_2	13,3	16,0	13,9
CH_4	2,2	1,9	0,9
N_2	57,4	54,9	55,0
Теплота сгорания Q_B ккал/м ³	1017	1041	1079
Выход газа, м ³ /кг	2,39	2,29	2,66
Расход на 1 м ³ газа:			
воздуха первичного, м ³	0,615	0,685	0,632
воздуха вторичного, м ³	0,108	—	0,060
пара, кг	0,086	0,108	0,070
топлива, кг	0,286	0,300	0,290
К. п. д., %:			
газификации	54	50	58
энергетический	79	74	84

утилизаторе может быть использовано 10—12% тепла. При газификации получается около 20% уноса, теплота сгорания которых 3000—4000 ккал/кг. Более 70% уноса может быть уловлено батарейным циклоном и использовано в качестве топлива в котельных. Тепло уловленного и пригодного к использованию уноса составляет от 9 до 17% тепла, внесенного топливом. Таким образом, общий энергетический к. п. д. достигает 75—80%.

Продолжительные производственные опыты по газификации мелочи (0—4 мм) прибалтийских (эстонских и ленинградских) сланцев в кипящем слое были проведены на паровоздушном дутье [19]. Опыты проводились в газогенераторе производительностью 50 т/сут. Внутренний диаметр газогенератора составлял 1,5 м, высота 9,5 м. Колосниковая решетка имела диаметр 1,4 м и живое сечение 4%. Она была снабжена брусом, вращающимся с частотой 1 об/мин. Вторичное дутье подавалось через два ряда фурм, расположенных на высоте 1,5 и 3 м от решетки. Топливо в генератор загружалось шнеком. Опыты показали, что газификация сланцевой мелочи на паровоздушном дутье может осуществляться в газогенераторах, не отличающихся от промышленных газогенераторов с «кипящим» слоем бурого угля. При газификации на паровоздушном дутье мелкозернистого прибалтийского сланца получается отогительный газ с теплотой сгорания около 1000 ккал/м³ при к. п. д. газификации 52% и тепловом к. п. д. 70% с учетом утилизированного пара за вычетом пара,

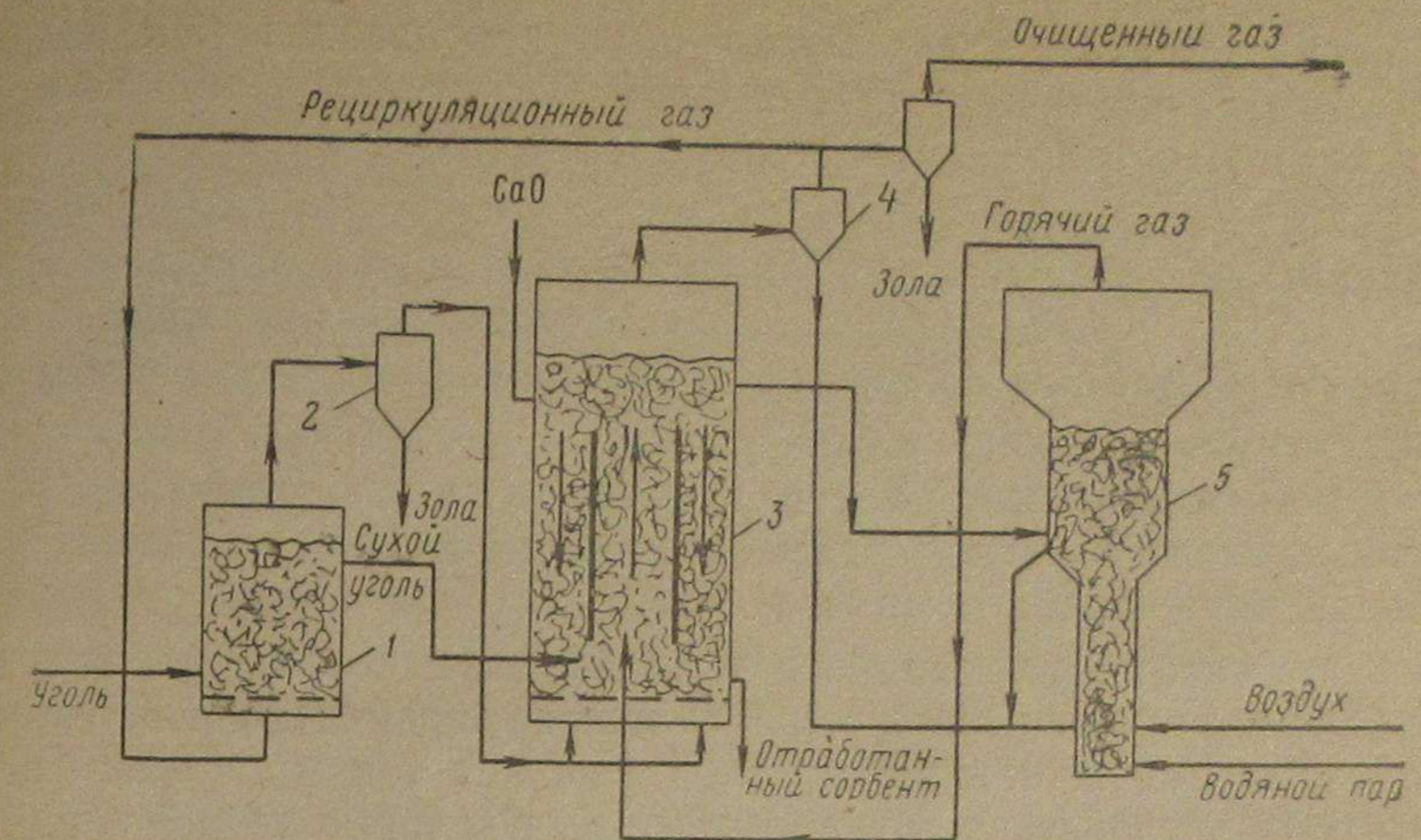


Рис. 7. Газогенераторная установка фирмы «Вестингауз» для получения энергетического газа в кипящем слое под давлением:

1 — сушилка угля; 2 — циклон; 3 — аппарат для термического разложения и десульфуризации угля; 4 — циклон; 5 — газификатор-топка

расходуемого на собственные нужды. Достигнута высокая степень выжигания нелетучего углерода. Содержание углерода в выгребе равнялось 1—2% и в уносе — 4—5%. В газе на выходе из генератора содержалось около 5 г/смолы на 1 м³ газа, что составляло около 1% от сланца. Смола и фенолы поглощались в значительной мере уносом.

Состав получаемого газа: 15—17% $CO_2 + H_2S$; 0,5—1% C_nH_m ; 6—10% CO ; 6—9% H_2 ; 3—4% CH_4 ; 63—65% N_2 . Выход газа из 1 кг сланца — 1,4—1,6 м³, температура выходящего газа — 800—900° С.

Большой интерес проявляется к газификации мелкозернистых твердых топлив в кипящем слое на паровоздушном дутье под давлением. Разработка такого процесса впервые была начата автором монографии в Институте горючих ископаемых [20]. Как показали подробные исследования, при осуществлении таким способом газификации мелкозернистых топлив могут быть созданы высокопроизводительные газогенераторы. С повышением давления в аппарате вследствие изменения гидравлических характеристик процесса улучшается структура кипящего слоя, снижается унос пылевидных частиц газовым потоком, появляется возможность без увеличения размеров аппарата резко повысить производительность газогенератора.

Интенсивность процесса газификации на паровоздушном дутье может быть доведена до 10 000 (12 000) кг/(м²·ч), и могут быть созданы газогенераторы производительностью 100 000—200 000 м³/ч. Процесс газификации в кипящем слое под давлением

на паровоздушном дутье может быть использован как стадия подготовки сернистых и других углей к сжиганию в топках мощных котлоагрегатов электростанций (см. гл. VI).

Работы в этом направлении позднее начаты в США. Фирма «Вестингауз» разрабатывает получение низкокалорийного газа для газовых турбин путем паровоздушной газификации углей в кипящем слое под давлением [21]. Схема этой установки показана на рис. 7.

Такой же процесс U-газ применительно к использованию спекающихся каменных углей предложен в 1973 г. Институтом газовой технологии в Чикаго [42].

Газификация пылевидного топлива на паровоздушном дутье получила развитие на основе большого промышленного опыта факельного сжигания пылевидных твердых топлив в различных топочных устройствах. Этот процесс был впервые технологически оформлен в промышленном масштабе по немецкому способу Винтерсгаля, затем после различных усовершенствований в виде французского способа Паниндко [30].

Пылевидное топливо воздухом вдувается в купол газогенератора, куда поступает также перегретое паровоздушное дутье из регенераторов. Дутье перегревается до 900 или 1000° С за счет сжигания части газа, получаемого на установке. Два генератора работают попеременно — когда один разогревается, другой перегревает дутье. Дымовые газы проходят через регенератор сверху вниз, нагревая его насадку, и уходят в дымовую трубу. На разогретую насадку регенератора снизу вверх подается паровоздушное дутье на перегрев. Температура процесса регулируется температурой перегрева дутья и соотношением воздух — пар в дутье. В газогенераторе «Винтерсгаль» огнеупоры быстро выходили из строя вследствие налипания шлака на футеровку. В газогенераторах «Паниндко» были созданы условия минимальной турбулентности пылегазовых потоков. Движение их ламинарное в виде параллельных струй, что обуславливает минимальное число встреч частиц раскаленной золы друг с другом и с огнеупорной стенкой. Для обеспечения надлежащего выгорания предусматривалось достаточное время пребывания угольных частиц в газогенераторе (около 4 с). Температура газа на выходе составляла примерно 900° С. Зола удалялась в твердом виде. Горячий газ проходил котел-утилизатор, подвергался соответствующей очистке и охлаждению и поступал к потребителю и частично для отопления регенераторов. Состав полученного газа: 13,5% CO₂; 0,4% O₂; 13,1% CO; 25,5% H₂; 0,4% CH₄; 47,1% N₂. Теплота сгорания составляла 1190 ккал/нм³.

Преимуществом процесса Паниндко является отсутствие ограничений топлива по влажности и минимальное количество образующихся фенольных вод, недостатком — громоздкость аппаратурного оформления.

Процессы получения газов средней теплоты сгорания

К этим процессам необходимо прежде всего отнести получение газов с теплотой сгорания до 3000 ккал/нм³. Это процессы паровой или парокислородной газификации твердых топлив, при которых образуются в основном смеси окиси углерода и водорода. Получение газов более высокой теплоты сгорания требует того или иного сочетания паровой и парокислородной газификации твердых топлив с процессами получения газообразных углеводородов. Следует отметить, что смеси водорода и окиси углерода, получаемые в процессах паровой и парокислородной газификации, по экономическим соображениям для отопления применяются в ограниченном масштабе. Их используют главным образом как химическое сырье и для разных специальных целей, а также их начинают применять в качестве газов-восстановителей в металлургии. Состояние техники производства таких газов, для которых имеются жесткие ограничения по содержанию газообразных углеводородов, балласта и разных примесей, рассматривается в другом разделе данной главы. Наличие газообразных углеводородов в газах паровой или парокислородной газификации, используемых для отопления, является желательным. Поэтому не случайно тенденцией развития техники получения газов повышенной теплоты сгорания, наряду со снижением содержания в газе балластных компонентов N₂, CO₂, являлось увеличение количества в нем газообразных углеводородов. Проводились работы по комбинированию периодического процесса получения водяного газа с процессом термического разложения топлива. Разрабатывались технологические схемы и создавалось оборудование для получения так называемого двойного водяного газа, представлявшего собой смесь водяного газа с газами термического разложения твердого топлива.

Применение этих процессов было ограниченным и продолжалось сравнительно недолго. Результаты работ, выполненных в этом направлении, опубликованы в монографии [22]. В настоящее время эти работы не имеют перспектив промышленной реализации.

С распространением кислорода в технике газификации твердых топлив и развитием технологии непрерывных процессов, в том числе процессов, основанных на применении различных теплоносителей, были предложены более прогрессивные решения задачи получения газов с высокой теплотой сгорания. В основном это так называемые кислородные и бескислородные непрерывные процессы получения горючих газов повышенной теплоты сгорания с тем или иным использованием газов термического разложения.

Газификация твердых топлив с применением технического кислорода. Получение газов повышенной теплоты сгорания путем использования технического кислорода осуществляется при атмосферном и повышенном давлениях.

В 50-х годах в СССР и за рубежом был проведен ряд промышленных испытаний газогенераторов со стационарным слоем при атмосферном давлении с применением воздуха, обогащенного кислородом, с целью получения отопительных газов повышенной теплоты сгорания для металлургии. В промышленных опытах по газификации торфа на Уралмашзаводе при увеличении концентрации кислорода в сухом дутье до 40% теплота сгорания газа повысилась с 1370 ккал/м³ до 2100 ккал/м³. Температура паронасыщения дутья составляла 72—75° С. При этом газогенераторы работали устойчиво, без шлакований, была установлена возможность значительного форсирования процесса. Много внимания было уделено промышленным опытам применения воздуха, обогащенного кислородом, на газогенераторных станциях горячего газа, где получаемый газ должен был содержать минимальное количество неразложившегося водяного пара, снижающего теплоту сгорания газа, а следовательно, и эффективность применения кислорода. В этом случае технологически целесообразно ограничивать степень обогащения дутья кислородом и температуру его паронасыщения. В опытах [23] при обогащении дутья кислородом до 35% процесс газификации журицкого угля протекал устойчиво с получением газа, имеющего теплоту сгорания 1945 ккал/м³ при степени разложения водяного пара 65%. При концентрации O₂ в дутье, равной 23%, расход технического кислорода на 1000 ккал в газе составлял 0,0119 м³, при концентрации O₂ 27% — 0,024 м³ и при концентрации O₂ 35% — 0,042 м³. По экономическим соображениям применение кислорода для получения отопительного газа при атмосферном давлении не получило большого распространения. Значительно шире развивалась газификация мелкозернистых твердых топлив на парокислородном дутье под высоким давлением в стационарном слое. Получаемый в этом процессе газ с теплотой сгорания 4000—4500 ккал/м³ пригоден для дальнего газоснабжения и может быть эффективно использован в промышленности и быту.

В СССР и за рубежом (ГДР, ЧССР, Югославия, ФРГ, Англия, Австралия), в основном в послевоенный период, были построены крупные газовые заводы высокого давления, на которых была освоена технология производства высококалорийного газа из бурых и каменных углей.

Технологическая схема газогенераторного цеха газового завода высокого давления на бурых углях показана на рис. 8. Работа действующих в настоящее время газовых заводов высокого давления, производящих городской газ с теплотой сгорания 4000—4500 ккал/м³, характеризуется данными, приведенными в табл. 3 [24].

Следует упомянуть о большом объеме научно-исследовательских и опытно-промышленных работ, проведенных в последние годы с целью выявления условий осуществления процесса газификации каменных углей на парокислородном дутье под давле-

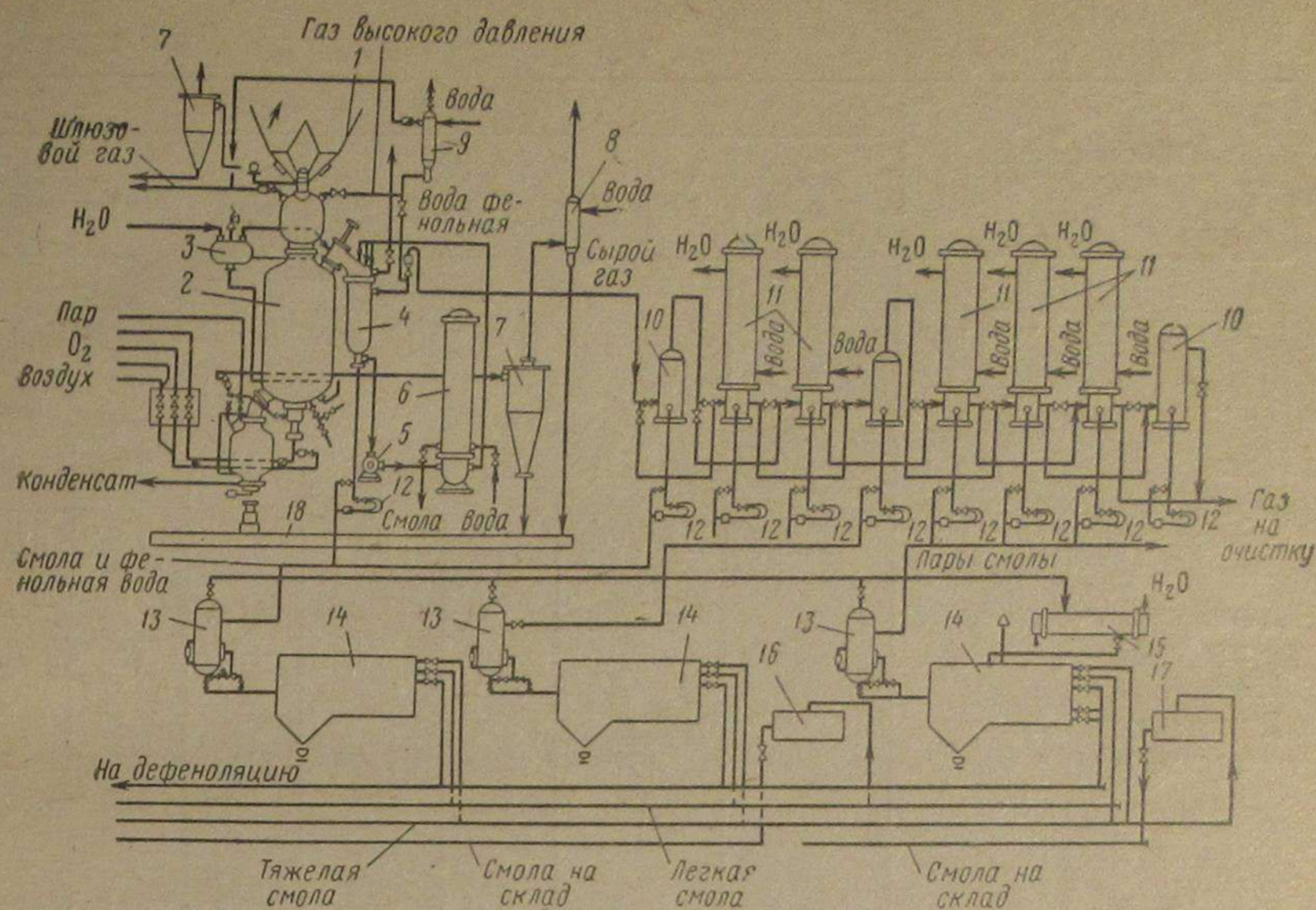


Рис. 8. Технологическая схема газового завода высокого давления:

1 — бункер; 2 — газогенератор; 3 — паросборник; 4 — оросительный холодильник; 5 — циркуляционный насос; 6 — теплообменник; 7 — циклоны; 8 — свеча циклона; 9 — свеча розжига; 10 — смолотделители; 11 — трубчатые холодильники; 12 — конденсационные горшки; 13 — парогазоотделители; 14 — декантеры; 15 — конденсатор паров; 16 — сборник тяжелой смолы; 17 — сборник легкой смолы; 18 — канал гидрозолоудаления

нием. Главной трудностью при разработке технологии газификации каменных углей под давлением являлось увеличение их спекаемости с ростом давления. Для предотвращения этого явления были испробованы различные методы: введение отошающих добавок, медленный нагрев до температур 300—350° С, легкое предварительное окисление углей при температуре 250—300° С газами с небольшой концентрацией кислорода и механическое разрыхление верхних слоев топлива. Применение механического воздействия на слой топлива конструктивно было реализовано на построенных заводах высокого давления.

В СССР процесс парокислородной газификации мелкозернистых углей под давлением был успешно освоен для получения высококалорийного газа из подмосковных бурых углей. Был построен Щекинский газовый завод, который работал несколько лет и обеспечивал газоснабжение г. Москвы. В связи с развитием промышленности дешевых природных газов производство искусственных горючих газов на этом заводе было прекращено, а завод был реконструирован в химическое предприятие.

Парокислородная газификация твердых топлив в стационарном слое под высоким давлением в настоящее время рассматривается как надежный процесс получения газов с высокой теплотой сгорания. Первые газовые заводы в США проектируются на основе

Таблица 3

Наименование показателя	Завод						
	«Вест-фильд»	«Белен»	«Шварцелумпе»	«Южин»	«Вресов»	«Мост»	«Косово»
Вид топлива	Каменный уголь	Бурый уголь					
Число газогенераторов	4	10 (11)	24	14	26	16	6
Диаметр шахты газогенератора, м	2,8	2,4 (3,6)	3,6	2,8	2,8	2,8	3,6
Давление избыточное, кгс/см ²	25	20	22	24	24	24	22
Интенсивность процесса, м ³ (м ² ·ч)	2900	804	1500	1171	1185	1900	—
Характеристика топлива:							
A ^c , %	13,8	10,5	9,0	12,9	22,5	16,2	13,4
W ^p , %	15,5	19,4	19,0	22,7	29,0	28,0	20,1
Q _v ккал/кг	5460	5000	—	2280	3700	4000	4000
Состав сырого газа, %:							
CO ₂	24,5	33,5	38,42	31,2	32,6	32,6	35,8
H ₂	0,6	2,2	—	0,13	—	—	0,4
C _n H _m	0,8	0,6	1,25	1,53	1,2	0,5	—
CO	25,7	9,7	9,50	13,3	13,6	13,1	9,2
H ₂	37,9	40,2	37,1	39,87	39,5	40,4	42,0
CH ₄	9,5	12,5	12,0	11,04	11,6	10,7	9,6
N ₂	0,8	1,2	1,4	2,72	1,34	2,7	2,8
O ₂	0,2	0,4	0,33	0,31	0,15	—	0,2
Состав очищенного газа, %:							
CO ₂	10,6	—	—	4,08	6,10	10,0	0,2
C _n H _m	0,4	—	—	1,95	1,09	0,8	0,3
CO	9,8	—	—	18,30	18,06	13,4	17,4
H ₂	63,5	—	—	57,56	54,49	51,7	62,5
CH ₄	12,4	—	—	15,43	14,92	19,9	16,5
N ₂	3,3	—	—	2,67	2,34	5,4	3,1
Теплота сгорания газа Q _v , ккал/нм ³	3480	—	—	4072	3814	4010	4060
Удельный расход на 10 ⁶ ккал сырого газа:							
кислорода (90—97%), м ³	52,5	42,8	58	45,5	53,5	60	—
угля, кг	216	310	372	245	378	345	—
водяного пара извне, кг	248	390	440	254	330	410	—

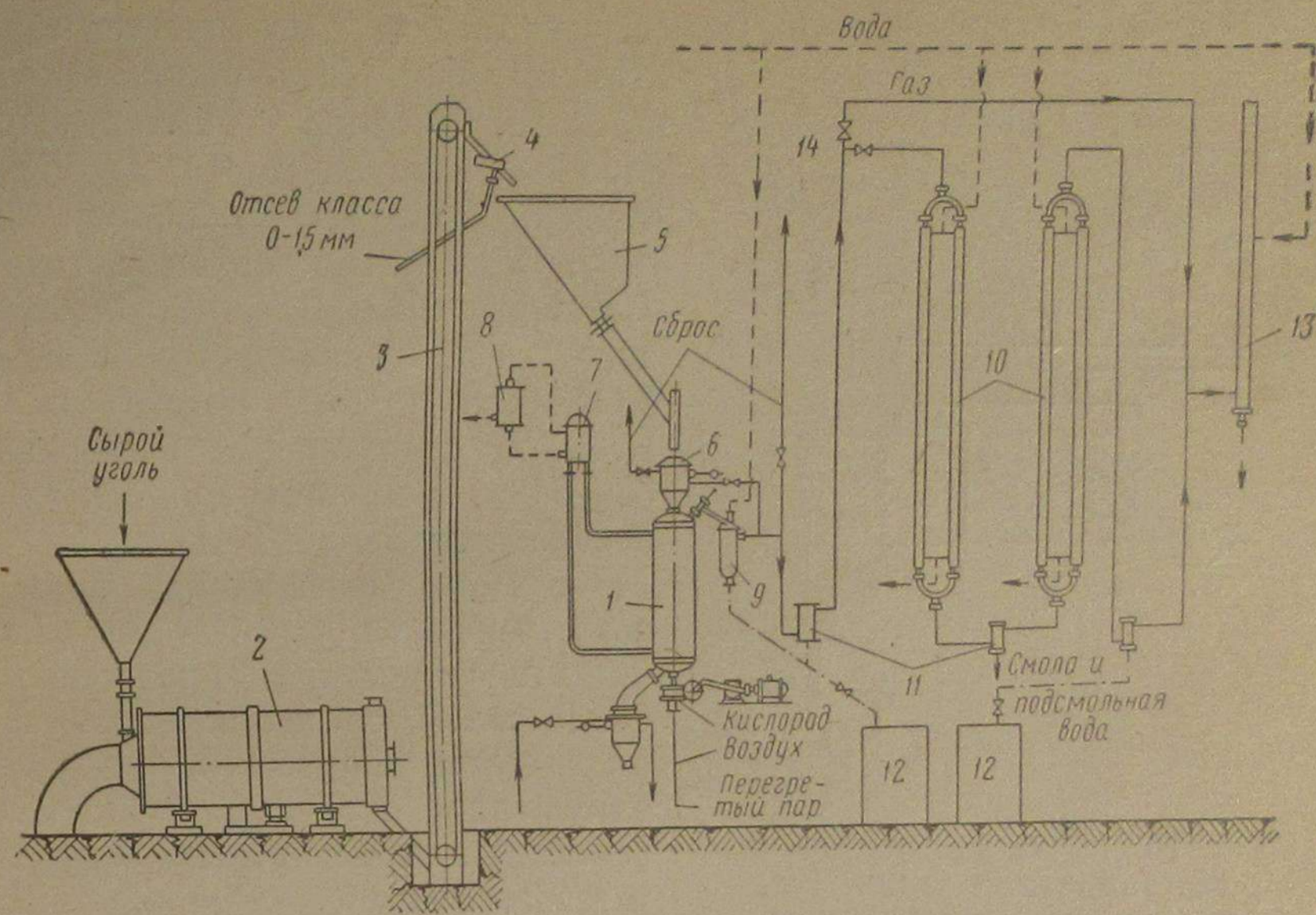


Рис. 9. Технологическая схема опытно-промышленной установки Института теплоэнергетики АН УССР:

1 — газогенератор высокого давления; 2 — газовая барабанная сушилка; 3 — элеватор; 4 — грохот; 5 — приемный бункер газогенератора; 6 — угольный карман; 7 — паросборник; 8 — конденсатор; 9 — оросительный холодильник; 10 — поверхностные холодильники; 11 — смолоотделители; 12 — смоляные баки-отстойники; 13 — свеча; 14 — дроссельные вентили

технологической схемы этого процесса с дополнительной стадией повышения теплоты сгорания газа до 8500 ккал/нм³ путем метанирования [25]. Наряду с широким развитием парокислородной газификации бурых и каменных углей в стационарном слое под давлением с получением газов, имеющих теплоту сгорания до 4500 ккал/нм³, большой интерес проявляется к осуществлению аналогичного процесса на паровоздушном или обогащенном кислородом воздушном дутье.

Опытные полупромышленные работы (рис. 9) по получению газов повышенной теплоты сгорания на паровоздушном или обогащенном кислородом воздушном дутье были выполнены в Институте теплоэнергетики АН УССР [26]. Были проведены опыты по паровоздушной газификации при $p_{изб} = 20$ кгс/см² землистых бурых углей УССР [26], белорусского фрезерного торфа, а также бурых углей Назаровского и Ирша-Бородинского месторождений [27] на паровоздушном дутье, обогащенном кислородом. При паровоздушной газификации украинских бурых углей при $p_{изб} = 18$ кгс/см² был получен газ с теплотой сгорания $Q_H = 1700 \div 1750$ ккал/нм³. Состав газа 16—17% CO₂; 13—14% CO; 18% H₂; 8,5% CH₄; 0,8% C_nH_m; 4,1% H₂S; 40—42% N₂. После отмывки газа от CO₂ с одновременной очисткой от H₂S теплота

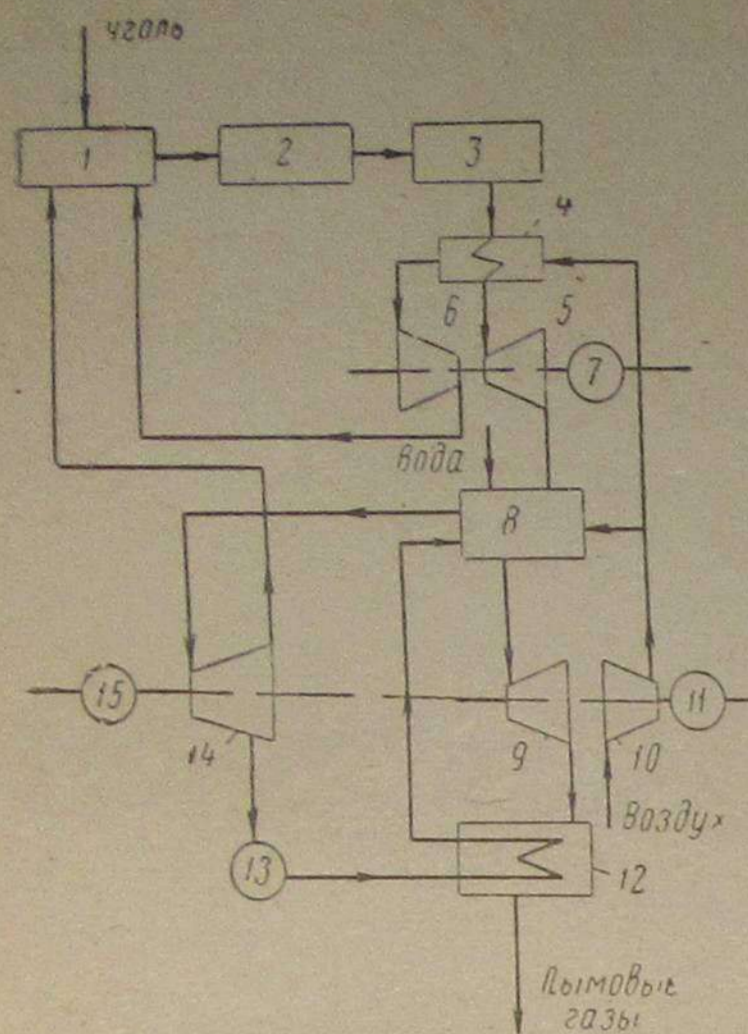


Рис. 10. Схема комбинированной установки газификации угля и производства электроэнергии:

1 — узел газификации; 2 — узел охлаждения; 3 — узел сероочистки; 4 — теплообменник; 5 — газовая турбина; 6 — воздушный компрессор высокого давления; 7 — электрогенератор; 8 — парогенератор; 9 — газовая турбина; 10 — воздушный компрессор; 11 — электрогенератор; 12 — экономайзер; 13 — конденсатор; 14 — паровая турбина; 15 — электрогенератор

кислородному составил 700—900 ккал/м³, причем наибольшее изменение теплоты происходит при обогащении воздуха кислородом до 60%. В интервале 60—100% содержания O₂ в дутье рост теплоты сгорания не превышал 5%. Одновременно снижалась степень разложения водяного пара. К. п. д. газификации был равен 80—81%, а по газу вместе со смолой и газовым бензином он доходил до 91%.

Интерес к паровоздушной газификации в стационарном слое под давлением проявляется также в связи с созданием тепловых электростанций с газотурбинными установками [28, 29]. Технологическая схема комбинированной установки газификации угля и производства электроэнергии показана на рис. 10.

Подготовленный уголь загружается с помощью шлюзовых устройств в газогенератор, где реагирует с паровоздушной смесью. Зола удаляется также шлюзованием. Газогенераторы снабжены шуровыми механизмами, необходимыми в случае использования спекающихся углей. Очистка газа от пыли и смолы водяная. Уловленная смола возвращается в газогенератор. Получаемый газ очищается от H₂S, который перерабатывается на элементарную серу по способу Клауса. Воздух сжимается до давления

сгорания его повышается до 2100 ккал/м³. Интенсивность процесса газификации в опытах доходила до 1350 кг/(м²·ч) по углю и до 2000 м³/(м²·ч) по сухому газу. Удельный расход воздуха составлял 0,45—0,50 м³/м³ сухого газа, а водяного пара — 0,22—0,23 кг/м³ сухого газа. К. п. д. газификации был равен 63—64%, а с учетом смолы (выход которой достигал 10—11%) — 82—74%. При газификации фрезерного торфа (W^p = 10—20%) достигали примерно аналогичных показателей, за исключением интенсивности процесса. Имели место нарушения процесса вследствие зависания торфа при его загрузке в газогенератор.

Устойчивый процесс газификации был осуществлен при газификации сибирских углей на дутье, обогащенном кислородом. В опытах было показано, что общий рост теплоты сгорания неочищенного газа при переходе от паровоздушного дутья к парокислородному составил 700—900 ккал/м³, причем наибольшее

$P_{изб} = 20—25$ кгс/см² компрессором, работающим на одном валу с газовой турбиной.

Установка характеризуется следующими показателями [29]:

Мощность электростанции, кВт	165 000
Расход угля, т/ч	70
Теплота сгорания угля $Q_{Н}^p$, ккал/кг	5300
Диаметр газогенератора, м	3,4
Число газогенераторов	5
Мощность установки по газу, м ³ /ч	190 000
Интенсивность газификации:	
по углю, кг/(м ² ·ч)	1500—1600
по газу, м ³ /(м ² ·ч)	4000—4300
Примерный состав сухого газа, %:	
CO ₂	14
CO	16
H ₂	25
CH ₄	5
N ₂	40
Теплота сгорания сухого газа, ккал/м ³	1500—1600
Мощность турбины, кВт:	
газовой	74 000
паровой	96 000
Термический к. п. д. производства электроэнергии, %	36

Газификация без применения технического кислорода. В числе процессов получения газов повышенной теплоты сгорания без применения кислорода представляет интерес газификация с твердым теплоносителем.

Работы по созданию процесса газификации твердых топлив на основе применения твердых теплоносителей были проведены в СССР [32]. Во ВНИИНП был освоен процесс газификации прибалтийского сланца с применением золы того же топлива в качестве теплоносителя и с получением высококалорийного газа, богатого непредельными углеводородами, легкой смолы и газового бензина. В 1955 г. на сланцеперегонном заводе в г. Сланцы по этому процессу была построена опытная полупромышленная установка производительностью 50 т/сут (рис. 11). Дробленый подсушенный сланец подают шнеком из бункера в пневмотрубу. Туда же водяным паром вводят мелкозернистый теплоноситель (золу) с температурой 800° С в таком количестве, чтобы обеспечить условия термической обработки сланца (500—550° С при полукоксовании и 600—650° С при среднетемпературном режиме). Смесью сланца и теплоносителя направляется в циклон, где отделяется твердая фаза, поступающая после этого в газификатор шахтного типа. Из газификатора полученный полукоксовый газ вместе с теплоносителем по желобу поступает в топку, куда шнек подает также свежий сланец. В топке осуществляется процесс сжигания топлива в кипящем слое. За счет тепла горения коксового остатка и сланца теплоноситель нагревается до 800° С. Из топки теплоноситель по желобу сходит к пневмотрубе, по которой

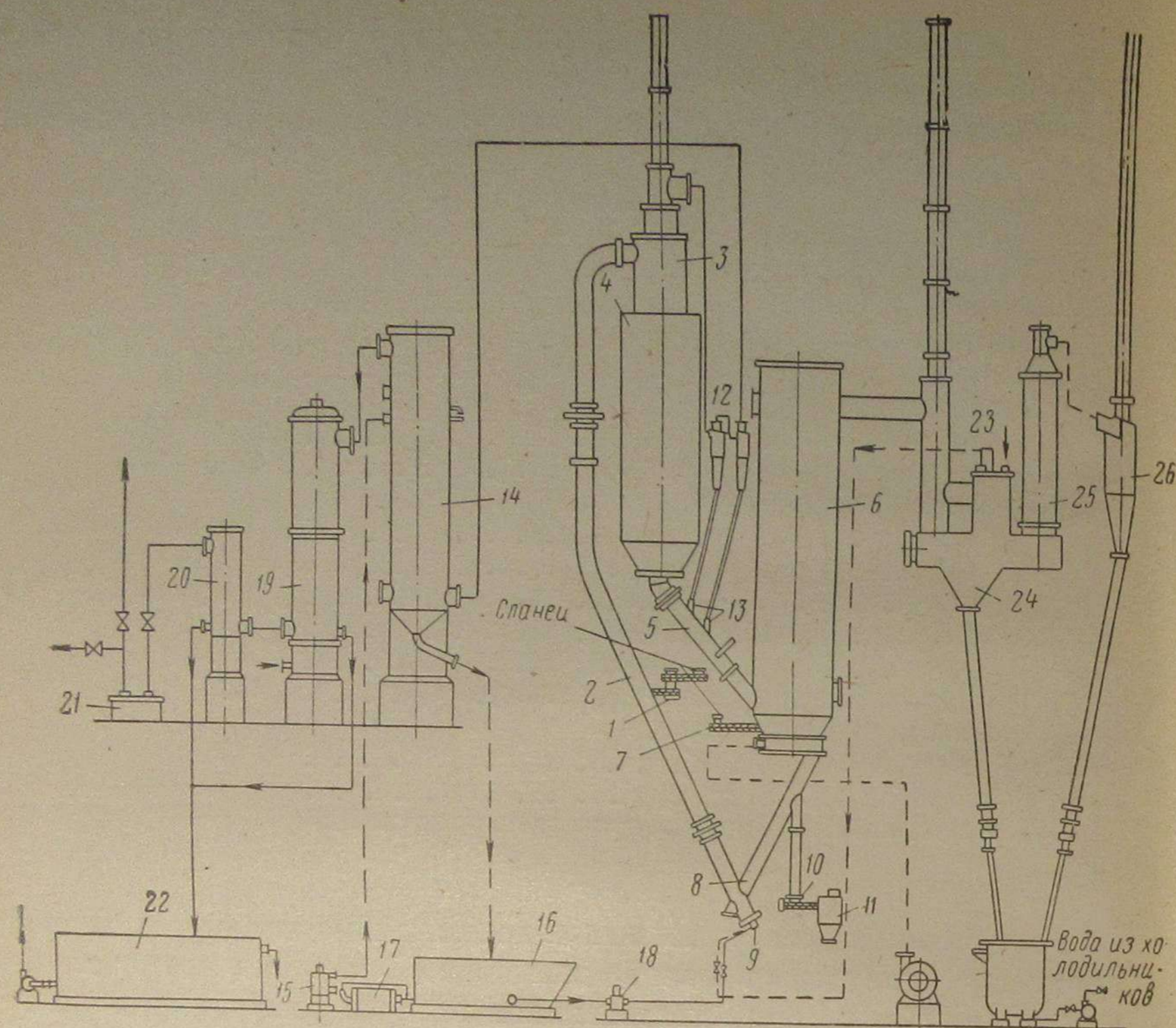


Рис. 11. Технологическая схема установки для газификации сланцев с твердым теплоносителем по методу ВНИИП:

1 — топливоподающие шнеки; 2 — пневмотруба; 3 — циклон; 4 — газификатор; 5 — желоб; 6 — топка; 7 — шнек подачи сланца в топку; 8 — течка; 9 — форсунка; 10 — золоудаляющий шнек; 11 — зольный бункер; 12 — циклоны; 13 — течки; 14 — скруббер; 15 — насос; 16 — отстойник; 17 — теплообменник; 18 — насос; 19 — трубчатый холодильник; 20 — каплеуловитель; 21 — гидрозатвор; 22 — отстойник; 23 — пароперегреватель; 24 — пыльная камера; 25 — трубчатый холодильник; 26 — циклон

он транспортируется через циклон в газификатор. Теплоноситель движется с помощью перегретого до $400-450^\circ\text{C}$ водяного пара ($p_{\text{абс}} = 4 \div 5 \text{ кгс/см}^2$), количество которого составляет $120-200 \text{ кг/т}$ сланца, или с помощью потока смеси водяного пара и смолы, подаваемой форсункой. При пневмотранспорте происходят и термическое разложение смолы и сланца, которое завершается в газификаторе. Применение водяного пара для транспорта теплоносителя приводит к увеличению выхода сточных вод и расхода воды на охлаждение парогазовой смеси. Возможна замена водяного пара циркулирующим газом, что, однако, снижает выход непредельных углеводородов. Избыток мелкозернистой золы из топки шнеком удаляется в зольный бункер, откуда периодически выводится в отвал. Парогазовая смесь, выходящая из циклона, очищается и охлаждается со ступенчатым выделением тяжелых и легких смол. Физическое тепло дымовых газов топки используется для получения и перегрева водяного пара.

Наименование показателя	Газ	
	водяной	полуводяной
Расход на 1 т сырого топлива:		
воздуха в топку, м^3	1970	1890
» в реактор, м^3	—	290
пара ($p_{\text{абс}} = 5 \text{ кгс/см}^2$, $t = 320^\circ\text{C}$), кг	905	877
Выход из 1 т сырого топлива:		
газа, м^3	945	1176
пара ($p_{\text{изб}} = 40 \text{ кгс/см}^2$, $i = 440^\circ\text{C}$), кг	1045	1270
Состав газа, %:		
CO_2	20,0	18,9
C_nH_m	0,1	—
O_2	—	0,1
CO	20,6	16,3
H_2	56,5	44,3
CH_4	2,0	0,2
N_2	0,8	20,2
Теплота сгорания газа $Q_{\text{в}}$, ккал/нм^3	2550	1836
Состав дымового газа, %:		
CO_2	17,8	17,8
O_2	1,0	1,0
CO	—	—
N_2	81,2	81,2
Содержание горючих веществ в выгребе и уносе, %	5,0	5,0
Степень разложения водяного пара, %	35,0	35,0
Расход теплоносителя на 1 кг подсушенного газифицированного топлива, кг	30	—
К. п. д., %:		
газификации	60	55
тепловой	64	64

На установке перерабатывали прибалтийский сланец крупностью менее 35 мм и влажностью $11-14\%$. После отсева и дробления частиц крупнее 5 мм сланец подсушивали и затем обеспыливали. Подготовленный к газификации сланец крупностью $0,1-5 \text{ мм}$ имел влажность $2-4\%$, зольность $45-50\%$, содержание минеральной углекислоты $17-19\%$ и органической массы $26-32\%$. Был получен газ с теплотой сгорания $10\,000-11\,000 \text{ ккал/нм}^3$, содержащий $28-36\%$ непредельных углеводородов. Теплота сгорания газа после выделения непредельных углеводородов составляла $7400-7600 \text{ ккал/нм}^3$. Примерный состав этого газа следующий: $40-45\% \text{ CO} + \text{H}_2$; $40-42\% \text{ CH}_4$; $12\% \text{ C}_2\text{H}_6$; $0,6\% \text{ C}_n\text{H}_m$; $1-3\% \text{ N}_2$. Выгреб (теплоноситель) почти не содержал горючих веществ ($0,2-0,5\%$), что достигалось многократной циркуляцией теплоносителя через топку. Основная масса золы сланца выделялась из дымовых газов в пыльной камере и циклоне. В золе содержалось $0,6\%$ горючих. Получаемая легкая смола имела плотность $0,93 \text{ г/см}^3$, содержала до 7% фенолов

и выкипала (90%) при температуре менее 340° С. Процесс протекал устойчиво и был легко управляем. К. п. д. газификации сланца с твердым теплоносителем составлял 51,5%, а с учетом потенциального тепла смолы и газового бензина — 66,5%. С учетом теплосодержания вырабатываемого в котле-утилизаторе пара к. п. д. процесса составит 74%.

На основе результатов опытно-промышленной газификации сланцев и лабораторных исследований с бурыми углями ВНИИП был также предложен ряд аналогичных схем для газификации бурых углей [33]. В табл. 4 приведены рассчитанные ВНИИП показатели газификации итатского бурого угля при твердом теплоносителе с получением газа повышенной теплоты сгорания.

Для оценки технологических особенностей процесса газификации углей с твердым теплоносителем определен интерес представляют результаты лабораторных исследований, выполненных в Институте горючих ископаемых [34, 35]. Были изучены условия протекания отдельных стадий газификации каменного угля с твердым теплоносителем — смешение угля с теплоносителем, термическое разложение угля, газификация топливной массы с высокой зольностью. Показана необходимость не только равномерного смешения частиц, но и равномерного распределения смешанной массы по сечению реактора. Найдено оптимальное конструктивное оформление смесительных устройств — сочетание пневматического смесителя с распределителем внутри реактора. Особое внимание было обращено на изменение реакционной поверхности каменного угля при его термической переработке с твердым теплоносителем, частичном сжигании полукокса, а также при его газификации водяным паром. Наибольшее увеличение реакционной поверхности достигается при газификации с участием водяного пара и в меньшей степени — при полукоксовании. Частичное сжигание полукокса не дает заметного увеличения реакционной поверхности. Было установлено, что водяной газ необходимого состава может быть получен при небольшой концентрации (около 10%) горючей части в газифицируемой массе. В процессе зольная часть играет роль разбавителя. Показатели газификации зависят главным образом от концентрации углерода и температуры процесса.

Разработка процессов с твердым теплоносителем применительно к газификации каменных углей проводилась в послевоенный период в Англии, Франции, ФРГ.

Английский процесс получения газа повышенной теплоты сгорания, разработанный фирмой «Ай-Си-Ай» [30], осуществлялся в кипящем слое в три ступени: коксование топлива с помощью газового теплоносителя; газификация порошкообразного кокса водяным паром; сжигание части кокса или газа для получения тепла и компенсации теплопотерь. Использовалось топливо крупностью меньше 3 мм. На рис. 12 показана технологическая схема опытной установки, построенной в Биллингеме.

Топливо через промежуточный бункер подавалось в камеру коксования, где при температуре 800° С проводился нагрев и коксование угля в кипящем слое. Кипящий слой создавался с помощью циркулирующего коксового газа. В камеру коксования поступала также часть разогретого в другой камере кокса. Проккоксованная угольная мелочь уносилась потоком воздуха в камеру разогрева, где часть этой пыли сгорала, а остальная часть вследствие этого разогревалась до 1000—1300° С. Потоком полученного воздушного генераторного газа коксовые частицы выносились в осадитель, из которого обеспыленный газ направлялся для использования. Основная часть разогретого кокса направлялась в камеру газификации, куда подавался водяной пар или смесь его с воздухом. С помощью этого дутья частицы кокса поддерживались в псевдооживленном состоянии. Полученный водяной газ отводился из камеры газификации на очистку и охлаждение, которые осуществлялись обычными методами.

Характерной особенностью этого процесса являлась высокая степень циркуляции топлива. На опытной установке при переработке 200 кг/ч угля циркулировали 10—20 т топлива, т. е. за один цикл использовали всего 1—2% углерода топлива.

Опытная установка указанной производительности имела камеру коксования диаметром 760 мм при рабочей высоте слоя топлива 2440 мм, камеру разогрева диаметром 300 мм и высотой 9700 мм и камеру газификации диаметром 1070 мм при рабочей высоте слоя кокса 3660 мм. Камеры коксования и газификации имели отстойные зоны высотой 2440 мм и циклоны. Воздух, необходимый для транспорта кокса из камер коксования и газификации в камеру разогрева, подогревался до 500° С. Был получен водяной газ следующего состава: 12,5% CO₂; 30,9% CO; 47,1% H₂; 1,7% CH₄; 7,8% N₂. Теплота сгорания $Q_p^v = 2540$ ккал/нм³. Производительность установки по топливу составляла 200 кг кокса или 400 кг антрацита в 1 ч, а по газу — соответственно 160 и 300 нм³ (CO + H₂). Интенсивность газообразования в камере газификации составляла 360 нм³/ч водяного газа при степени разложения пара 70—75%. Расход водяного пара 50 кг/1000 нм³

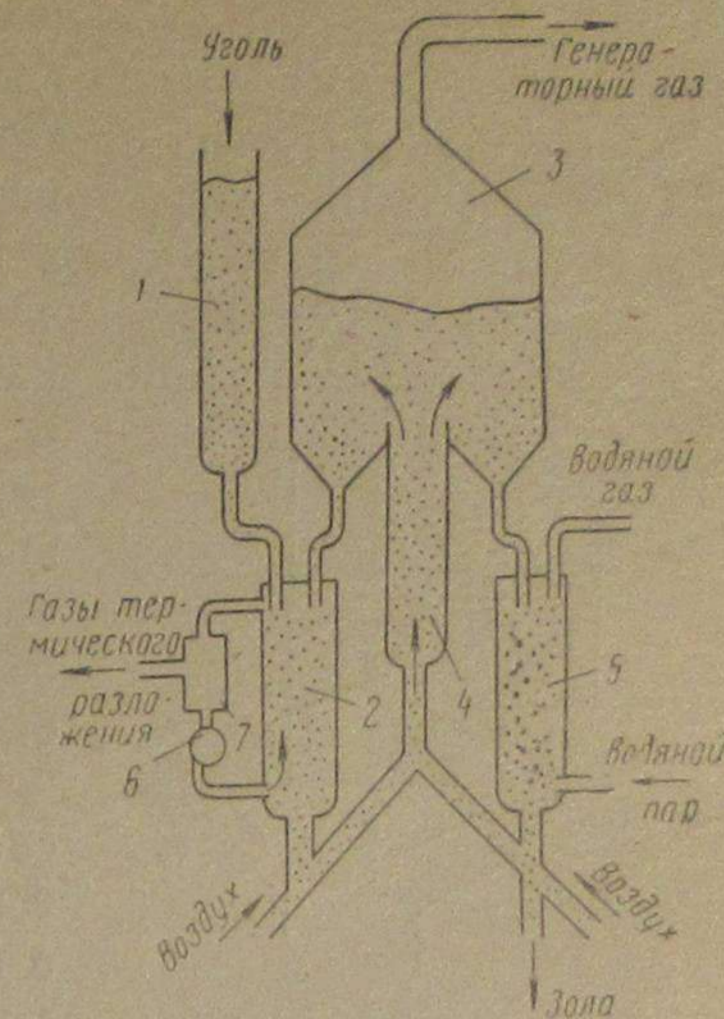


Рис. 12. Технологическая схема процесса Ай-Си-Ай получения водяного газа с твердым теплоносителем:

1 — топливный бункер; 2 — камера коксования; 3 — осадитель угля; 4 — камера разогрева топлива; 5 — камера газификации; 6 — газодувка; 7 — пылеуловитель

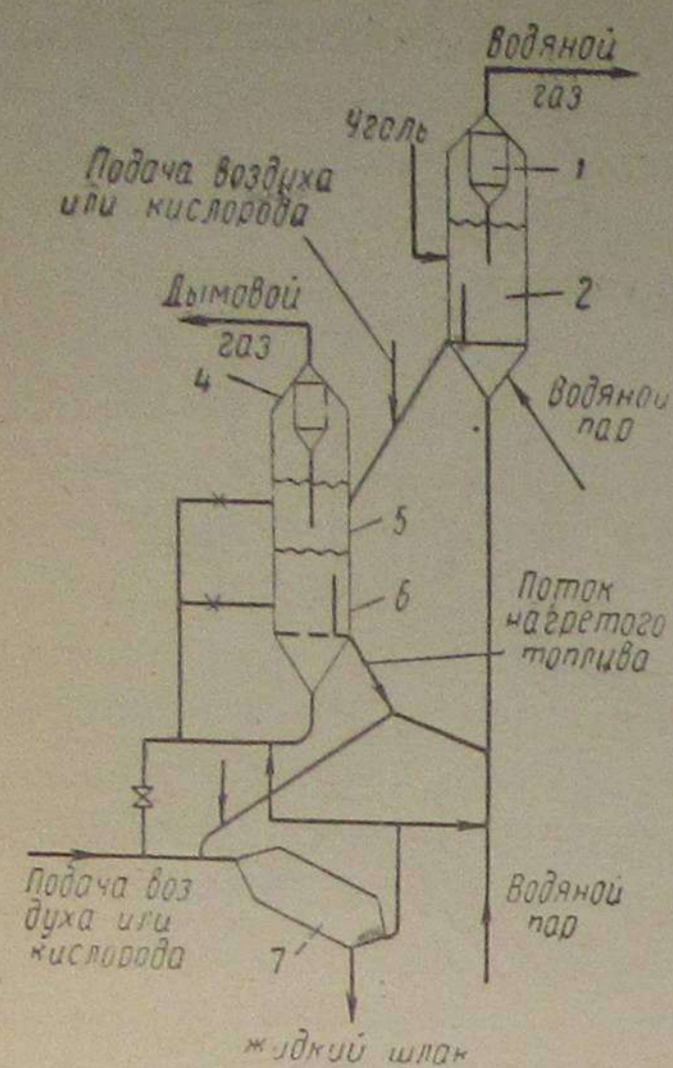


Рис. 13. Схема газификации твердого топлива с циркулирующим теплоносителем:

1, 4 — пылеуловители; 2 — газогенератор; 3, 6 — переточные нарманы; 5 — подогреватель топлива; 7 — циклонная топка с жидким шлакоудалением

мелкозернистое топливо поступает в газогенератор с кипящим слоем, где смешивается с раскаленным циркулирующим топливом и частично газифицируется. Полученный газ проходит пылеотделитель, а уловленная пыль возвращается в кипящий слой. Частично использованное топливо из газогенератора направляется в подогреватель, где теплом, приносимым из циклонной топки с дымовыми газами, оно нагревается до температуры процесса. Нагретое топливо через переточный канал выходит из подогревателя по топливопроводу, после чего разбивается на два потока. Один из них направляется в циклонную топку, другой — в газогенератор. По пути в циклонную топку разогретое топливо подхватывается воздухом, подаваемым по трубопроводу. Топливо сжигается в циклонной топке, оборудованной жидким шлакоудалением. Высоконагретые дымовые газы после топки разбиваются на два потока, один из которых направляется в подогреватель, а другой — в газогенератор, захватывая по пути нагретое топливо из подогревателя. Количество топлива, циркулирующего по трубопроводу между подогревателем и генератором, составляло от 50 до 500 кг на 1 кг газифицируемого угля. Степень разложения водяного пара достигала 80%. Был получен газ следующего состава: 5,8% CO_2 ; 39,1% CO ; 50,8% H_2 ; 3,3% CH_4 ; 1,0% N_2 .

($\text{CO} + \text{H}_2$). Отход пара высокого давления 2600 кг/1000 нм^3 ($\text{CO} + \text{H}_2$). Проведенные опыты выявили возможность осуществления процесса в двухкамерном газогенераторе, где в одной камере совмещены процессы коксования и газификации. Однако и в этих условиях потери углерода составили 20—25%, что в основном может быть объяснено высокой степенью циркуляции топлива и большим количеством угля, перерабатываемого в кипящем слое.

Особенностями французского способа газификации мелкозернистых топлив в псевдооживленном слое с циркуляцией топлива как теплоносителя (рис. 13) являются подача высокоперегретого дутья в виде смеси дымовых газов и водяного пара, а также удаление шлаков в расплавленном состоянии. Газогенераторная установка состоит из трех основных аппаратов: подогревателя топлива; газогенератора и циклонной топки. Подготовленное

В последние годы бескислородный процесс газификации твердых топлив с применением циркулирующего твердого теплоносителя разрабатывается в США фирмами «Юнион-Карбайд» и «Кемико» и лабораторией Баттельского института [31]. В качестве теплоносителя в этом процессе используются агломераты горячей золы, образующиеся при сжигании углей на воздушном дутье в камере сжигания с кипящим слоем. Процесс разрабатывается для широкой гаммы углей с целью получения энергетического газа повышенной теплоты сгорания (2500 ккал/ нм^3) и производства синтез-газа для последующей переработки метанированием в газ, являющийся заменителем природного газа.

Газификация проводится в кипящем слое с подачей порошкообразного угля (зерна размером 0,4 мм) в его нижнюю часть. Так как зерна угля меньше по размерам, чем зерна агломерата золы, и плотность их ниже, уголь под действием оживающего дутья (водяного пара) всплывает, одновременно реагируя с ним. Более плотные частицы золы опускаются к основанию реактора, откуда удаляются при температуре 550° С. Остаточный уголь непрерывно отбирается из верхней части газификатора и подается в камеру сгорания, где температура циркулирующих зольных частиц повышается до 1100° С. В этой камере частицы остаточного угля сгорают в условиях, близких к образованию шлака, и налипают на более холодные большие агломераты золы, которые затем возвращаются в газификатор. В США (штат Огайо) заканчивается строительство опытной установки производительностью по углю 25 т/сут. В дальнейшем фирма «Кемико», которая приобрела лицензию на использование этого процесса, намечает сооружение более крупной опытно-промышленной установки с газификатором диаметром 3,6 м и камерой сжигания диаметром 3 м.

Процессы получения газов высокой теплоты сгорания

В СССР и за рубежом отсутствуют работающие промышленные установки по безостаточной газификации углей с получением газов, имеющих теплоту сгорания 7500—8500 ккал/ нм^3 , т. е. теплоту сгорания, близкую к теплоте сгорания природных газов.

Интенсивную разработку процессов газификации углей с получением газов — заменителей природного газа в течение последних 10—15 лет проводят в США.

По данным Американского института газовой технологии [36], к 1990 г. в США предполагается ввести в эксплуатацию 40 заводов по газификации угля общей мощностью 90 млрд. нм^3 газа в год. В дальнейшем общая мощность газовых заводов будет быстро расти и предполагается, что к 2000 г. она превысит 230 млрд. нм^3 в год. Начало промышленного производства в США газов — заменителей природного газа намечается на 1977 г.

Первые газовые заводы в США будут основаны на применении газификации каменных углей в стационарном слое с паро-

кислородным дутьем под высоким давлением, т. е. на использовании процесса газификации, известного как процесс «Лурги» (ФРГ). Для достижения необходимых кондиций газа — заменителя природного газа в технологическую схему заводов дополнительно введены стадии соответствующей подготовки газа к синтезу метана из окиси углерода и водорода и его проведения. Этот синтез будет осуществляться на катализаторах под давлением в отдельном аппарате. Указанные дополнительные стадии процесса еще не проверены в условиях длительной промышленной эксплуатации. Такая проверка уже начата на газовых заводах высокого давления (Южная Африка, Шотландия). Производительность установки метанирования в Вестфильде равна $3000 \text{ м}^3/\text{ч}$ по газу — заместителю природного газа [25]. На этом заводе предполагается в большом масштабе проверить технологию газификации ряда американских каменных углей, а также надежность работы оборудования проектируемых в США новых газовых заводов [37].

По опубликованным данным [38, 39], в США намечено построить несколько газовых заводов в штатах Нью-Мексико, Вайоминг и Монтан.

Появились сообщения фирмы «Копперс» о готовности к строительству заводов по производству газов-заменителей природного газа на основе процесса Копперс — Тотцек, промышленно освоенного для получения синтез-газа [25]. В этом процессе предусматривается парокислородная газификация угольной пыли при температуре 1500°C с полным крекингом летучих продуктов и последующим метанированием получаемого газа.

Намеченная в США программа покрытия дефицита природного газа предусматривает, наряду с первоочередным сооружением ряда газовых заводов по наиболее освоенной в промышленности технологии, ускоренную разработку новых, экономически эффективных процессов газификации твердых топлив.

Ниже приведены краткие характеристики разрабатываемых в США новых процессов получения газов — заменителей природного газа.

Наиболее разработанным признается процесс гидрогазификации Хайгэс Института газовой технологии [40]. Вблизи г. Чикаго построена опытно-промышленная установка производительностью 80 т/сут по углю.

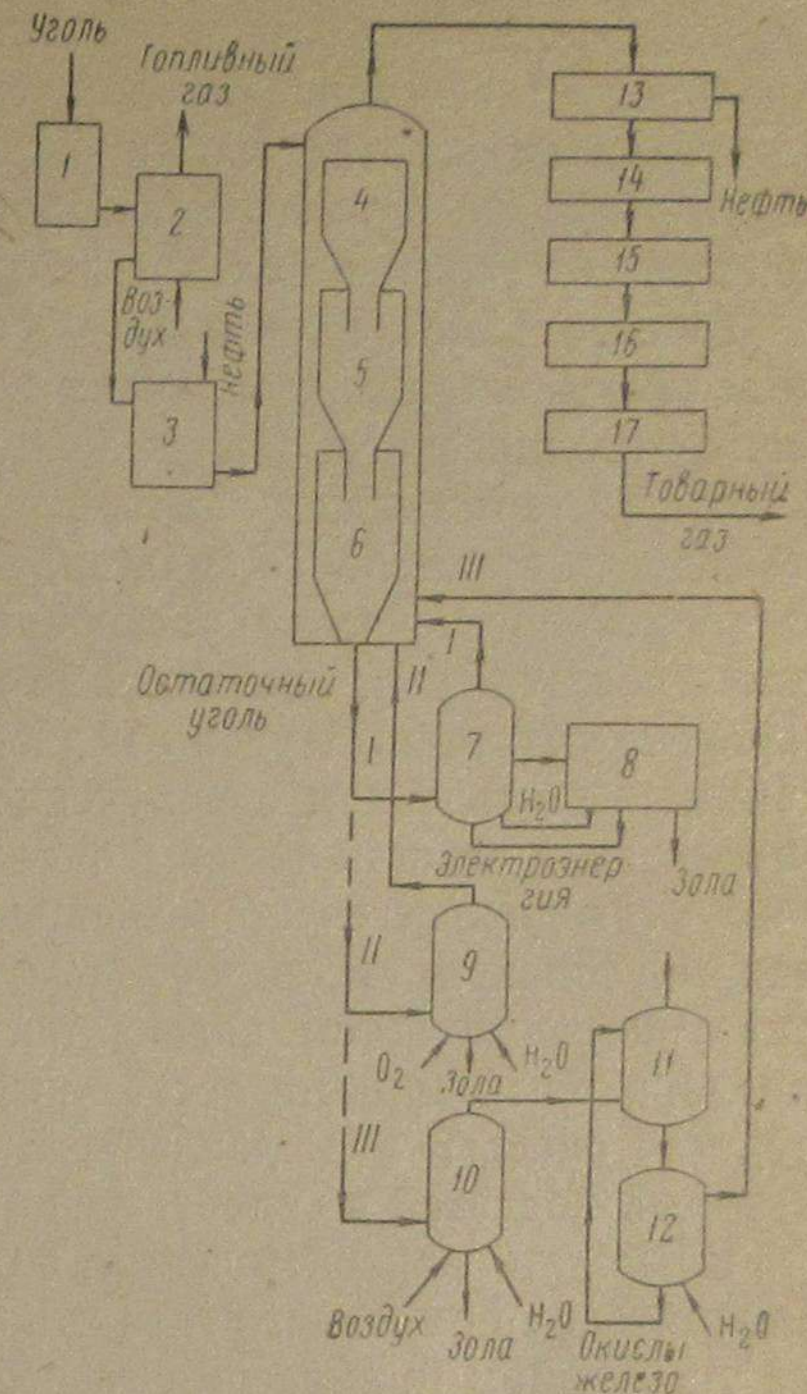
На этой установке проводятся опытные работы с использованием различных углей с целью определения показателей процесса и оценки пригодности принятых систем предварительной обработки угля, топливоподачи и золоудаления.

Технологическая схема процесса Хайгэс показана на рис. 14.

Уголь дробится, отсеивается и сушится. Если уголь не спекается, как, например, бурые и молодые каменные угли, то он поступает непосредственно в гидрогазификатор. Спекающийся уголь предварительно обрабатывается воздухом для разрушения спекаемости, после чего он поступает в гидрогазификатор. Пред-

Рис. 14. Схема процесса Хайгэс:

1 — узел сушки и размола угля; 2 — узел обработки угля для предотвращения спекания; 3 — узел приготовления угленефтяной массы; 4 — секция гидрогазификатора для подсушки и нагрева; 5 — секция низкотемпературной гидрогазификации; 6 — секция высокотемпературной гидрогазификации; 7 — электрогазогенератор; 8 — установка для производства электроэнергии и водяного пара; 9 — парокислородный газогенератор высокого давления; 10 — паровоздушный газогенератор высокого давления; 11 — реактор восстановления окислов железа; 12 — реактор получения водорода; 13 — узел конденсации и теплоиспользования; 14 — узел конверсии окиси углерода; 15 — узел очистки газа; 16 — узел метанирования; 17 — узел осушки газа; I — электротермический вариант; II — парокислородный вариант; III — железопаровой вариант



варительная обработка ведется при нормальном давлении и температурах $370\text{--}420^\circ \text{C}$. Уголь в виде угленефтяной вязкой массы (пульпы) подается насосами в гидрогазификатор, работающий при давлении $p_{\text{изб}} = 70 \div 80 \text{ кгс/см}^2$. Пульпу получают в отдельном аппарате с мешалкой, причем для этой цели используют циркулирующие легкие нефтяные фракции. Гидрогазификатор состоит из трех секций. В верхней секции пульпа нагревается, легкие жидкие фракции испаряются и вместе с сырым газом сразу же удаляются из реактора в конденсационную систему, где извлекаются из газа и возвращаются в цикл. Нагретые в верхней секции угольные частицы, освобожденные от испарившихся нефтяных фракций, нисходящим потоком поступают во вторую секцию, где нагреваются до $650\text{--}750^\circ \text{C}$ в смеси водяного пара с водородом. В этой секции протекает интенсивное термическое разложение твердого топлива с выделением летучих углеводородов. Благодаря присутствию водородсодержащей газовой среды в этой зоне создаются благоприятные условия также для прямого гидрирования углерода. При этом выделяющееся тепло гидрирования используется на обеспечение теплом реакции разложения водяного пара, что в свою очередь дает дополнительное количество водорода.

В третьей секции гидрогазификатора процесс осуществляется в кипящем слое. Там протекают реакции гидрогазификации и газификации углерода при температуре $950\text{--}1000^\circ \text{C}$ с помощью смеси

водородсодержащих газов и водяного пара, поступающих из отдельного газогенератора для газификации остаточного угля. На стадии гидрогазификации расходуется примерно $1/2$ поступающего угля. Остаток его используется для производства водородсодержащих газов, необходимых для газификации.

Процесс Хайгэс в настоящее время разрабатывается с применением трех вариантов получения водорода из остаточного угля — электротермического, парокислородного и железопарового. В электротермическом варианте остаточный уголь полностью не газифицируется. Окончательное выжигание его происходит на теплоэнергетической установке, где производят электроэнергию и водяной пар, необходимые для процесса. В железопаровом варианте остаточный уголь подвергается паровоздушной газификации под давлением с получением газа-восстановителя, необходимого для восстановления окислов железа. На стадии производства водорода восстановленное железо реагирует с водяным паром, образуя смеси водорода и неразложившегося водяного пара, которые затем подводятся в гидрогазификатор. В парокислородном варианте остаточный уголь реагирует с парокислородной смесью под давлением, образуя влажный синтез-газ, который подается в гидрогазификатор.

Еще один разрабатываемый в США процесс получения газов — заменителей природного газа относится к процессам газификации, не требующим применения газообразного кислорода. Он основан на подаче тепла в газогенератор с помощью циркулирующего твердого теплоносителя — доломита. Этот процесс известен как процесс с акцептором CO_2 , или, по названию разрабатывающей его фирмы, как процесс Консоль [41]. Источником физического тепла, необходимого для газификации, в этом процессе служит горячий прокаленный доломит, смешивающийся с углем на двух стадиях газификации, а также тепло, выделяющееся в результате реакции доломита (акцептора) с двуокисью углерода, образующейся в процессе газификации. Отработанный акцептор (после удаления в смеси с остаточным углем) регенерируют в отдельном аппарате в псевдооживленном слое путем его нагрева и прокалки теплом, полученным от сжигания остаточного угля. Для предупреждения плавления и агломерации циркулирующей обожженной массы, возможных при температурах выше 900°C и давлениях $p_{\text{изб}} = 10 \div 15 \text{ кгс/см}^2$, процесс ограничен этими режимными условиями. Учитывая низкую скорость реакции водяного пара с каменными углями при таком режиме, удовлетворительным сырьем для газификации с акцептором CO_2 считают бурый уголь и молодые каменные угли.

Принципиальная технологическая схема газификации углей с получением газов-заменителей природного газа по процессу с акцептором CO_2 показана на рис. 15.

Бурый уголь размалывается, подсушивается, нагревается примерно до 300°C и подается в кипящий слой верхней секции газификатора, предназначенный для удаления летучих веществ из топлива. Там он смешивается с горячим циркулирующим доломитом ($t = 1050^\circ\text{C}$) и при температуре 850°C подвергается термическому разложению в потоке смеси синтез-газа и водяного пара, поступившей из нижней секции газификатора. Доломит реагирует с двуокисью углерода, образуя карбонаты кальция и магния с выделением тепла, которое используется в этой секции на обеспечение теплом реакции разложения водяного пара. Доломит также адсорбирует сернистые соединения. Нагретая до 850°C смесь остаточного угля и доломита поступает в кипящий слой нижней секции газификатора, куда подаются водяной пар и циркулирующий доломит, нагретый до 1050°C . Углерод реагирует с водяным паром, образуя смесь CO и H_2 , которая вместе с неразложившимся водяным паром поступает в верхнюю секцию газификатора, где идут процессы газообразования, а затем на газоочистку и дополнительное метанирование. Отработанный доломит и непрореагировавший остаточный уголь поступают в кипящий слой регенератора. В регенератор подаются воздух и водяной пар для окончательного сжигания непрореагировавшего угля и нагрева циркулирующего доломита выделяющимся теплом.

Процесс Консоль проверяется в США на установке мощностью 40 т/сутки по бурому углю, или $2300 \text{ нм}^3/\text{ч}$ по газу с теплотой сгорания 3340 ккал/нм^3 . Доведение газа до кондиций природного газа предполагается провести после намечаемого сооружения установки по метанированию.

В США фирмой «BCR» разрабатывается также процесс Бигэс — двухстадийная газификация порошкообразного угля в потоке под давлением $p_{\text{изб}} = 70 \div 85 \text{ кгс/см}^2$ [42, 43]. Процесс осуществляется по технологической схеме, показанной на рис. 16.

Свежий порошкообразный уголь подается во вторую секцию газогенератора, где смешивается с горячим сырым синтез-газом, поступающим из первой секции. Во второй секции при температурах $950\text{—}1000^\circ\text{C}$ уголь разлагается с одновременным разложением водяного пара и частичной гидрогазификацией топлива. Синтез-газ обогащается метаном и вместе с непрореагировавшим углеродистым остатком отводится с верха газогенератора в циклонный отделитель. Сырой газ, выходящий из циклона, подвергается

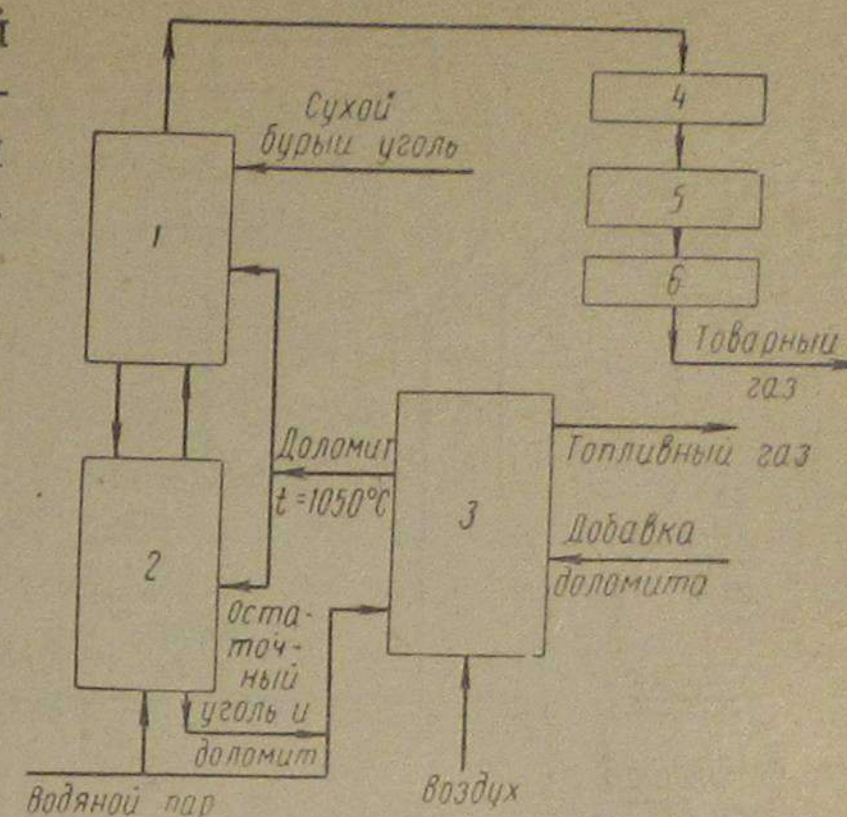


Рис. 15. Схема процесса Консоль с акцептором CO_2 :

1 — аппарат для удаления летучих веществ; 2 — газификатор; 3 — регенератор; 4 — узел конверсии окиси углерода; 5 — узел очистки газа; 6 — узел метанирования



2018848627



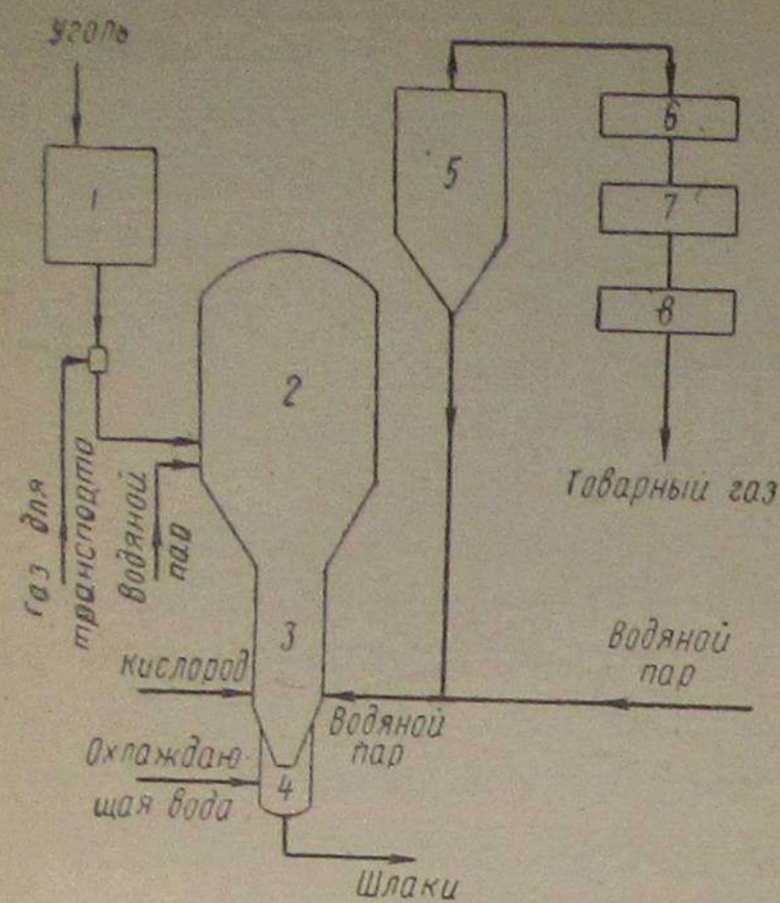


Рис. 16. Схема процесса Бигэс:

1 — узел подготовки топлива; 2 — секция гидрогазификации и термического разложения; 3 — секция высокотемпературной газификации с жидким шлакоудалением; 4 — секция охлаждения шлака; 5 — циклон; 6 — узел теплоиспользования и конверсии окиси углерода; 7 — узел газоочистки; 8 — узел метанирования и осушки

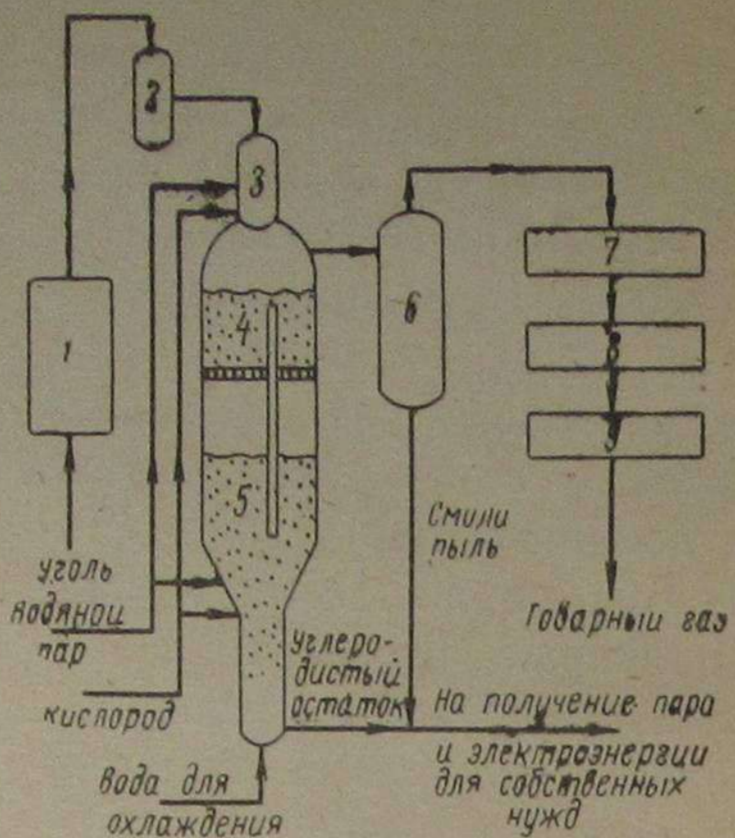


Рис. 17. Схема процесса Синтэйн:

1 — узел подготовки топлива; 2 — шлюзовый затвор газогенератора; 3 — секция обработки для уничтожения спекаемости угля; 4 — секция термического разложения и гидрогазификации; 5 — секция паро-кислородной газификации; 6 — узел охлаждения и конденсации; 7 — узел конверсии окиси углерода; 8 — узел газоочистки; 9 — узел метанирования и осушки

очистке и подготавливается для каталитического синтеза метана. После метанирования он направляется к потребителю. Уголеродистый остаток из циклона возвращается в первую секцию газогенератора, где он реагирует с вводимой туда парокислородной смесью. Процесс осуществляется при температурах 1450—1500° С с жидким шлакоудалением. В процессе Бигэс может быть использован любой уголь без предварительной обработки для снижения спекаемости. Отдельные стадии и элементы процесса были изучены в лабораторных условиях. Процессы, протекающие во второй секции газогенератора, были проверены также на укрупненной установке производительностью 1 т/сут. Было показано, что в намеченных условиях получаемый газ содержит 10—12% метана. В штате Пенсильвания сооружается опытно-промышленная установка производительностью 120 т/сут.

Некоторые отличия от процесса Бигэс имеет похожий на него процесс Синтэйн (рис. 17), разрабатываемый Горным Бюро США [42]. Эти отличия в основном заключаются в более низких температурах процесса и условиях газификации уголеродистого остатка — кипящий слой и сухое золоудаление вместо газификации в потоке с жидким шлакоудалением в процессе Бигэс. Процесс Синтэйн предназначен для газификации любых углей США. В случае спекающихся каменных углей предусматривается предварительная их обработка для устранения спекающей способности. Получение высококалорийного газа из подготовленного угля

осуществляется в двух зонах кипящего слоя, где отдельно проводится газификация остаточного угля на парокислородном дутье и термическое разложение поданного угля в среде синтез-газа и неразложившегося водяного пара. При наличии предварительной стадии разрушения спекаемости углей в секцию, где проходит термическое разложение, подается подготовленный уголь вместе с газами, образующимися при его подготовке. Эти операции обеспечиваются в одном реакторе, имеющем два подвода парокислородного дутья — в устройство для подготовки топлива и в нижний кипящий слой. Процесс идет при давлении $p_{изб} = 40 \div 70$ кгс/см². Сырой газ, содержащий небольшое количество смолы, удаляется из зоны кипящего слоя, где проводится карбонизация угля при температуре около 400° С. Сырой газ подвергается дальнейшим соответствующим технологическим операциям для превращения его в газ — заменитель природного газа.

Для процесса Синтэйн подготовлено два варианта проведения каталитического метанирования, отличающиеся методом отвода тепла из реакционной зоны, — рециркуляция очищенного газа и внешнее охлаждение в трубчатом реакторе.

Наряду с развитием работ в крупном опытно-промышленном масштабе по вышеописанным процессам в США интенсивно исследуются химико-технологические основы и перспективность ряда других процессов получения из угля газов — заменителей природного газа. Из числа таких процессов большого внимания заслуживает прежде всего процесс Келлог с расплавленными солями [44]. Принципиальной особенностью процесса Келлог является газификация угольной пыли в ванне с расплавленными солями с помощью водяного пара. Основой этого процесса является метод Руммеля одновременного получения водяного и отопительного газов в газогенераторе с использованием расплава теплоносителя.

Фирма «Келлог» подробно изучает такой процесс, проверяет его опытным путем и решает инженерные вопросы создания промышленных установок. Процесс заключается в следующем. Водяной пар и измельченный уголь непрерывно вдуваются в ванну с расплавленной солью, где они вступают в реакции в результате которых образуется синтез-газ. Соль дает необходимое тепло и оказывает каталитическое действие на реакцию, обеспечивая ее протекание при сравнительно низких температурах. Процесс не ограничен качеством используемого топлива, он допускает применение спекающихся углей без предварительной карбонизации. Получаемый сырой газ не содержит смол. Непрерывная подача тепла в систему производится во второй секции газогенератора, имеющей вместе с первой объединенную ванну расплава. В этой секции осуществляется процесс частичного сжигания топлива с подаваемым воздухом или кислородом, вследствие чего обеспечивается постоянный подогрев расплавленной соли. Расплава циркулирует, поднимаясь с водяным паром в газификаторе,

и под действием собственного веса стекает назад в камеру сгорания. Из газификатора непрерывно удаляется поток, состоящий из золы, углерода и части расплавленной соли, который попадает в тушильную башню, где соли растворяются и получившаяся вязкая жидкость фильтруется для отделения золы от непрореагировавшего углерода. Отфильтрованный раствор подается в карбонизационную башню, где CO_2 из системы очистки газов используется для насыщения раствора и выделения бикарбоната натрия NaHCO_3 . Бикарбонат натрия фильтруется, прокаливается до образования Na_2CO_3 и возвращается в газификатор. Фильтрат раствора бикарбоната возвращается в тушильную башню.

Первый вариант разрабатываемого процесса предусматривал наряду с отдельным циркуляционным потоком расплавленной соли циркуляцию ее между отдельными секциями газификатора и нагрева (топки) обычно в одном аппарате. Циркуляция расплавленной соли осуществлялась воздушным дутьем, которое необходимо для сжигания части угля и ввода тепла. Оптимальное избыточное давление процесса при использовании воздуха составляло 30 кгс/см^2 , что достаточно при утилизации потенциальной энергии выходящего газа для сжатия расходуемого воздуха.

Анализ этой системы показал, что требуется относительно высокий расход тепла. Несмотря на использование воздуха вместо кислорода эксплуатационные расходы велики. В сыром газе сократилось количество метана. Для улучшения показателей процесса были применены высокие давления $P_{\text{изб}}$ до 85 кгс/см^2 и кислород вместо воздуха, а также двухаппаратная система, при которой CO_2 не попадал в синтез-газ. Принципиальная технологическая схема процесса применительно к двухаппаратной системе показана на рис. 18. Аппаратурное оформление и эксплуатация установок по процессу Келлог довольно сложны. Газогенератор подвержен значительной коррозии вследствие агрессивности применяемой среды (расплавленная соль, уголь и зола). Технически трудно осуществлять отделение золы от расплава солей.

На принципе использования для газификации тепла расплавленных металлов основан также процесс Этгэс [45]. Технологически этот процесс сходен с металлургическими процессами, осуществляемыми в конверторах с кислородным дутьем. Измельченный до 3 мм и подсушенный до $W^p = 4\%$ уголь инжектируется водяным паром в ванну с расплавленным железом. Аналогично подается кислород через отдельную трубку. Водяной пар частично диссоциирует, летучие угля крекируются, а поданный в расплавленное железо углерод реагирует с водяным паром и кислородом. В результате этого получается газовая смесь, состоящая из H_2 , CO и CH_4 . В ванну добавляют также известь, которая реагирует с серой угля, образуя CaS . Серусодержащий шлак удаляется и отдельно обрабатывается водяным паром, образуя элементарную серу, а десульфированный шлак возвращается в цикл. Темпера-

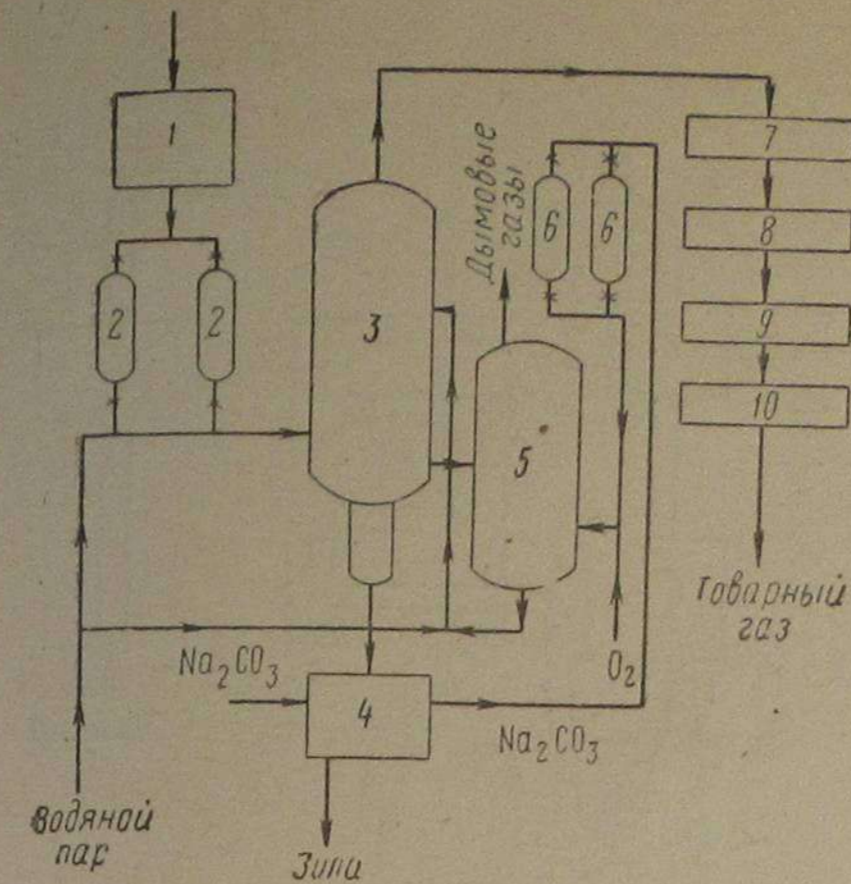


Рис. 18. Схема процесса Келлог:

1 — узел подготовки топлива; 2 — угольные шлюзовые бункера; 3 — газификатор; 4 — секция очистки расплава от золы и серы; 5 — топка; 6 — шлюзовые бункера карбонатов; 7 — узел теплоиспользования; 8 — узел конверсии окиси углерода; 9 — узел очистки газов; 10 — узел метанирования и осушки

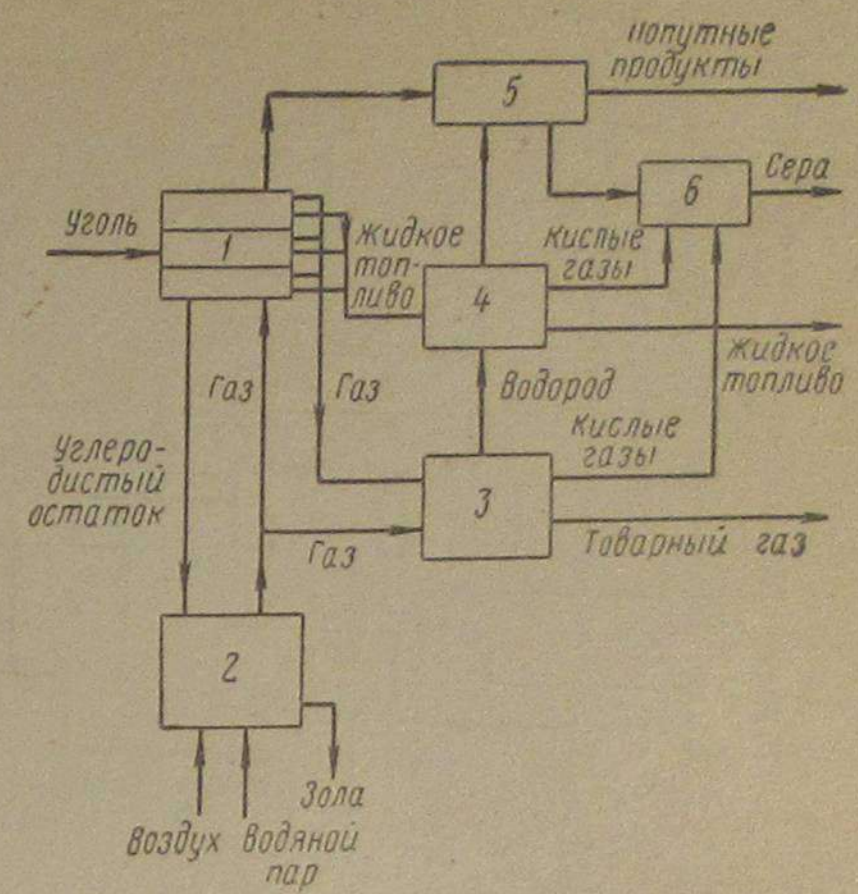


Рис. 19. Схема процесса Когэс:

1 — узел многоступенчатого пиролиза; 2 — узел газификации углеродистого остатка; 3 — узел охлаждения и очистки газа и получения водорода; 4 — узел гидропереработки жидких фракций; 5 — узел обработки сточных вод; 6 — узел обработки кислых газов

тура выходящего газа равняется $1300-1450^\circ \text{C}$. Тепло выходящего газа используется в котле-утилизаторе для получения водяного пара на собственные нужды. Далее газ компримируется, конвертируется, очищается и подвергается метанированию. В процессе могут быть использованы любые угли без ограничений по сере и спекаемости.

В Горном Бюро США разрабатывается также процесс Хайдрейн, предложенный на основе опытов по высокотемпературному прямому гидрированию угля и углистого остатка после термообработки [42]. Такой процесс привлекает внимание в связи с незначительным содержанием окислов углерода в получаемом газе (до 5%) и возможностью упрощения дальнейшей стадии обработки газа. Проектируется установка мощностью 24 т/сут.

В числе бескислородных процессов получения газов высокой теплоты сгорания в США разрабатывается процесс Юнион — Карбайд и Кемико, отличающийся применением в качестве теплоносителя на стадии получения синтез-газа циркулирующих зольных агломератов [24, 31].

Несколько иначе предусматривается получение из твердых топлив газов — заменителей природного газа в процессах Когэс [46] и Стоун энд Уэбстер [47].

Технологическая схема процесса Когэс (рис. 19) предусматривает многоступенчатый пиролиз угля в кипящем слое в системе реакторов с получением жидкого топлива (смола), кокса и газа — заменителя природного газа.

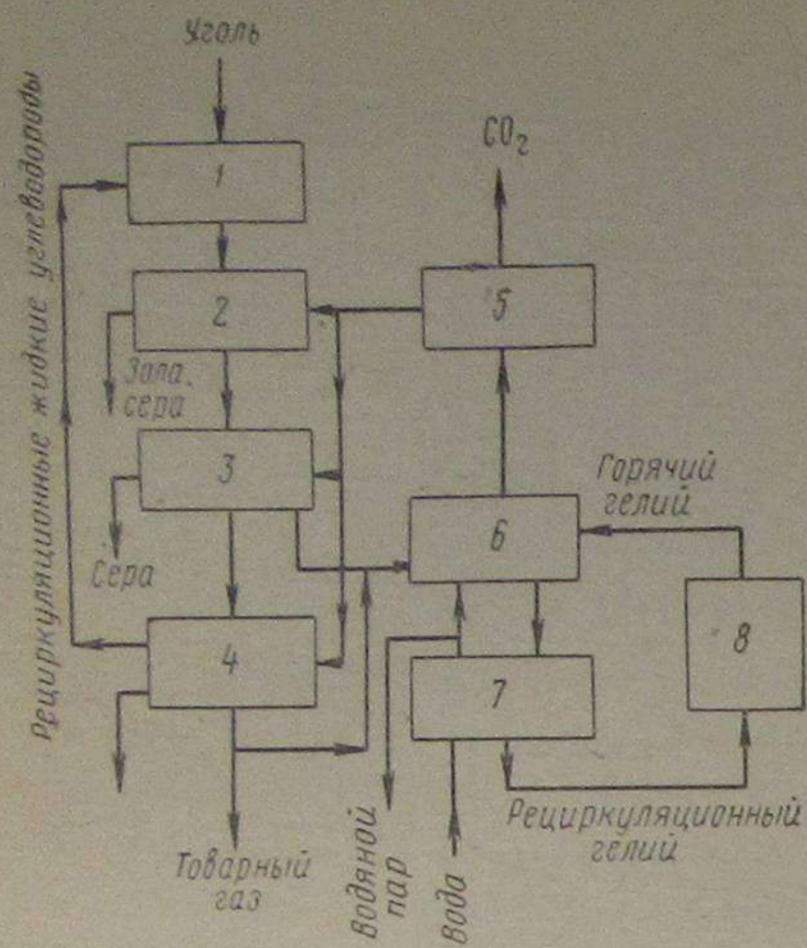


Рис. 20. Схема процесса Стоун энд Уэбстер:

1 — узел подготовки угленефтяной массы; 2 — узел растворения угля; 3 — узел гидроочистки; 4 — узел газификации очищенного раствора угля; 5 — узел очистки водорода; 6 — конвертор получения водорода; 7 — теплообменник для рециркулирующего гелия; 8 — атомный реактор

Кокс поступает на паровоздушную газификацию, где поддерживается такое же невысокое давление ($3,5 \text{ кгс/см}^2$), как и в системе пиролиза. Полученный газ смешивается с отходящими газами пиролиза и подвергается дальнейшей обработке и каталитическому метанированию. Одновременно производится водород, необходимый для гидроочистки жидкого топлива. Предусматривается получение элементарной серы и других побочных продуктов пиролиза и газификаций. Продолжается изучение стадий пиролиза в этом процессе на установке мощностью 36 т/сут и ведется подготовка к сооружению комплексной опытной промышленной установки. По предварительным данным, типовой промышленный завод по этому процессу производительностью $300\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$ по газу — заменителю природного газа будет потреблять 831 т/ч угля, одновременно выпуская дополнительно 190 т/ч жидкого топлива. Фирмы «Галф дженерал атомика» и «Стоун энд Уэбстер» совместно исследуют возможность осуществления предложенного ими процесса получения газа — заменителя природного газа, при котором уголь растворяют и затем подают насосом в газогенератор, где он взаимодействует с водородом, образуя газ высокой теплоты сгорания. Принципиальная схема процесса показана на рис. 20.

Побочными продуктами процесса являются легкие ароматические соединения и сера. Водород получают в заполненных катализатором трубках, обогреваемых отходящим теплом атомного реактора.

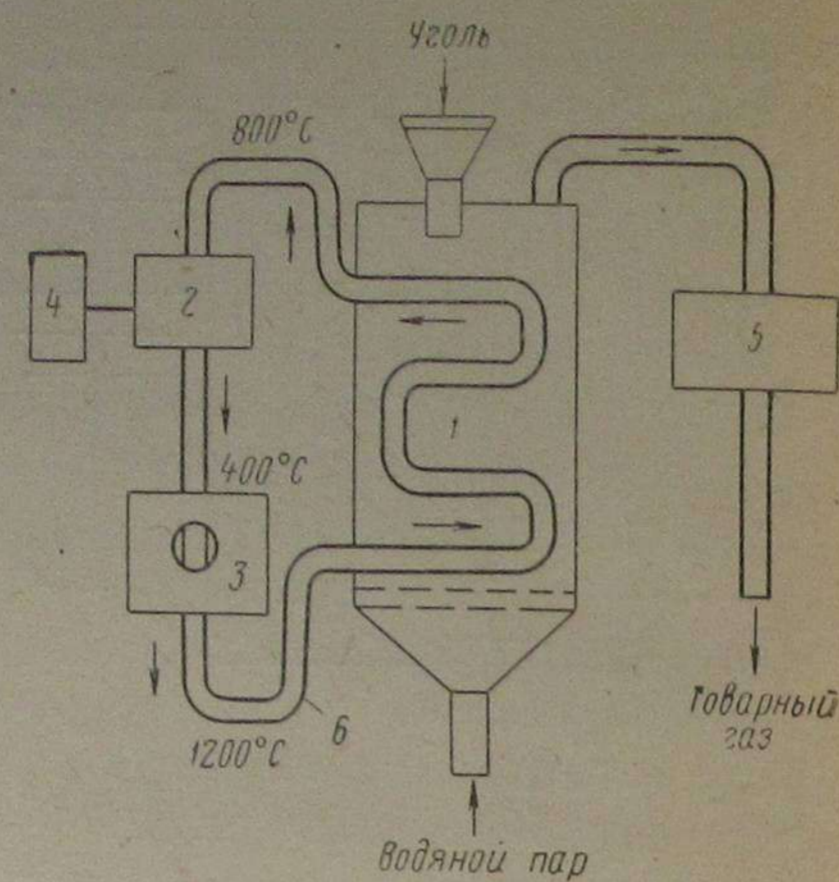


Рис. 21. Схема процесса газификации твердого топлива с использованием тепла атомных реакторов:

1 — газогенератор; 2 — газовая турбина; 3 — атомный реактор; 4 — электрогенератор; 5 — система охлаждения, очистки и метанирования газа; 6 — система циркуляции газового теплоносителя (гелия)

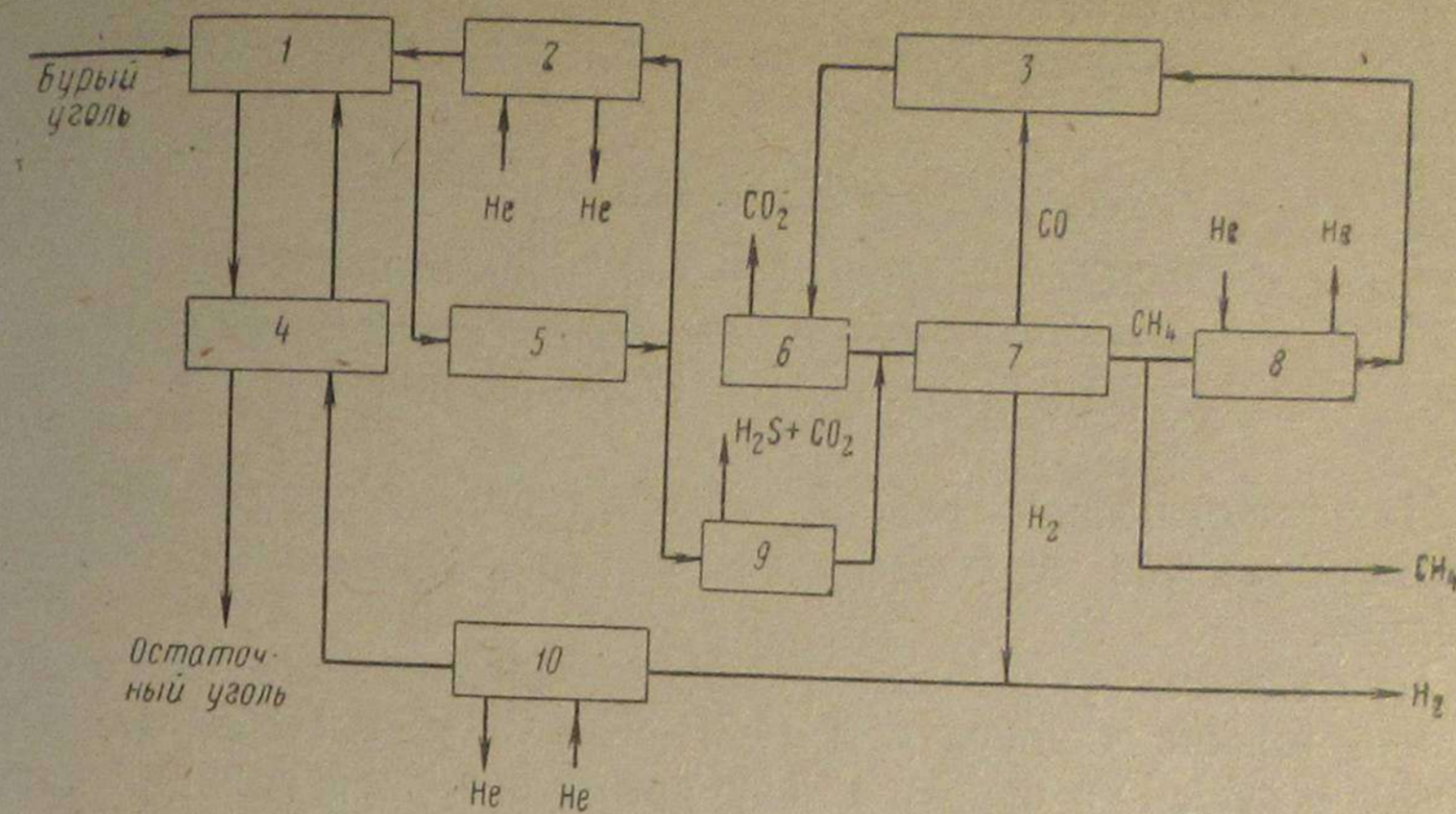


Рис. 22. Схема гидрогазификации углей с использованием тепла атомных реакторов:

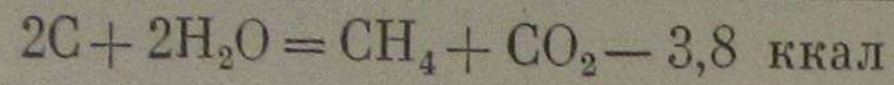
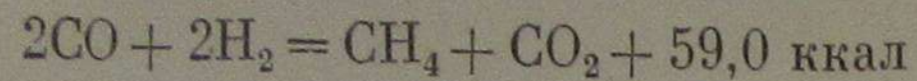
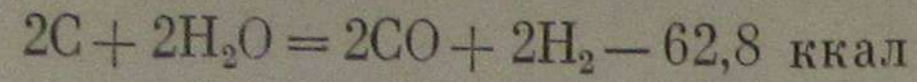
1 — узел сушки; 2 — подогреватель; 3 — узел конверсии; 4 — узел газификации; 5 — узел охлаждения газа; 6 — узел удаления CO_2 ; 7 — узел низкотемпературной сепарации газа; 8 — узел переработки газов; 9 — узел удаления H_2S и CO_2 ; 10 — подогреватель

Возможность использования отходящего тепла атомных реакторов для газификации твердых топлив изучается в ФРГ и США [24]. Предварительные расчеты показали экономическую целесообразность использования тепла атомных реакторов для получения газов — заменителей природного газа [48]. Принципиальная схема паровой газификации циркулирующим гелием, нагреваемым в атомном реакторе с вводом тепла в реакционную зону через стенку с помощью труб, показана на рис. 21.

При разработке технологии такого процесса выявились многие трудности, главной из которых является невысокий температурный уровень возможного к использованию тепла. Циркулирующий гелий выходит из атомного реактора с температурой около 1000°C , что недостаточно для обеспечения паровой газификации твердых топлив, особенно мало реакционноспособных каменных углей. Как показали лабораторные исследования паровой газификации углей применительно к использованию тепловой энергии высокотемпературных ядерных реакторов [60], необходимо получать гелий с температурой 1200°C . Решением рассматриваемой задачи может явиться также использование тепла атомных реакторов при гидрогазификации топлив, которое осуществляется при высоких давлениях и температурах $800\text{--}900^\circ \text{C}$. Для такого процесса фирма «Лурги» разработала проект опытной установки (рис. 22) производительностью 660 т/ч рейнского бурого угля [24]. Процесс ведется при давлении 80 кгс/см^2 и температуре 800°C .

Внимание исследователей привлекает также процесс непосредственной конверсии угля в метан с помощью водяного пара. Нами были проведены в этом направлении лабораторные

исследования, показавшие, что реакция разложения водяного пара углеродом может быть обеспечена теплом реакции метанирования



При таком незначительном расходе тепла на процесс экономически оправдано осуществление электрогазификации твердого топлива.

Протеканию указанной реакции благоприятствуют относительно низкие температуры (400—600° С) и высокие давления (70—200 кгс/см² и более). Необходимые скорости реакций достигаются с помощью катализаторов, разработка которых ведется.

2

ГАЗЫ ЗАДАННОГО СОСТАВА

Процессы газификации крупнокускового топлива

Первым синтез-газом был водяной газ, который до сих пор еще имеет распространение. Его получают из крупнокускового кокса периодическим процессом. Периодичность заключается в чередовании подачи воздушного и парового дутья в слой топлива, что приводит к попеременному разогреву топлива и его охлаждению при реакции с водяным паром. В современных газогенераторах цикл получения водяного газа длится обычно 3 или 4 мин. Он состоит из шести фаз различной продолжительности. При продувках оборудования и во время фазы воздушного дутья получается большое количество отбросных нагретых газов, использование которых требует установки котлов-утилизаторов, регенераторов, теплообменников и другого оборудования, т. е. усложнения технологической схемы и аппаратного оформления. Необходимое для последующего использования соотношение окиси углерода и водорода в получаемом водяном газе достигается специальной технологической операцией — конверсией окиси углерода на катализаторах. Показатели процесса газификации различных топлив при получении водяного газа по периодическому процессу даны в табл. 5 [50].

Развитие техники получения газов заданного состава из твердых топлив проходило прежде всего в направлении устранения периодичности процесса. В числе созданных для этой цели непрерывных процессов газификации крупно-кускового топлива получили промышленное применение парокислородная газификация

Наименование показателя	Топливо		
	каменно-угольный кокс	антрацит	каменно-угольный полукокс
Крупность топлива, мм	25—100	40—100	20—80
Влажность W_p , %	4,0	5,2	9,3
Зольность A_p , %	16,2	4,8	18,3
Теплота сгорания Q_B , ккал/кг	6500	7340	5620
Температура плавления золы t_2 , °С	1400	1100	1200
Состав водяного газа, %:			
$CO_2 + H_2S$	7,0	9,7	6,8
CO	37,0	32,8	35,9
H_2	50,8	53,2	48,5
CH_4	0,2	0,5	1,2
N_2	5,0	3,8	7,6
Теплота сгорания водяного газа Q_B , ккал/м ³	2480	2415	2440
Состав воздушного дутья, %:			
CO_2	16,7	17,8	—
$H_2S + SO_2$	0,2	0,2	—
CO	4,4	3,4	—
H_2	1,5	2,1	—
N_2	77,2	76,5	—
Теплота сгорания воздушного дутья Q , ккал/м ³	172	160	—
Удельный расход на 1 м ³ ($CO + H_2$):			
топлива, кг	0,670	0,592	0,885
пара ($p_{изб} = 16$, кгс/см ²), кг	0,932	1,440	1,570
воздуха, м ³	1,46	1,69	—
электроэнергии, кВт·ч	0,039	0,039	0,052
Удельный расход на 1 м ³ ($CO + H_2$), кг:			
пара ($p_{изб} = 16$ кгс/см ²)	0,680	0,980	0,300
отсева топлива	0,138	0,182	—
Интенсивность газификации:			
по топливу, кг/(м ² ·ч)	530	320	362
по воздушному дутью, м ³ /(м ² ·ч)	4800—5400	3600—3900	3600—4200
по смеси ($CO + H_2$), м ³ /(м ² ·ч)	830	554	410
К. п. д., %:			
газификации	62—65	62—65	58,5—60,0
агрегата	70—72	70—72	68—70

с сухим золоудалением, парокислородная газификация с жидким шлакоудалением, газификация с применением газового теплоносителя. При парокислородной газификации получают тепло, необходимое для эндотермических реакций образования водяного газа за счет тепла одновременно протекающих экзотермических реакций взаимодействия углерода с кислородом дутья.

Для парокислородных процессов большое значение имеет удельный расход технического кислорода. Экспериментальные данные по этому вопросу были получены в СССР при испытаниях газификации металлургического кокса ($A^c = 11—13\%$) в

промышленных газогенераторах с сухим золоудалением на паровоздушном дутье, обогащенным кислородом до разного содержания [51]. Опыты проводились при практически постоянном тепловыделении в реакционной зоне, что достигалось поддержанием постоянной концентрации кислорода в рабочей дутьевой смеси (около 21%) вследствие замены азота водяным паром. В опытах было показано, что абсолютное количество разложившегося водяного пара практически не менялось, но степень разложения его уменьшалась в соответствии с увеличением расхода пара, т. е. в соответствии со снижением концентрации азота. При концентрации O_2 в сухом дутье, равной 21%, отношение $CO/H_2 = 2$, при концентрации O_2 , равной 60%, отношение $CO/H_2 = 1$.

Теплота сгорания сухого газа соответственно были равны 1300 и 2160 ккал/нм³.

Технологическая схема производства газов заданного состава на основе непрерывной парокислородной газификации в газогенераторах с сухим золоудалением более проста, чем для станций водяного газа с аналогичными газогенераторами периодического процесса. Для этого процесса снижаются требования к крупности топлива, его механической прочности и стойкости. Производительность газогенератора повышается примерно на 40—50%.

В табл. 6 даны показатели газификации каменноугольного кокса в газогенераторах с сухим золоудалением (по эксплуатационным данным работы газогенераторных станций) [50].

Парокислородная газификация освоена в промышленном масштабе также и в газогенераторах с жидким шлакоудалением. Этот процесс особенно удобен при использовании твердых топлив, имеющих выход золы с низкой температурой плавления. На рис. 23 показана схема промышленного газогенератора с жидким шлакоудалением.

Основные показатели работы газогенераторов с жидким шлакоудалением следующие:

Характеристика топлива каменноугольного полукокса:

размер кусков, мм	20—80
влажность W^P , %	2
зольность A^P , %	9
теплота сгорания, ккал/кг	7380
Состав синтез-газа, %:	
CO_2	6
H_2	29
CO	64
CH_4	—
N_2	1
Теплота сгорания газа, ккал/нм ³	2810
Количество уноса, %	8
Интенсивность газификации:	
по топливу, кг/(м ² ·ч)	1530
по газу, нм ³ /(м ² ·ч)	3450
Производительность газогенератора, кг/ч	4900

Расход на 1000 м³ синтез-газа:

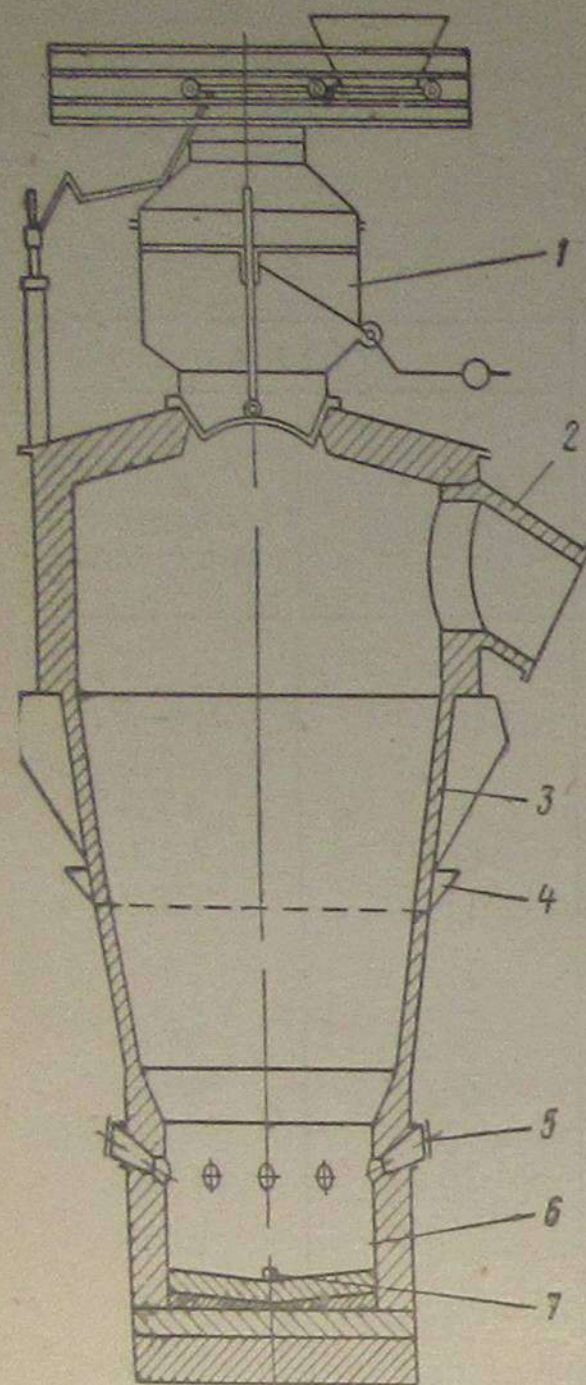
рабочего топлива, кг	440
пара (со стороны), кг	210
электроэнергии, кВт·ч	280

Таблица 6

Наименование показателя	Дутье	
	парокислородное	паровоздушное, обогащенное кислородом
Крупность топлива, мм	20—40	25—40
Влажность W^P , %	7,3	1,6
Зольность A^P , %	10,8	17,5
Теплота сгорания Q_B , ккал/кг	6640	6320
Температура плавления золы t_2 , °C	1140	1250
Состав газа, %:		
$CO_2 + H_2S$	22,5	16,4
CO	31,6	34,3
H_2	44,7	30,4
CH_4	0,5	0,5
N_2	0,7	18,4
Теплота сгорания газа Q_B , ккал/нм ³	2150	1860
Удельный расход на 1 м ³ ($CO + H_2$):		
кокса, кг	0,520	0,550
пара ($p_{изб} = 3 \div 4$ кгс/см ²), кг	1,04	0,670
кислорода (100%), м ³	0,245	0,185
Отходы на 1 м ³ ($CO + H_2$):		
пара ($p_{изб} = 15$ кгс/см), кг	0,400	0,450
уноса топлива, кг	0,044	—
Интенсивность процесса газификации:		
по дутью, м ³ /(м ² ·ч)	1780	1000—1500
по топливу, кг/(м ² ·ч)	690	500—700
по смеси ($CO + H_2$), м ³ /(м ² ·ч)	1125	1100—1500
К. п. д., %:		
процесса газификации	80—82	78—80
агрегата	85—88	84—85

На одном из работающих газогенераторов с жидким шлакоудалением были проведены подробные испытания для оценки влияния состава дутьевой смеси на состав получаемого газа [52]. Опыты проводились на углекислотно-кислородном и парокислородном дутье с применением каменноугольного полукокса ($W^P = 11,5\%$, $A^P = 8,4\%$). Результаты опытов приведены в табл. 7.

Установлено практически малое изменение удельного расхода кислорода при осуществлении газификации с жидким шлакоудалением по сравнению с изменением этого показателя для газификации с сухим золоудалением и значительное (в 3—4 раза) снижение расхода водяного пара. В более поздних конструкциях газогенераторов с жидким шлакоудалением подвод кислорода осуществлялся в нескольких точках по высоте, что приводило



к расширению зоны реакции и меньшему разрушению футеровки. Кроме того, в горн подавалась часть газа для разогрева и повышения температуры в его нижней зоне [8].

На опытно-промышленной установке в ФРГ, оборудованной таким газогенератором конструкции Тиссен — Галочи и имеющим горн диаметром 1,35 м, шахту диаметром 3 м и общую высоту 12 м, производительность составила около 50 т/сут. Расход кислорода на 1000 м³ газа составлял 240—250 нм³, водяного пара — 250 кг. Состав газа был следующий: 2,8% CO₂; 70,5% CO; 23,1% H₂; 0,2% CH₄; 3,4% N₂. Степень разложения водяного пара достигала 80—90%.

Рис. 23. Газогенератор для слоевой газификации твердого топлива с жидким шлакоудалением:

1 — загрузочное устройство; 2 — газоотвод; 3 — верхняя часть шахты; 4 — водяное охлаждение шахты; 5 — фурмы; 6 — горн; 7 — летка

Таблица 7

Наименование показателя	Газификация			
	с удалением шлаков в жидком виде		с удалением шлака в твердом виде	
	Дутье			
	CO ₂ +O ₂	H ₂ O+O ₂	CO ₂ +O ₂	H ₂ O+O ₂
Состав газа CO ₂ + H ₂ S, %	5,6	1,0	25,7	20,1
CO	83,6	66,2	65,5	32,8
H ₂	8,7	31,0	7,5	44,0
CH ₄	0,6	0,6	0,6	1,1
N ₂	1,5	1,2	1,1	1,8
Теплота сгорания газа Q _в ^p , ккал/нм ³	2804	2350	2223	2217
Выход газа из 1 кг рабочего топлива, нм ³	1,92	1,94	2,5	2,5
Выход CO + H ₂ на 1 кг рабочего топлива, нм ³	1,77	1,89	1,83	1,92
Расход на 1 нм ³ (CO + H ₂):				
кислорода (100%), нм ³	0,260	0,219	0,269	0,212
двуокси углерода, нм ³	0,237	—	0,517	—
водяного пара, кг	—	—	—	—
Производительности газогенератора диаметром 3,2 м, нм ³ /ч	12 000	17 000	12 000	15 000

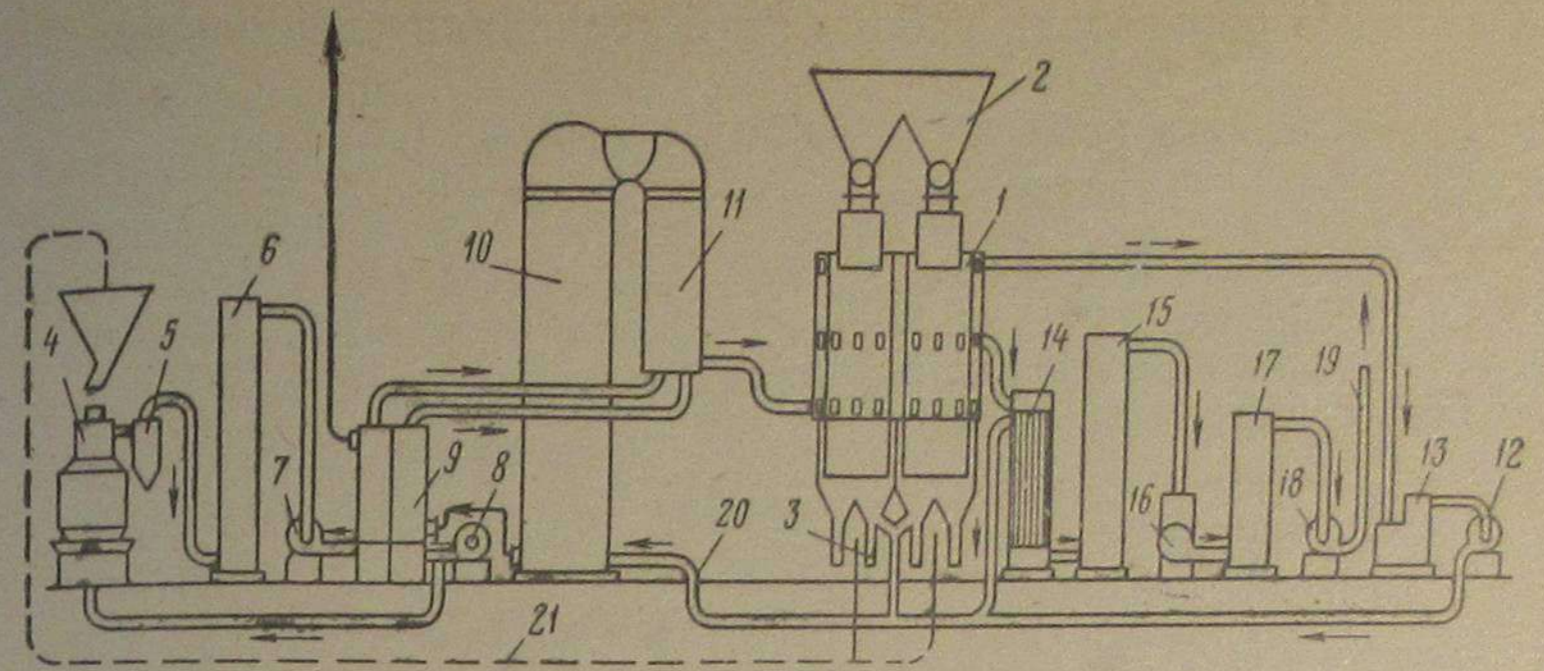


Рис. 24. Технологическая схема газификации твердого топлива по способу Копперса:

1 — камерная печь; 2 — бункер; 3 — выгрузка остаточного кокса; 4 — газогенератор; 5 — циклон; 6 — скруббер; 7 — газодувка; 8 — воздуходувка; 9 — подогреватель газа и воздуха; 10 — каупер; 11 — камера сгорания; 12 — газодувка циркуляционного газа; 13 — смолоотделитель; 14 — котел-утилизатор; 15 — скруббер; 16 — тейзен; 17 — брызгоуловитель; 18 — газодувка; 19 — синтез-газ на сероочистку; 20 — циркулирующий газ; 21 — подвод остаточного кокса в газогенератор

Большие опытные работы по газификации твердых топлив с жидким шлакоудалением на парокислородном дутье под давлением были проведены в Англии и США [53].

Получение газов заданного состава из крупнокускового топлива с применением газового теплоносителя получило промышленное применение в ограниченных размерах. Однако этот процесс представляет практический интерес в связи с перспективами использования тепла атомных реакторов, а также для использования низкосортных топлив.

Расход тепла на эндотермические реакции образования синтез-газа в рассматриваемом процессе обеспечивается физическим теплом циркулирующей высоконагретой парогазовой смеси, вводимой в реакционную зону. В технической литературе были подробно описаны опыты по газификации твердых топлив, основанные на таком принципе осуществления эндотермических реакций. Длительное время в стадии опытной разработки находился способ Пинч — Гиллебранда, который не нашел промышленного применения вследствие сложного конструктивного оформления газогенераторов и больших затрат металла и огнеупоров. Более простым оказался процесс Копперса, отличающийся от метода Пинч — Гиллебранда простотой конструктивного оформления, а также тем, что газификация в нем не проводится полностью до золы. В процессе Копперса из газогенератора выводится многозольное топливо [54].

Технологическая схема процесса получения синтез-газа из крупно-кускового топлива с циркуляцией газового теплоносителя по Копперсу показана на рис. 24.

Основные показатели работы этой установки следующие:

Характеристика топлива (буроугольных брикетов):	
размер, мм	60 × 40 (овальные)
влажность W_p , %	15,0
зольность A_p , %	5,5
теплота сгорания Q_B , ккал/кг	5200
Состав синтез-газа, %:	
CO_2	13,4
H_2	56,1
CO	27,9
CH_4	1,6
N_2	1,0
Теплота сгорания газа Q_B , ккал/нм ³	2710
Отношение $H_2 : CO$	2,0
Выход синтез-газа, нм ³ /кг	1,15
Выход смолы, %	4,5
Коксовый остаток на 1 кг исходного топлива, кг/кг	0,23
Содержание углерода в коксовом остатке, %	60,0
Унос пыли, %	8,6
К. п. д. газификации, %	60
Расход добавочного водяного пара (со стороны) на 1 м ³ газа, кг/м ³	
	0,19
Напряжение сечения шахты:	
по топливу, кг/(м ² ·ч)	1255
по газу, нм ³ /(м ² ·ч)	1440
Температура, °С:	
в топке регенератора	1500
дымовых газов	350
газа-теплоносителя при входе в печь	1150
синтез-газа при выходе из печи	770
верхнего газа на выходе из печи	120
Давление, мм вод. ст.:	
циркуляционного газа при входе в печь	350—400
синтез-газа при выходе из печи	80—130
верхнего газа	0—20

Основными преимуществами способа Копперса являются: повышенная производительность одного агрегата (25 000—30 000 нм³/ч); возможность непосредственно в печи получать газ заданного состава и использовать смолу полукоксования. Недостатком этого процесса являются громоздкость аппаратурного оформления и повышенные требования к качеству топлива (брикеты с содержанием мелочи 5—8% и влажностью 15—20%).

Наряду с созданием непрерывных процессов получения из крупнокускового топлива синтез-газов, получивших то или иное промышленное развитие, определенный интерес представляют разработки процессов электрогазификации указанных топлив. Электрический ток проходит непосредственно через уголь, служащий сопротивлением, нагревает его и реагирующие газы до температуры реакции. Известен электрогазогенератор мощностью 400 кВт, некоторое время находившийся в промышленной эксплуатации [22]. Расход электроэнергии на получение 1 м³ водяного газа составлял 1,6 кВт·ч.

На рис. 25 показана схема электрогазогенератора Иенсена [55]. В газогенераторе используются угольные брикеты, которые загружаются в камеру, где они нагреваются циркулирующим газом, поступающим из теплообменника, через который проходит горячий синтез-газ. Нагретые брикеты поступают в верхнюю шахту электрогазогенератора, где подвергаются карбонизации под действием тепла части получаемого синтез-газа. Продукты карбонизации после прохождения электрофильтра, где осажается смола, возвращаются в смеси с водяным паром в газогенератор. Твердый остаток карбонизации проходит в камеру электрогазификации, в стенках которой установлены электроды. Получаемый в этой камере горячий синтез-газ поступает частично в камеру карбонизации. Основная масса газа проходит через теплообменник к потребителю. Электрогазификация крупно-кускового твердого топлива в стационарном слое не получила пока промышленного развития. В настоящее время особый интерес к электрогазификации проявляется применительно к получению водорода в кипящем слое под давлением как стадии разрабатываемого процесса гидрогазификации углей (процесс Хайгэс).

Опубликованы результаты опытов на установке мощностью 100 кВт [56]. Опыты были проведены при температуре 980—1010° С, $p_{изб} = 70$ кгс/см², скорости подачи полукокса 37—75 кг/ч и водяного пара — 74—70 кг/ч. Глубина погружения электрода в слой составляла 6000 мм, плотность тока 0,4—0,6 А/см². Время пребывания полукокса в шахте составляло 10—20 мин. Состав получаемого газа: 17,4% CO; 8,9% CO₂; 32,7% H₂; 4,9% CH₄; 36,1% H₂O. Выход газа изменялся в пределах 0,75—1,2 нм³/кг полукокса.

Процессы газификации мелкозернистого топлива

Наиболее освоенным в крупном промышленном масштабе процессом получения газов из мелкозернистых топлив является газификация в кипящем слое при давлении, близком к атмосферному. В этом процессе могут быть использованы низкосортные мелкозернистые виды топлива и применены газогенераторы высокой

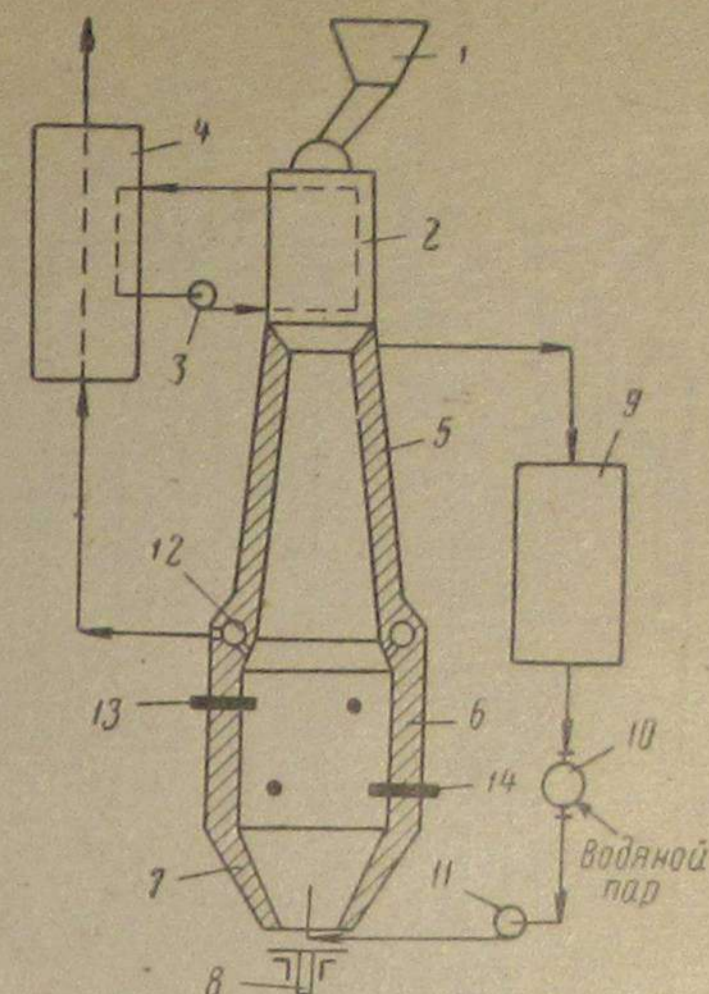


Рис. 25. Схема электрогазогенератора «Иенсен»:

1 — угольный бункер; 2 — подогреватель топлива; 3 — циркуляционная газодувка; 4 — теплообменник; 5 — шахта генератора; 6 — электропечь; 7 — зона охлаждения циркуляционным газом; 8 — узел удаления углеродистого остатка; 9 — газоочиститель; 10 — газоохладитель; 11 — циркуляционная газодувка; 12 — газоотвод; 13, 14 — электроды

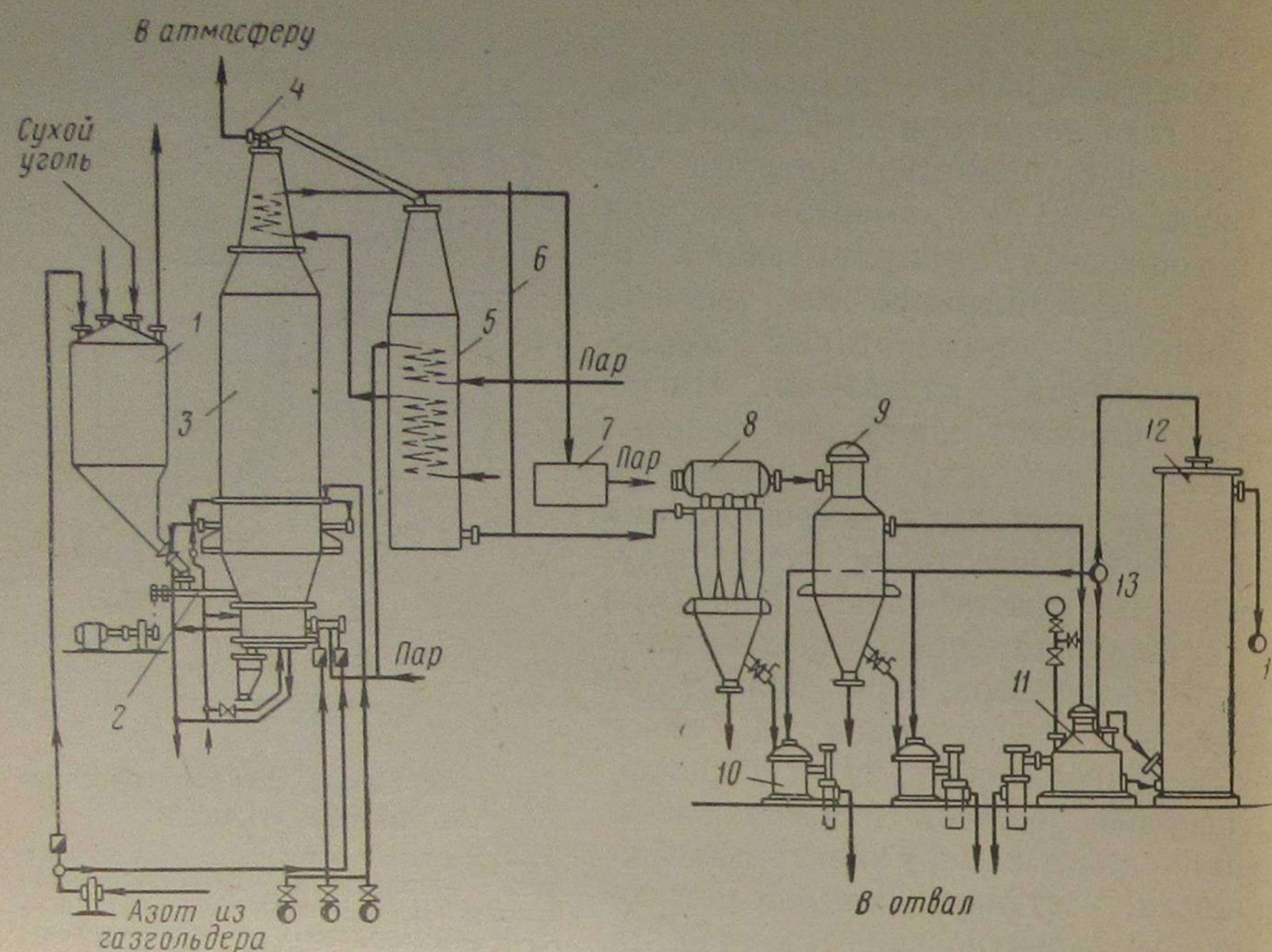


Рис. 26. Технологическая схема получения синтез-газа из мелкозернистых углей в газогенераторе ГИАП:

1 — бункер для угля; 2 — шнек; 3 — газогенератор; 4, 6 — выхлопные трубы; 5 — котел-утилизатор; 7 — сепаратор; 8 — батарея циклонов; 9 — мультициклон; 10 — мешалки для шлама; 11 — гидрозатвор; 12 — скруббер; 13 — коллектор воды; 14 — коллектор полуводяного газа

производительности. Получаемый газ не содержит смолы и высших газообразных углеводородов. Количество метана в газе составляет 0,2—0,75%. В сточной воде содержание фенолов невелико (0,25—0,3 мг/л), что облегчает ее очистку. Известны два типа газогенераторов, в которых используются кипящий слой — отечественные газогенераторы ГИАП и немецкие газогенераторы «Винклер». Производительность этих газогенераторов равна 25—30 тыс. $\text{нм}^3/\text{ч}$ синтез-газа.

Схема установки для получения синтез-газа из мелкозернистых твердых топлив в газогенераторах ГИАП показана на рис. 26.

Эксплуатационные показатели работы газогенераторов ГИАП при газификации бурых углей (0—10 мм) с получением газа для синтеза NH_3 даны в табл. 8 [57]. В качестве дутья использовалась паровоздушная смесь, обогащенная кислородом.

Удельный расход на 1 м^3 ($\text{CO} \times \text{H}_2$) следующий: топлива на газификацию 0,870 кг, пара 0,45 кг, кислорода 0,294 м^3 , электроэнергии 90 кВт·ч.

Газификация в кипящем слое осуществляется и на парокислородном дутье. Опыты по газификации ряда отечественных топлив в кипящем слое на парокислородном дутье были проведены ВНИГИ на

Наименование показателя	Уголь	
	сулюктинский (СССР)	маршский (БНР)
Влажность угля, %:		
исходного	21—33,5	39—44
подсушенного, поступающего на газификацию	10—12	12—15
Выход летучих V^r , %	33—34	55—64
Состав рабочей массы, %:		
углерод	52,8	44,4
водород	3,3	3,5
сера	1,4	5,7
азот	0,8	0,6
кислород	12,6	12,4
зольность	19,1	23,4
влажность	10,0	10,0
Теплота сгорания Q_H^p , ккал/кг	4730	4490
Температура плавления золы t_2 , °C	1140	—
Состав влажного первичного дутья, %:		
O_2	22—23	24—25
N_2	22—22,5	20,5—21
H_2O	56—54,5	55,5—54
Количество вторичного дутья к общему сухому дутью, %	30—35	25—30
Температура, °C:		
в слое	900—920	880—920
в шахте	1060—980	1060—960
после котла	240—280	200—240
Давление, мм вод. ст.:		
под решеткой	1500—2100	1500—2000
в шахте	700—1200	700—1200
после скруббера	250—400	200—300
Состав газа, %:		
CO_2	17,0	18,5
CO	31,0	30,8
H_2	32,0	29,2
CH_4	0,4	0,7
N_2	19,4	19,9
H_2S	0,2	0,9
Содержание горючих, %:		
в шлаке	15—25	12—20
в уносе	28—30	10—15
Выход золы, %:		
с выгребом	30—40	20
с уносом	60—70	80
Интенсивность газификации:		
по дутью, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	2400—4000	2100—4000
по топливу, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	2000—3500	2000—4000
К. п. д., %:		
газификации	68—70	—
установки	85—86	—

Таблица 9

Наименование показателя	Уголь		
	бабаевский	райчихинский	немецкий бурый
Влажность угля, %	12,0	9,1	—
Зольность угля, %	17,6	13,2	—
Температура, °С:			
в слое	815	850	—
в шахте	940	920	—
Вторичное дутье к общему сухому дутью, %	22,6	21,0	—
Состав газа, %:			
CO ₂	28,7	25,3	23,3
CO	22,8	30,8	33,2
H ₂	46,8	42,4	41,8
CH ₄	1,0	0,4	1,0
N ₂	0,7	0,1	0,7
Расходные коэффициенты на 1 м ³ (CO + H ₂):			
кислорода, м ³	0,36	0,30	0,32
пара, кг	1,0	0,63	0,73
К. п. д., %:			
газификации	51,5	57,4	—
тепловой	75,8	80,3	—

полупромышленной установке ГИАП производительностью 15—20 т/сут.

В табл. 9 даны показатели газификации бабаевского и райчихинского бурых углей, пересчитанные на промышленные условия по результатам опытов по газификации этих углей на указанной установке [18]. В этой же таблице даны средние показатели газификации бурых углей на немецких заводах.

Газогенераторы с кипящим слоем характеризуются рядом недостатков, в числе которых можно отметить ограниченный круг используемых топлив (реакционные и неспекающиеся угли, в основном бурые), повышенный унос топлива и высокую температуру отходящего газа. Для ликвидации этих недостатков был предложен процесс газификации Флеш — Винклер мелкозернистых топлив, особенностями которого являются: возможность газификации не только бурых углей, но и каменных (также умеренноспекающихся) и антрацитов; более низкая температура выходящего газа (300—400 вместо 800—900° С); меньшая запыленность газа (30 вместо 150—300 мг/им³); возможность периодически работать без применения кислорода [49].

Газогенератор имеет две шахты, соединенные газоходом, по которому подается дутье или проходит газ из одной шахты в другую. В течение первой фазы (15 мин) в обе шахты газогенератора подается парокислородное дутье сверху вниз, а образовавшийся газ удаляется через газоотводы обеих шахт. При этом топливо озольется, температура слоя повышается и возможно образование

кусков спекшегося шлака. В течение второй фазы (2—2,5 мин) в нижнюю часть одной из шахт подается пар или циркулирующий газ и одновременно сверху загружается топливо. При этом слой приводится в псевдооживленное состояние. Газовый поток с температурой 800—900° С вместе с уносом направляется во вторую шахту, где фильтруется через стационарный слой и снижает свою температуру до 300—400° С. Затем происходит переключение шахт. Циркулирующий газ используется для сокращения расхода водяного пара в связи с низкой степенью разложения водяного пара при его применении для создания кипящего слоя. На опытной установке мощностью 100 т/сут в Оппау, оборудованной газогенератором, имеющим шахту диаметром 920 мм и высоту 4000 мм (при высоте неподвижного слоя 1000 мм), был достигнут на буром угле газосъем, равный 1000 им³/(м³·ч), на каменном — до 1500 им³/(м³·ч) и был получен газ, содержащий около 15% CO₂, 40—44% H₂ и 35—42% CO.

Для устранения недостатков газификации топлива в кипящем слое ее осуществляют под давлением [20]. Можно отметить, что в опытах по парокислородной газификации ирша-бородинских бурых углей ($W^p = 10\%$) в кипящем слое под давлением 20 кгс/см² был получен газ следующего состава: 29,7% CO₂; 0,21% CH₄; 0,2% O₂; 20,2% CO; 42% H₂; 7% CH₄; 0,6% N₂. Расход 100% O₂ на 1 м³ неочищенного газа равен 0,16 им³, а водяного пара — 0,69 кг. Степень разложения водяного пара 37%. Унос снизился в несколько раз по сравнению с уносом в процессе при атмосферном давлении. Он составлял 5—7% рабочего топлива. К. п. д. газификации был равен 85—90%. Резко повысилась интенсивность процесса, которая при давлении 20 кгс/см² для топлив крупностью 0—10 мм может быть доведена до 8000—10 000 кг/(м²·ч).

Газы заданного состава могут быть получены из мелкозернистого топлива также в газогенераторах со стационарным слоем под давлением с использованием парокислородного дутья. Известны три такие промышленные установки: I — (Южная Африка), и II (Пакистан), работающие на каменных углях, и III (Южная Корея), использующая антрациты [24]. Необходимый состав газа, получаемого на этих установках, обеспечивается подбором соответствующего технологического режима газификации и газоочистки, а также дополнительным расщеплением газообразных углеводородов до и после использования очищенного газа для синтеза. Основные показатели работы указанных установок даны в табл. 10.

Процессы газификации пылевидного топлива

Первым промышленным процессом газификации угольной пыли в потоке газа для получения синтез-газа явился немецкий процесс Шмальдфельдта [54]. Этот процесс характеризуется подводом

Таблица 10

Наименование показателя	Установки		
	I	II	III
Диаметр газогенератора, м	3,7	2,6	3,2
Рабочее давление $p_{изб}$, кгс/см ²	26	16	20
Удельный съём сырого газа, м ³ /(м ² ·ч)	2600	1400	1500
Вид топлива	Каменный уголь Антрацит		
Состав топлива, %:			
С ^r	77,0	73,6	95,1
H ^r	4,5	5,6	1,19
O ^r	15,5	13,0	2,99
N ^r	1,6	1,2	0,50
S ^r	1,4	6,6	0,22
A ^c	30,0	13,0	22,0
W ^p	8,0	9,0	9,0
Размер частиц, мм	5—20, 20—60	3—25	5—30
Температура, °C:			
размягчения золы	1200	985	—
плавления золы	1350	1035	1500
Состав сырого неочищенного газа, %:			
CO ₂	29,5	30,0	30,0
H ₂ S	0,4	1,8	0,1
C _n H _m	0,2	0,7	0,1
CO	20,7	17,4	23,0
H ₂	39,3	39,3	41,8
CH ₄	9,5	9,9	3,9
N ₂	0,4	0,9	1,1
Состав очищенного газа, %:			
CO ₂	1,0	1,0	1,0
C _n H _m	0,3	0,6	0,2
CO	29,2	4,2	5,1
H ₂	55,5	79,5	86,6
CH ₄	13,4	14,4	5,6
	0,6	1,3	1,5
Удельный расход на 10 ⁶ ккал сырого газа:			
угля, кг	172	187,5	151,3
технического O ₂ (90—97%), м ³	51	46,2	87
водяного пара извне, кг	290	345	440

тепла, необходимого для проведения эндотермических реакций газообразования, с помощью перегретой в регенераторах циркулирующей смеси синтез-газа и водяного пара.

Основные показатели производства газа из бурых углей на установках Шмальдфельдта следующие:

Состав синтез-газа, %:	
CO ₂	15,4
H ₂	53,8
CO	26,2
CH ₄	2,2
N ₂	2,4
Теплота сгорания	2640 ккал/м ³

Интенсивность процесса:

по топливу	2150 кг/(м ² ·ч)
по газу	1190 м ³ /(м ² ·ч)

Производительность одного агрегата:

по топливу	27 т/ч
по газу	15 000 м ³ /ч

Расходные коэффициенты на 1000 м³ синтез-газа:

рабочее топливо, кг	1795
пар (со стороны), кг	236
электроэнергия, кВт·ч	25
вода, м ³	5

Преимущества установок Шмальдфельдта заключаются в том, что на них можно перерабатывать твердое топливо с большой влажностью и не крупного помола (> 2 мм до 50%). К недостаткам установки следует отнести громоздкость аппаратного оформления и трудности управления процессом в связи с частым шлакованием газогенератора.

Развитием процесса Шмальдфельдта явилась газификация пылевидных топлив по способу Паниндко (рис. 27), разработанному во Франции [30]. Отличительными особенностями этого процесса является применение высокоперегретого парокислородного или паровоздушного дутья вместо циркуляции газового теплоносителя. Перегрев дутья осуществляется до температуры 900—1000° С в двух попеременно работающих регенераторах, а разогрев регенераторов — за счет сжигания части получаемого на установке газа. Перегретое дутье поступает под купол газогенератора, куда вдувается воздухом или кислородом угольная пыль. Температура процесса регулируется температурой перегрева дутья и соотношением в нем кислорода и пара. Для предупреждения налипания шлака на футеровку в шахту газогенератора вводится водяной пар и создаются условия минимальной турбулизации газовых потоков [ламинарный режим]. В связи с этим приходится обеспечи-

вать длительное время пребывания пыли в газогенераторе, что увеличивает его реакционный объем. Агломерированные частицы шлака выпадают в гидрозатвор. Полученный газ вместе с озоленной угольной пылью проходит газогенератор сверху вниз и направляется в котел-утилизатор, после которого он очищается и охлаждается в газоочистных аппаратах. Процесс Паниндко был проверен при использовании

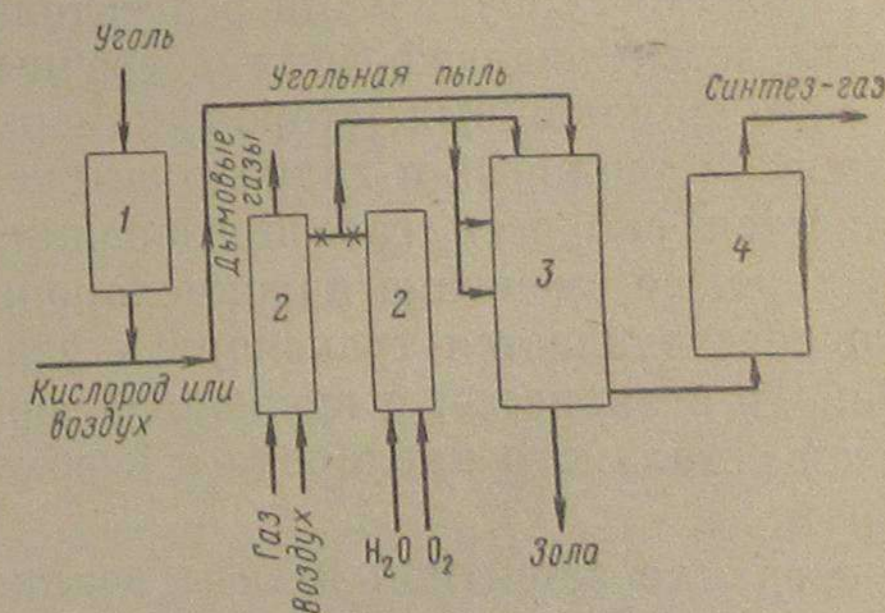


Рис. 27. Схема получения синтез-газа по способу Паниндко:

1 — узел угледготовки; 2 — регенераторы для подогрева парокислородного дутья; 3 — газогенератор; 4 — охлаждение с очисткой газа

различных углей — лигнитов, бурых и каменных. Наилучшие показатели достигаются при газификации твердых топлив с повышенной реакционной способностью.

При парокислородной газификации лигнитов были получены следующие показатели:

Состав получаемого газа, %:	
CO ₂	21,9
CO	29,4
H ₂	45,8
CH ₄	1,7
N ₂	1,3
Коэффициент использования углерода, % 90	
К. п. д., %:	
газификации	58—62
термический	64—72
Удельный расход на 1000 нм ³ (CO + H ₂):	
кислорода (100%) при получении газа для синтеза NH ₃ , нм ³	175
при получении газов для других синтезов, нм ³	250
водяного пара, кг	1600—2500
тепла для перегрева дутья, тыс. ккал	300—600

Другим направлением развития процессов получения синтез-газа из пылевидных топлив является их непосредственная парокислородная газификация при высоких температурах. К нему можно отнести процессы Копперс — Тотцека, Дюпона (Бабкок — Вилькокса), Тексако, Горного Бюро.

Процесс Копперс — Тотцека [58] позволяет использовать практически любые виды твердых топлив. По этому процессу построены установки для получения синтез-газа в Финляндии, Франции, Испании и в других странах. Этот процесс предлагается также для использования в производстве газов — заменителей природного газа. Особенности процесса Копперс — Тотцека являются:

высокая турбулизация реагентов в зоне газификации, которая достигается подачей двух встречных потоков топливной смеси с противоположных сторон камеры. В результате улучшения при этом тепловых и гидродинамических условий реакций увеличивается скорость газообразования и улучшается состав газа;

хорошее смешение парокислородной смеси с угольной пылью, что обеспечивается транспортом угля частью кислорода, используемого в процессе, и вдуванием через форсунку пыли с помощью смеси остаточного кислорода и необходимым для реакций водяным паром;

создание защитной завесы водяного пара для предохранения футеровки от шлакований, эрозии и действия высоких температур. Защитная завеса благодаря особенностям конструктивного оформления имеет конусообразную форму и обволакивает газифицирующийся пылеугольный факел. Общий вид газогенератора системы Копперс — Тотцека показан на рис. 28.

Требования к топливу для этого газогенератора сводятся к его подсушке до влажности, позволяющей нормальное измельчение. Крупность частиц топлива должна быть не более 0,082 мм.

Угольная пыль из общего большого бункера с помощью азота подается в сырьевые бункера, расположенные над каждой горелкой. Отсюда пыль шнеками транспортируется в горелки к месту смешения с частью кислорода. К каждой горелке, охлаждаемой водой, подведены три сырьевые линии, обеспечивающие бесперебойную подачу топлива даже в случае забивания одной из линий.

Остальной кислород насыщается водяным паром $t_{\text{нас}} = 50 \div 55^\circ \text{C}$, нагревается до $100-150^\circ \text{C}$ и вводится в топливный поток у выхода из форсунки. Через трубчатую рубашку, в которую заключена топливная дутьевая фурма, вводится перегретый водяной пар для защитной завесы. Догазовывание топливной пыли происходит в цилиндрической шахте, расположенной над газификационной камерой. Полученный газ проходит по экранированному газоходу в котел-утилизатор и далее в газоочистную систему.

Наиболее полные данные по процессу Копперс — Тотцека получены на промышленной установке в Финляндии [58]. Производительность газогенератора составляла 50 т/сут. Характеристика используемого топлива (верхне-силезский каменный уголь) дана в табл. 11.

Состав полученного газа был следующий: 12,6% CO₂; 34% H₂; 0,3% H₂S; 0,03% CH₄; 1,90% N₂; 51,1% CO. Теплота сгорания газа $Q_{\text{н}} = 2450$ ккал/нм³. Содержание органических сернистых соединений в газе было равно 40—42 г на 100 нм³, из которых 80% приходилось на долю COS, а остальные 20% — на долю CS₂. Количество уноса доходило до 10% от количества поступившей пыли. Объемное напряжение газогенератора по топливу равнялось 3 т/(м³·ч).

Удельный расход на 1000 нм ³ (CO + H ₂):	
угольной пыли (6400 ккал/кг), кг	662
водяного пара ($p_{\text{изб}} = 2,5$ кгс/см ²), кг	358

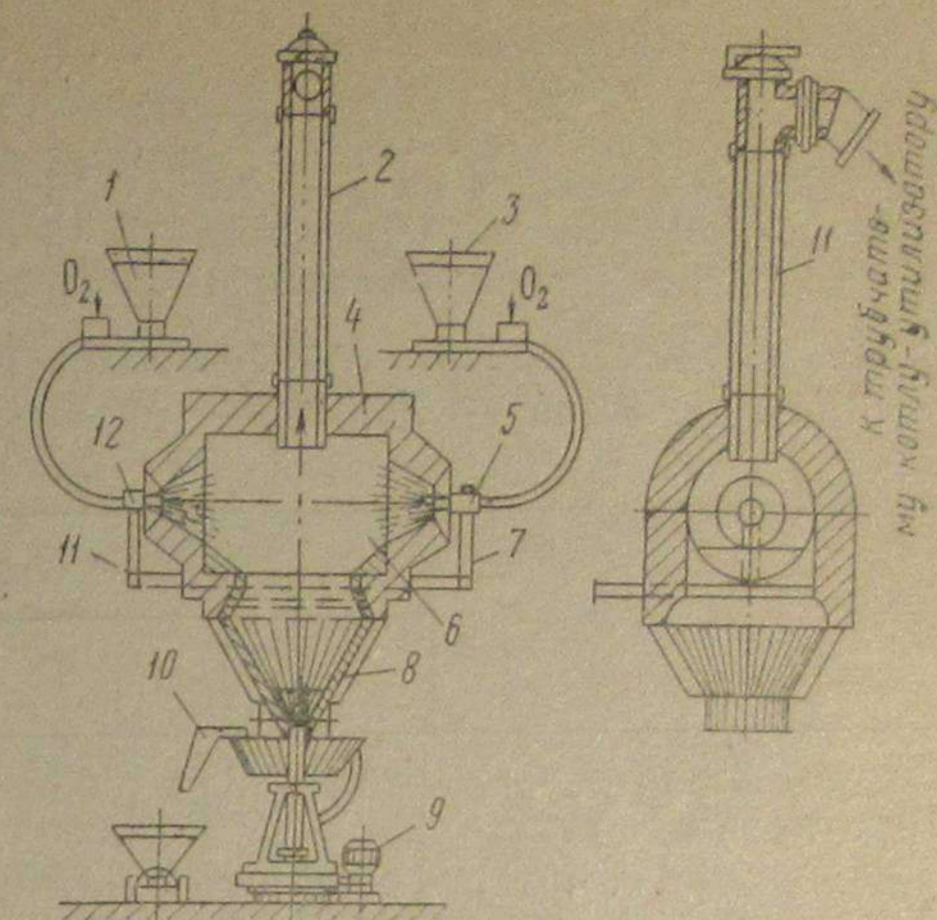


Рис. 28. Схема генератора «Копперс-Тотцека»:

1, 3 — бункера угольной пыли; 2 — экранированный газоход; 4 — корпус газогенератора; 5, 12 — газификационные горелки; 6 — камера газификации; 7, 11 — паропроводы; 8 — вращающийся скребок, охлаждаемый водой; 9 — привод; 10 — мокрый золоудалитель; 11 — трубчатый котел-утилизатор.

кислорода (98%), нм^3	363
электроэнергии, кВт·ч	55,5
воды, м^3	2,5
Удельный отход на 1000 нм^3 ($\text{CO} + \text{H}_2$); водяного пара ($p_{\text{абс}} = 15 \text{ кгс/см}^2$, $t = 280 \text{ }^\circ\text{C}$) кг уноса, улавливаемого и используемого, кг	712 60

К. п. д. процесса газификации равнялся 65,2%, а с учетом отходящего пара — 72,5%.

Таблица 11

Топливо	Содержание, %							Q_{H} ккал/кг
	C	H	S	N	O	A ^p	W ^p	
Рядовой уголь	63,80	3,94	0,98	1,14	8,02	14,12	8,0	5870
Подсушенная уголь- ная пыль	68,57	4,24	1,06	1,23	8,62	15,17	1,11	6400
Унос	49,79	0,01	0,49	0,36	0,00	49,35	—	4050
Смесь угольной пыли и уноса	67,04	3,84	1,01	1,15	7,90	18,10	1,01	6190

Следует отметить, что до сооружения установки в Финляндии процесс Копперс — Тотцека был испытан Горным Бюро США на установке мощностью 28 т/сут. Во время испытаний, длившихся несколько лет, наблюдались сильное шлакование стенок, эрозия футеровки и большие потери углерода. В связи с этим американские исследователи переключились на создание пылеугольных газогенераторов вертикального типа с жидким шлакоудалением. Был создан опытный газогенератор (рис. 29) мало отличающийся по конструктивному оформлению от стандартных котельных агрегатов с пылеугольным сжиганием. Производительность генератора по углю была 5,5 т/сут [30].

В этом газогенераторе по высоте можно выделить две зоны: верхнюю — первичной и нижнюю — вторичной газификации. Угольная пыль и дутье вводятся через горелки. Над газогенератором установлен котел-утилизатор. В нижней части газогенератора имеет отверстие для выхода расплавленного шлака. Угольная пыль и дутье, состоящее из кислорода и высокоперегретого пара, подаются через горелки в первичную зону газификации, где при температуре 1600°C основная часть топлива газифицируется. Затем газ направляется во вторичную зону газификации, где продолжается газификация в основном за счет оставшегося неразложившегося водяного пара. В газогенераторе были опробованы разные угли. Установлена возможность использования топлива без ограничений по температуре плавления золы. Размер частиц угольной пыли был 0,05—0,1 мм.

Аналогичный газогенератор более высокой производительности (326 т/сут) был построен фирмой «Дюпон» (США) [30]. В генераторе «Дюпон» предусмотрены только две дополнительные форсунки в нижней части зоны первичной газификации, расположенные под углом вверх, равным 15° .

Результаты газификации пыли различных каменных углей в газогенераторах Горного Бюро «Бабкок — Вилькоккс» и «Дюпон» даны в табл. 12.

На основании результатов работы опытной установки фирма «Дюпон» построила установку производительностью 17 т/ч по углю ($30\ 000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ по газу). На этой установке получали газ следующего состава: 15% CO_2 ; 40% CO ; 40% H_2 ; 1,0% CH_4 ; 4% N_2 .

Наряду с рассмотренными газогенераторами для пылевидных топлив, работающими при атмосферном давлении, в США были разработаны также газогенераторы для получения синтез-газа под давлением. К ним относятся газогенераторы «Тексако» и Горного Бюро, которые работают с жидким шлакоудалением. Они имеют вертикальную шахту и различаются только способом подачи топлива и реагентов. По способу Тексако [49] пылевидные твердые топлива газифицируются под давлением $p_{\text{изб}} = 20 \div 30 \text{ кгс/см}^2$. Особенностью способа является подача угольной пыли в газогенератор в виде пульпы, получаемой размолотом угля в мокрой мельнице или смешиванием угольной пыли с водой в отношении $T : \text{Ж} = 40 : 60$ или $T : \text{Ж} = 60 : 40$.

Принципиальная технологическая схема способа показана на рис. 30.

Пульпа из смесителя 1 насосом 2 подается в испаритель 3, где ее жидкая фаза испаряется. Полученный пар под давлением $p_{\text{изб}} = 20 \div 30 \text{ кгс/см}^2$, увлекающая угольную пыль, с температурой $370\text{—}540^\circ\text{C}$ выходит из испарителя и поступает в газогенератор 6. Перед входом в газогенератор смесь водяного пара и угольной пыли проходит циклонный сепаратор 5, в котором отделяется избыток пара. Оставшаяся рабочая смесь водяного пара и угольной пыли вводится в газогенератор аксиально или по касательной через охлаждаемую водой форсунку. Кислород перед поступлением в газогенератор проходит подогреватель 4. Через особую форсунку, также охлаждаемую водой, он вводится в газогенератор. Процесс газификации протекает с расплавлением шлака,

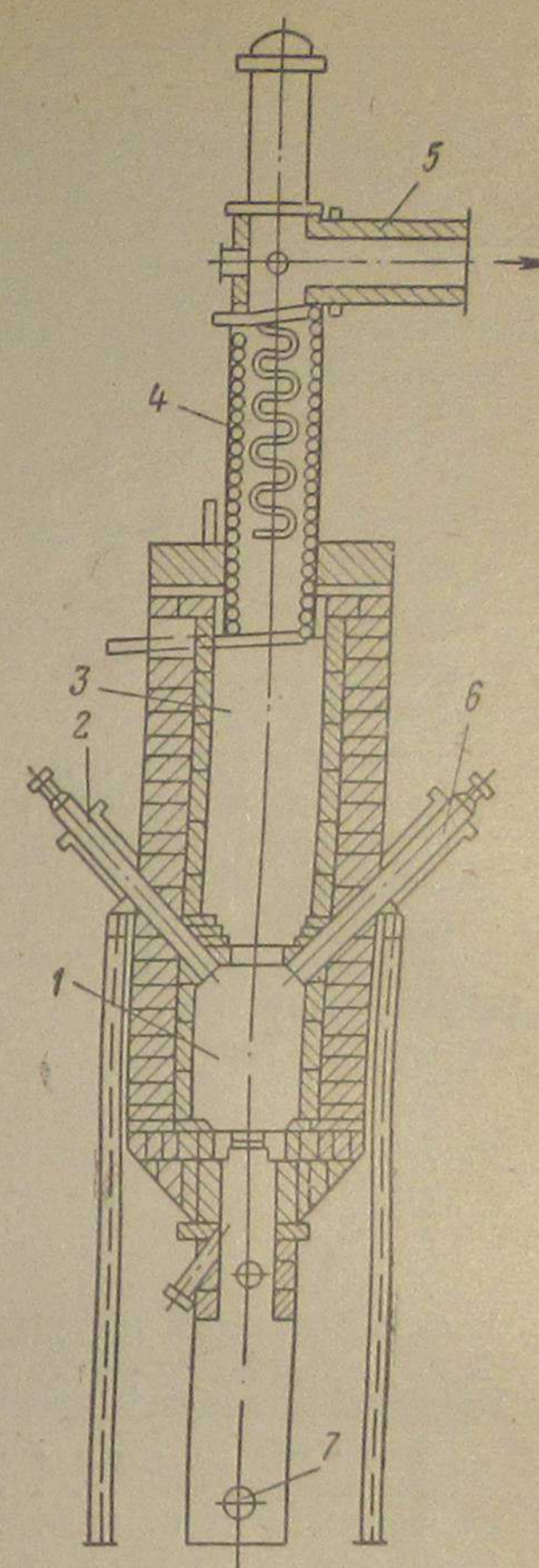


Рис. 29. Схема газогенератора системы Горного Бюро США для газификации пылевидного топлива с жидким шлакоудалением:

1 — первичная зона газификации; 2, 6 — форсунки; 3 — вторичная зона газификации; 4 — котел-утилизатор; 5 — газозоотвод; 7 — шлакоотвод

Наименование показателя	Газогенератор	
	Горного Бюро	«Дюпон»
Характеристика топлива (каменный уголь), %:		
C ^c	71,7	80,7
H ^c	4,7	5,4
S ^c	1,5	0,8
N ^c	1,3	1,6
O ^c	6,2	8,2
A ^c	14,6	3,3
Температура, °C:		
угля на входе	144	163
кислорода на входе	268	35
водяного пара на входе	268	163
Удельный расход:		
кислорода, нм ³ /кг	0,51	0,59
водяного пара, кг/кг	0,58	0,88
Состав сухого газа, %:		
CO ₂	14,8	16,2
CO	44,2	40,2
H ₂	38,7	39,4
CH ₄	0,4	0,7
O ₂	0,1	0,2
C _m H _m	0,5	0,4
N ₂	1,3	2,9
Степень использования углерода, %	85,2	84,1
К. п. д. газификации, %	69,0	68,5
Удельный расход на 1000 нм ³ (H ₂ +CO):		
угля, кг	680	580
кислорода, нм ³	338	337
водяного пара, кг	400	510

который гранулируется в воде, заполняющей нижнюю часть газогенератора. Металлический корпус газогенератора внутри охлаждается водой, которая проходит по змеевику, а затем направляется на питание котла-утилизатора, установленного по ходу газа за газогенератором. Температура внутри газогенератора обычно превышает температуру плавления золы. Уголь в отдельных случаях смешивают с флюсующими добавками.

Рис. 30. Схема процесса газификации угольной пыли под давлением по способу Тексако

На установке были испытаны различные твердые топ-

лива — от бурых углей до антрацитов. Во всех случаях процесс газификации отличался высокой интенсивностью, а получаемый газ — малым содержанием метана. Производительность опытной установки по газу составляла около 800 нм³/ч. Интенсивность газификации по углю достигала 5000 кг/(м²·ч) при $p_{изб} = 15$ кгс/см². Возможность дальнейшей интенсификации была связана с ограничениями производительности топливоподающей системы. Состав получаемого газа следующий: 10—25% CO₂; 74—89% CO × H₂; 1% CH₄. Расход кислорода — 350 нм³ на 1000 нм³ (CO × H₂), к. п. д. процесса газификации 80—90%, степень использования углерода 90—95%.

Газогенератор для газификации пылевидных топлив на парокислородном дутье под давлением, разработанный Горным Бюро (США), показан на рис. 31 [49]. Производительность газогенератора 300 кг/ч.

Подготовленная угольная пыль поступает в пневматический питатель, откуда инертным газом подается по трубе в газогенератор. Камера газификации газогенератора футерована корундовой трубой по слою плавленого окисноалюминиевого цемента.

Дутье подается через форсунку, обеспечивающую хорошее его смешение с угольной пылью, поступающей сверху по трубке. Смешение осуществляется подводом кислорода и водяного пара через расположенные в горелке 16 отверстий диаметром 1,6 мм. Прошедшие через отверстия струи дутья пересекают поток угольной пыли и обеспечивают хорошее смешение. Инертный газ,

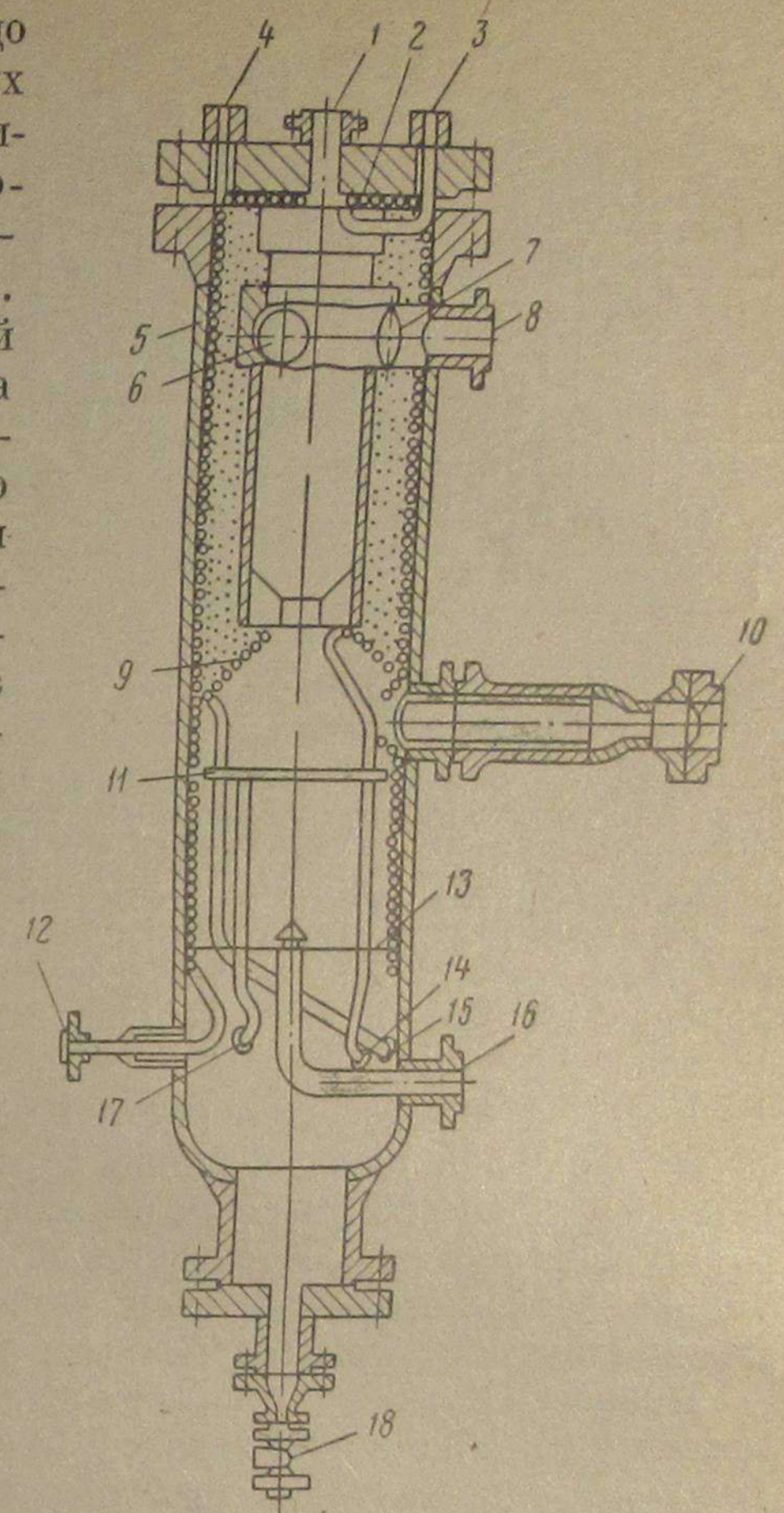


Рис. 31. Газогенератор системы Горного бюро США для газификации пылевидного топлива под давлением:

1 — отверстие для растопочной горелки; 2, 3, 4 — змеевики; экранирующие верхнюю крышку; 5 — экран боковой стенки; 6 — подача пара; 7 — подача угля; 8 — подача кислорода; 9 — опорный змеевик; 10 — взрывной клапан; 11 — распылительная кольцевая труба; 12 — вход воды в экран боковой стенки; 13 — уровень воды в газогенераторе; 14 — выход воды из опорного змеевика; 15 — вход воды в опорный змеевик; 16 — выход газа; 17 — вход воды; 18 — запирающий кран

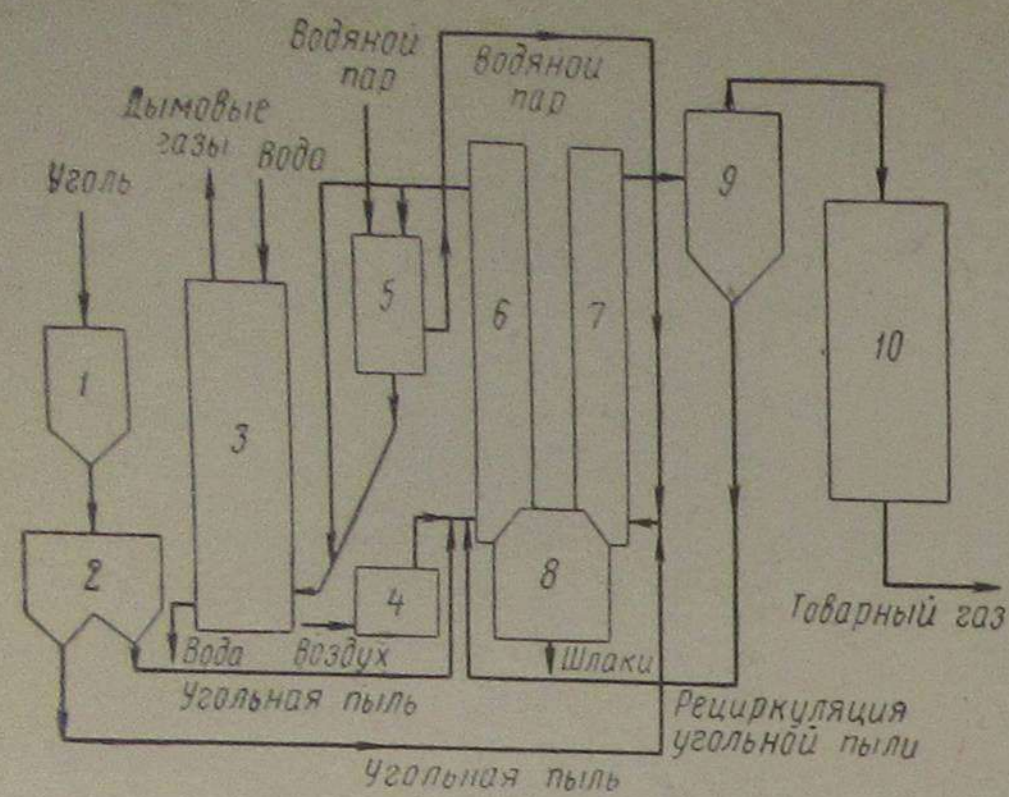


Рис. 32. Схема газификации углей по способу Руммеля:

1 — бункер угольной пыли; 2 — скруббер дымовых газов; 3 — питатель угольной пыли; 4 — воздухоподогреватель; 5 — пароперегреватель; 6 — шахта газификации; 7 — шахта горения; 8 — ванна с расплавленными шлаками; 9 — пылеуловитель; 10 — система охлаждения и очистки газа

лерода 90%. В опытах наблюдался повышенный износ футеровки.

Большой интерес проявляется к созданию процессов газификации угольной пыли в ванне с расплавленными веществами — шлаками (процесс Руммеля), солями (процесс Келлога) или железом (процесс Этгэс). Последние два процесса используются как основа технологических схем производства газов высокой теплоты сгорания. Они рассмотрены ранее.

Процесс Руммеля разрабатывался раньше указанных процессов [59]. Уже в 50-х годах в ФРГ была создана опытная установка с одношахтным газогенератором «Руммель» диаметром 0,9 м, высотой 10 м, производительностью примерно 4000 нм^3 по синтез-газу.

Газогенератор «Руммель» (рис. 32) состоит из охлаждаемой водой цилиндрической шахты, в нижней части которой между стенками шахты и центральным выпуском шлака имеется шлаковая ванна. Ввод топлива и дутья осуществляется сверху вниз тангенциально через расположенные по всей периферии сопла. Под воздействием вводимых потоков шлак находится в турбулентном движении. Высота шлаковой ванны около 0,5 м, температура 1600°C . Шлак является аккумулятором тепла и средством для тепло- и массопередачи. Он содействует течению реакций газификации. Роль футеровки на стенках шлаковой ванны играет слой застывшего шлака. Введенное в шлаковую ванну топливо увлекается вращающимся потоком шлака, перемешивается с ним и реагирует с сопутствующим ему дутьем.

В табл. 13 даны показатели процесса газификации немецких и бурых каменных углей в газогенераторе «Руммель».

циркулируя в системе, проходит циркуляционный компрессор, пневматический питатель, отбойную камеру и возвращается в циркуляционный компрессор.

На опытной установке был получен газ с содержанием около 10% CO_2 и около 85% ($\text{CO} + \text{H}_2$). На 1000 нм^3 ($\text{CO} + \text{H}_2$) расходовалось 590 кг угля, 340 нм^3 кислорода и 192 кг водяного пара. Интенсивность процесса газификации составляла 1920 $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, а степень использования уг-

Наименование показателя	Уголь рурский			
	бурый		каменный	
Характеристика топлива:				
размер частиц, мм	0,3		0—0,2	
теплота сгорания, ккал/кг	4800	5260	7360	
W^p , %	15	8	—	—
A^c , %	до 50		—	—
Дутье	Воздух		$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Воздух $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Интенсивность газификации по углю, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	2000—2500	4000	1500—2000	3000
Выход газа, $\text{нм}^3/\text{кг}$	3,1	1,8	5,0	2,6
Удельные расходы на 1 т угля:				
воздуха, нм^3	2000	—	3900	—
кислорода (97%), нм^3	—	330	—	540
водяного пара, кг	—	250	—	660
Утилизация водяного пара ($p_{\text{абс}} = 75 \text{ кгс}/\text{см}^2$, $t = 475^\circ\text{C}$) на 1 т угля, т	0,6	0,7	1,1	0,8
Состав газа, %:				
CO_2	6,5	15,0	5,0	13,6
CO	25,0	43,5	25,4	42,5
H_2	18,0	40,0	9,5	42,5
N_2	50,0	1,0	60,0	1,2
Теплота сгорания газа, ккал/ нм^3	1260	2385	1020	2390
К. п. д., %:				
газификации	82	83	66	82
термический (установки)	92	94	91	93

Приведенные данные по современному состоянию техники газификации твердых топлив позволяют сделать следующие выводы:

1. Имеется большое число освоенных в промышленности, а также экспериментально разработанных процессов газификации твердого топлива для получения различных газов заданных теплоты сгорания и состава. Предложен ряд новых процессов газификации твердых топлив, а главным образом для получения газов — заменителей природного газа и энергетических газов (из сернистых топлив). Многие из этих процессов проходят опытно-промышленную проверку.

2. Достаточно четко определен переход от использования крупнокускового топлива к широкому использованию мелкозернистого и пылевидного топлива. Это связано, с одной стороны, с механизацией и развитием открытых методов угледобычи,

приводящих к большому содержанию в углях мелочи, с другой стороны, — с применением мелких и пылевидных топлив, что позволяет интенсифицировать процесс газификации и благоприятствует созданию мощных газогенераторов.

3. Большое развитие получают процессы газификации твердых топлив под давлением выше атмосферного. В некоторых новых процессах получения газов — заменителей природного газа предлагается осуществлять газификацию твердых топлив под давлением, которое во много раз превышает атмосферное.

4. Особое внимание уделяется развитию многоступенчатых процессов газификации твердых топлив, в которых на каждой ступени создаются наиболее благоприятные условия для той или иной стадии их переработки. В ряде новых процессов получения газов — заменителей природного газа термическое разложение топлива проводится самостоятельно в атмосфере водорода, смесей водорода и водяного пара или смесей синтез-газа и водяного пара. Твердый остаток термического разложения топлива подвергается газификации или сжиганию в отдельных аппаратах.

5. В технологических схемах производства газов из твердого топлива большой удельный вес приобретают сооружения и устройства по подготовке топлива перед подачей его в газогенераторы. Это наблюдается и для оборудования по очистке газов, так как требуется более тонкая очистка их в связи с проведением на газовых станциях дополнительных операций на катализаторах (например, метанирование) при получении газа необходимых кондиций.

6. Проявляется интерес к созданию новых процессов газификации твердых топлив на основе использования тепла атомных реакторов и применения электроэнергии. Придается значение применению катализаторов для осуществления низкотемпературных процессов газификации с использованием указанных источников тепла.

ТВЕРДОЕ ТОПЛИВО КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

Разнообразие свойств натурального твердого топлива, а также особенности условий газификации его требуют при организации технологического процесса тщательного учета свойств используемого топлива. В противном случае это может привести к неправильным выводам о непригодности топлива для газификации или к неоправданному ухудшению показателей работы газогенератора.

К числу основных свойств твердого топлива, определяющих его пригодность для газификации, следует отнести: спекаемость; шлакообразующую способность; механическую и термическую прочность; гранулометрический состав; зольность, содержание влаги и серы.

1

СПЕКАЕМОСТЬ ТОПЛИВА

Характеристика топлива с точки зрения спекаемости определяет возможность организации процесса газификации его как системы, состоящей из большого числа отдельных частиц.

Известно, что при нагревании до определенной температуры некоторые угли (преимущественно каменные) в результате термической деструкции угольного вещества переходят в пластическое состояние. Угольные зерна срачиваются между собой вследствие размягчения, появления жидких продуктов термического разложения, наличия между зернами контакта и эффекта давления вспучивания.

Начало образования пластической массы у большинства спекающихся углей находится в интервале температур 350—430° С, а температура начала затвердевания ее равна 510—520° С. Спекание угля заканчивается между 500 и 600° С.

Спекаемость топлив проявляется тем лучше, чем выше выход летучих на горючую массу при нагреве топлива до 500° С и чем больше показатель $\frac{C^r + H^r}{O^r}$, т. е. чем больше содержание в летучих топлива углеводородных и меньше кислородсодержащих соединений. Способностью спекаться не обладают торф, бурые угли и антрациты, а также каменные угли типа тощих и длиннопламенных.

Спекаемость углей зависит от условий нагрева топлива. При быстром нагреве углей спекаемость их улучшается. Так, при медленном нагреве черемховского угля до 360° С со скоростью меньше 10° С/мин была установлена практически полная потеря спекаемости. При быстром нагреве (30 и 60° С/мин) из этого же

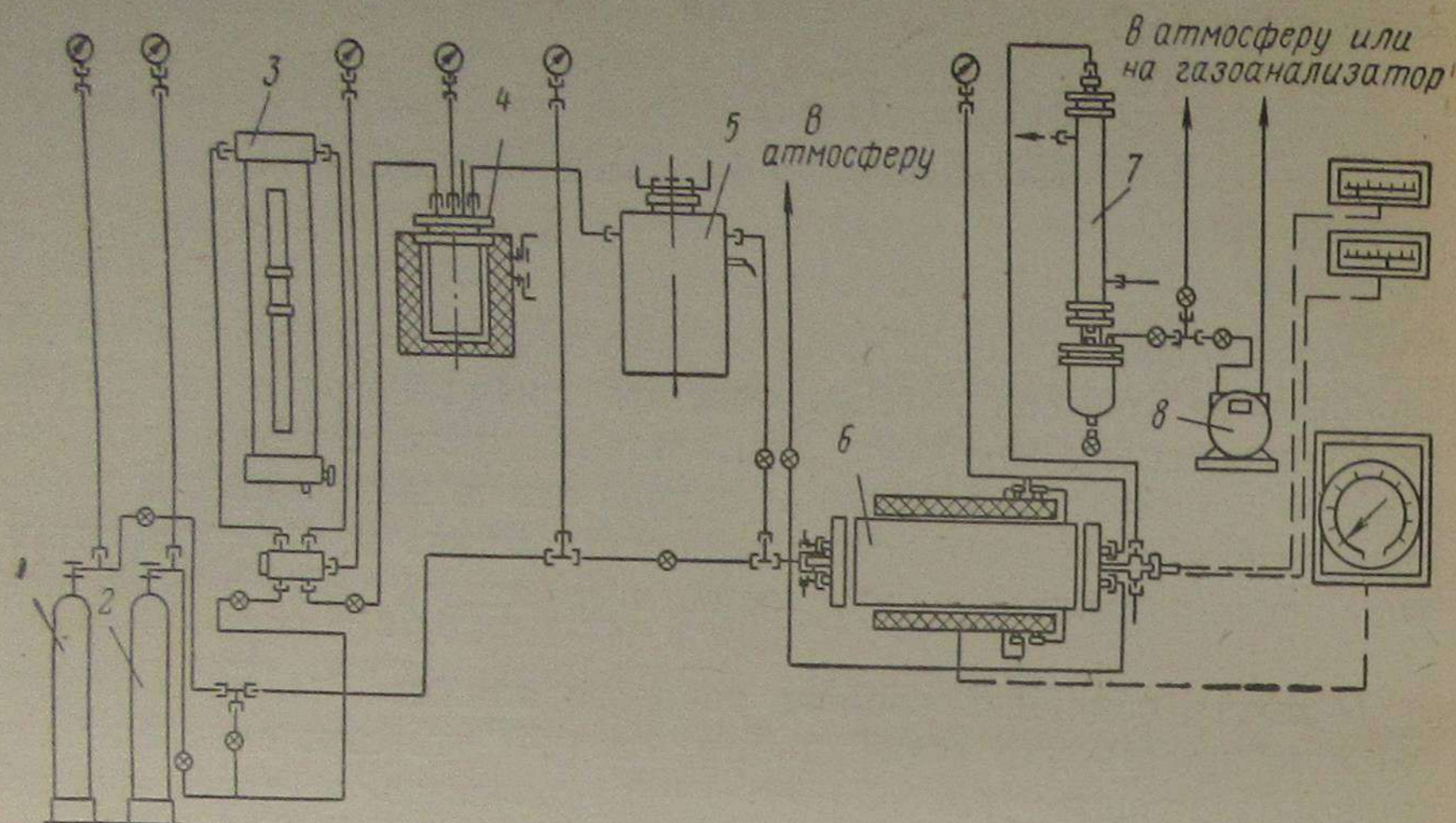


Рис. 33. Технологическая схема установки по исследованию влияния давления и состава дутья на спекаемость углей:

1, 2 — газовые баллоны; 3 — дифференциальный манометр; 4 — буфер; 5 — подогреватель дутья; 6 — реактор; 7 — холодильник с конденсатосборником; 8 — газовый счетчик

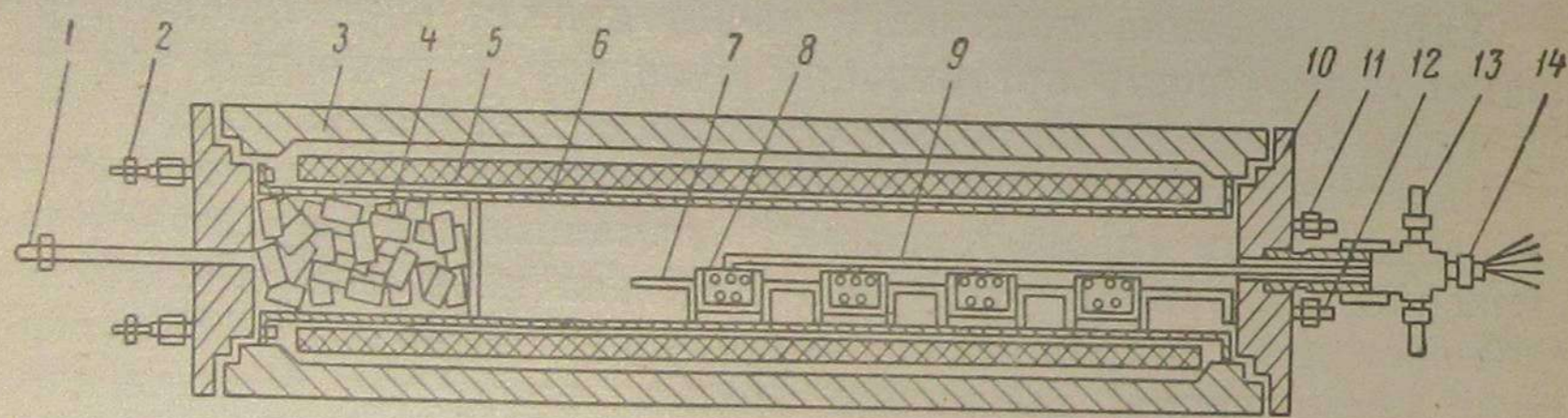


Рис. 34. Реактор для исследования влияния давления на спекаемость углей:

1 — ввод дутья; 2 — электроввод; 3 — корпус реактора; 4 — фарфоровая насадка; 5 — внутренняя электрическая печь; 6 — внутренняя реакционная трубка; 7 — подставка для стаканчиков; 8 — стаканчик; 9 — термопара; 10 — крышка реактора; 11 — вывод дутья; 12 — аварийный ввод; 13, 14 — вывод термопар

угля был получен удовлетворительный кокс [61]. Благоприятствует спеканию углей рост давления в системе. Этот вопрос достаточно изучен для механического сжатия. Менее изучено изменение спекающей способности углей при росте газового давления.

Было установлено [62], что с повышением внешнего газового давления увеличивается пластификация угольного вещества, повышаются спекаемость загрузки и прочность получаемого кокса. При этом наблюдалось также цементирующее действие высокомолекулярных продуктов крекинга смолы при их отложении на поверхности включений пластической массы угля.

Для изучения спекаемости углей в условиях, соответствующих условиям газификации твердого топлива, были проведены

эксперименты по влиянию газового давления и состава газовой среды на процесс спекания каменных углей. Слой топлива продували различными газами. Для этого была создана экспериментальная установка, обеспечивающая необходимую подачу дутья разного состава, регулировку давления и скорости нагрева.

Установка была снабжена специально сконструированным реактором высокого давления, который имел наружный и внутренний электрообогревы, а также ряд вспомогательных аппаратов (рис. 33).

Реактор (рис. 34) был изготовлен из жароупорной стали и имел внутренний диаметр 130 мм, наружный — 170 мм и общую длину 700 мм. В реакторе установили электрически обогреваемую трубку из нержавеющей стали диаметром 65 мм и $H = 600$ мм, в которую помещали четыре металлических стаканчика диаметром 35 мм и $H = 25$ мм, в стенке и дне которых на расстоянии 6 мм друг от друга были просверлены отверстия диаметром 0,5 мм. В стаканчики загружали исследуемый уголь и вводили термопары, показывающие температуры поверхности угля каждой загрузки. Выделяющиеся при термическом разложении углей парогазовые продукты вместе с поступающим дутьем направлялись из внутренней трубки реактора в холодильник с конденсатосборником. Неконденсирующиеся газы через дроссель после отбора соответствующих проб выпускали в атмосферу. Крупность воздушно-сухих углей составляла 1—2 мм, масса угля, загружаемого в стакан, равнялась 8—10 г. Нагрев проб до заданной температуры производился в течение 20 мин при требуемом давлении и режиме подачи дутья. Затем нагрев выключали, снижали давление, и стаканчики вместе с установкой быстро охлаждали до температуры 150° С с продувкой холодным азотом. После этого выключали подачу азота, установку охлаждали в течение суток до комнатной температуры, выгружали пробы угольного остатка для изучения изменения спекаемости углей и его механической прочности.

Показатель R рассчитывали по формуле

$$R = \frac{a}{Q} \cdot 100,$$

где R — спекаемость, %; a — масса частиц ≥ 2 мм в общем остатке; Q — общая масса угольного остатка.

Чем больше R , тем выше способность угольных частиц спекаться.

Показатель механической прочности получаемых угольных частиц Π определяли следующим образом.

После определения спекаемости угольный остаток прокручивали во вращающемся барабане диаметром 200 мм (частота вращения 50 об/мин) трижды по 5 мин. После каждой обработки остаток подвергали рассеву на сите с отверстиями 2 мм и определяли массу остатка на сите.

Показатель механической прочности угольных частиц рассчитывался по формуле

$$P = \frac{100}{3Q} \left(\frac{a+d}{2} + b + c \right), \%$$

где P — индекс прочности угольного остатка, %; d — масса частиц > 2 мм в остатке после третьей обработки в барабане; b — масса частиц > 2 мм после первой обработки в барабане; c — масса частиц > 2 мм в остатке после второй обработки в барабане. Чем больше P , тем выше механическая прочность остатка угля.

Характеристика использованных углей дана в табл. 14.

Таблица 14

Марка угля	W^a	A^c	V^r	C^r	H^r	N^r	$S_{об}^r$	Спекаемость по методу Рога	
								Вся загрузка	Класс 1—2 мм
Г	3,09	6,25	41,17	82,81	5,78	2,48	0,33	36	29
Д	3,96	5,91	42,40	80,53	4,44	2,66	0,30	11	13
СС	1,67	8,36	19,32	88,10	4,33	2,13	0,22	15	14
Т	0,71	13,89	12,89	90,64	3,94	—	0,34	0	0

Эксперименты проводились при избыточных давлениях в аппарате 0; 5; 10 и 20 кгс/см²; температурах 350, 450, 550 и 700° С; без продувки слоя газами; с подачей в слой потока азота, азотно-кислородных смесей (2% O₂ + 98% N₂; 6% O₂ + 94% N₂), азотно-углекислой смеси (10% CO₂, 89,5% N₂ и 0,5% O₂).

Результаты опытов при $t = 550^\circ \text{C}$ и различных давлениях даны в табл. 15.

Таблица 15

Давление $P_{изб}$, кгс/см ²	Дутье	Уголь марки Г			Уголь марки Д		
		Уменьшение массы пробы, %	П	Р	Уменьшение, массы пробы, %	П	Р
0	N ₂	32,1	69,7	98,5	34,0	15,1	53,0
5	N ₂	29,8	79,0	99,0	33,1	29,3	71,1
10	N ₂	27,5	79,5	98,4	32,4	55,5	82,5
20	N ₂	28,0	86,4	99,4	32,1	67,5	88,2
5	Без дутья	28,5	75,5	97,2	32,9	20,5	60,0
10	То же	27,8	82,9	99,2	32,1	64,4	88,1
20	»	27,0	82,0	97,7	31,8	64,0	81,4

Давление $P_{изб}$, кгс/см ²	Дутье	Уголь марки СС			Уголь марки Т		
		Уменьшение массы пробы, %	П	Р	Уменьшение массы пробы, %	П	Р
0	N ₂	13,3	31,5	69,5	—	—	—
5	N ₂	12,5	31,8	83,4	5,7	3,5	6,5
10	N ₂	12,2	31,0	84,0	5,9	0,9	11,8
20	N ₂	12,0	36,0	84,5	5,8	6,1	20,7
5	Без дутья	12,4	31,4	77,5	5,5	3,1	9,1
10	То же	12,3	40,2	78,9	5,5	5,0	7,7
20	»	13,5	38,8	75,8	5,4	1,6	3,5

Применение продувки слоя инертными газами при прочих равных условиях незначительно снижает спекаемость частиц (см. табл. 15). Вынос парогазовых продуктов термического разложения угля не устраняет явления спекаемости. Продувка слоя инертными газами способствует некоторому увеличению выхода летучих, причем изменение этого выхода с ростом давления одинаково при нагреве с продувкой и без продувки слоя.

Давление в большей степени влияет на выход летучих из газовых и длиннопламенных углей по сравнению с этим показателем для углей марок СС и Т. Уменьшение выхода летучих с ростом давления для одного и того же угля обусловлено вторичными процессами в газовой фазе, эффект которых усиливается с увеличением времени пребывания газов в аппарате в связи с изменением давления. Изменение давления значительно влияет на показатель способности спекаться у длиннопламенных углей. Тощий уголь марки Т, который при нормальном давлении не проявляет способности к спеканию, уже при избыточном давлении 5 кгс/см² начинает спекаться.

Влияние температуры на спекаемость углей указанных марок выражено достаточно определенно (табл. 16).

Повышение температуры, при прочих равных условиях, приводит к увеличению спекаемости для всех углей в интервале температур 450—550° С. Дальнейшее повышение температур до 700° С практически мало влияет на спекаемость углей. Весьма существенным для оценки углей с точки зрения их газификации является сравнительное изменение способности спекаться и механической прочности угольного остатка. Способность спекаться проявляется значительно, чем увеличение при этом механической прочности. Спекаемость некоторых углей обусловлена, по-видимому, в основном физическим взаимодействием отдельных зерен.

Глубокие физико-химические процессы, приводящие к прочному спеканию частиц, при этом выражены в меньшей степени.

В табл. 17 дано изменение спекаемости углей в процессе их газификации при разных составах дутья и давлениях.

При нагреве углей в присутствии кислорода спекаемость каменных углей снижается. Особенно резко это наблюдается для длиннопламенного угля. Снижение спекаемости каменных углей в кислородсодержащей газовой среде может быть объяснено окислением активных боковых групп макромолекул угля и разрушением структуры веществ, способствующих спеканию угольных частиц. Процесс окисления протекает очень интенсивно в течение сравнительно короткого времени.

При подаче в слой смеси CO_2 с азотом уменьшение массы проб разных каменных углей было почти такое же, как при азотной продувке. Однако полученные показатели R и P были меньше, чем при прочих равных условиях в среде азота. По-видимому, при наличии CO_2 в реакционной зоне в физико-химические процессы спекания включаются новые реакции с участием CO_2 , механизм которых требует специального изучения.

Таким образом, хотя при повышении давления и увеличивается спекаемость каменных углей, действие кислорода и двуокиси углерода в значительной мере устраняет это явление.

Результаты проведенных опытов позволяют сделать вывод о практической возможности непосредственной газификации некоторых каменных углей, дающих при нагреве под давлением малопрочный твердый остаток. При газификации таких топлив под давлением нормальному ведению процесса будет благоприятствовать ворошение слоя, вызываемое интенсивным его сходом при повышенной производительности газогенератора.

Основными путями предотвращения спекания углей при их газификации в газогенераторах под давлением, как показывают проведенные эксперименты и промышленная эксплуатация, следует считать:

1) сохранение слоя топлива с помощью механических устройств в рыхлом состоянии до окончания периода размягчения и спекания. Следует учитывать, что пластический слой в газогенераторах на парокислородном дутье под давлением имеет большую глубину вследствие более повышенной температуры размягчения и меньшего теплосодержания газов для прогрева топлива (меньший выход газа). В связи с этим в каменноугольных газогенераторах «Лурги» под давлением предусмотрены механические устройства, которые конструктивно сложны и не всегда надежно работают в условиях высоких температур и давлений. При этом наблюдается также повышенный унос пыли;

2) обработку топлива кислородсодержащими газовыми смесями при температурах и концентрациях кислорода, недостаточных для воспламенения.

Таблица 16

Наименование показателя	Марка угля	Дутье—азот												
		$t = 450^\circ \text{C}$				$t = 550^\circ \text{C}$				$t = 700^\circ \text{C}$				
		Давление $P_{\text{изб}}$, кгс/см ²			0	Давление $P_{\text{изб}}$, кгс/см ²			0	Давление $P_{\text{изб}}$, кгс/см ²			0	
Выход летучих веществ, %	Г Д СС Т	0	5	10		20	0	5		10	20	0		5
		27,0	23,3	22,2	20,8	32,4	29,8	27,5	28,0	36,6	34,1	33,9	31,6	
		30,2	29,5	27,1	26,2	34,6	35,4	32,1	32,4	39,2	38,0	38,3	36,8	
		40,0	7,1	8,6	7,6	43,3	12,5	12,0	12,2	17,4	16,7	17,1	16,1	
	Показатель спекаемости R , %	Г Д СС Т	0	5	10	20	—	5,7	5,9	5,85	97,0	98,2	97,8	99,6
			95,4	97,5	98,0	97,6	98,5	99,0	98,4	99,4	97,0	98,2	97,8	99,6
			14,7	60,0	81,2	57,5	53,0	71,1	82,5	88,2	49,3	70,2	83,4	78,5
			44,2	63,4	63,1	39,7	69,5	83,5	84,0	84,5	69,4	85,0	86,0	81,0
	Механическая прочность P , %	Г Д СС Т	0	5	10	20	—	—	—	—	81,6	79,0	82,2	83,0
			64,1	72,0	66,6	68,5	69,7	79,0	79,5	86,4	81,6	79,0	82,2	83,0
			4,5	16,9	51,4	49,9	15,1	29,3	55,5	67,5	40,9	20,6	67,1	58,0
			11,5	19,8	24,8	10,0	31,5	31,8	31,0	36,1	23,7	32,2	35,4	37,6

Давление $P_{изб}$ кг/см ²	Дутье	Уголь марки Г			Уголь марки Д			Уголь марки СС			Уголь марки Т		
		Уменьшение массы пробы, %	П, %	Р, %	Уменьшение массы пробы, %	П, %	Р, %	Уменьшение массы пробы, %	П, %	Р, %	Уменьшение массы пробы, %	П, %	Р, %
0	100% N ₂	32,4	69,7	98,5	34,0	15,1	53,0	13,3	31,5	69,5	—	—	—
	2% O ₂ + 98% N ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6% O ₂ + 94% N ₂ 10% CO ₂ + 90% N ₂	32,6 32,6	53,5 67,0	80,4 82,4	35,2 34,6	1,8 1,3	4,5 4,9	13,0 12,7	11,9 13,7	34,0 32,7	—	—	—
5	100% N ₂	29,8	79,0	99,0	33,1	29,3	71,1	12,5	31,8	83,4	—	—	6,5
	2% O ₂ + 98% N ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6% O ₂ + 94% N ₂ 10% CO ₂ + 90% N ₂	31,0	67,5	88,1	35,6	4,8	19,3	15,1	16,5	43,0	—	—	—
10	100% N ₂	27,5	79,5	98,4	32,4	55,5	82,5	12,2	31,0	84,0	—	—	1,8
	2% O ₂ + 98% N ₂	27,9	75,2	90,0	32,9	8,9	36,8	12,8	20,0	49,2	—	—	—
	6% O ₂ + 94% N ₂ 10% CO ₂ + 90% N ₂	29,8 28,2	74,4 77,5	95,7 96,5	34,5 33,2	6,2 27,0	22,6 75,5	13,9 12,3	23,2 29,3	55,5 81,0	—	—	—
20	100% N ₂	28,0	86,4	99,4	32,1	67,5	88,2	12,0	36,0	84,5	—	—	20,7
	2% O ₂ + 98% N ₂	27,1	79,5	94,2	32,8	33,7	57,3	13,0	30,0	64,2	—	—	—
	6% O ₂ + 94% N ₂ 10% CO ₂ + 90% N ₂	26,8 27,5	78,4 83,9	95,1 97,0	32,7 30,3	11,5 42,3	32,1 74,0	13,0 11,5	36,1 32,4	48,0 73,0	—	—	—

Последнее направление принято как основное американскими исследователями при создании процессов газификации углей под давлением с получением газов-заменителей природного газа.

В условиях газификации в кипящем слое под давлением спекаемость угольных частиц проявляется значительно слабее, так как кроме влияния повышенной порозности слоя частицы периодически подвергаются воздействию кислорода в результате их циркуляции в пределах слоя. При относительно равномерном распределении температур по слою средняя температура в кипящем слое на несколько сот градусов выше оптимальной температуры спекания. Поэтому при газификации мелкозернистого топлива в кипящем слое под давлением необходимы мероприятия, устраняющие спекание его главным образом в устройствах для подачи топлива в слой.

2

ШЛАКООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОПЛИВА

Под шлакообразующей способностью топлива понимают способность его минеральной части превращаться в прочную спекшуюся или сплавленную массу (шлак) под воздействием высоких температур и активной газовой среды.

При газификации твердого топлива должна оставаться несплавленная зола, а при высокотемпературной газификации — жидкотекучая зольная масса, представляющая собой продукт высокотемпературного изменения содержащихся в топливе минеральных компонентов.

Шлак появляется в газогенераторе при нарушениях установленного режима газификации. Он отличается от золы топлива физическим состоянием и химическим составом, способствующим в условиях газификации протеканию процессов спекания и сплавления.

До сих пор отсутствуют достаточно обоснованные методики лабораторного определения шлакообразующей способности топлива. Ее обычно характеризуют плавкостью золы, устанавливаемой в лабораторных условиях определением интервалов перехода золы из твердого состояния в жидкое в полувосстановительной газовой среде, т. е. при полном отсутствии свободного кислорода и содержании CO + H₂ от 10 до 70% (ГОСТ 2057—68). Такая оценка шлакообразующей способности топлива недостаточно надежна, так как ее результаты противоречат промышленным данным. Так, при промышленной газификации в газогенераторах со стационарным слоем на паровоздушном дутье подмосковного угля, имевшего температуру размягчения золы 1350—1450° С, наблюдалось более сильное шлакование, чем при газификации челябинского угля с температурой размягчения золы 1030—1050° С. Аналогичная картина наблюдалась при газификации

подмосковных и сулюктинских углей в газогенераторах с кипящим слоем. Подмосковный уголь, имеющий тугоплавкую золу, шлаковался чаще, чем сулюктинский, плавкость золы которого значительно ниже (1140° С).

Возможность расхождения лабораторной и производственной оценки шлакообразующей способности топлив обусловлена тем, что при определении плавкости золы в лабораторных условиях совершенно не учитываются реальные условия газификации — крупность топлива, время пребывания его в зоне высоких температур, конструкция аппарата и др.

На образование шлаков в производственных условиях особенно влияет химический состав минеральной части топлива и форма ее нахождения в нем.

Важнейшими компонентами минеральной части топлива являются карбонаты CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , сульфаты CaSO_4 , Na_2SO_4 , FeSO_4 , колчедан FeS_2 , кремнезем SiO_2 , силикаты Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O .

При газификации топлива высокотемпературные изменения его минеральной части заканчиваются в кислородной зоне. Результатом этих изменений является зола, представляющая собой смесь окислов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O и др.

Средний состав (в %) золы (шлаков), получаемой при сжигании различных топлив СССР, дан в табл. 18 [63]

Таблица 18

Шлак	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Щелочи
Каменных углей . . .	30—65	15—40	3—20	0—5	5—35	0—35	0—5
Бурых углей	20—60	10—30	5—40	0—10	10—30	0—30	0—15
Торфяной	20—50	10—30	5—40	0—10	5—30	0—30	0—10
Горючих сланцев . . .	20—50	10—20	15—40	0—4	5—10	—	0—2

Плавкость золы, а следовательно, и шлакообразующую способность часто оценивают по отношениям

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}}, \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

Чем больше значения этих отношений, тем выше температура плавления золы и меньше ее шлакообразующая способность.

Минеральные компоненты, перешедшие в топливо из исходных растительных материалов в период его образования, связаны с органической частью топлива. После удаления летучих из топлива они остаются в углеродистом остатке и не подвергаются действию высоких температур до тех пор, пока не выгорит весь остаток. Эти минеральные включения не являются причиной шлакования золы.

Минеральные компоненты, привнесенные в пласт на стадии различных геологических и геохимических преобразований топлива тонко рассеяны в его органической части. При термическом воздействии они только частично защищены углеродистым остатком и часто бывают источником образования шлака. Минеральные породы, вмещающие пласт или находящиеся в нем в виде прослоек, попадают в топливо при его добыче. Они находятся в топливе в виде механической примеси (кусков), количество которой зависит от методов добычи топлива.

Куски породы при газификации топлива подвергаются действию тепла. Они обычно или совсем не плавятся, и в этом случае цементируются более легкоплавким веществом из прослоек, или плавятся медленно при высоких температурах, захватывая при этом попадающие в них золу, топливо и мелкий шлак. Механические примеси породы эффективно удаляются из топлива различными методами обогащения. Для топлив с преобладанием минеральных примесей, не связанных с угольным веществом, существенной мерой борьбы со шлакованием может явиться сокращение времени пребывания шлаков в газогенераторе. Достигается это интенсификацией процесса газификации, повышением производительности газогенераторов.

Шлакообразующая способность топлив по-разному проявляется в различных аэродинамических условиях процесса газификации.

Процесс газификации топлив в стационарном слое обычно стремятся организовать так, чтобы зола оставалась на колосниках решетки, создавая изолирующий слой для предохранения решетки от перегрева. Газифицируемый слой топлива, находящийся над зольным слоем, должен иметь температуры, соответствующие плавкости топлива, что достигается подбором дутьевого режима. Охлаждение шлака на колосниковой решетке осуществляется пропусканием дутья сквозь колосниковую решетку. При неравномерном распределении дутья по решетке в отдельных участках слоя будут происходить локальные повышения температуры, приводящие к местным шлакованиям.

Основным методом предотвращения шлакования для слоевых стационарных процессов можно считать поддержание надлежащего температурного режима путем подбора состава дутья (температура слоя ниже температуры начала размягчения золы) и обеспечения равномерного распределения его в слое. В отдельных случаях целесообразно применение шурующихся устройств.

При осуществлении процессов газификации в стационарном слое с жидким шлакоудалением, кроме обеспечения ранее указанных условий для верхних слоев топлива, особое внимание должно быть уделено тепловому режиму шлаковой ванны. Для надлежащего удаления шлаков из газогенератора необходимо обеспечивать вязкость их меньше 100 Пз. Температура шлака должна быть такой, чтобы его вязкость быстро увеличивалась

при охлаждении шлака в гидравлическом затворе (крутая температурная кривая вязкости) и исключалось появление плавающего шлака, приводящего к большим эксплуатационным трудностям. Иногда требуется перегреть шлаки на $50-60^{\circ}\text{C}$ по сравнению с температурой его истинно жидкого состояния или вносить добавки, обеспечивающие надлежащую температурную кривую вязкости.

Особый подход к оценке шлакообразующей способности топлива требуют процессы газификации в кипящем слое. При этом процессе необходимо учитывать такие специфические условия работы газогенераторов с кипящим слоем, как высокие напряжения дутья $3000-5000\text{ нм}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$, непрерывное и интенсивное движение угольных частиц, высокие температуры (до 1100°C) в верхней части шахты газогенератора (зона вторичного дутья), разделение минеральной части угля по крупности в газовом потоке (пневмосепарация).

В результате образования больших количеств мельчайших частиц угля из кипящего слоя газовым потоком выносятся угольная взвесь, которая, пройдя шахту газогенератора, попадает в зону вторичного дутья, где развиваются высокие температуры. В этой зоне интенсивно идет озоление угольных частиц и образование новых легко плавящихся минеральных веществ, т. е. начинается зашлакование шахты, которое завершается отложением спекшихся частиц в выходном газоходе.

Наибольшие осложнения при эксплуатации вызывает повышенная шлакообразующая способность топлив при их пылевидной газификации. При помоле практически все минеральные примеси переходят во внешний балласт пыли. Попадая в высокотемпературные зоны, такая неорганическая пыль плавится и частично испаряется. Шлаковая пыль тяжелее органической пыли, что благоприятствует разделению частиц угля и минеральной части в дутьевом потоке. Наряду с этим наблюдается выплавление, налипание на стенках газогенератора, выпадение в шахте легкоплавких соединений золы и унос с потоком более тугоплавких частиц ее. Шлак, удаляемый из газогенератора и оседающий на стенках и экранах, имеет более низкие температурные характеристики, чем зола средней пробы топлива. Зола, выпадающая в газоходах и уносимая в трубу, имеет температуру плавления больше температуры плавления шлака, оседающего в шахте, и золы средней пробы топлива.

3

МЕХАНИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ТОПЛИВА

Прочность топлива обуславливает сохранение его зернового состава при газификации, что необходимо для обеспечения равномерности процесса, снижения потерь с уносом и сохранения требуемой производительности при заданных дутьевых средствах.

Механическая прочность топлива имеет значение преимущественно при добыче и транспорте топлива. Однако она существенно влияет и на процесс газификации. Для механически непрочных топлив необходимы процессы газификации с соответствующей аэродинамической организацией (кипящий слой, пылевидная газификация) или осуществление мероприятий, обеспечивающих эффективную газопроницаемость и стабильность залегания частиц в слоевых процессах.

Механическую прочность твердого топлива обычно оценивают изменением его гранулометрического состава после воздействия на пробу топлива механических сил вращения пробы топлива в барабанах или сбрасывания его с высоты на металлическую плиту.

Важным показателем механической прочности топлива является также коэффициент размолоспособности, оценка которого необходима при выборе тонкости пыли для процессов пылевидной газификации. Коэффициент размолоспособности топлива характеризует его сопротивляемость измельчению, он практически не зависит от способа размола. В отечественной практике пылеприготовления используются коэффициенты размолоспособности, определяемые по методике ВТИ [64].

Тонкость пыли значительно влияет на условия процесса газификации, устойчивость воспламенения пылегазовой смеси и шлакование поверхностей нагрева. Увеличение крупности используемой пыли может привести к затягиванию воспламенения пылегазовой смеси, повышенным потерям тепла с механическим недожогом, росту температур газов в конце реакционной зоны и к шлакованиям.

В газогенераторах с твердым шлакоудалением крупные пылинки даже при нормальной работе горелок выпадают из потока в нижнюю часть газогенератора, где и догорают, что создает предпосылки к местному шлакованию.

В газогенераторах с жидким шлакоудалением выпадающие из потока несгоревшие крупные частицы пыли приводят к зауставанию шлака, затягиванию шлаковых леток и др.

Тонкая и равномерная по гранулометрическому составу пыль способствует более полному выгоранию ее частиц, уменьшает длину факела и др. При выборе оптимальной тонкости пыли большое значение имеет также реакционная способность топлива, характеризующаяся в основном выходом летучих веществ.

На эффективность газификации топлива значительно влияет его термическая прочность. Под последней принято понимать свойство твердого топлива сохранять кусковатость при попадании его в зоны высоких температур.

Основными факторами, влияющими на термическую прочность топлива в процессе газификации, являются:

условия подготовки топлива (сушка, термическое разложение и нагрев до температуры реакций);

характер изменения минеральной части топлива (выделение конституционной влаги, разложение карбонатов с выделением CO_2 и др.);

наличие в топливе включений породы, имеющей компоненты с различными коэффициентами расширения.

Нормальный режим процесса газификации топлива возможен при минимальном проявлении его термической непрочности.

Разрушение кусков в газогенераторах являются главным образом результатом больших напряжений, появляющихся в кусках при их неправильном нагреве. Поэтому для сохранения кусков нужных размеров необходимо учитывать условия «безопасного» нагрева, предохраняющие куски топлива от деформаций и разрушений. Такие условия, например, создаются при получении термоантрацитов, когда парализуется тепловой удар, получаемый сырым антрацитом при вводе его в область высоких температур.

Наблюдениями установлено, что термическая стойкость антрацита может быть достигнута при постепенном прокаливании его по специальной кривой температурного режима.

Особенно важен правильный нагрев кусков в области критических для их растрескивания температур, которые различны для разных топлив. Для антрацита эти температуры лежат в пределе $400-500^\circ\text{C}$.

Анализируя условия получения термоантрацитов и сопоставляя их с общими условиями, определяющими нагрев газами кусковых материалов, можно сделать вывод о том, что главной причиной разрушения топлива является неравномерность нагрева кусков по их радиусу.

Очевидно, для обеспечения минимального измельчения кусков необходимо при их нагреве выдерживать оптимальный перепад температур поверхности и центра куска.

В общем случае этот перепад может быть установлен из следующих уравнений температурного поля нагреваемого тела:

$$\frac{t_c - T}{\theta_o - T} = \Phi_c(Bi, Fo) \quad (1)$$

$$\frac{t_n - T}{\theta_o - T} = \Phi_n(Bi, Fo), \quad (2)$$

где t_c и t_n — температуры середины и поверхности куска, градус; Φ_c и Φ_n — сложные функции критериев Bi и Fo , определяемые из вспомогательных графиков [65]; θ_o и T — температуры топлива и газа-теплоносителя, градус. Вычитая из уравнения (2) уравнение (1), получаем

$$t_n - t_c = (\theta_o - T) [\Phi_n(Bi, Fo) - \Phi_c(Bi, Fo)]. \quad (3)$$

Следовательно, перепад температур поверхности и центра куска будет определяться перепадом средних температур топлива

и газа, а также сложной функцией критериев Bi и Fo . Очевидно, максимальный перепад, при прочих равных условиях, будет соответствовать моменту загрузки топлива в газогенератор, т. е. в случае противотока перепаду $\theta_o - T_k$

$$(t_n - t_c)_{\max} = (\theta_o - T_k) [\Phi_n(Bi, Fo) - \Phi_c(Bi, Fo)],$$

где T_k — конечная температура газа, градус.

При соблюдении условий «безопасного» нагрева топлива можно рассчитывать на минимальные деформации и разрушения кусков до их газификации.

4

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ

При любой аэродинамической организации процесса газификации твердого топлива (пылевидный поток, кипящий или стационарный слой), на конечные результаты процесса и условия работы газогенераторов значительно влияет гранулометрический состав используемого топлива.

Известно, что наилучшие показатели газообразования и равномерность процесса могут быть обеспечены прежде всего при однородном зерновом составе топлива.

На практике, однако, приходится иметь дело с топливом, состав которого с тем или иным приближением может быть назван однородным.

Для газификации пылевидных углей зерновые характеристики могут быть определены по уравнению [65]

$$R_x = 100e^{bx^n}, \quad \%$$

где R_x — полный остаток пыли на каком-либо сите, %; x — размер ячейки данного сита, мкм; b и n — постоянные коэффициенты, зависящие от тонкости пыли, сорта угля и типа угольной мельницы. Значения коэффициента b колеблются от 0,1 до 0,0025. Коэффициент n для молотковых мельниц изменяется от 0,6 до 1,8, для шаровых барабанных мельниц — от 0,7 до 1,3.

Обычно коэффициенты b и n определяют решением двух уравнений с двумя неизвестными по результатам просева пыли через два сита. По найденным значениям коэффициентов b и n подсчитывается остаток пыли на любом сите, и строится кривая полной зерновой характеристики ее.

Как показывает практика пылесжигания углей в современных камерных топках, нет необходимости доводить угольную пыль до размера, например, меньше 10—15 мкм. Вполне удовлетворительное выгорание топлива достигается, если пыль антрацитов и тощих углей не содержит частиц больше 250 мкм, пыль углей с большим выходом летучих — частиц крупнее 600—1000 мкм. В циклонных топках возможно использование более крупных

частиц. При газификации в кипящем слое обычно применяется мелкозернистое топливо широкого гранулометрического состава (0—10 мм), которое, однако, не может рассматриваться как оптимальное. Для организации кипения слоя топлива широкого гранулометрического состава скорости дутья устанавливают по крупным частицам, что создает благоприятные условия для выноса с газовым потоком более мелких частиц.

Исследования поведения кипящего слоя из частиц разного гранулометрического состава [71] показали, что из него выносятся в основном частицы, скорость выноса которых меньше средней скорости газового потока в аппарате. В кипящем слое с широким диапазоном частиц по крупности наблюдается разделение последних, благоприятствующее увеличению уноса. Наименьший унос достигался при $\frac{d_{\text{cp}}^{\text{max}}}{d_{\text{min}}^{\text{c}}} \approx 5 \div 6$. Радикальным средством борьбы с уносом в газогенераторах с кипящим слоем является применение вторичного дутья, подаваемого в верхние участки газогенератора.

При газификации зернистого топлива в стационарном слое его гранулометрический состав характеризуется гидравлическим сопротивлением этого слоя.

Гидравлическое сопротивление слоя различных зернистых материалов, в том числе и топлива, изучалось рядом исследователей. Ранние работы в этой области являлись эмпирическими и сводились к формулам, справедливым лишь в узких пределах опыта. Для обобщения опытных данных пользовались эмпирическим уравнением типа $\Delta p = a w^b$, где a и b — опытные коэффициенты, зависящие от размера частиц; w — скорость дутьевого потока.

В более поздних работах при обработке экспериментальных данных стали широко пользоваться теорией подобия. Поэтому результаты таких работ имеют более общий характер. Сюда, например, должны быть отнесены обстоятельные исследования Н. М. Жаворонкова [66], основанные на законах движения потока в трубах. При этом рассматривается движение газа через слой как течение потока по параллельным каналам.

При рассмотрении движения газа по аналогии с движением его в трубах обычно используют общее уравнение гидравлического сопротивления в критериальной форме

$$E_{\text{H}} = f \left(\text{Re}, \frac{H}{d} \right), \quad (4)$$

где $E_{\text{H}} = \Delta p / \rho w^2$ — критерий Эйлера, характеризующий гидравлические процессы под действием давления; Δp — гидравлическое сопротивление, кгс/м² (или мм вод. ст.); ρ — плотность газа, кг·с²/м⁴; H — высота слоя, м; d — определяющий размер, м; $\text{Re} = wd/\nu$ — критерий Рейнольдса, характеризующий режим движения потока.

Важно отметить некоторые методические отличия при обработке результатов разными авторами. Так, в работе Н. М. Жаворонкова за определяющий размер в указанных уравнениях принимается эквивалентный диаметр каналов, образованных зернами, а скорость газа относится к площади живого сечения насадки. Некоторые авторы скорость потока относят к сечению пустого аппарата, т. е. берут фиктивную скорость, а в качестве определяющего размера принимают диаметр зерна.

Следует отметить, что методика, принятая Н. М. Жаворонковым, наиболее отвечает физической сущности движения газов через слой, так как она основана на реальных величинах, характеризующих поток (истинная, а не фиктивная скорость; диаметр канала, а не зерна).

Следует подчеркнуть, что ранее исследования проводились с однородными по размерам частицами. Между тем натуральное топливо, как известно, представляет собой смесь частиц различных размеров. Это обстоятельство затрудняет практическое применение уже выполненных исследований.

В связи с этим нами было проведено экспериментальное исследование гидравлического сопротивления слоя натурального топлива на опытной установке (рис. 35), которая представляет собой вертикальный цилиндр диаметром 700 и высотой 1280 мм.

Воздух от вентилятора после диафрагмы поступал в цилиндр, где проходил через выравнивающую поток насадку, ограниченную двумя решетками. На верхней из них был расположен исследуемый слой натурального топлива. В опытах измерялся перепад статических давлений на участке слоя высотой $H = 600$ мм. Замеры производили с помощью пьезометрической трубки с внутренним диаметром 5 мм, имеющей в середине на участке длиной 100 мм по окружности ряд отверстий диаметром 1 мм. Трубку можно было передвигать по диаметру шахты для проверки распределения давлений по сечению слоя.

Опыты были проведены с натуральным челябинским углем, а также с искусственно составленными смесями из отдельных классов крупности этого угля. Расход воздуха составлял до 250 м³/ч, что соответствовало скорости дутья, отнесенной к полному сечению аппарата, 0,2 м/с, или 720 м³/(м²·ч). Гидравлические сопротивления определяли при различных скоростях воздуха. Результаты определений показаны на рис. 36.

В каждом опыте также определяли насыпную плотность γ_{H} исследуемого слоя и кажущуюся плотность γ_{K} челябинского угля (1,36 кг/м³). По этим данным для каждой загрузки были вычислены значения порозности слоя по формуле

$$m = \frac{\gamma_{\text{K}} - \gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{K}}}. \quad (5)$$

При обработке результатов проведенных опытов движение газов через слой частиц рассматривали как течение потока по параллельным каналам.

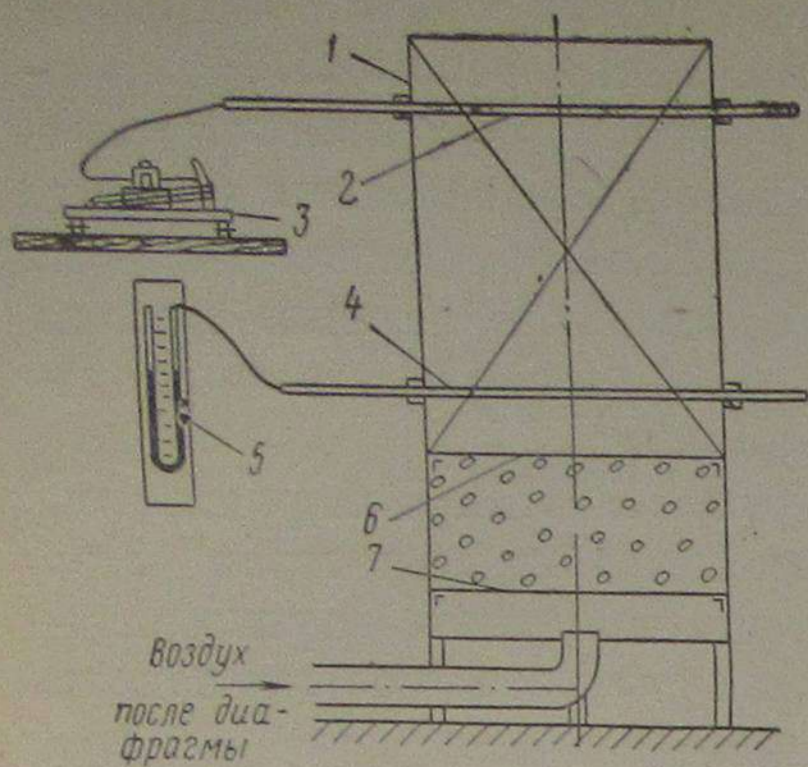


Рис. 35. Схема установки для определения гидравлического сопротивления слоя натурального топлива:

1 — корпус; 2, 4 — пьезометрические трубки; 3 — микроманометр; 5 — манометр водяной; 6, 7 — сетки

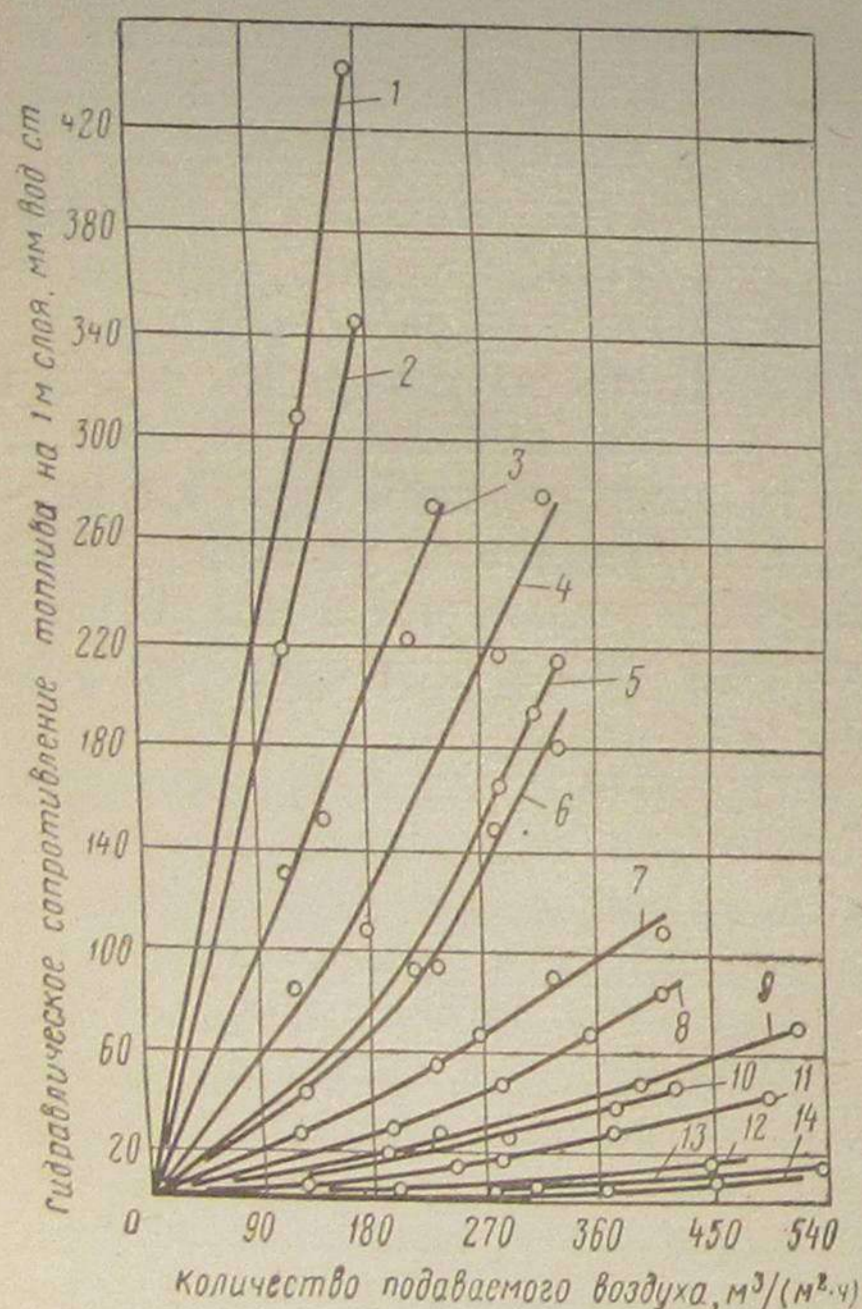


Рис. 36. Зависимость гидравлического сопротивления слоя челябинского угля от количества подаваемого дутья (кривые соответствуют опытам, проведенным с зернистым топливом, содержащим разные количества угольной мелочи — класс 10 мм)

Гидравлическое сопротивление слоя Δp (мм вод. ст.) однородных частиц (узкой по размерам фракции) определяли по формуле, которая дала хорошее совпадение с опытными данными:

$$\Delta p = 4f \frac{H\gamma w^2}{d_s 2g}, \quad (6)$$

где f — коэффициент сопротивления, являющийся функцией числа Re (по Н. М. Жаворонкову, для ламинарной области $f = 100/Re$, для турбулентной области $f = 3,8/Re^{0,2}$); w — истинная скорость потока, м/с; d_s — эквивалентный диаметр междучастичных каналов, м.

При оценке сопротивления слоя натурального топлива, т. е. смеси нескольких однородных узких классов крупности, мы исходили из того, что формула (6), экспериментально подтвержденная для одного узкого класса крупности частиц, может дать результаты, совпадающие с данными опыта (в случае натурального топлива) лишь при правильном определении размера междучастичных каналов, т. е. d_s .

При смешении частиц различных размеров мелкие из них заполняют в основном междучастичные каналы слоя топлива. Физика сыпучих тел не объясняет закономерности распределения мелких зерен в смеси (с крупными) и, следовательно, конфигурацию и размеры каналов, образуемых отдельными зернами и кусками. Поэтому мы считали возмож-

ным применение формулы (3) для случая натурального топлива лишь при условии введения поправочного коэффициента K , характеризующего степень изменения междучастичных каналов. Этот коэффициент определен экспериментально в зависимости от содержания мелких классов в натуральном топливе.

Предварительно были проведены опыты для характеристики понятия мелкий класс, т. е. для определения минимально допустимого, с точки зрения потери напора, размера кусков топлива. Было определено гидравлическое сопротивление следующих узких классов крупности челябинского угля: 50—25; 25—10; 10—5 мм и ≤ 5 мм. Результаты опытов даны в табл. 19.

Наибольшее гидравлическое сопротивление при равном расходе дутья имеет слой топлива, состоящий из частиц крупностью 0—10 мм.

Следует отметить, что для классов 10—25 мм и 5—10 мм нет существенного различия в гидравлическом сопротивлении. Это свидетельствует о том, что с точки зрения гидравлического сопротивления «мелким классом» можно считать только класс ≤ 5 мм.

Однако из-за незначительной механической прочности челябинского угля и других бурых углей, а также в связи с трудностями сортировки очень мелкого влажного топлива практически верхним пределом крупности мелких классов принимается зерно размером 10 мм. Поэтому в дальнейшем нами изучалось изменение коэффициента K в зависимости от содержания в натуральном топливе класса ≤ 10 мм.

Наряду с определением коэффициента изменения размеров междучастичных каналов при расчетах гидравлического сопротивления слоя натурального топлива важно знать связь между диаметром каналов d_s и диаметром частиц d_3 топлива. Для слоя, состоящего из однородных частиц шаровидной формы, эквивалентный диаметр может быть определен по формуле

$$d_s = \frac{4m}{S} = \frac{2}{3} \cdot \frac{m}{1-m} d_3, \quad (7)$$

где S — поверхность частицы; d_3 — средний диаметр зерна. Было предложено определять d_s по величине гидравлического сопротивления в области ламинарной фильтрации [67]:

$$d_s = \Phi \frac{m}{1-m} d_3, \quad (8)$$

где Φ — коэффициент, зависящий от формы кусков; $\Phi = 0,2 \div 0,4$, в среднем может быть принят равным 0,3.

Принимая для натурального топлива соотношение (8), выведенное для однородного узкого класса частиц, и вводя в него поправочный коэффициент K , получаем

$$d_s = K\Phi \frac{m}{1-m} d_3, \quad (9)$$

Таблица 19

Дутье			Гидравлическое сопротивление Δp , мм вод. ст.
Расход		Скорость	
м ³ /ч	м ³ /(м ² ·ч)	м/с	

Класс 10—25 мм; 6,4% менее 10 мм

216	562	0,398	22,6
151	393	0,278	14,2
108	281	0,198	8,0
92	237	0,168	6,5
52	133	0,095	3,8

Класс 25—50 мм; 1,6% менее 10 мм

221	572	0,417	3,8
146	379	0,276	1,8
105	270	0,197	1,2
48	128	0,092	0,8

Класс менее 10 мм (100%)

104	266	0,172	272
75	195	0,125	187
40	104	0,067	88,3

Класс 5—10 мм (100%)

244	635	0,373	30,8
176	458	0,269	22,4
47	123	0,072	5,7

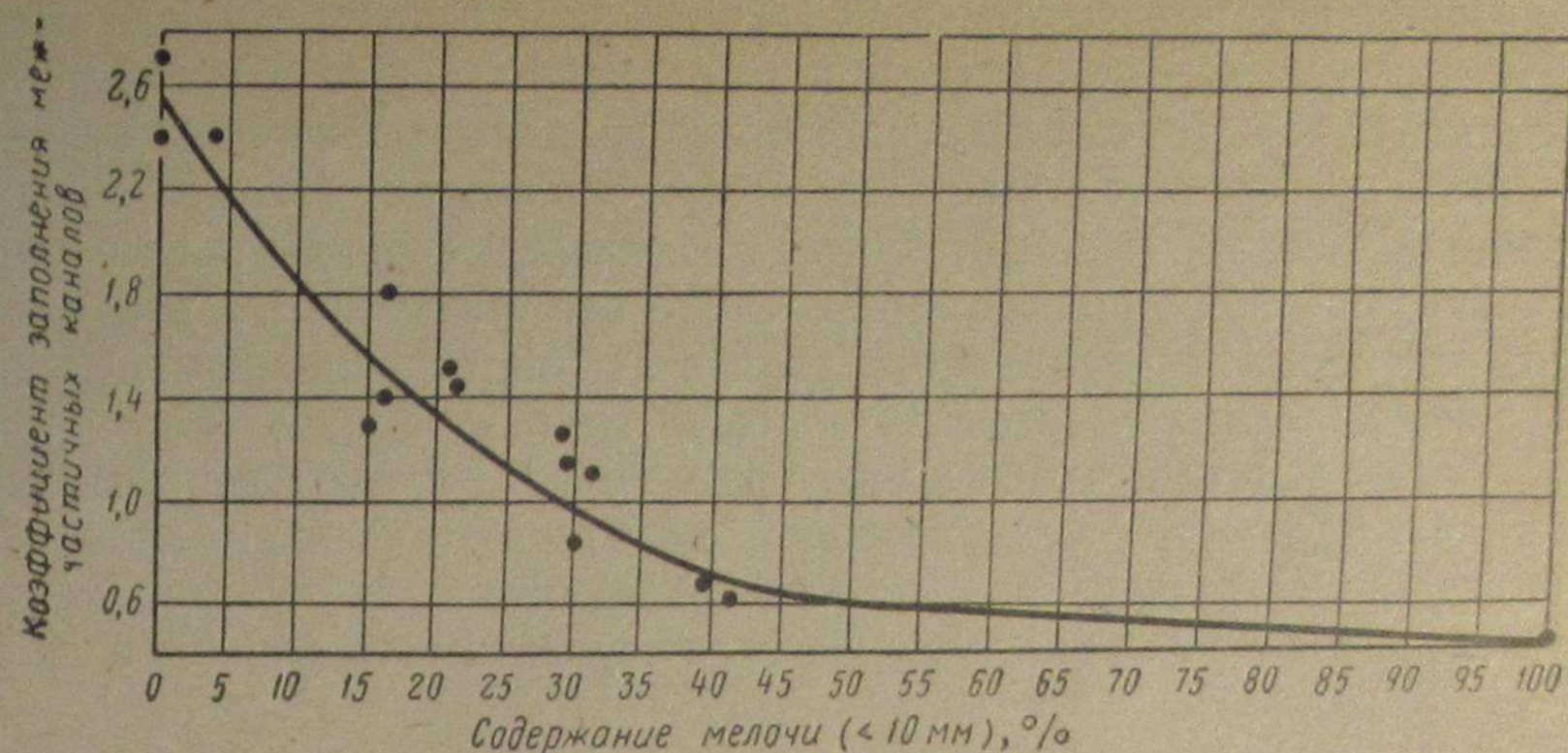


Рис. 37. Зависимость коэффициента заполнения межчастичных каналов слоя натурального топлива от содержания в нем мелких классов (< 10 мм)

Для использования уравнения (9) важно уточнить понятие среднего диаметра зерна d_3 натурального топлива. При характеристике понятия средний диаметр зерен подразумевалось, что реальный слой, состоящий из зерен различного диаметра, обычно заменяют фиктивной засыпкой, т. е. слоем из одинаковых зерен. Размер зерна фиктивной засыпки является средним размером зерна слоя.

В случае однородного узкого класса диаметр d_3 может быть определен как среднее арифметическое диаметров крайних по размеру зерен класса, т. е.

$$d_3' = \frac{d_1 + d_2}{2}. \quad (10)$$

Для засыпки, состоящей из смеси отдельных узких классов, средний размер зерна определяют с учетом характеристик последующего использования этой величины.

При оценке сопротивления слоя необходимо выдержать постоянство порозности и поверхности в реальной и фиктивной засыпках. Аналитически это может быть выражено следующим образом:

$$\frac{6(1-m)}{d_3} = \frac{6(1-m)}{100 \sum \frac{\Delta g_1}{d_3'}}$$

где d_3 — средний диаметр зерен засыпки; Δg_1 — массовая доля в засыпке отдельных классов; d_3' — средний диаметр зерен отдельного класса. Отсюда

$$d_3 = \frac{100}{\sum \frac{\Delta g_1}{d_3'}}. \quad (11)$$

Используя уравнения (9) и (11), по результатам проведенных нами опытов мы определяли из уравнения (6) коэффициент K изменения междучастичных каналов в зависимости от содержания мелких классов в натуральном челябинском угле (рис. 37). Значение K резко уменьшается при увеличении содержания мелочи в загрузке примерно до 40%. Зная коэффициент K , нетрудно подсчитать для натурального угля с любым содержанием мелочи общее гидравлическое сопротивление слоя.

Следовательно, чтобы определить гидравлическое сопротивление слоя данного вида топлива, необходимо экспериментально определить для него зависимость коэффициента K от содержания мелочи, а затем произвести расчет по уравнениям (6), (9) и (11).

5

ВЛАЖНОСТЬ, ЗОЛЬНОСТЬ И СЕРНИСТОСТЬ ТОПЛИВА

Оценку влажности и зольности топлива при его газификации следует проводить как с точки зрения обеспечения условий нормальной работы топливного слоя, так и с учетом возможного изменения коэффициента полезного действия газогенератора.

При повышенной зольности топлива необходимо обеспечивать правильное удаление золы и шлаков из газогенератора. Производительность золоудаляющих устройств должна соответствовать количеству золы, получаемой в процессе газификации. Как уже указывалось, неравномерное распределение кусков породы во всем объеме топлива отрицательно влияет на процесс. Поэтому их необходимо удалять из топлива.

Газификация влажных топлив малоэффективна в случае применения в качестве дутья технического кислорода, так как необходим дополнительный расход его на сушку, что приводит к ухудшению технико-экономических показателей процесса. Оптимальная влажность топлива должна быть определена на основе экономических подсчетов. При повышенной влажности топлива имеет место неравномерный прогрев верхних слоев топлива в газогенераторах со стационарным слоем. Это может привести к неравномерному сопротивлению отдельных участков слоя и к нарушениям газогенераторного процесса.

Для определения изменений к. п. д. газогенератора в зависимости от влажности топлива и интенсивности процесса нами был проведен ряд расчетов на основе эксплуатационных данных торфяной газостанции за несколько лет. Была установлена тепловая характеристика газогенератора (потери во внешнюю среду, включающие и расходы тепла в водяную рубашку). Принимая эти характеристики постоянными, были составлены тепловые балансы и подсчитаны к. п. д. газогенераторов при постоянной производительности и разной влажности применяемого торфа.

Рис. 38. Зависимость к. п. д. газификации от влажности торфа при разном содержании в нем мелких классов (производительность газогенератора 55 т/сут):

1—4 — содержание мелочи в торфе соответственно 10, 15, 20, 25%

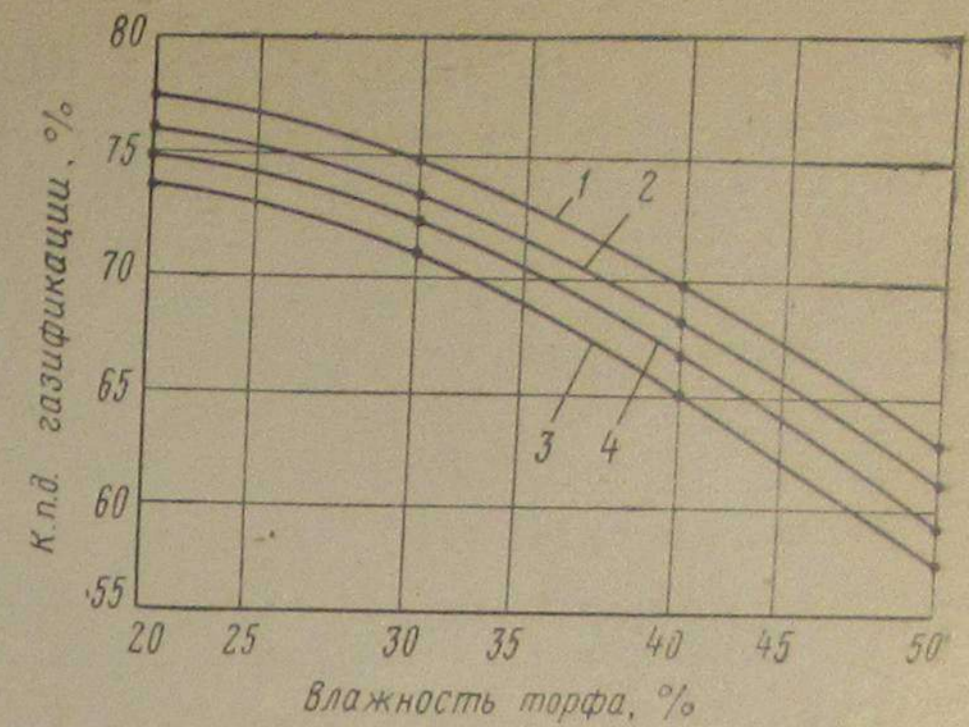
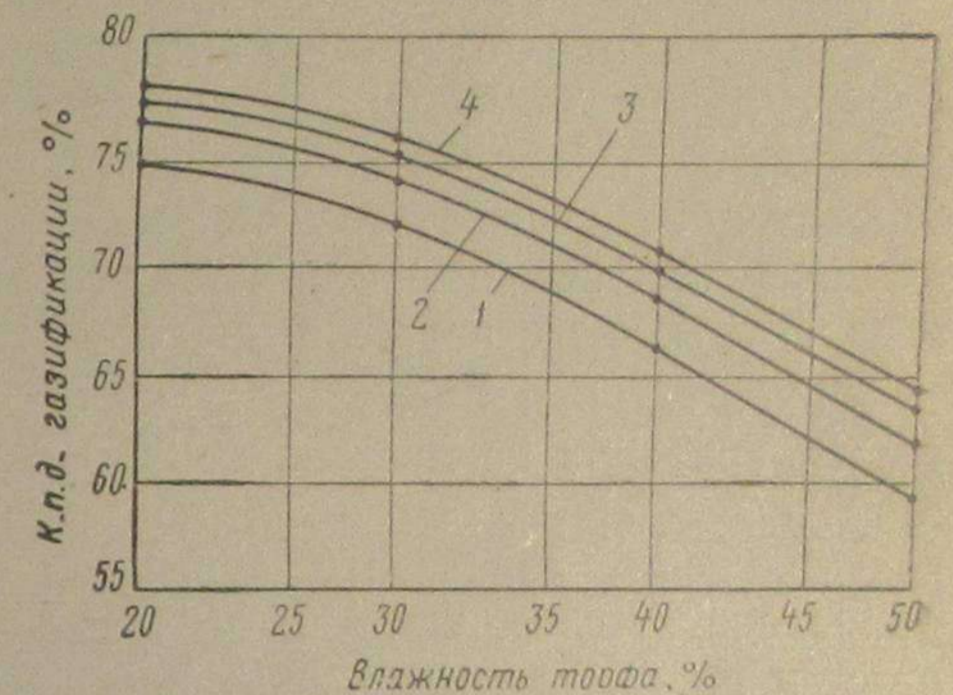


Рис. 39. Зависимость к. п. д. газификации от влажности торфа при разных производительностях газогенератора (содержание мелочи 15%):

1—4 — производительность газогенератора соответственно 40, 60, 80, 100 т/сут



Аналогично было подсчитано изменение к. п. д. газификации торфа, содержащего 15% мелочи, в зависимости от его влажности при разной производительности газогенератора (рис. 38 и 39).

Проведенные расчеты показали значительное влияние влажности торфа на к. п. д. газификации. Повышение производительности газогенератора при этом не всегда может компенсировать снижение к. п. д.

Сера в топливе содержится в виде органической, колчеданной (пиритной) и сульфатной.

Содержание серы в твердом топливе изменяется от 0,2 (0,3) до 10%. Органическая сера входит в состав сложных органических соединений топлива.

Количество сульфатной серы в углях не превышает 10—15% общей серы.

В малосернистых углях преобладает органическая сера, а в многосернистых — пиритная, которая частично может быть удалена при механическом обогащении углей.

При газификации твердых топлив сера переходит в газ в основном в виде сероводорода и частично в виде сероорганических соединений (COS , CS_2 и др.).

В технологических схемах газогенераторных установок, как правило, необходимо предусматривать оборудование для извлечения из газов сероводорода перед подачей их к потребителю.

ПУТИ СОЗДАНИЯ МОЩНОГО ГАЗОГЕНЕРАТОРА

1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА

Современное производство искусственных горючих газов из твердого топлива должно быть крупномасштабным, так как в этом случае может быть полностью обеспечена потребность в газе крупных потребителей и легче достигнуты высокие экономические показатели. В свете этого одной из основных проблем современной техники газификации является создание мощного газогенератора — основного агрегата производства.

Максимальная производительность освоенных промышленных газогенераторов не превышает 30 000 $\text{м}^3/\text{ч}$ по технологическому газу и 50 000—60 000 $\text{м}^3/\text{ч}$ по энергетическому. Такая производительность отдельных агрегатов не удовлетворит крупное производство газа, так как по технико-экономическим соображениям и перспективным масштабам переработки твердого топлива в газ потребуются газогенераторы, производительность которых должна быть в 3—5 раз больше указанной. Так, при производстве энергетического газа на современной тепловой электростанции мощность одного газогенератора должна обеспечивать работу энергетического блока мощностью 100 000—200 000 кВт. Для этого требуются газогенераторы производительностью 150 000—300 000 $\text{м}^3/\text{ч}$ по газу с теплотой сгорания 1100—1200 ккал/ м^3 , или 50—100 т/ч по углю.

В перспективе, очевидно, потребуются агрегаты еще большей производительности, так как уже в настоящее время строятся электростанции мощностью 3—4 млн. кВт, где устанавливаются блоки мощностью 500 000—800 000 кВт.

Современный химический завод по производству аммиака мощностью 500 000 т/год потребляет $1,5 \cdot 10^9$ $\text{м}^3/\text{ч}$ технологического газа. Для получения такого количества газа требуются газогенераторы производительностью 100 000—150 000 $\text{м}^3/\text{ч}$ по газу, или 60—100 т/ч по углю. Предполагается в будущем строительство аммиачных заводов мощностью 1—1,5 млн. т/год по аммиаку.

Проектируемые в настоящее время в США заводы по производству газа — заменителя природного газа имеют мощность 2,5 млрд. $\text{м}^3/\text{год}$, или 300 000 $\text{м}^3/\text{ч}$. Необходимая в этом случае производительность газогенераторов для производства сырого

газа будет около 800—1 800 000 $\text{м}^3/\text{ч}$. Для обеспечения производства такого количества газа потребуются единичные газогенераторы производительностью 80 000—100 000 $\text{м}^3/\text{ч}$ по синтезгазу, или 50—70 т/ч по углю.

Таким образом, в настоящее время требуются газогенераторы производительностью до 100 т/ч по углю.

Известны два основных направления работ по созданию газогенераторов высокой производительности:

увеличение их геометрических размеров при неизменной удельной производительности реакционного слоя;

повышение их удельной производительности за счет интенсификации реакции газообразования.

Первое направление является малоперспективным, так как оно связано с повышенными металло- и капиталовложениями, громоздкостью оборудования, трудностями изготовления и сложностью эксплуатации.

Более перспективным является метод создания мощных газогенераторов путем повышения интенсивности процесса газообразования, основанного на использовании достижений современной теории газификации твердого топлива.

В настоящее время основой изучения газогенераторного процесса является диффузионно-кинетическая теория, получившая серьезное развитие в трудах советских ученых [68, 69]. Она впервые дала возможность разделить химические и физические факторы, влияющие на суммарную скорость реакций углерода с кислородом, двуокисью углерода и водяным паром.

В своем первоначальном виде эта теория рассматривала идеализированный процесс взаимодействия углерода с дутьем в изотермических условиях (без учета его выгорания) и в условиях протекания простейшей гетерогенной химической реакции первого порядка. При этом не могли быть объяснены многие явления, наблюдавшиеся при горении твердого топлива. До сего времени отсутствуют, например, удовлетворительные схемы механизма процесса, неясен вопрос о соотношении образующихся при реактировании углерода с кислородом первичных окислов CO и CO₂, которое необходимо знать, чтобы правильно определять скорость расходования углерода.

Ответ на эти вопросы затруднен тем, что в обычных условиях процесс горения протекает как сложное сочетание таких первичных и вторичных реакций, как, например, восстановление двуокиси углерода и горение окиси углерода, образующихся в первичном процессе взаимодействия углерода с кислородом.

В связи с этим возникли различные гипотезы относительно состава первичных окислов и механизма горения углерода, например, «биреакционная» теории З. Ф. Чуханова — теория параллельного образования двух первичных окислов с доминирующим образованием окиси углерода при температурах свыше 800° С; гипотезы Артура, Мертенса и других исследователей об образовании

одного первичного окисла (окиси углерода), выдвинутой на основании опытов с ингибиторами реакции горения окиси углерода.

Многочисленные опыты, проведенные при атмосферном давлении и в вакууме с графитами, искусственными углями и натуральным топливом, в том числе опыты по окислению угольных нитей в вакууме, не внесли полную ясность в этот вопрос вследствие значительного влияния на процесс качества и структуры реакционной поверхности углерода. Кроме того, было обнаружено, что, как правило, все гетерогенные реакции с участием углерода протекают через последовательные стадии: хемадсорбцию, образование и распад более или менее прочных поверхностных окислов, что сказывается на скорости реакции и ее порядке.

Были проведены исследования кинетики реакции углерода с кислородом, двуокисью углерода и водяным паром при температурах свыше 2000°C [70]. В процессе этих исследований были обнаружены новые явления, объяснить которые можно только с учетом изменения внутренней структуры углерода в процессе реагирования.

Так, был экспериментально выявлен спад (после подъема) кривой скорости горения или скорости газификации в пределах температур $1500\text{--}1900^{\circ}\text{C}$ и последующий подъем ее вплоть до явно выраженного диффузионного торможения скорости реакции (2500°C). В связи с этим возросло значение работ по изучению изменений в структуре углерода при горении и газификации твердого топлива, роли внутренних пор углеродной массы, петрографических компонентов и минеральной части топлива. Внимание исследований сосредоточивается на развитии теории взаимодействия натурального топлива и дутья (с учетом горения кокса и летучих веществ), а также изучения условий термического разложения топлива. В определенных условиях летучие вещества тормозят горение и газификацию кокса, перехватывая потребляемые на реакции активные компоненты дутья. По мере исчезновения летучих веществ скорость основных реакций возрастает. Реакции с участием летучих веществ могут протекать и в порах твердого топлива.

Современная теория газогенераторного процесса, несмотря на ряд нерешенных вопросов, дает тем не менее определенную ориентировку в работах по интенсификации процесса газообразования. Принципиальным положением, на котором базируются эти работы, является то, что горючий газ может быть получен в газогенераторе при высокой интенсивности выжига углерода топлива при определенных условиях ведения процесса.

Наиболее эффективно влияет на состав газа протекание восстановительных реакций, которые идут как в кислородной, так и в восстановительной зонах.

Ускоряя эти реакции, можно при известных условиях получать горючий газ непосредственно в кислородной зоне или облег-

чать получение необходимого газа в зоне восстановительных реакций вследствие перенесения в кислородную зону части нагрузки по образованию горючего газа.

При подборе условий, необходимых для создания того или иного режима газообразования, следует учитывать влияние различных факторов интенсификации на степень превращения реагентов в отдельных реакциях, а также возможность несовпадения оптимальных кинетических режимов отдельных реакций, составляющих суммарный газогенераторный процесс.

Степень превращения того или иного реагента для реакций первого порядка, к которым в первом приближении можно отнести реакции газогенераторного процесса, является функцией наблюдаемой константы скорости реакций и фактического времени контакта газов с топливом, т. е. $R = f(K_1\tau)$. Степень превращения зависит от произведения значений этих параметров, причем при интенсификации процесса значения их не всегда изменяются в одну сторону. Так, при постоянной высоте слоя рост температур приводит к уменьшению времени контакта газов с топливом и к увеличению наблюдаемой константы скорости реакции. При газификации топлива под давлением время контакта увеличивается вследствие уменьшения истинной скорости газа, что может компенсировать уменьшение времени контакта при интенсификации процесса в прочих равных условиях.

Следует отметить, что изменение наблюдаемой константы скорости при интенсификации газогенераторного процесса различно для объемных и поверхностных реакций. При газификации твердого топлива основными объемными реакциями являются горение окиси углерода и водорода, а также конверсия окиси углерода водяным паром. Окись углерода и водорода, участвующие в объемных реакциях, являются продуктами гетерогенных углеродных реакций. Поэтому протекание объемных реакций в большей мере зависит от протекания реакций дутья с поверхностным углеродом. Значение объемных реакций в суммарном процессе будет минимальным при достижении максимальных показателей поверхностных реакций, что, как известно, имеет место в кинетической области. При хорошем перемешивании реагентов основным фактором интенсификации объемных реакций является температура.

Объемные реакции догорания окиси углерода и водорода являются нежелательными при газификации твердого топлива. В этом случае для получения газа необходимого состава приходится увеличивать нагрузку зоны восстановительных реакций.

Реакция конверсии окиси углерода водяным паром, в связи с близким тепловым эффектом сгорания H_2 и CO незначительно сказывается на суммарной теплоте сгорания газа, изменяя лишь соотношение окиси углерода и водорода в нем, что важно при получении синтез-газов.

Для поверхностных реакций влияние отдельных факторов интенсификации определяется условиями ведения процесса, т. е. кинетическим режимом.

В условиях внешней диффузионной области, когда скорость процесса в основном определяется скоростью массопередачи из газового объема к реакционной поверхности, интенсификация газообразования достигается увеличением линейной скорости газов и уменьшением размера части топлива (увеличением реагирующей поверхности в единице объема). Для внутренней диффузионной области, когда в реакции участвует, кроме внешней, часть внутренней поверхности частиц, методами интенсификации реакций являются уменьшение размера частиц и увеличение температуры реагирования. Влияние температуры в этом случае определяется наблюдаемой энергией активации, которая может изменяться от $\frac{1}{2}E$ до E . Во внешней кинетической области, когда в реакции участвует преимущественно внешняя поверхность частиц, эффективными методами интенсификации будут уменьшение размера частиц (увеличение реагирующей поверхности в единице объема слоя) и повышение температуры (полная энергия активации реакции).

В кинетической области отсутствует торможение реакции при подводе реагирующих веществ к поверхности, и активно реагируют внутренняя и внешняя поверхности топлива. Интенсификация процесса в этой области при прочих равных условиях достигается повышением температуры, причем температурный коэффициент определяется полным значением энергии активации.

Изложенные общие характеристики протекания гетерогенных процессов позволяют выделить интересующие нас факторы интенсификации процесса газификации твердого топлива.

Очевидно, газ необходимого состава при интенсивном выжиге углерода проще всего можно получить при использовании мелкозернистого топлива. Уменьшение размера частиц почти во всех областях кинетического режима является действенным фактором интенсификации. При этом имеет место увеличение наблюдаемой константы скорости реакции и более быстрое достижение необходимой степени превращения.

Газификация топлива с малыми размерами частиц требует особой организации топливного слоя — кипящий и взвешенный слой, пылевидный поток. Особый интерес представляет использование мелкозернистого топлива, так как его доля в добываемом угле непрерывно растет.

Технологическое оформление высокопроизводительной газификации мелкозернистого топлива в слое представляет определенные трудности, обусловленные значительным гидравлическим сопротивлением слоя и повышенным уносом топлива с дутьем. В связи с этим имеет преимущество газификация под высоким давлением, при которой в аппарате наблюдаются небольшие скорости газов, а относительное гидравлическое сопротивление

слоя невелико. С точки зрения получения газа нужного состава применение высоких давлений не имеет особых преимуществ. В переходных и диффузионных режимах с увеличением давления может тормозиться поступление реагентов к реакционной поверхности (коэффициент диффузии уменьшается) и уменьшаться в связи с этим наблюдаемая константа скорости реакции.

Если при переходе к повышенным давлениям сохранить практически постоянную высоту слоя, что возможно в промышленных условиях, то степень превращения реагентов мало изменится, так как увеличится время пребывания газов в слое. Следует подчеркнуть, что после создания режима, обеспечивающего необходимый состав газа, увеличение давления явится важным фактором интенсификации процесса вследствие увеличения массовой концентрации реагентов.

Весьма эффективными являются методы высокопроизводительной газификации, где основным фактором интенсификации является температура. Почти во всех областях кинетического режима повышение температуры резко увеличивает наблюдаемую константу скорости, а следовательно, и степень превращения реагентов. Только во внешней диффузионной области влияние температуры снижается. В реальных условиях осуществления высокотемпературной газификации твердых топлив следует учитывать свойства топлива (термическую стойкость, плавкость золы и др.).

Таким образом, в работах по созданию мощных газогенераторов особое внимание должно быть уделено возможности интенсификации процесса повышением температуры, уменьшением размеров частиц топлива и применением высокого давления. В некоторых случаях, когда это возможно и целесообразно, следует стремиться к одновременному использованию нескольких факторов интенсификации, например, высокотемпературной газификации пылевидных топлив, газификации мелкозернистых топлив в кипящем слое под давлением и др. Эффективными факторами интенсификации могут явиться также повышение концентрации реагирующих веществ, применение катализаторов и организация правильной работы реакционной зоны за счет улучшения гидродинамики газовых потоков, рациональной подачи топлива, удаления шлаков и др.

2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ КУСКОВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Известны промышленно освоенные процессы высокоинтенсивной газификации крупнокускового твердого топлива при температурах выше температуры плавления золы (см. главу I).

Была достигнута интенсивность процесса примерно $1000-1500 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Максимальная производительность построенных газогенераторов — $8-10 \text{ т}/\text{ч}$.

Повышение температуры процесса приводит к значительному росту скоростей восстановительных реакций ($C + CO_2$, $C + H_2O$), которые в основном определяют интенсивность процесса газобразования. Однако в случае газификации топлива с твердым шлакоудалением повышение температур ограничено, так как для избежания шлакования золы в окислительной зоне нельзя применять температуры выше точки плавления золы топлива. Поэтому для интенсификации процесса газификации повышением температуры необходимо или снять температурные ограничения в кислородной зоне, или обеспечить повышение температуры в зоне восстановительных реакций подводом туда дополнительного количества тепла.

Высокотемпературную газификацию в промышленности осуществляли преимущественно с применением температур выше точки плавления золы топлива и с жидким шлакоудалением. При этом необходимо было обеспечить текучесть расплавленных шлаков добавлением специальных присадок (флюсов).

Значительной трудностью при практическом осуществлении воздушной газификации твердого топлива с жидким шлакоудалением явилось непостоянство температурных зон в газогенераторе, приводящее к местному оплавлению шлаков с образованием настывлей.

Сравнительный анализ условий доменного процесса и газификации с жидким шлакоудалением показал, что в доменной печи подобные явления почти не наблюдаются благодаря регулировке процесса подогревом дутья, наличию на поде горна слоя чугуна, предохраняющего вышележащий шлак от местных охлаждений, и постоянству работы горна, обусловленному наличием там регулируемых эндотермических реакций. Последнее условие является важным, так как оно делает возможным поддержание постоянного температурного перепада и, следовательно, сохранение постоянства зон. Таким образом, для газификации с жидким шлакоудалением стала очевидной целесообразность комбинирования ее с каким-либо эндотермическим процессом.

С точки зрения газификации наиболее желательными являются процессы, в результате которых получается горючий газ. К таким процессам относится восстановление углекислоты и разложение водяного пара. Последнее было применено в газогенераторах с жидким шлакоудалением. В газогенераторе был подведен пар на высоте приблизительно 0,5 м над фурмами. В результате этого топливо сходило беспрепятственно и шлаки выпускались регулярно и равномерно. Вдувание пара как бы разделяло газогенератор на две части; зону, расположенную выше паровых фурм и обеспечивающую температуры, при которых остатки топлива и присадки еще остаются в твердом состоянии; зону, находящуюся под паровой зоной, в которой температуры очень высокие, вследствие чего шлаки расплавляются. Кроме того, наличие на поде горна металлической подушки, являющейся как бы регулятором

температуры шлака, предохраняло последний от преждевременных застываний. Достигнутое постоянство температурных зон способствовало правильному протеканию процессов, нормальному сходу топлива и отсутствию сводов и настывлей. Генераторы работали вполне надежно и устойчиво.

При сочетании воздушной газификации топлива с отдельными эндотермическими процессами необходимо учитывать следующие основные факторы: тепловые, соотношение скоростей воздушной газификации и эндотермических процессов, качество топлива и шихты, степень сложности конструктивного оформления.

Под тепловыми факторами следует понимать температуру и расход тепла в генераторе.

При газификации основным источником тепла является тепло, выделяемое при взаимодействии углерода с кислородом. Это тепло при прочих равных условиях (одинаковый состав и выход газа, равные потери) остается примерно постоянным. Однако распределение тепла по отдельным зонам, его концентрация могут быть различными. Концентрация тепла в основном определяется составом дутья и эндотермическими реакциями.

При газификации с жидким шлакоудалением по сравнению с газификацией с кусковым золоудалением несколько снижаются потери тепла во внешнюю среду, что является результатом повышения удельной производительности газификации, а также увеличивается доля тепла, идущего на нагрев газов, что обусловлено высокими температурами, господствующими в газогенераторах, и отсутствием процессов, поглощающих тепло в верхних зонах. Поэтому необходимо добиваться снижения потерь тепла с отходящими газами путем организации эндотермических процессов в верхних зонах генератора. В частности, это может быть достигнуто применением битуминозного топлива, требующего затрат тепла на его подготовку в верхних зонах. Газификация битуминозного топлива приводит к повышению к. п. д. процесса, так как уменьшаются потери с отходящими газами и увеличивается теплота сгорания его.

Характерные выводы можно сделать из сопоставления тепловых балансов генератора с жидким шлакоудалением и доменной печи (табл. 20). В доменной печи, как известно, имеет место сочетание газификации с металлургическим процессом (последний преобладает). Доля тепла топлива, переходящего в газ, в доменной печи сравнительно невелика. К. п. д. газификации доменной печи, работающей на коксе, составляет 50—55% против 72—76% в газогенераторах с жидким шлакоудалением.

Таким образом, доменная печь не представляет интереса как газопроизводящий аппарат. Очевидно, с точки зрения газификации недостатками доменного процесса являются низкий к. п. д. газификации и низкая теплота сгорания газа. Эти недостатки могут быть сведены к минимуму использованием битуминозного топлива или применением дутья, обогащенного кислородом.

Таблица 20

Статья баланса	Доменная печь на кок- се	Газогенератор кокса с жидким шлакоудалением
	Тепло, %	
Топливо	91,2	94,4
Дутье	7,7	5,6
Шлакообразование	1,1	
	100,00	100,00
Теплота сгорания газа	48,10	73,90
Физическое тепло газа и теплосодержание влаги	8,90	14,70
Разложение известняка	2,80	—
Восстановление Fe и его примесей	23,40	—
Потери:		
с уносом и шлаками	3,85	6,10
с чугуном	4,20	—
Тепло охлаждающей воды	2,70	1,00
Внешние потери	6,05	4,30
	100,0	100,0

Применение битуминозных топлив в доменных печах, так же как и в газогенераторах с жидким шлакоудалением, приведет к повышению теплоты сгорания газов и уменьшению потерь тепла с отходящими газами, что в результате даст увеличение общего к. п. д. газификации. Об этом свидетельствуют результаты продолжительных опытных доменных плавов на кусковом торфе, проведенных в СССР, где было достигнуто напряжение сечения горна $1850 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ по торфу при к. п. д. газификации 60%. Теплота сгорания полученного газа повысилась на 200—300 ккал/м³ и составила около 1500 ккал/м³. Несколько худшими были показатели металлургического процесса.

Применение дутья, обогащенного кислородом, вносит существенные изменения в тепловую обстановку доменного процесса. Благодаря уменьшению уноса тепла с балластным азотом в нижних зонах концентрируется тепло и повышается температура. Наряду с этим верхние зоны получают меньше тепла в результате уменьшения количества отходящих газов. Поэтому предел обогащения дутья кислородом прежде всего определяется моментом, когда начинает недоставать тепла в верхних зонах.

Оптимальное обогащение дутья кислородом определяется свободным теплом, которое может выделяться в реакционной зоне при изменении его концентрации. Ориентировочные подсчеты показывают, что оптимальная концентрация кислорода в дутье составляет

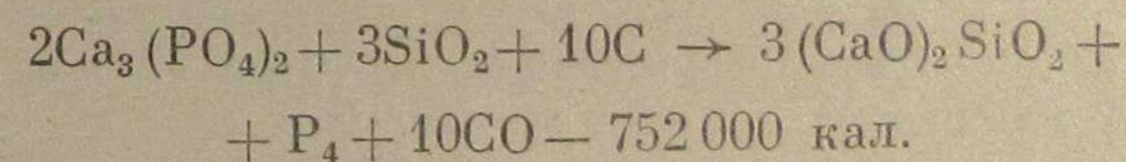
около 60—70%. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода невыгодно, так как добавка одинаковых количеств его дает сравнительно небольшой прирост свободного тепла.

Возможность получения свободного тепла при высоких температурах представляет большой интерес при осуществлении ряда процессов, например получения ферросплавов, портландцемента и др.

Применительно к чисто газовому комбинированию, т. е. когда используются эндотермические процессы разложения водяного пара и двуокиси углерода, следует учитывать значительный рост скоростей реакций $\text{C} + \text{CO}_2$ и $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ с повышением температуры, а также относительно меньшее увеличение скорости реакции $\text{C} + \text{O}_2$ при температурах свыше 1000—1100° С. Эффективным может явиться при этом применение для дутья больших количеств CO_2 , что может дать ощутимую (от 10 до 20%) экономию топлива.

Требования к топливу при газовом комбинировании мало отличаются от общих требований при газификации с повышенными температурами. Чисто газовое комбинирование характеризуется простотой (требуется только флюсовка шлаков) и максимальным к. п. д. газификации.

Примером химического комбинирования может явиться сочетание высокотемпературной газификации с возгонкой фосфора и метод газификации с получением вяжущих строительных материалов. В основе высокотемпературной газификации с возгонкой фосфора лежит реакция



Такой процесс представляет практический интерес в связи с возможностью использовать местное низкосортное фосфорсодержащее сырье.

Промышленного применения этот процесс пока не нашел из-за сложности очистки газа от соединений фосфора.

Газификация с получением вяжущих строительных материалов имеет большое значение при использовании отечественных сланцев. Высокая зольность и низкая температура плавления золы сланцев часто обуславливают необходимость газификации их с жидким шлакоудалением.

Незначительное содержание нелетучего углерода в сланцах приводит к напряженному тепловому балансу нижних зон, что требует добавок более богатого углеродом топлива и подогрева дутья.

Возможность газификации отечественных сланцев с жидким шлакоудалением и получением строительных материалов доказана рядом опытных работ.

Большой практический интерес представляют высокотемпературные процессы на воздушном дутье с жидким шлакоудалением

без ввода в слой флюсующих материалов (см. «горновой процесс» глава I). Результаты проверки этого процесса показали высокую интенсивность газификации, устойчивый состав получаемых газов и практическую возможность непрерывного (по мере образования) удаления жидких шлаков через проточный щелевой отвод.

Были изучены условия ввода острого дутья в слой частиц топлива, конструкция шлаковой летки, оптимальное расстояние от воздушного сопла до шлаковой летки, исследованы в процессе газообразования в условиях подачи в слой острого дутья выход шлака, запыленность газов, гидравлическое сопротивление и другие важные факторы высокотемпературной газификации твердых топлив с жидким шлакоудалением.

В опытах была достигнута интенсивность газификации 2500 кг/(м²·ч). Дальнейшее увеличение ее ограничивалось техническими возможностями опытной установки. Отмечалось незначительное влияние форсирования процесса на состав газа. При полной высоте слоя, равной 800 мм, отношение $\frac{CO}{CO + CO_2} = 0,75$.

Длительная многочасовая работа газогенератора обеспечивалась периодической расшлаковкой фурм путем кратковременного выключения подачи воздуха в фурмы, заплывшие шлаком. В этом случае при отсутствии охлаждающего агента (воздуха) наплывы шлака под действием мощной радиации из горна быстро (через 1—2 мин) расплавляются и стекают, полностью открывая отверстие фурмы.

Выход жидкого шлака составлял от 70 до 90% от зольности исходного топлива и не зависел от нагрузки.

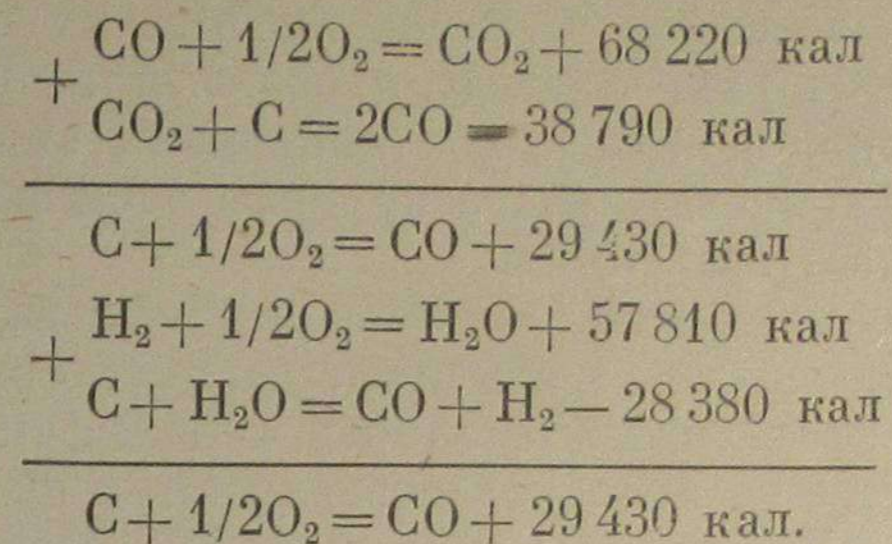
Концентрация уносимой пыли в уходящих газах была невелика. Она изменялась пропорционально удельной нагрузке в степени 1,4 и давлению в степени 0,7. С учетом уноса топлива и физического тепла горячих газов энергетический к. п. д. горновых газогенераторов может достигать 90—92%.

Результаты проведенных исследований процесса высокотемпературной газификации твердых топлив горновым методом показали, что такой процесс может явиться основой создания мощных газогенераторов на кусковом топливе для получения энергетических газов низкой теплоты сгорания.

В ряде случаев практический интерес может представить высокотемпературная газификация с кусковым золоудалением. Она основана на повышении температур в зоне восстановительных реакций, без воздействия на температурный режим кислородной зоны.

Одним из вариантов осуществления такого процесса может явиться предложенный нами способ газификации, по которому в восстановительную зону вводят дополнительное тепло за счет сжигания там части газа и восстановления горячих продуктов сгорания.

Конечный результат в этом случае можно рассматривать как газификацию дополнительного количества углерода топлива, что видно из следующих результативных уравнений процесса:



При такой организации процесса зона восстановительных реакций получает дополнительное количество тепла. Благодаря этому увеличивается производительность газогенератора по газу как вследствие дополнительной газификации углерода, так и в результате повышения температур в зоне и роста степени восстановления CO₂ и разложения водяного пара.

3

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ПЫЛЕВИДНОГО ТОПЛИВА

Газификация пылевидного топлива имеет большое значение при использовании низкосортного, влажного и зольного топлива, содержащего значительное количество мелочи. Газификацию такого топлива в стационарном слое трудно проводить при форсированном режиме из-за большого гидравлического сопротивления, повышенного недожога (уноса, провала), а также плохой тепловой подготовки.

В осуществленных процессах газификации пылевидного топлива достигалась интенсивность по углю 3—4 т/(м²·ч). Максимальная производительность построенных газогенераторов — 15—25 т/ч (см. главу I).

Процесс газификации угольной пыли принципиально ничем не отличается от факельного процесса сжигания углей, газов или распыленного жидкого топлива. Проще всего его организовать при прямоточном движении пылеобразных частиц и несущего их потока. Частицы пылевидного топлива обладают малой инерцией, они двигаются вместе с несущим их дутьевым потоком с относительной скоростью, близкой к нулю, что уменьшает интенсивность подвода реагирующего газа к поверхности частицы за счет конвекции и ограничивает его преимущественно молекулярной диффузией. Улучшение условий гетерогенного реагирования в пылевидном

потоке достигается более интенсивной циркуляцией частиц в газогенераторах вихревого типа, так называемых циклонных газогенераторах. Поток закрученных газов, вращаясь и захватывая частицы топлива, более длительное время находится в этих аппаратах по сравнению с временем пребывания газов в прямоточных газогенераторах. Благодаря большей интенсивности закрученного потока, в вихревых и циклонных аппаратах можно сжигать и газифицировать более крупные частицы топлива, чем в прямоточных газогенераторах.

Главным преимуществом газификации пылевидного топлива является высокая интенсивность процесса, обусловленная использованием таких эффективных факторов интенсификации, как значительное развитие реакционной поверхности и применение высоких температур. Благодаря этому возможно создание газогенераторов большой производительности путем простого увеличения скорости движения пылегазового потока. Для завершения в этом процессе газообразования необходима соответствующая длина реакционной зоны.

При исследовании влияния различных факторов на длину реакционной зоны в изотермических условиях протекания реакций была установлена следующая зависимость [69]:

$$l = \frac{3\gamma_T u}{C_0 K' F} \Phi(\mu_0, \varepsilon),$$

где l — длина реакционной зоны; γ_T — плотность топлива; u — скорость движения потока топлива; C_0 — начальная концентрация реагирующего газа; K' — константа скорости процесса газификации; F — внутренняя реакционная поверхность пор в единице объема частицы топлива; $\Phi(\mu_0, \varepsilon)$ — известная функция начальной массовой концентрации топлива ($\mu_0 = \frac{G_1}{G_T}$) и соотношения внешней и внутренней реакционной поверхности частицы ($\varepsilon = \frac{3}{r_0 F}$).

Основными факторами, влияющими на сокращение длины реакционной зоны при интенсивной газификации пылевидного топлива, могут явиться повышение температуры (рост K'), применение более реакционных топлив (увеличение F) и увеличение массовой концентрации реагирующего газа вследствие повышения давления и относительной концентрации.

Важным фактором, влияющим на сокращение длины реакционной зоны, является уменьшение размера частиц, который при данном значении F сказывается на изменении значения $\Phi(\mu_0, \varepsilon)$. Повышение температуры процесса значительно влияет на размер реакционной зоны после частичного выгорания частиц, когда реакция переходит в область кинетического режима. В начале горения частиц преобладает действие диффузионных факторов. Однако повышение температуры ограничено температурой пла-

вления золы, в связи с чем газификацию углей в пылевидном состоянии чаще всего осуществляют при жидком шлакоудалении. Целесообразность применения жидкого шлакоудаления при газификации угольной пыли определяется также тем, что в процессе измельчения угля наиболее полно раскрывается его минеральная часть, которая может влиять на протекание шлакообразования. Существенно то, что в пыледутьевом потоке повышается содержание твердых минеральных частиц, не связанных с органической частью топлива. Кроме того, в результате выгорания частицы угля уменьшаются, что приводит к значительной сепарации угольных и минеральных частиц в потоке. Одновременно в результате температурных воздействий легкоплавкие соединения минеральных частиц, выплавляясь и агломерируясь, налипают на стенках или выпадают в шахте газогенератора; тугоплавкие минеральные частицы уносит газовый поток.

Важным фактором, определяющим сложность технологического оформления процессов газификации угольной пыли, является коэффициент возможного шлакоулавливания. Известно, что этот коэффициент в камерных пылеугольных топках с сухим золоудалением равен 10—15%, а в топках с жидким шлакоудалением — в несколько раз больше (40—60%). Коэффициент шлакоулавливания циклонных топок с жидким шлакоудалением равен 70—90%. При газификации угольной пыли в газогенераторах, имеющих ванны с расплавленными металлами или солями, коэффициент шлакоулавливания приближается к 100%.

В условиях процесса высокотемпературной газификации угольной пыли нагрев частиц происходит очень быстро, и поэтому скорость выхода летучих топлива может быть меньше скорости нагрева топлива. В связи с этим значительное выделение продуктов термического разложения угля может происходить уже в реакционной зоне, где они могут или сгорать, или крекироваться. Особенностью процессов газификации пыли является то, что воспламенение частиц происходит в основном не вследствие конвективного переноса к ним тепла от горячих газов, а в результате передачи тепла навстречу дутью излучением и теплопроводностью. Это необходимо учитывать при создании условий устойчивого зажигания факела.

При газификации упрощаются некоторые технологические операции (пневмотранспорт топлива и золы). Однако процесс, как показала практика, имеет и ряд недостатков.

1. По ходу потока дутья, несущего угольную пыль, имеет место снижение концентраций углерода и падение температур, что приводит к замедлению восстановительных реакций и снижению общей интенсивности процесса.

2. По сравнению с газификацией топлив в слое объемная интенсивность прямоточных процессов газификации более низкая, что обусловлено меньшей концентрацией углерода в единице объема и малыми относительными скоростями газа и топлива.

3. В связи с трудностями обеспечения полного выгорания пыли требуется сооружение сложных и дорогостоящих пылеулавливающих устройств.

4. Высокие температуры отходящих газов требуют сооружения специального оборудования для утилизации физического тепла газов.

5. Разрушение огнеупоров расплавленными угольнозольными шлаками, особенно в газогенераторах циклонного типа.

Устранить эти недостатки можно как на основе использования огромного опыта пылесжигания в топках теплоэлектростанций, так и путем создания принципиально новых процессов газификации (например, процессы в ванне с расплавленными металлами).

4

ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В СТАЦИОНАРНОМ СЛОЕ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Газификация под давлением позволяет получать из твердого топлива при высокой интенсивности процесса газ повышенной теплоты сгорания и экономично использовать мелкозернистое топливо.

Применение газификации под давлением приводит к резкому уменьшению габаритов оборудования и коммуникаций, обеспечивает компактность установки. Особое значение имеет газификация под давлением в случае использования получаемого газа для дальнего газоснабжения, так как сокращаются затраты на компрессию газа.

Интенсивность газификации твердого топлива в современных газогенераторах высокого давления ($20 \div 25$ кгс/см²) со стационарным слоем достигает для бурых и каменных углей 1500—2000 кг/(м²·ч). Максимальная производительность построенных газогенераторов высокого давления диаметром 3,7 м составляет 15—20 т/ч по углю (см. главу I).

Ниже приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований процесса газификации под высоким давлением, выполненных нами в направлении интенсификации процесса.

Скорость газификации натурального топлива определяется скоростью его тепловой подготовки к реакции и скоростью химических реакций топлива с дутьем.

Тепловая подготовка топлива к реакциям включает его сушку и нагрев, сопровождающийся распадом органической массы с выделением различных продуктов разложения топлива.

С повышением давления, при прочих равных условиях, продолжительность сушки почти не меняется. Это обусловлено тем, что остаются постоянными влажность топлива, определяющая расход тепла на сушку его, внешняя теплоотдающая поверхность

и температурные условия. При этом практически мало изменяется коэффициент теплоотдачи α , который, как известно, определяется из эмпирической зависимости $Nu = f(Re)$. Нетрудно установить, что при данном топливе (постоянная средняя крупность) коэффициент теплоотдачи будет определяться значениями теплопроводности газа λ_r , вязкости μ и массовой скорости ν_r , которые в случае идеальных газов и при постоянном расходе дутья не зависят от давления.

Таким образом, можно считать, что при прочих равных условиях с повышением давления при газификации продолжительность сушки почти не меняется. Однако переход к газификации под высоким давлением сопровождается существенным изменением некоторых условий газогенераторного процесса, уменьшением размеров частиц топлива и объема дутья и получаемого газа на единицу массы топлива, а также повышением интенсивности процесса. В связи с этим будут изменяться коэффициент теплоотдачи, влияющий на продолжительность сушки, и внешняя теплоотдающая поверхность.

Влияние указанных изменений условий газогенераторного процесса может быть установлено из уравнения

$$\alpha = \frac{Nu\lambda_r}{d} = 0,23Re^{0,863} \frac{\lambda_r}{d}$$

и из выражения для изменения величины внешней поверхности частиц в единице объема слоя с постоянной порозностью:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{d_2}{d_1}.$$

Изменение коэффициента теплоотдачи α и внешней поверхности частиц S при промышленной газификации подмосковного бурого угля дано в табл. 21.

Таким образом, изменение условий газогенераторного процесса под высоким давлением приводит к общему сокращению продолжительности сушки. Степень сокращения будет в основном определяться изменениями в составе и количестве дутья, размерах частиц топлива и ростом интенсивности процесса при переходе к газификации под высоким давлением.

При выяснении влияния давления на скорость нагрева топлива необходимо иметь в виду, что продолжительность нагрева при прочих равных условиях является функцией критериев Bi и Fo . Между тем в критерии $Bi = \frac{\alpha R}{\lambda_r}$ и $Fo = \frac{\alpha \tau}{R^2}$ входят величины, не зависящие от давления (R , α , λ_r). Поэтому, изменение давления при постоянном массовом расходе дутья и прочих равных условиях не влияет на скорость нагрева топлива. Однако аналогично сушке изменение скорости нагрева в условиях процесса под давлением может быть вызвано изменением некоторых

Таблица 21

Наименование показателя	Давление $P_{изб}$, кгс/см ²	
	1	20
Крупность угля, мм	10—50	2—20
Средняя крупность угля d , мм	30	7
Влажность угля W , %	30	30
Интенсивность газификации, кг/(м ² ·ч)	300	1100
Выход сухого неочищенного газа, поступающего в зону сушки, м ³ /кг	1,40	0,85
Влагосодержание газа, поступающего в зону сушки, г/м ³	110	800
Плотность γ влажного газа, поступающего в зону сушки (приведенная к нормальным условиям), кг/м ³	1,08	0,89
Вязкость влажного газа (приведенная к нормальным условиям) $\mu \times 10^6$, кгс/м ²	1,49	1,10
Линейная скорость газов при холодном дутье и полном сечении, м/с	0,131	0,562
Изменение $\alpha = \frac{\alpha_{20}}{\alpha_1}$	1	4,66
$S = \frac{S_{20}}{S_1}$ в единице объема	1	4,29

условий газогенераторного процесса — уменьшением размера частиц, увеличением интенсивности процесса и т. д.).

Опытами установлено, что при скоростях нагрева топлива 70—100° С/мин скорость выделения летучих определяется скоростью его нагрева. При скорости нагрева топлива свыше 70—100° С/мин скорость выделения летучих отстает от скорости нагрева топлива.

В первом приближении можно исходить из того, что выделение основного количества летучих происходит одновременно с повышением температуры топлива, а скорость выделения летучих определяется скоростью нагрева топливной массы. Сказанное дает основание сделать вывод о практически малом влиянии давления на скорость термического разложения топлива.

Переходя к оценке влияния давления на скорость химических реакций газообразования, следует отметить некоторые особенности кинетики гетерогенных процессов под давлением.

1. С ростом давления наблюдается быстрый переход реакций в область, где начинает сказываться влияние диффузионного торможения. Это обусловлено главным образом снижением коэффициента массопередачи с ростом давления в связи с уменьшением коэффициента диффузии.

2. С ростом давления меняется соотношение скоростей объемных и поверхностных реакций, причем скорость объемных реакций растет быстрее, чем скорость поверхностных.

Известно, что число ударов молекул о стенку площадью 1 см² за 1 с определяется уравнением

$$z_0^{уд} = 2,191 \cdot 10^{24} C^r \sqrt{\frac{T}{M}},$$

где C^r — концентрация газа, моль/л; T — абсолютная температура; M — относительная молекулярная масса газа. Число столкновений молекул двух газов в 1 см³ за 1 с можно выразить следующим образом:

$$z^{уд} = 1,658 \cdot 10^{46} \bar{\delta} C_1^r C_2^r \sqrt{\frac{T(M_1 + M_2)}{M_1 \cdot M_2}},$$

где $\bar{\delta}$ — средний диаметр молекул ($\bar{\delta} = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$).

Из приведенных соотношений видно, что число ударов молекул о стенку растет пропорционально давлению в первой степени, а число столкновений молекул между собой пропорционально квадрату давления.

В условиях газификации топлив в кислородной зоне ускоряются реакции догорания окиси углерода и водорода, а в других зонах реакции гидрирования и конверсии окиси углерода идут с повышенной скоростью.

Следует иметь в виду, что возможное влияние давления на протекание объемных реакций обычно полностью не реализуется вследствие недостатка реагентов объемных реакций, источником которых являются продукты гетерогенных реакций.

3. С ростом давления меняются условия подвода реагентов к внутренней поверхности твердого топлива. С увеличением давления длина свободного пробега молекул уменьшается и делается соизмеримой с диаметром внутренних каналов и пор в угле. При атмосферном давлении средняя длина пробега молекул равна 10^{-5} см, а при давлении $P_{абс} = 300$ кгс/см² она уменьшается до 10^{-7} см. Диаметр же капилляров, например, у активированных углей равен 10^{-7} см и меньше.

В связи с этим в гетерогенных химических процессах под давлением перенос вещества к внутренней поверхности угля может подчиняться законам нормальной диффузии.

С ростом давления может измениться суммарный порядок реакции как результат изменения скорости адсорбции с давлением, поскольку для гетерогенных реакций обязательной стадией является адсорбция. Поэтому влияние давления на скорость химических реакций газообразования будет определяться кинетическим режимом последних, что иллюстрируется результатами нижеприведенного анализа процесса.

Скорость реакции любого порядка может быть описана уравнением

$$w = K C_n^m, \quad (12)$$

где w — скорость реакции; K — наблюдаемая константа скорости реакции; C_n — массовая концентрация реагентов у реакционной поверхности; m — порядок реакции.

В кинетической области ($C = C_n$) изменение скорости реакции с ростом давления (с учетом возможного изменения порядка реакции) можно выразить соотношением

$$\frac{w_p}{w_1} = \frac{K P^n C^n}{K C^m} = \frac{P^n}{C^{m-n}}, \quad (13)$$

где w_p и w_1 — скорости реакции при избыточном давлении p кгс/см² и 1 кгс/см²; n и m — порядок реакции при указанных давлениях; C — массовая концентрация реагентов в объеме при $P_{абс} = 1$ кгс/см².

Из уравнения (13) следует, что если порядок реакции с ростом давления не меняется и остается больше нуля ($m = n > 0$), то в кинетической области скорость химической реакции увеличивается. Если порядок реакции уменьшается, но остается больше нуля, то с ростом давления относительное увеличение скорости реакции будет меньше. Для реакций нулевого порядка ($m = n = 0$) в кинетической области скорость реакции с ростом давления не изменяется.

Для оценки влияния давления на протекание реакций с диффузионным торможением введем в уравнение (12) величину, выражающую отношение концентраций реагентов у реакционной поверхности и в объеме:

$$\xi = \frac{C_n}{C}. \quad (14)$$

Тогда изменение скорости реакции с ростом давления будет

$$\frac{w_p}{w_1} = \frac{K P^n C^n \xi_p^n}{K C^m \xi_1^m} = \frac{P^n \xi_p^n}{C^{m-n} \xi_1^m}. \quad (15)$$

Изменение величины ξ с ростом давления можно представить уравнением

$$K C^m \xi^m = \beta (C - C_n) = \beta C (1 - \xi),$$

откуда

$$\frac{K}{\beta C^{1-m}} = \frac{1 - \xi}{\xi^m}, \quad (16)$$

где β — коэффициент массообмена.

Из уравнения (16) нетрудно установить, что для реакций нулевого порядка ($m = 0$) с ростом давления отношение $K : \beta C^{1-m}$ не изменится, так как массовая концентрация в объеме увеличится пропорционально давлению, а коэффициент массопередачи почти пропорционально уменьшится.

Для реакций с порядком $m \leq 1$ при росте давления величина отношения $\frac{K}{\beta C^{1-m}}$ увеличивается, так как уменьшается произ-

ведение βC^{1-m} в связи с уменьшением β пропорционально давлению и ростом массовой концентрации в степени $1 - m$. При увеличении отношения $\frac{K}{\beta C^{1-m}}$ значение ξ уменьшается.

Таким образом, анализ уравнения (15) показывает, что в условиях протекания химической реакции с диффузионным торможением при постоянном порядке ее ($m = n > 0$) возможное увеличение скорости реакции с ростом давления становится меньше в связи с влиянием отношения $\frac{\xi_p^n}{\xi_1^m}$, а при одновременном снижении порядка реакции может еще уменьшиться. Если к тому же произойдет сдвиг реакции в сторону чисто диффузионного режима, то могут быть созданы условия, при которых отношение $\frac{w_p}{w_1}$ или не изменится, или уменьшится.

Ниже коротко излагаются результаты нашего экспериментального изучения кинетики отдельных реакций взаимодействия углерода с дутьем под давлением.

Реакция $C + O_2$. Исследования влияния давления на процесс газообразования в кислородной зоне были выполнены с применением угольного канала, имеющего внутренний диаметр 10 мм. Опыты проводились при давлении 1; 20; 50 и 100 кгс/см², температурах реакционной поверхности 800—1200° С и скорости подачи воздуха (при нормальных условиях) 8,5 м/с. Продолжительность каждого опыта равнялась 10 мин.

Результаты опытов показали, что с ростом давления при постоянном массовом расходе дутья и при прочих равных условиях увеличивается количество потребляемого кислорода. Поскольку при низких давлениях не обнаруживалось значительных количеств несгоревших горючих компонентов, очевидно, увеличение давления в условиях кислородной зоны существенно ускоряло поверхностные реакции с соответствующим сокращением размеров реакционной зоны. Это подтверждалось прямыми замерами степени выгорания угля (рис. 40). Установленные закономерности влияния давления на газообразование в кислородной зоне подтверждены в опытах с применением парокислородного и паровоздушного дутья. Объемное соотношение водяного пара к кислороду в дутье в опытах было равным 3,76.

Аналогично процессу на воздушном дутье, при работе с паровоздушным и парокислородным дутьем рост давления приводил к увеличению количества реагирующего кислорода и сокращению длины кислородной зоны. Вместе с тем при прочих равных условиях температуры выходящего газа были на 100—200° С выше по сравнению с температурами газа в процессе на воздушном дутье. Последнее указывает на наличие дополнительных источников тепла в газовом объеме, которыми, очевидно, являются реакции догорания окиси углерода и водорода. Это проявляется наиболее резко при температурах 1000° С и выше, о чем

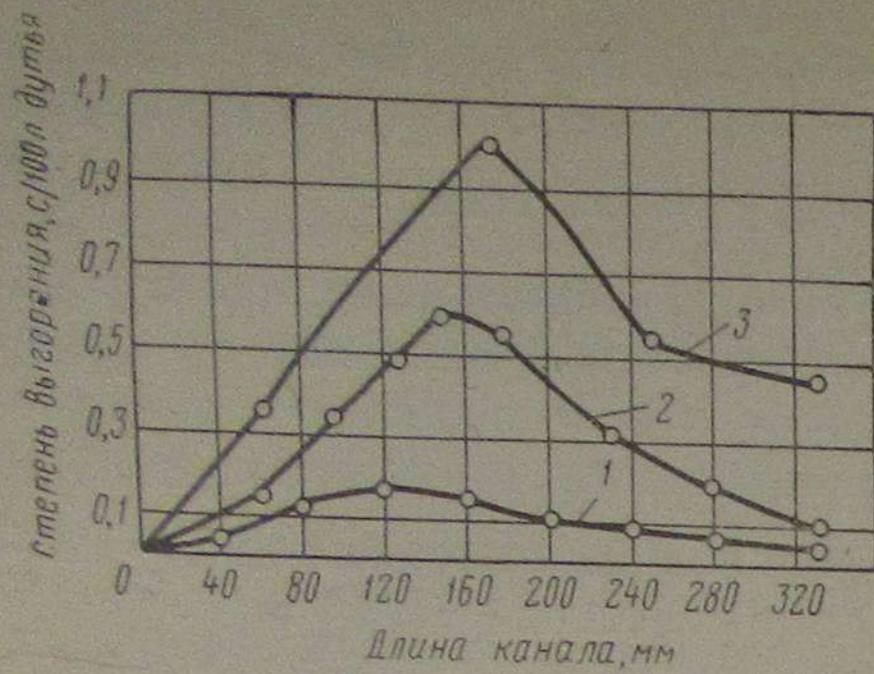


Рис. 40. Изменение степени выгорания угля по длине угольного канала при разных давлениях (воздушное дутье):
1—3 — избыточное давление воздушного дутья соответственно 1, 20 и 50 кгс/см²

лородной зоны метан можно получать в основном на последних ее участках. Поэтому при $p_{изб}$ даже 100 кгс/см² содержание метана в газе не превышало 0,5%.

Полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что механизм газообразования в кислородной зоне с увеличением давления не меняется, однако ускоряются реакции догорания горючих компонентов. При высоких давлениях нельзя получить в кислородной зоне практически ощутимые количества горючего газа. В этой зоне не выявлено метанообразование. Поэтому основное внимание при газификации твердого топлива под давлением следует уделять правильной организации процесса в зоне восстановительных реакций.

Реакция $C + CO_2$. Изучение реакции восстановления двуокиси углерода было проведено в слое частиц электродного угля при $p_{изб}$ 1; 10; 20 и 40 кгс/см², температурах до 1150° С и линейных скоростях 0,1—0,7 м/с (при нормальных условиях). Опыты показали, что с повышением давления увеличивается количество получаемой окиси углерода, т. е. растет скорость реакции.

На рис. 41 показана зависимость скорости реакции восстановления двуокиси углерода углем от температуры при разных давлениях и скоростях дутья.

Реакция протекает с порядком, близким к первому. Видимая энергия реакции $E = 52\ 500$ кал/моль.

Реакция $C + H_2O$. Изучение реакции $C + H_2O$ было выполнено на частицах торфяного полукокса при $p_{изб}$ 1; 10; 20; 50; 70 и 100 кгс/см², температурах до 1000° С и скоростях дутья 0,675—4,35 м/с.

До опыта торфяной полукокс подвергался термической обработке в нейтральной среде (азоте) при температуре 1000° С. Результаты сопоставлялись при одинаковой степени выгорания слоя 60—65%.

свидетельствует не только рост температуры газа, но и увеличение расхода кислорода.

В кислородной зоне, где господствуют высокие температуры, имеются термодинамические ограничения протекания реакций метанообразования. Требуются очень высокие давления для получения практически ощутимых количеств его. Кроме того, с ростом давления ухудшаются условия выделения свободного водорода, необходимого для реакций метанообразования. В условиях кис-

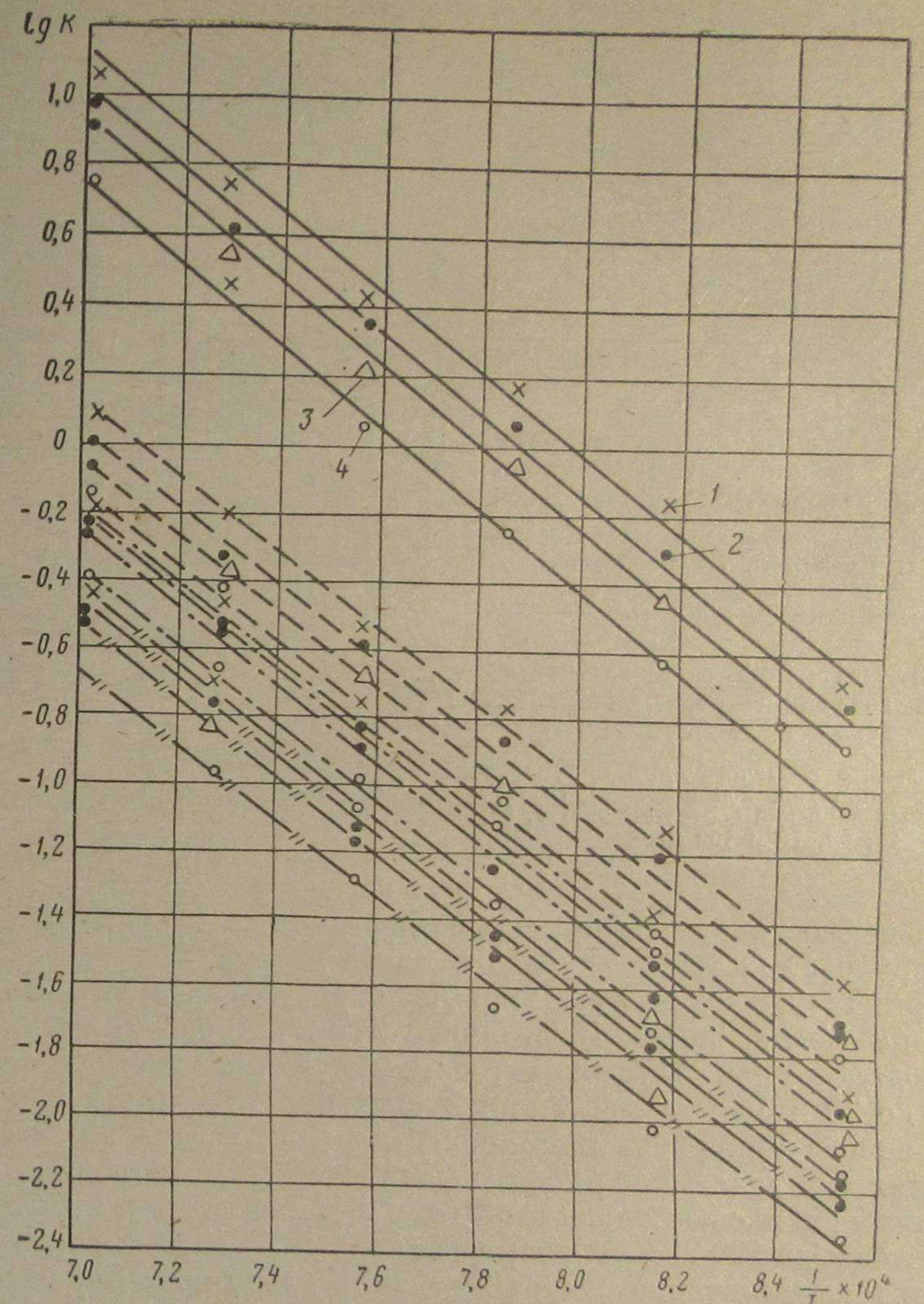


Рис. 41. Зависимость скорости реакции восстановления двуокиси углерода электродным углем от температуры при разных скоростях дутья:

1—4 — скорость дутья соответственно 0,103, 0,207, 0,414 и 0,693 м/с;
— $p_{изб} = 1$ кгс/см²; --- $p_{изб} = 10$ кгс/см²; -.- $p_{изб} = 20$ кгс/см²;
- / - $p_{изб} = 40$ кгс/см²

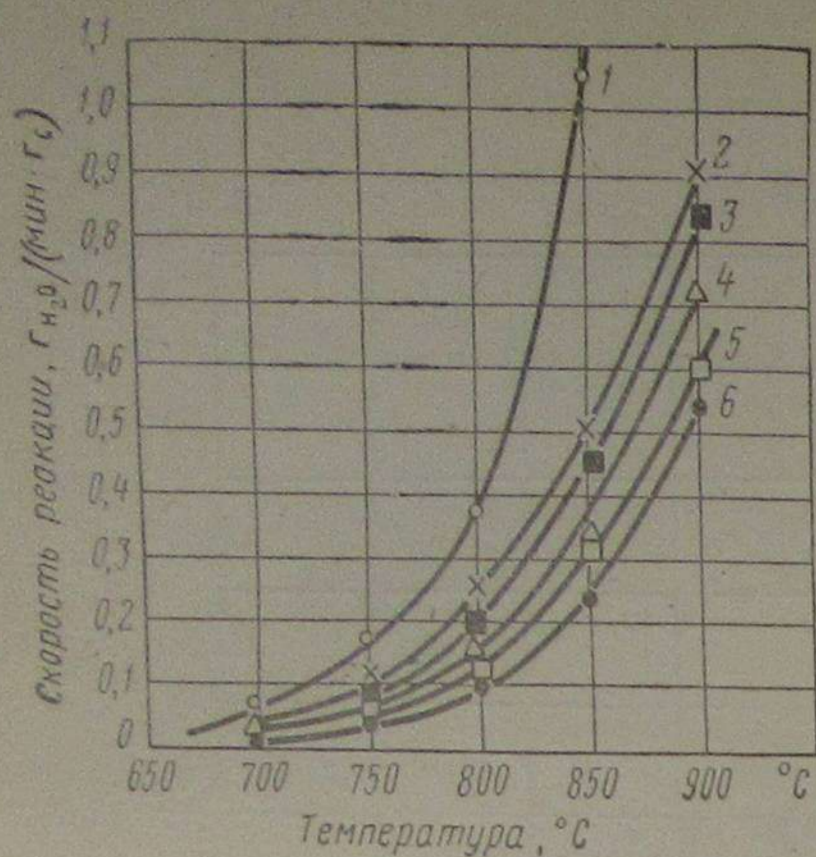


Рис. 42. Зависимость суммарной скорости реакции $C + H_2O$ от давления при разных температурах: 1—6 — избыточное давление соответственно 1, 10, 20, 50, 70, 100 кгс/см²

Рис. 43. Изменение содержания метана в газе при разных температурах и давлениях:

а—в — высота слоя торфяного полукокса соответственно 100, 200 и 300 мм; 1—6 — избыточное давление соответственно 1, 10, 20, 50, 70 и 100 кгс/см²

Зависимость суммарной скорости реакции $C + H_2O$ от давления при разных температурах показана на рис. 42.

При всех давлениях с повышением температуры скорость реакции росла, а при постоянной температуре — падала. Это наблюдалось как в условиях, близких к кинетической области ($p_{изб}$ до 20 кгс/см²), так и при других кинетических режимах — переходной и диффузионной областях ($p_{изб}$ свыше 20 кгс/см²).

Влияние давления на уменьшение порядка реакции было установлено в специальных опытах при различных избыточных давлениях (до 100 кгс/см²), температурах 700—1000° С и объемных концентрациях водяного пара 20 и 100%. При постоянном давлении и прочих равных условиях соотношение скоростей реакций при разных концентрациях C_1 и C_2 водяного пара определяется выражением

$$\frac{w_1}{w_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n.$$

При постоянном отношении $\frac{C_2}{C_1}$ порядок реакции будет пропорционален $\lg \frac{w_{c1}}{w_{c2}}$.

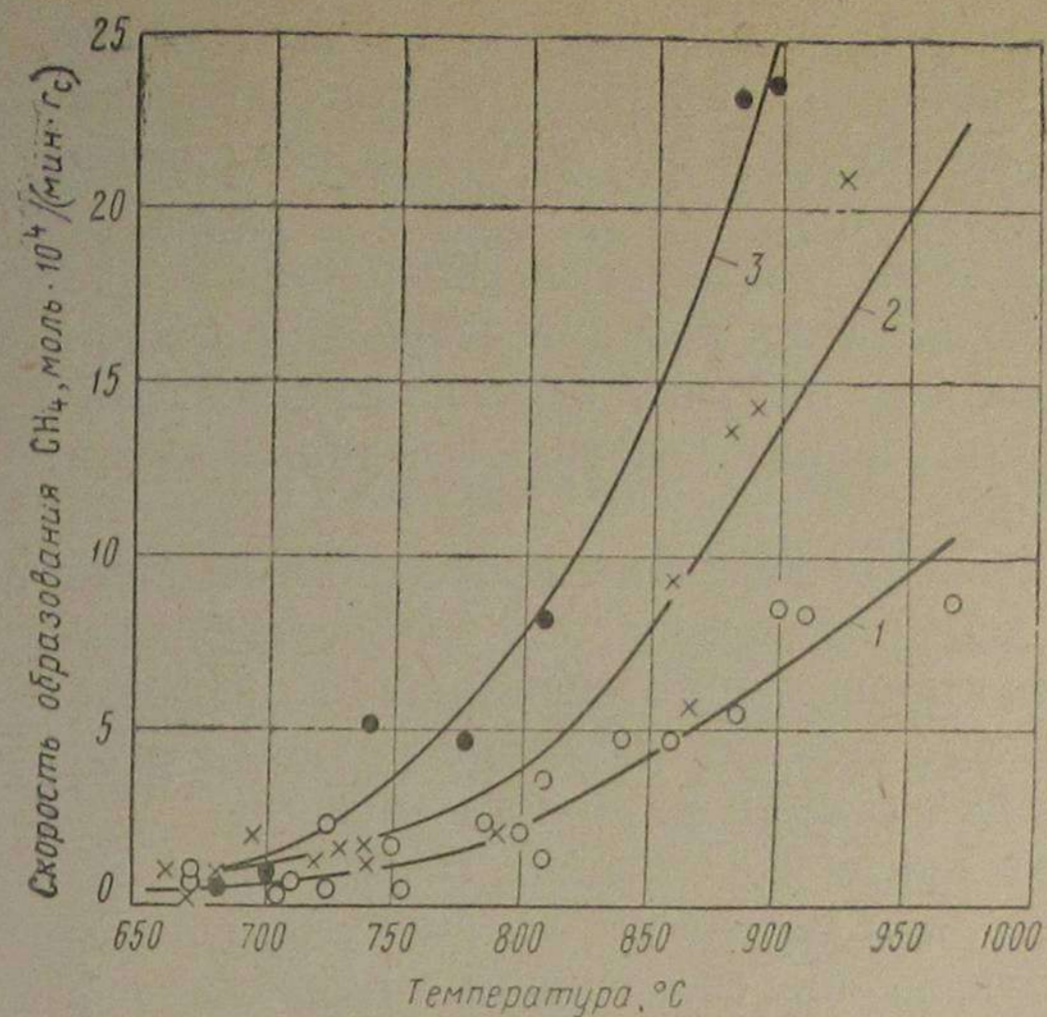
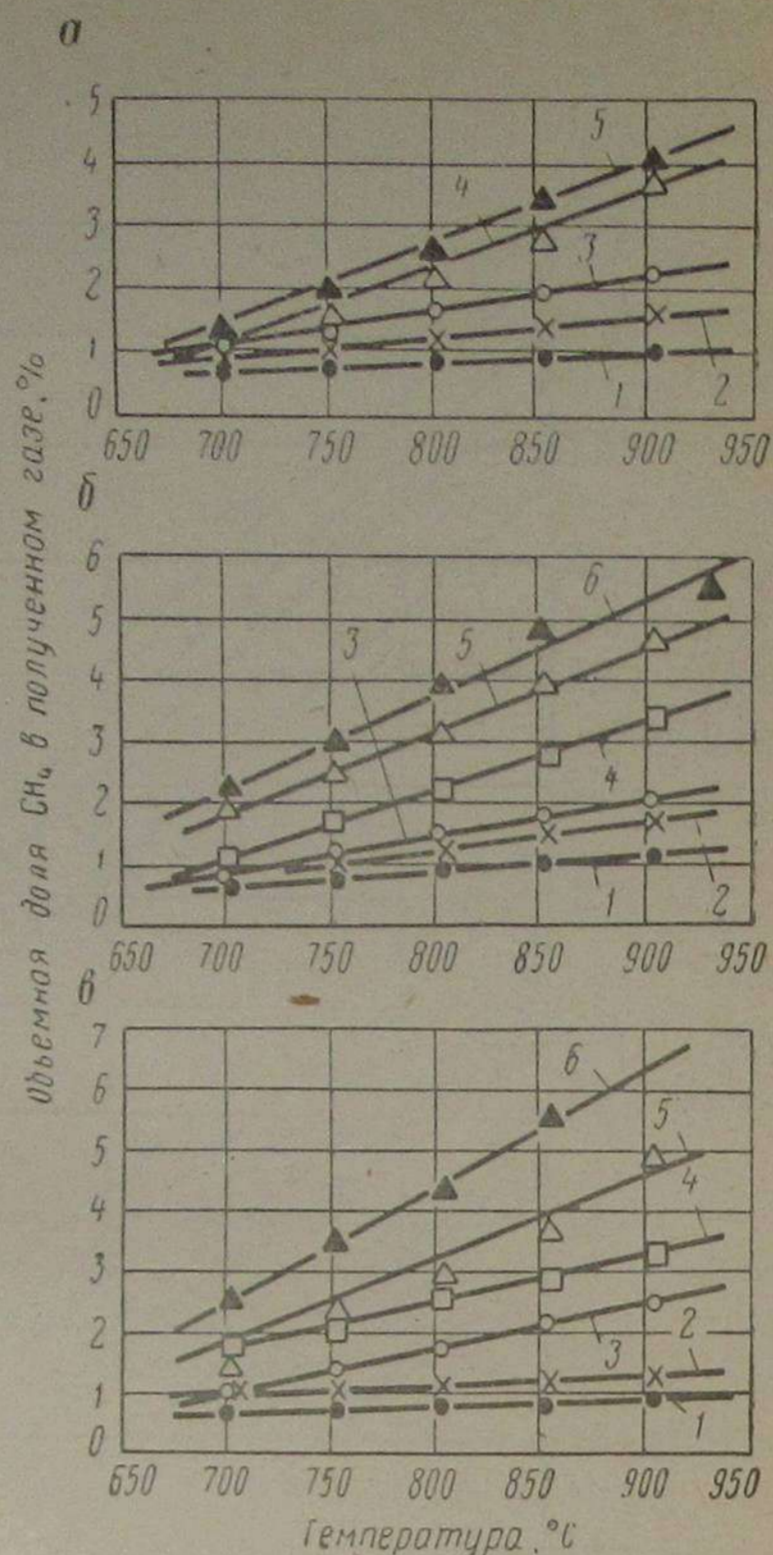


Рис. 44. Зависимость скорости образования CH_4 от температуры и давления: 1—3 — избыточное давление соответственно 1, 50, 100 кгс/см²

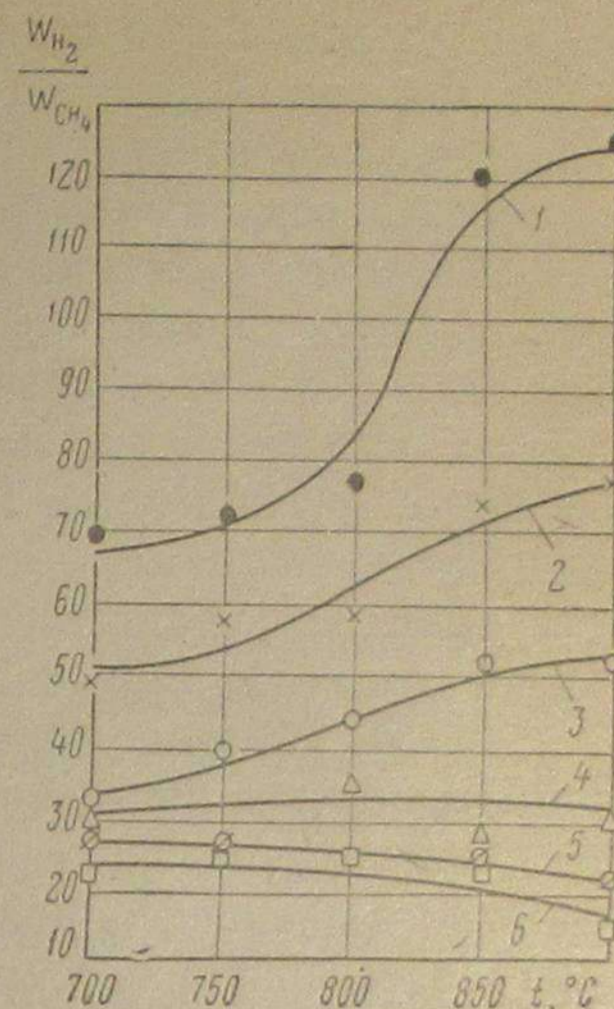


Рис. 45. Зависимость отношения скоростей образования водорода и метана от температуры: 1—6 — избыточное давление соответственно 1, 10, 20, 50, 70, 100 кгс/см²

Экспериментально установлено, что с ростом давления значение $\lg \frac{w_{c1}}{w_{c2}}$ уменьшается, что подтверждает некоторое снижение порядка реакции с ростом давления. Если при $p_{изб} = 1$ кгс/см² значение n близко к единице, то при $p_{изб} = 20$ кгс/см² оно снижается до 0,8, а при $p_{изб} = 100$ кгс/см² до 0,2. Энергия активации процесса для всех давлений была практически одинакова и составляла 31,5 ккал/моль. Полученные экспериментальные данные позволяют считать наиболее вероятной следующую схему механизма процесса: $C + H_2O = CO + H_2$ и $CO + H_2O = H_2 + CO_2$. С ростом давления значение реакции конверсии окиси углерода в суммарном процессе повышается. В условиях взаимодействия углерода с водяным паром с повышением давления ускоряются реакции образования метана.

На рис. 43 показано изменение содержания метана в газе, полученном при реакции $C + H_2O$.

Зависимость скорости образования метана от температуры и давления показана на рис. 44.

Образование метана резко ускоряется с ростом давления при температурах выше 800° С. Так, при изменении избыточного давления от 1 до 50 кгс/см² скорость образования метана возросла почти в 2 раза, а при изменении давления до 100 кгс/см² — в 3 раза. С ростом давления уменьшается величина отношения скоростей появления водорода при разложении водяного пара

и образовании при этом метана (рис. 45). Этот экспериментально установленный факт объясняется ускорением с ростом давления потребления водорода по реакции $C + 2H_2 = CH_4$ и снижением скорости разложения водяного пара.

Изучение кинетики отдельных реакций газификации углерода показало ускорение с ростом давления реакций углерода с кислородом и двуокисью углерода, а в отдельных случаях или неизменность, или снижение скорости реакции углерода с водяным паром в связи со снижением порядка.

Следует отметить, что с ростом давления протекание реакций газификации сдвигается в области режима, где повышается значение гидродинамических факторов при интенсификации процесса.

Таким образом, применение высоких давлений является важным фактором интенсификации газогенераторного процесса.

Определенные трудности при осуществлении газификации под высоким давлением представляют подача угля и выгрузка шлаков из газогенераторов и предотвращение спекаемости топлива (каменных углей).

В настоящее время подача угля и выгрузка шлаков в промышленных газогенераторах высокого давления со стационарным слоем осуществляются на основе принципа шлюзования. Загрузочное и шлаковыдающее устройства представляют собой емкости высокого давления с двумя затворами — верхним и нижним. Периодически открытием и закрытием этих затворов и попеременным поднятием и сбросом газового давления через эти емкости осуществляется загрузка угля и выгрузка золы.

Давление в загрузочном устройстве обычно поднимается сырым газом, выходящим из газогенератора, а в зольном устройстве — с помощью водяного пара.

Основные трудности эксплуатации шлюзовых загрузочных и разгрузочных устройств заключаются в нарушениях герметичности, обусловленных недостаточной плотностью затворов при попадании на них твердых частиц, некоторой громоздкости управления переключениями затворов и в необходимости расхода части газа высокого давления на выравнивание давлений в системе. Количество шлюзового газа составляет 2—4% от выработанного сырого газа.

В настоящее время в США ведутся поиски новых конструктивных решений загрузки и разгрузки газогенераторов высокого давления [49].

Предотвращение спекаемости каменных углей в построенных газогенераторах высокого давления осуществляется с помощью механических шурующих устройств, применение которых в газогенераторах большого диаметра (свыше 3 м) конструктивно и эксплуатационно весьма усложнено в условиях высоких температур.

Более рациональной представляется предварительная обработка топлива окислительными газовыми смесями при температурах 300—400° С, которая применяется в новых способах полу-

чения газов — заменителей природного газа. Приведенные характеристики газификации мелкозернистого топлива в стационарном слое позволяют рекомендовать применение высоких давлений при решении задачи создания мощных газогенераторов.

5

ГАЗИФИКАЦИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Газогенераторы с кипящим слоем получили промышленное развитие в современной газогенераторной технике (см. главу I). Интенсивность процесса газификации бурых углей в газогенераторах с кипящим слоем достигает 4000 кг/(м²·ч), а производительность одного агрегата — 20—25 т/ч. Необходимо подчеркнуть, что не всякое кипящее состояние слоя твердых частиц создает условия эффективной организации технологических процессов. Наиболее приемлемым для этого является нормальный кипящий слой. Под термином нормальный кипящий слой следует понимать однородный по своей порозности слой подвижных частиц, которые под действием газового потока совершают правильное возвратнопоступательное движение в границах слоя. К условиям, определяющим работу кипящего слоя, следует отнести: первоначальную высоту исходного неподвижного слоя частиц H_0 ; отношение первоначальной высоты слоя к диаметру аппарата $\frac{H_0}{D_{ап}}$; степень расширения слоя $\lambda = \frac{H}{H_0}$; гранулометрический состав частиц; отношение диаметра аппарата к среднему размеру частиц слоя.

При небольших значениях отношения $\frac{H_0}{D_{ап}}$ и малой степени расширения слоя λ появляется возможность образования локальных каналов в слое, через которые в основном устремляется газовый поток. В этом случае не все частицы в слое оказываются взвешенными.

При значительных соотношениях $\frac{H_0}{D_{ап}}$ возникает явление поршневого эффекта.

С целью определения оптимального соотношения между первоначальной высотой и диаметром аппарата было проведено исследование на холодной модели [71]. Опыты велись на установке, выполненной из органического стекла, конструкция которой позволяла осуществлять необходимые замеры и проводить визуальные наблюдения за поведением кипящего слоя. Внутренний диаметр $D_{ап}$ реактора был равен 40 мм. Изучалось поведение слоя мелкозернистых частиц $d = 0,5 \div 0,8$ мм. Отношение $\frac{D_{ап}}{d}$ было равно 61,5, что полностью исключало влияние пристеночного эффекта. Первоначальная высота слоя в неподвижном

состоянии H_0 составляла 0,5; 0,8; 1,1 и 2,1 диаметра аппарата. Скорость газа (азота), отнесенная к свободному сечению аппарата, изменялась от 0,21 до 0,9 м/с при размерах частиц 0,5—0,8 мм.

Опыты показали:

критическая скорость перехода слоя частиц из неподвижного состояния в подвижное не зависит от первоначальной высоты слоя H_0 . Эта скорость во всех случаях практически одинакова; необходимая степень расширения слоя λ достигается независимо от первоначальной высоты слоя H_0 при одной и той же скорости дутья, отнесенной к свободному сечению аппарата;

с увеличением первоначальной высоты неподвижного слоя падает расход дутья, отнесенный к единице массы слоя частиц, необходимый для достижения одной и той же степени расширения;

однородная структура кипящего слоя наблюдается только в определенных режимных условиях. При первоначальной высоте $H_0 = 0,5D_{\text{ап}}$ однородный кипящий слой будет иметь место при степени расширения $\frac{H}{H_0} = 1,75-2$. Отчетливо наблюдается возвратно-поступательный характер движения частиц.

При степени расширения слоя выше 2 однородность его структуры нарушается. В слое появляется большое количество газовых пузырей, меняется характер движения частиц.

При увеличении первоначальной высоты слоя до $H_0 = 0,75D_{\text{ап}}$ однородная структура сохраняется при сравнительно невысоких степенях превращения ($\lambda = 1,25 \div 1,30$).

Увеличение высоты неподвижного слоя до $H_0 > 1D_{\text{ап}}$ приводит к полной неоднородности слоя по высоте. Наблюдается чередование газовых прослоек с прослойками мелкозернистого материала, т. е. так называемый поршневый эффект. Такая неоднородная структура слоя весьма затрудняет его использование для проведения технологических процессов.

Однородность кипящего слоя зависит не только от первоначальной высоты неподвижного слоя и степени его расширения, но и от гранулометрического состава мелкозернистого материала. При прочих равных условиях однородность кипящего слоя увеличивается с уменьшением диаметра зерна. С ростом диаметра зерна увеличивается тенденция к образованию газовых прослоек в кипящем слое. Это явление объясняется изменением вязкости кипящего слоя с изменением размера частиц. Мелкозернистые частицы образуют по сравнению с крупными частицами более вязкий слой. Только в случае предельно мелких зерен ($< 0,1$ мм) наблюдается обратное явление — увеличение неоднородности кипящего слоя с уменьшением диаметра частиц. Это кажущееся противоречие связано с тем, что особенно мелкий материал (пыль) имеет склонность к образованию хлопьев. Поэтому при организации нормального кипящего слоя следует подбирать такую шихту из крупных и мелких частиц, которая позволяет получать максимально однородный слой. Следует при этом учитывать, что

скорость газового потока w , обеспечивающая устойчивый кипящий слой, будет определяться в основном максимальным размером частиц d_{max} . Эта скорость должна быть значительно меньше предельной скорости выноса $w_{\text{кр}}$ самой мелкой частицы слоя d_{min} .

Как показали опыты, целесообразно применять слой, у которого отношение $\frac{d_{\text{max}}}{d_{\text{min}}}$ было бы не более 5—6.

Нужно иметь в виду, что организация нормального устойчивого кипящего слоя определяется взаимной связью рассмотренных выше факторов: $\frac{H}{D_{\text{ап}}}$; $\frac{H}{H_0} = \lambda$; гранулометрического состава слоя и отношения $\frac{d_{\text{max}}}{d_{\text{min}}}$.

Установлено, что оптимальными величинами для организации нормального кипящего слоя являются: $\frac{H}{D_{\text{ап}}} = 0,5 \div 0,6$; $\frac{H}{H_0} = 1,5 \div 2,0$; $\frac{d_{\text{ср. max}}}{d_{\text{ср. min}}} = 5 \div 6$.

Многими исследователями показано, что в кипящем слое при любой степени расширения слоя и особенно при $\lambda > 2$ отчетливо выявляются три зоны изменения его порозности.

В первой зоне, примерно на одной десятой высоты слоя, считая от входа дутья, порозность уменьшается, по-видимому, в результате подъемного действия газового потока на входе в слой. Во второй зоне, составляющей при $\lambda > 2$ 30—50% и при $\lambda < 2$ до 80% всей высоты слоя, порозность практически не изменяется. В третьей зоне порозность постепенно возрастает от постоянного значения до максимального, причем она возрастает по экспоненциальному закону. Неравномерная порозность имеет место не только по высоте, но и по сечению слоя. Наименьшая порозность (наибольшая концентрация частиц) наблюдается у стенок аппарата в нижней части слоя, а наибольшая — в центре аппарата по всей его высоте.

Неравномерная порозность по сечению слоя свидетельствует о наличии внутри кипящего слоя разных истинных скоростей газового потока, отличных от его средней скорости. Были произведены замеры истинных скоростей газового потока, в результате которых получен в однородном слое куполообразный профиль распределения скоростей газов по сечению. При этом наблюдался правильный возвратно-поступательный характер движения частиц в слое. В центральной части аппарата частицы поднимаются вверх, а на периферии у стенок они, вследствие разницы скоростей воздушного потока в центре и у стенок, опускаются вниз. При больших степенях расширения слоя ($\lambda > 2$) куполообразное поле скоростей искажается и однородность кипящего слоя нарушается.

Поведение кипящего слоя, его структура, перемешивание частиц в слое во многом зависят от конструкции дутьевого устройства (решетки).

Различают факельные, вихревые и комбинированные дутьевые устройства.

В факельных дутьевых решетках дутьевые отверстия расположены перпендикулярно их плоскости. Газовый поток, распределяемый такими решетками, совершает только поступательное движение. Эти решетки рекомендуется применять в том случае, когда необходим кипящий слой небольшой степени расширения с первоначальной высотой загруженного материала не более $0,5D_{ап}$. В этом случае слой кипит спокойно без толчков и всплесков при степени расширения не более 1,5—2. При $\lambda > 2$ и $H_0 > 0,5D_{ап}$ резко нарушается однородность структуры слоя. В нем появляются газовые пузырьки. Недостаток таких решеток — наличие в них «мертвых» зон между отверстиями, где скапливаются неподвижные твердые частицы.

У вихревых решеток отверстия расположены под различным углом к плоскости решеток. В этом случае газовый поток в аппарате совершает не только поступательное, но и вращательное движение. Такие решетки по сравнению с факельными при прочих равных условиях создают более однородный слой, но однородная структура слоя также обеспечивается при указанных выше условиях.

Большой практический интерес представляет конструкция, в которой использованы решетки обоих типов. Она исключает возможность образования «мертвых» зон. При организации устойчивого кипящего слоя на всех типах дутьевых решеток немаловажное значение имеет живое сечение решетки ϕ . По данным многих исследователей, живое сечение дутьевой решетки не должно превышать 2—5% ее общего сечения [72].

При газификации мелкозернистого топлива (класс 0—10 мм) перепад давлений в нормальном кипящем слое составляет примерно 2000—3000 мм вод. ст.

В случае недостаточного перепада давления в решетке при любом ее типе и конфигурации может происходить провал твердых частиц под решетку и их возврат в зону реакции вместе с газовым потоком. Эта циркуляция вызывает, как правило, эрозию отверстий, что приводит к еще большему снижению перепада давления в решетке. В результате решетка очень быстро выходит из строя. Провал частиц обычно наблюдается по периферии, а их возврат — в центре.

Исторически первой дутьевой решеткой газогенераторов с кипящим слоем явилась конструкция ее, использованная в газогенераторах «Винклер» (рис. 46, а). В этой конструкции дутьевой поток поступает перпендикулярно к плоскости решетки. Решетка устанавливается в нижней части газогенератора, выполненной в виде усеченного конуса, причем диаметр решетки меньше, чем диаметр цилиндрической части шахты. При таком устройстве создаются благоприятные условия для правильной и равномерной циркуляции частиц в слое. Недостатком этой конструкции явилась

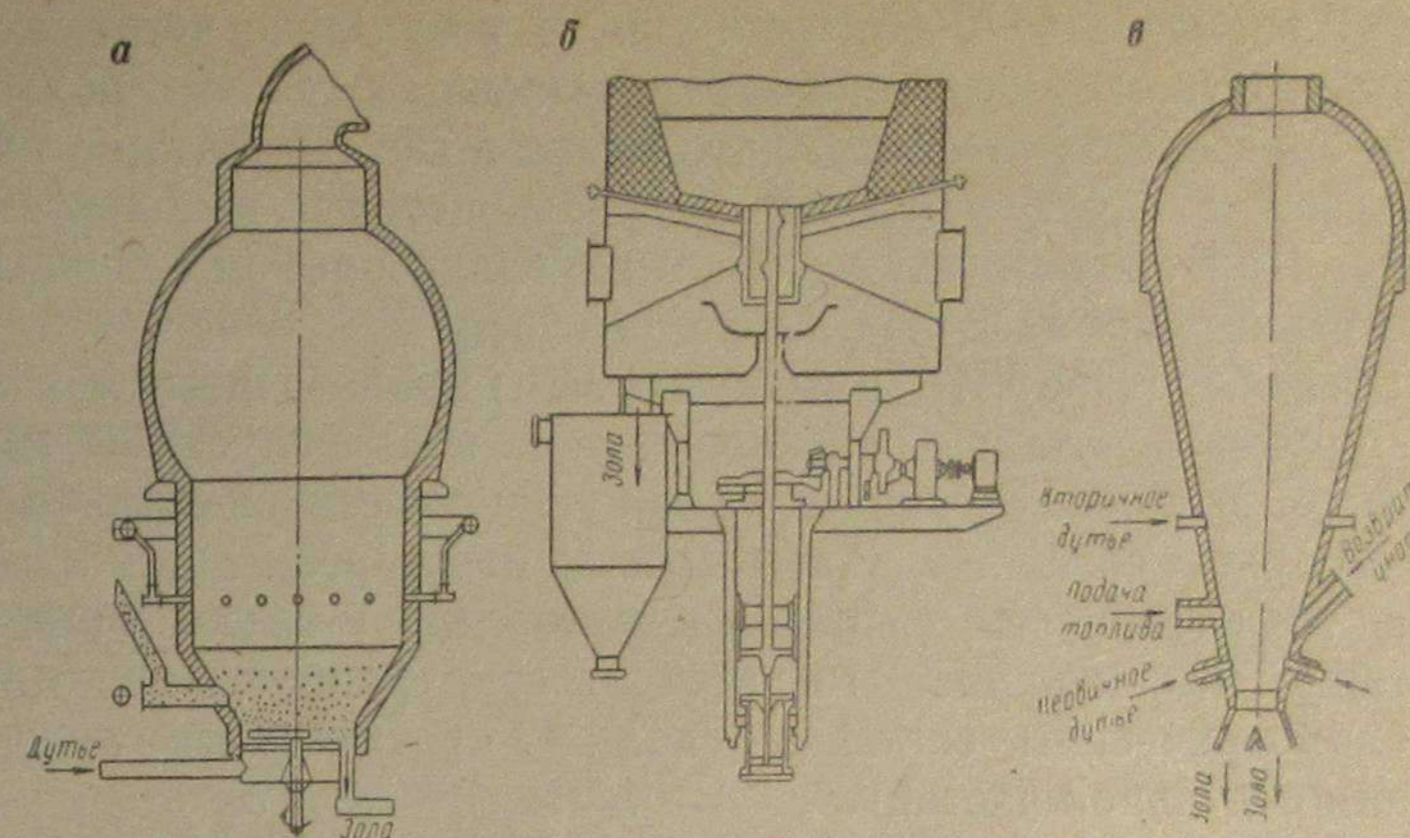


Рис. 46. Конструкции дутьевых решеток газогенератора с кипящим слоем

трудность удаления золы, приводящая к частым шлакованиям генератора. Более удачным явилось разработанное в СССР вихревое дутьевое устройство, успешно применяемое в промышленном масштабе в газогенераторах ГИАП. В этом устройстве обеспечено более правильное удаление золы путем отбора ее из центральной части. Решетка имеет вид усеченного конуса с углом наклона к центру 10° , где находится отверстие для удаления золы (рис. 46, б).

К настоящему времени значительные изменения претерпела первоначальная конструкция газогенератора «Винклер». В ней полностью отсутствуют поперечная дутьевая решетка и брус для удаления золы (рис. 46, в), а роль дутьевого устройства выполняют дутьевые фурмы (дюзы), вмонтированные в нижнюю коническую часть генератора. Определенное соотношение угла наклона конусной части с распределением дутьевых фурм обеспечивает равномерное распределение дутья по всему сечению генератора и организацию устойчивого кипящего слоя. Кроме того, такая конструкция, при которой на пути движения золы отсутствует решетка, облегчает решение задачи удаления золы.

Важными условиями нормальной работы газогенераторов с кипящим слоем являются также правильная подача топлива и удаление золы.

Топливо в газогенератор с кипящим слоем при атмосферном давлении обычно вводится непосредственно в слой с помощью механических загрузочных устройств, чаще всего шнеков. Последние расположены в двух или трех точках по окружности аппарата. В газогенераторах «Винклер» топливо вводится в середину высоты кипящего слоя, что часто приводит к увеличению уноса топлива. В газогенераторах ГИАП топливо вводится на высоте

дутьевой распределительной решетки, в результате чего мелкие частицы успевают прореагировать до выноса их газовым потоком.

При определении места ввода топлива в газогенератор с кипящим слоем следует учитывать характеристику используемого топлива. При спекающихся влажных углях более целесообразна подача топлива в объем над кипящим слоем.

В газогенераторе ГИАП выгрузка золы производится механизмом шурующей штанги, расположенной в золоспускной трубе, и системой гребков. Эта конструкция также несовершенна с точки зрения борьбы со шлакованием в газогенераторе.

На эффективность газификации топлив в газогенераторах с кипящим слоем влияет его устойчивость, которая определяется гранулометрическим составом слоя и критической скоростью витания отдельной частицы.

При широком диапазоне размеров частиц слоя устойчивое пребывание их в границах кипящего слоя обеспечить значительно труднее, чем при более однородной крупности их. Критическая скорость витания отдельной частицы зависит от диаметра и плотности частицы, плотности газа и его температуры.

На фактический вынос твердых частиц из аппарата влияет ряд факторов: скорость газа в свободном сечении, концентрация мелочи в слое, высота сепарационного пространства, живое сечение дутьевой решетки и др. Экспериментальное изучение этих факторов [73] показало:

величина уноса пропорциональна скорости газового потока в четвертой степени при расчете на свободное сечение;

унос изменяется пропорционально корню квадратному из величины концентрации мелочи в слое и обратно пропорционально высоте сепарационного пространства (при высоте последнего, превышающей высоту участка пневмотранспорта этого пространства, унос изменяется более медленно);

унос изменяется пропорционально высоте слоя H_0 в неподвижном состоянии — увеличение H_0 приводит к росту уноса. По-видимому, это связано с гидродинамикой нормального кипящего слоя. При $H_0 \geq 0,6 \div 0,7 D_{\text{ап}}$, как мы указывали, появляются газовые пузыри и наблюдается явление поршневого эффекта, что при прочих равных условиях приводит к повышению уноса;

независимо от типа дутьевого устройства величина уноса обратно пропорциональна величине живого сечения решетки — чем меньше живое сечение, тем больше уносится частиц;

нормальный кипящий слой в газогенераторе должен обеспечивать протекание химических реакций газообразования.

Производственный опыт и результаты лабораторных исследований [69] показывают, что при газификации углей в кипящем слое, по сравнению с неподвижным слоем, ход газообразования мало изменяется. Кривые распределения концентраций отдельных газовых компонентов и температур имеют аналогичный характер в кипящем и стационарном слоях газифицированного топлива.

В случае кипящего слоя наблюдается заметное растяжение этих кривых в связи с увеличением средней порозности слоя, влияющей на величину реакционной поверхности в единице объема ($S = \frac{6(1-m)}{d}$).

Оптимальный температурный уровень процесса газификации в кипящем слое определяется характеристикой минеральной части используемого топлива.

Интенсивное перемешивание частиц топлива и золы, характерное для кипящего слоя, а также возможные скопления золы благоприятствуют шлакованию в кипящем слое. Поэтому в современных газогенераторах с кипящим слоем поддерживают относительно невысокий температурный режим — 950—1000° С, что ограничивает интенсификацию процесса. Шлаки появляются только в небольшом нижнем участке кипящего слоя в результате главным образом локального повышения температуры, причем это мало сказывается на средней температуре слоя. Указанные явления могут усугубляться при недостаточном содержании водяного пара в дутье.

Водяной пар, подаваемый с дутьем, практически мало участвует в газообразовании и служит в основном для предотвращения шлакования. В реакциях газификации в результате циркуляции топлива активно участвуют преимущественно влага исходного топлива и пирогенная вода. В газогенераторах с кипящим слоем, особенно с частицами широкого диапазона крупности, необходимо учитывать, что в границах псевдооживления в газ обычно переходит примерно 60—65% поданного угля. Остальная часть угля, представляющая собой в основном мелкие частицы после выгорания, выносится из слоя газовым потоком, скорость которого должна выбираться с учетом подъема наиболее крупных частиц до выгорания. Из этого количества частиц примерно половина (20—25% от поданного исходного угля) газифицируется во взвешенном состоянии над кипящим слоем за счет специально подаваемого в верхнюю часть газогенератора вторичного дутья. Остальные 15—20% непрогазифицированного угля могут быть вынесены из газогенератора, если не будет обеспечено улавливание уноса в самом генераторе. Известно, что унос угольной озоленной пыли в современных газогенераторах с кипящим слоем достигает в отдельных случаях 20—25%. Поэтому в технологической схеме газовой установки обычно предусматривают оборудование для улавливания этой пыли и возврата ее в газогенератор или подачу в топку.

Из изложенных особенностей процесса газификации в кипящем слое при атмосферном давлении явствует, что на основе этого процесса вряд ли возможно создание мощных газогенераторов.

Действительно, состояние кипящего слоя является наиболее пригодным для организации различных гетерогенных процессов в слое мелкозернистых частиц. Такой процесс имеет многие пре-

имущества. Однако даже при создании нормального кипящего слоя остаются такие его недостатки, как ограничение интенсификации процесса (свыше 2000—3000 кг/(м²·ч), обусловленное гидродинамическим режимом кипящего слоя, повышенный унос (до 25%) топлива, необходимость поддерживать во избежание шлакования относительно невысокий температурный режим слоя, что требует применения реакционно-способных видов топлива.

6

ГАЗИФИКАЦИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТОПЛИВА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Осуществление газификации топлив в кипящем слое под давлением, когда одновременно используются два важных фактора интенсификации химических реакций — поверхность и давление, является прогрессивным направлением в работах по созданию мощных газогенераторов.

Применение высоких давлений позволяет увеличить концентрацию реагирующего газа в реакционном объеме, уменьшить скорость газового потока при одном и том же массовом расходе, увеличить время контакта газов с перерабатываемым топливом. Организация процесса в кипящем слое под давлением позволяет использовать мелкозернистое топливо с развитой внешней поверхностью без недостатков, присущих кипящему слою при атмосферном давлении.

При газификации под давлением устраняются ограниченные возможности интенсификации химических реакций, повышенный унос топлива с газовым потоком, неустойчивая структура слоя, большие габариты аппаратов.

При рассмотрении эффективности процесса газификации твердого топлива в кипящем слое под давлением необходимо учитывать влияние его на гидравлические условия создания нормального кипящего слоя, массо- и теплообмен в нем и на особенности протекания химических реакций газообразования.

Эти вопросы в течение ряда лет изучались нами совместно с Г. П. Сеченовым [20].

Гидравлический режим кипящего слоя характеризуется сопротивлением слоя и условиями, определяющими переход неподвижного слоя в подвижное состояние, установление устойчивого состояния кипящего слоя и вынос частиц газовым потоком.

Влияние давления на сопротивление кипящего слоя выявляется при анализе уравнения перепада давления в слое в момент перехода его в подвижное состояние, когда гидродинамическое давление газового потока равно силе тяжести слоя на единицу площади:

$$\Delta p = g(\rho_s - \rho_0)(1 - \varepsilon)H,$$

Δp — потеря напора, кг/м²; ρ_s — плотность частиц, кг·с²/м³; ρ_0 — плотность газового потока, поддерживающего частицы кипящего слоя, кг·с²/м³; g — ускорение силы свободного падения, м/с²; ε — средняя порозность кипящего слоя; H — высота кипящего слоя.

Из этого уравнения видно, что при постоянной массовой загрузке твердого материала и одинаковой степени его расширения изменение давления внутри аппарата не влияет на сопротивление слоя (при этом пренебрегают незначительной поправкой на закон Архимеда — уменьшение разности плотностей твердого тела и газового потока $\rho_s - \rho_0$).

Экспериментальное изучение этого вопроса, выполненное нами и другими исследователями, подтвердило правильность данного вывода.

Влияние давления на критическую скорость перехода неподвижного слоя частиц в подвижное состояние аналитически определяется из известных уравнений для гидравлического сопротивления неподвижного слоя (например, из уравнения Н. М. Жаворонкова $\Delta p = \frac{2f\rho_0 w^2}{\varepsilon_0^2} \cdot \frac{H}{d_{ср}}$) и с учетом указанной ранее независимости этого сопротивления от давления ($\Delta p_0 = \Delta p$).

Нетрудно установить, что $w_{кр}$ газового потока при разных давлениях может быть выражена формулой

$$w_{крp} = w_{крp_0} \sqrt{\frac{\rho_{0_0} f_0}{\rho_{0p} f_p}}.$$

Теоретический анализ этого уравнения и соответствующие экспериментальные исследования показали, что давление по-разному влияет на критическую скорость перехода слоя мелкозернистых частиц из неподвижного состояния в подвижное.

При ламинарном режиме газового потока (малые значения числа Re), когда коэффициент сопротивления f уменьшается пропорционально увеличению Re, давление не влияет на $w_{кр}$ ($\rho f = \text{const}$). В этом случае линейная скорость газового потока, при которой слой переходит в подвижное состояние, при любом давлении остается одинаковой. Иная картина наблюдается при переходном и турбулентном гидродинамическом режимах, когда коэффициент сопротивления f с увеличением Re практически не меняется. Поэтому с ростом давления критическая скорость $w_{кр}$ уменьшается. Это обусловлено тем, что плотность газа растет пропорционально давлению, а при постоянном коэффициенте сопротивления произведение $f\rho$ увеличивается.

Увеличение давления в аппарате вносит существенное изменение в гидравлику устойчивого кипящего слоя. Экспериментально изучено поведение кипящего слоя при изменении давления $p_{изб}$ от 0 до 100 кгс/см². Визуальные наблюдения и выполнение кино- и фотосъемки наглядно показали различие в поведении кипящего

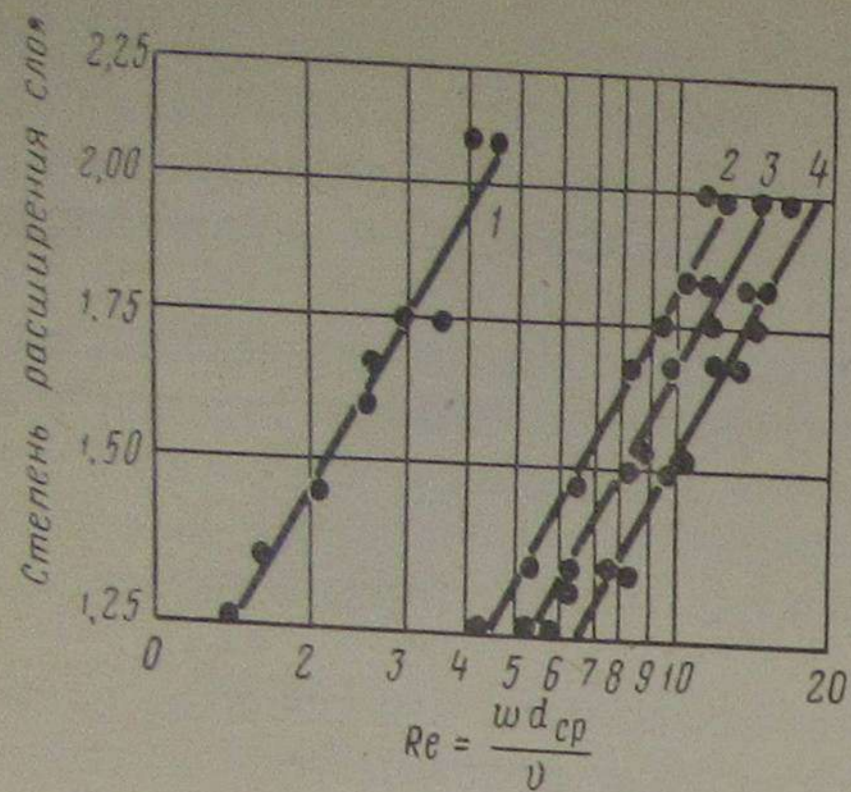


Рис. 47. Зависимость степени расширения слоя λ от числа Re :

1—4 — избыточное давление соответственно 0,1; 2,5; 5; 10 кгс/см²

в аппарате не меняет общих требований к организации нормального устойчивого кипящего слоя, основными из которых являются степень расширения слоя $\lambda = 1,5 \div 2,0$ и отношение высоты исходного неподвижного слоя к диаметру аппарата $\frac{H_0}{D} = 0,5 \div 0,7$ [71].

В аппарате, работающем под давлением, кипящий слой бывает более стабильным, чем при атмосферном давлении. При нарушении этих условий в нем также наблюдается явление поршневого эффекта, появляются газовые пузырьки, нарушается возвратно-поступательный характер движения частиц.

Особенностью процессов в кипящем слое под давлением является то, что при повышенном давлении в аппарате для сохранения нормального кипящего слоя ($\lambda = 1,5 \div 2,0$) в условиях переходного и турбулентного режимов движения газов ($Re > 10$) требуется повышенный удельный расход дутья. При постоянном массовом расходе газового потока в этом случае с ростом давления наблюдается резкое снижение степени расширения слоя λ , что не позволяет до конца использовать преимущества сочетания кипящего слоя и высоких давлений в одном процессе.

Для доведения величины λ до значений, обеспечивающих нормальный кипящий слой, требуется увеличить линейную скорость газов, т. е. массовый расход дутья. Характер зависимости степени расширения слоя λ от величины $Re = \frac{wd_{cp}}{v}$ при разных давлениях показан на рис. 47.

Установлено, что в пределах повышения избыточного давления от 0 до 5 кгс/см² ($Re = 10 \div 60$) линейная скорость газов, необходимая для создания кипящего слоя, $\lambda = 1,5$ изменяется пропорционально $p^{-0,25}$ в пределах $p_{изб} = 5 \div 10$ кгс/см² ($Re =$

слоя с одинаковой степенью расширения при атмосферном давлении и при давлении выше атмосферного. Кипящий слой под давлением в условиях одинаковой загрузки, неизменного гранулометрического состава, постоянной степени расширения получается более однородным, со значительно меньшим содержанием газовых пузырей, равномерным возвратно-поступательным движением частиц и довольно четкой верхней границей. Вместе с тем, как показали опыты, повышение давления

$= 60 \div 150$) — пропорционально $p^{-0,42}$ и при $p_{изб} = 10 \div 20$ кгс/см² ($Re \geq 150$) — пропорционально $p^{-0,5}$. При степени расширения слоя $\lambda = 2$ турбулизация наступает раньше и уже при $p_{изб} = 5$ кгс/см² линейная скорость пропорциональна $p^{-0,5}$. Сохранение постоянной степени расширения слоя за счет увеличения линейных скоростей газов (и массового расхода дутья), не пропорциональных росту давления в первой степени, приводит к тому, что одновременно соответственно увеличивается время пребывания газов в кипящем слое. Поэтому при осуществлении химических процессов в условиях высоких давлений в кипящем слое с постоянной степенью расширения, независимо от характера влияния концентрации реагентов на скорость реакции, за счет увеличения времени реагирования дополнительно обеспечивается завершенность процесса, соответствующая таковой при атмосферном давлении. При этом интенсивность процесса увеличивается примерно пропорционально корню квадратному из роста давлений.

Дополнительные возможности интенсификации процесса в кипящем слое под давлением будут определяться кинетическими характеристиками осуществляемых реакций под давлением, а также некоторым повышением температур в слое в связи с уменьшением относительных потерь тепла при интенсификации газогенераторов.

Для реакций с неизменным порядком выше нуля, протекающих в области кинетического режима, с ростом давления суммарная скорость реагирования дополнительно увеличивается за счет увеличения массовой концентрации реагентов.

Для реакций, протекающих в условиях, близких к области диффузионного режима, необходимо считаться с уменьшением коэффициента массообмена с ростом давления. Проведенное экспериментальное изучение влияния давления на массообмен в условиях протекания гетерогенных химических реакций в кипящем слое под давлением [74] позволило выявить следующую зависимость для коэффициента массообмена β :

$$\beta = \frac{NuD}{d} = b Re^m \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^n \frac{D}{d},$$

где $Nu = \frac{\beta d}{D}$ — критерий Нуссельта; $Re = \frac{wd\rho}{\mu}$ — критерий Рейнольдса; ρ_p и ρ_0 — плотность газа при соответствующем давлении; D — коэффициент диффузии; d — размер частиц; μ — вязкость газа; w — линейная скорость газов; b, m, n — постоянные коэффициенты ($b = 0,04$; $m = 0,58$; $n = 0,2$).

Было установлено, что при одной и той же степени расширения слоя λ при избыточных давлениях от 0 до 5 кгс/см² ($Re = 10 \div 60$) $w \approx p^{-0,25}$ и $Re \approx p^{+0,75}$. В этих условиях изменение β будет пропорционально изменению давления $p^{-0,365}$. При избыточных давлениях 5—10 кгс/см² ($Re = 60 \div 150$) $w \approx p^{-0,42}$, $Re \approx p^{+0,58}$, а $\beta \approx p^{-0,46}$. При избыточных давлениях 10—20 кгс/см² ($Re = 150$) $w \approx p^{-0,5}$, $Re \approx p^{+0,5}$ и $\beta \approx p^{-0,51}$.

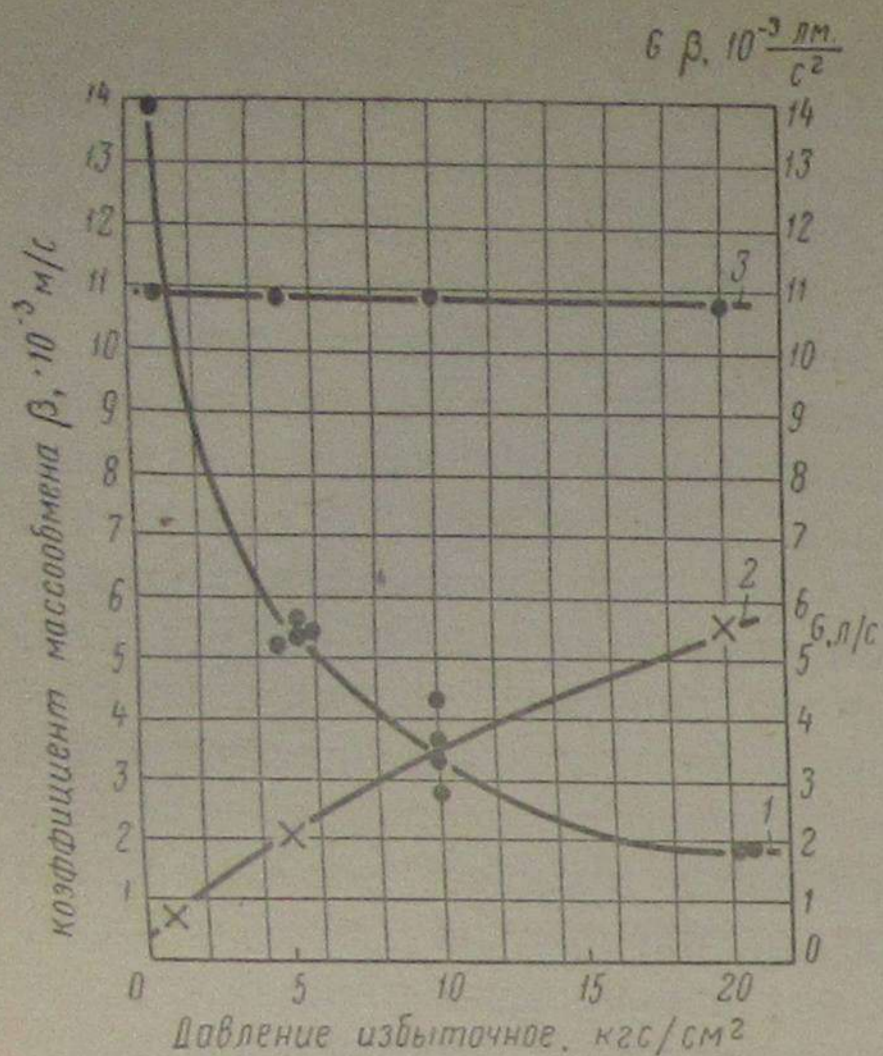


Рис. 48. Зависимость коэффициента β и интенсивности массообмена от избыточного давления:

1 — $\beta = f(p)$, 2 — массовый расход G дутья, $G = f(p)$; 3 — $\beta G = f(p)$

пребывания газов в реакционной зоне и вводимого в слой количества дутья.

Характер изменения коэффициента массообмена β и массового расхода газов G от изменения давления показан на рис. 48.

С повышением массового количества вводимого дутья при осуществлении процесса газификации необходимо увеличить подачу в реакционную зону твердого реагента, который должен быть разогрет за соответствующий период времени до температуры процесса.

В результате изучения теплообмена между твердыми частицами и газом в кипящем слое под давлением [75] получено следующее уравнение для коэффициента теплообмена:

$$Nu = 0,055 Re^{0,77} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{0,2}$$

Увеличение коэффициента α теплоотдачи от газового потока к частице с повышением давления (рис. 49) позволяет прогреть реагирующую частицу за соответствующее время до температуры реакции.

Необходимо также отметить, что в условиях газификации в кипящем слое расход тепла на восстановительные реакции компенсируется не только теплоотдачей от газов, но и разогревом в кислородной зоне циркулирующих частиц топлива.

С ростом давления в аппарате вследствие увеличения плотности и уменьшения линейной скорости газового потока, улучшения

Таким образом, в турбулентном режиме, т. е. при избыточных давлениях 5—20 кгс/см², коэффициент массообмена в кипящем слое уменьшается пропорционально корню квадратному из давления. Так как в этом случае одновременно увеличивается Re пропорционально квадратному корню из давления, т. е. увеличивается в этой же степени массовый расход дутья, влияние на процесс уменьшения коэффициента газообмена компенсируется. Поэтому количество реагирующего вещества в диффузионной области не меняется, и интенсификация процесса может быть достигнута одновременным увеличением времени

структуры слоя и позонного изменения гидравлического режима создаются благоприятные условия для уменьшения выноса пылевидного материала газовым потоком из слоя широкого гранулометрического состава. При этом изменяется не только количество, но и размер выносимых частиц в сторону снижения.

Как показали теоретические и экспериментальные исследования влияния давления на унос мелкозернистых частиц из аппаратов с кипящим слоем [76], сохраняются закономерности, установленные для кипящего слоя при атмосферном давлении [73].

Величина уноса может быть подсчитана по уравнению

$$\frac{G_T}{G_r} 10^2 = 5,92 \cdot 10^8 \frac{w_r C^{0,5}}{d^{3,53} H^{0,273} h^{0,259} \varphi} m_0^4,$$

где $\frac{G_T}{G_r}$ — относительный массовый унос частиц газа, кг/кг;
 w_r — скорость газа в свободном сечении аппарата, м/с;
 C — концентрация мелочи в кипящем слое;
 d — среднемассовый диаметр мелочи в слое, мкм;
 H — высота сепарационного пространства, мм;
 h — высота кипящего слоя в нерабочем состоянии, мм;
 φ — доля площади отверстий распределительной решетки;
 m_0 — поправочный коэффициент, учитывающий физические свойства системы газ — твердое тело.

При росте давления и постоянной степени расширения слоя повышение давления приводит к значительному снижению уноса.

Положительные результаты газификации мелкозернистых топлив в кипящем слое под давлением подтверждаются опытами [77] на паровоздушном и парокислородном дутье с использованием канско-ачинских бурых углей Ирша-Бородинского месторождения. Опыты были проведены на непрерывно действующей установке с кипящим слоем частиц класса 1—1,6 мм под избыточным давлением до 20 кгс/см². Мощность установки 6 нм³/ч по газу.

Технологическая схема опытной установки показана на рис. 50. Результаты опытов даны в табл. 22 и 23.

Проведенные опыты полностью подтвердили возможность интенсификации процесса газификации при повышении давления в аппарате. При газификации бурого угля класса 1—1,6 мм ($d_{ср} = 1,3$ мм) влажностью 24,5% на паровоздушном и парокислородном дутье при избыточном давлении 0,5 и 20 кгс/см² интенсивность процесса увеличилась с 930 до 2650 кг/(м²·ч) на

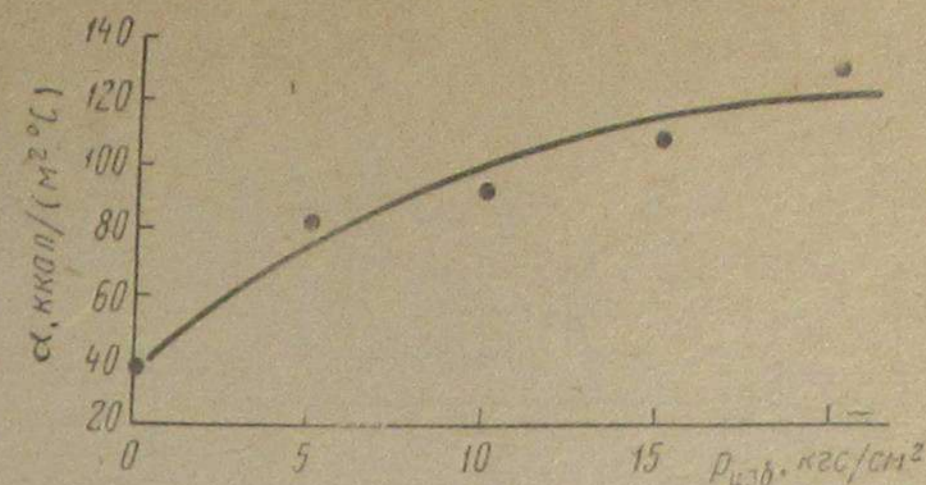


Рис. 49. Зависимость коэффициента теплоотдачи α от газового потока к кипящему слою частиц от избыточного давления

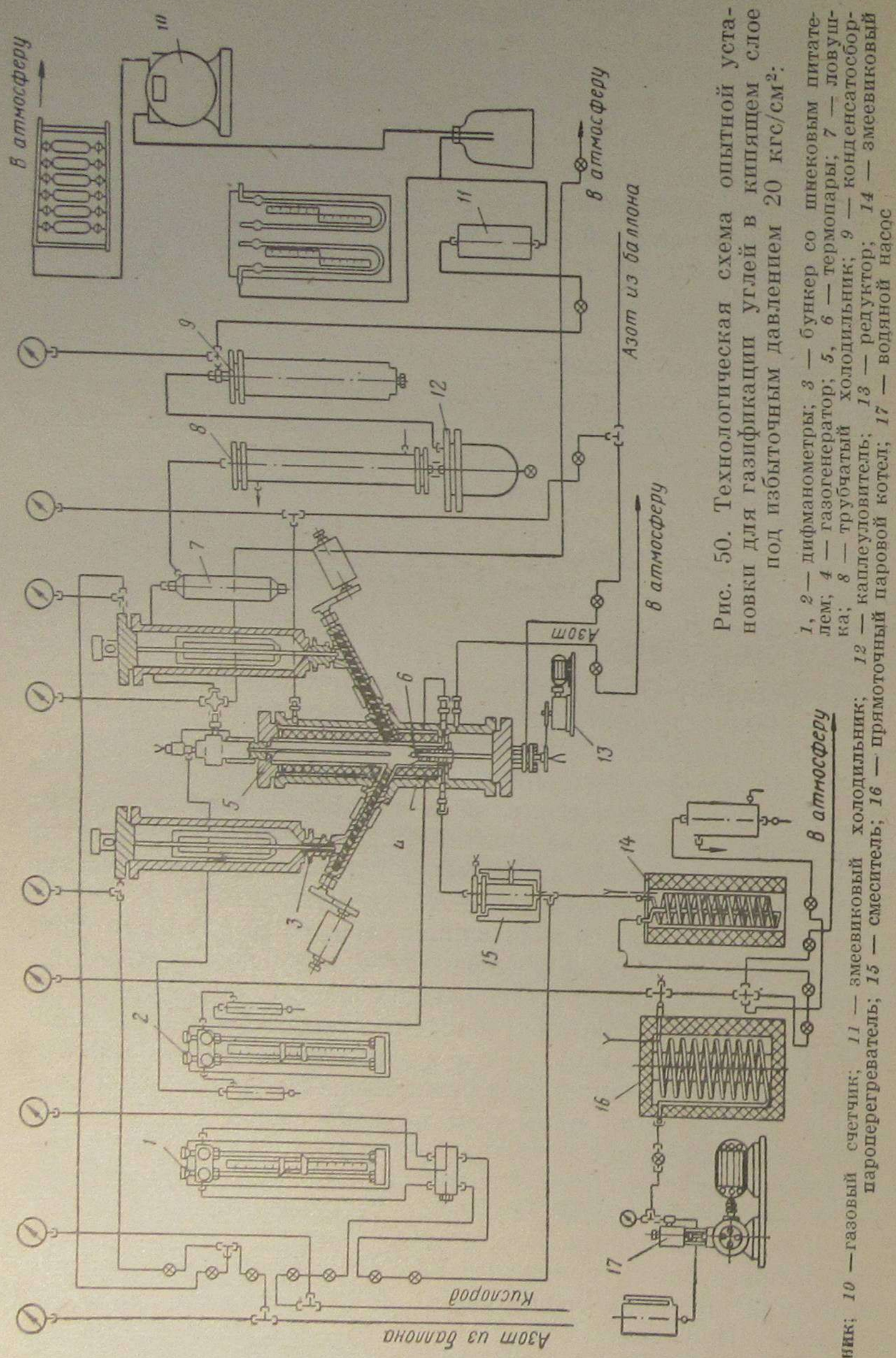


Рис. 50. Технологическая схема опытной установки для газификации углей в кипящем слое под избыточным давлением 20 кгс/см².

1, 2 — дифманометры; 3 — бункер со шнековым питателем; 4 — газогенератор; 5, 6 — термометры; 7 — ловушка; 8 — трубчатый холодильник; 9 — конденсатор-сборник; 10 — каплеуловитель; 11 — редуктор; 12 — змеевиковый пароперегреватель; 13 — смеситель; 14 — змеевиковый пароперегреватель; 15 — смеситель; 16 — прямой котел; 17 — водяной насос

10 — газовый счетчик; 11 — змеевиковый холодильник; пароперегреватель; 15 — смеситель; 16 — прямой котел; 17 — водяной насос

Наименование показателя	Давление в аппарате $P_{изб}$, кгс/см ²				
	0,5	10	20	0,5	20
Влажность топлива, %	4		24,5		
Состав дутья, %:	Паровоздушное дутье				
воздух (кислород)	80,7	77	89,8	90,0	91,2
водяной пар	19,3	23	10,2	10,0	8,8
Степень разложения водяного пара, %	74	34	28	92	70
Расход:					
воздуха на 1 нм ³ неочищенного газа, нм ³	0,63	0,64	0,70	0,69	0,70
водяного пара на 1 нм ³ неочищенного газа, кг	0,15	0,146	0,10	0,061	0,054
Интенсивность газификации по топливу, кг/м ² ·ч:					
сухому	575	1490	1920	703	2000
рабочему	598	1550	2000	930	2650
Выход газа на рабочее топливо, нм ³ /кг	3,2	3,7	4,0	2,65	2,95
Унос топлива, % рабочего топлива	19,35	6,11	1,58	19,50	2,7
Состав сухого газа, %:					
CO ₂ + H ₂ S	12,5	9,1	6,6	14,11	10,7
CO	15,0	19,4	22,3	14,21	18,8
H ₂	15,53	13,38	11,25	13,20	12,55
CH ₄	3,9	2,38	2,19	2,59	2,18
C _n H _m	0,35	—	0,0	0,225	—
O ₂	0,11	0,10	0,0	0,225	0,16
N ₂	52,58	54,22	57,16	55,45	55,61
Теплота сгорания сухого газа $Q_в$, ккал/нм ³	1243	1124	1223	1118	1165

паровоздушном и с 1050 до 3260 кг/(м²·ч) на парокислородном дутье. Аналогичная закономерность была получена при газификации бурого угля влажностью 4,5% под избыточным давлением 0,5 и 20 кгс/см². Во всех случаях, несмотря на значительное увеличение интенсивности процесса, реакции газообразования завершаются получением газа необходимого состава.

При постоянных степени расширения слоя и составе дутья интенсивность процесса увеличивалась с повышением давления примерно обратно пропорционально корню квадратному из отношения давлений.

Оптимальный состав дутья подбирали с учетом температурного режима, критического по шлакованию. В опытах оптимальное отношение $\frac{H_2O}{\text{воздух (O}_2)}$ было равно 0,16—0,18 кг/нм³ при паровоздушном и 4,3—4,5 кг/нм³ при парокислородном дутье. Теплота сгорания энергетического газа составляла 1165—1220 ккал/нм³, а технологического — 2500—2600 ккал/нм³. После отмывки газа

Наименование показателя	Давление в аппарате $p_{изб}$, кгс/см ²				
	0,5	20	20	20	20
Влажность топлива, %	24,5	15			10
Состав дутья, %:	Парокислородное дутье				
воздух (кислород)	20	14,8	11,5	13,6	15,2
водяной пар	80	85,2	88,5	86,4	84,8
Степень разложения водяного пара, %	12	24,2	21,5	28	37
Расход:					
кислорода на 1 нм ³ неочищенного газа, нм	0,308	0,224	0,207	0,286	0,160
водяного пара на 1 нм ³ неочищенного газа, кг	0,98	1,04	1,28	0,95	0,69
Интенсивность газификации по топливу кг/(м ² ·ч):					
сухому	790	2440	1870	2150	2670
рабочему	1050	3260	2200	2530	2910
Выход газа на рабочее топливо, нм ³ /кг	1,07	1,58	1,75	1,84	1,96
Унос топлива, % рабочего топлива	38,6	8,1	6,85	2,40	6,50
Состав сухого газа, %:					
CO ₂ + H ₂ S	42,4	36,3	37,84	31,5	29,7
CO	18,35	15,0	12,0	19,6	20,2
H ₂	33,57	41,2	41,0	41,5	42,0
CH ₄	3,53	5,75	7,2	6,25	7,0
C _n H _m	—	0,25	0,65	0,36	0,21
O ₂	—	0,29	0,35	0,30	0,29
N ₂	1,2	1,21	0,86	0,49	0,60
Теплота сгорания Q _в , ккал/нм ³ :					
сухого газа	1900	2250	2352	2517	2592
очищенного от CO ₂ газа	3312	3800	3805	3660	3688

от CO₂ теплота сгорания его может быть доведена до 3700—3800 ккал/нм³.

Выполненные теоретические и экспериментальные исследования процесса газификации мелкозернистых углей в кипящем слое под давлением показывают целесообразность развития на его основе работ по созданию мощных газогенераторов.

ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОТОЙ СГОРАНИЯ

При газификации одного и того же вида топлива в зависимости от способа ведения процесса, состава применяемого дутья, параметров технологического режима и конструкции газогенератора возможно получение газов, различных по своей теплоценности.

Сравнительный анализ показателей технологической и экономической эффективности использования газов с разной теплотой сгорания показывает, что наибольший интерес для потребителей представляют газы высокой теплоты сгорания. Такие газы, по сравнению с газами низкой теплоты сгорания, характеризуются лучшими теплотехническими показателями, большей экономичностью транспорта и универсальностью применения, что упрощает организацию общего газоснабжения.

На ранних этапах развития техники газификации разрабатывались различные варианты периодических процессов получения водяного газа, включающие в себя попеременные стадии разогрева слоя твердого топлива (воздушное дутье) и получение водяного газа (паровое дутье). Теплота сгорания получаемого газа в этом случае не превышала 2500—2800 ккал/нм³.

Стремление к дальнейшему повышению теплоты сгорания газа привело к появлению процессов получения карбюрированного водяного газа, двойного водяного газа и др. При этом удавалось получать газ с теплотой сгорания до 3200—3500 ккал/нм³.

Значительным сдвигом в технике получения газов высокой теплоты сгорания явилось использование парокислородного дутья, позволившее отказаться от периодических процессов газификации твердого топлива. Однако теплота сгорания получаемого в этом случае парокислородного газа не превышала 2600—2800 ккал/нм³.

Значительный эффект получен в результате применения высоких давлений при парокислородной газификации твердого топлива. В результате образования в этом процессе повышенного количества метана и отмывки газа от двуокиси углерода теплота сгорания получаемого газа составляет 4000—4500 ккал/нм³.

Современный этап развития техники производства газов высокой теплоты сгорания характеризуется стремлением получать газы-заменители природного газа с теплотой сгорания 8000—9000 ккал/нм³. Работы в этом направлении ведутся в настоящее время в США.

Горючий газ, получаемый при безостаточной газификации натурального твердого топлива, можно рассматривать как смесь газов газификации дутьем разного состава нелетучей части топлива и газов термического разложения топлива.

В зависимости от условий осуществления процессов газификации углеродистого остатка и термического разложения органической массы, а также в зависимости от количественного соотношения продуктов этих процессов могут быть получены газы разной теплоты сгорания.

Рассмотрим роль каждого из этих процессов при получении газов разной теплоты сгорания.

1

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Изучение условий протекания процесса термического разложения твердого топлива представляет большой интерес с точки зрения получения максимального количества газообразных углеводородов, повышающих теплоту сгорания конечного генераторного газа. Известно, например, что при парокислородной газификации топлив под давлением получаемый газ содержит повышенное количество метана. Часто этот факт объясняют реакциями синтеза метана, протекание которых с ростом давления интенсифицируется. Термодинамически это обоснованно и подтверждается результатами исследований [78], выполненных при давлениях до 300 кгс/см² и дутье разного состава (паровое, парокислородное, паровоздушное, водородное). Однако балансы водорода при промышленной газификации различного натурального топлива под давлением указывают на наличие также других источников появления газообразных углеводородов.

В табл. 24 даны составленные нами балансы водорода (массовая доля в %) для случаев газификации подмосковного, богословского и немецкого бурых углей при $p_{изб}$, равном 1 и 20 кгс/см².

С увеличением давления увеличивается количество связанного водорода в газе. Если при газификации топлива в нормальных условиях оно не превышает 20%, то при газификации того же топлива под давлением $p_{изб} = 20$ кгс/см² количество связанного водорода доходит до 35%. Количество связанного водорода в газе по отношению к водороду, содержащемуся в топливе, составляет при давлении $p_{изб} = 20$ кгс/см² 70—80% против 30—32% при давлении 1 кгс/см².

Приведенные данные показывают, что источником газообразных углеводородов в условиях промышленной газификации топлив под давлением $p_{изб} = 20$ кгс/см² является органическая масса топлива. Однако общее количество связанного водорода в газе, смоле, водорастворимых соединениях, пирогенетической влаге и других продуктах несколько превышает количество водорода, первоначально содержащегося в топливе.

Таким образом, в процессе под давлением наряду с водородом топлива участвует и водород разложившегося водяного пара (см. табл. 24).

Статья баланса

	Подмосковный уголь			Богословский уголь		Немецкий бурый уголь, $p_{изб} = 20$ кгс/см ² (средние годовые данные)
	$p_{изб} = 1$ кгс/см ²	$p_{изб} = 20$ кгс/см ²	$p_{изб} = 20$ кгс/см ²	$p_{изб} = 1$ кгс/см ²	$p_{изб} = 20$ кгс/см ²	
	Паровоздушное дутье	Парокислородное дутье	Парокислородное дутье	Паровоздушное дутье	Парокислородное дутье	
Топливо	65,0	51,2	44,3	61,0	35,0	48,6
Разложившийся водяной пар	35,0	48,8	55,7	39,0	65,0	51,4
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Свободный Н ₂ в газе	40,6	54,0	49,6	48,5	54,4	43,0
Связанный Н ₂ в газе	20,6	16,5	31,4	18,5	29,7	35,2
Смола и водорастворимые соединения	14,6	11,5	8,1	7,5	5,5	9,2
Пирогенная влага и потери	24,2	18,0	10,9	25,5	10,4	12,6
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Связанный Н ₂ в газе Н ₂ в топливе × 100	31,7	32,2	70,8	30,3	84,8	72,4
Общий связанный Н ₂ Н ₂ в топливе × 100	91,5	89,8	113,5	84,5	130,5	117,0
Свободный Н ₂ в газе Н ₂ от разложения водяного пара × 100	116,0	110,5	89,2	124,5	83,6	83,5

При газификации под давлением около 85% водорода, полученного от разложения водяного пара, переходят в газ в виде свободного водорода и только 15% водорода взаимодействуют с продуктами термического разложения и газификации топлива.

При газификации под нормальным давлением в свободный водород газа переходит не только весь водород разложившегося водяного пара, но частично и водород органической массы топлива. Следовательно, повышение давления способствует получению газообразных углеводородов непосредственно из топлива.

Продукт	Донецкий каменный уголь, марки				Бурый уголь			Торф	Сланец ленинградский
	Д	Г	К	ОС	подмосковный	канско-ачинский (итатский)	украинский		
Полукокс	70,1—74,3	75,8	84,8	91,1	71,0—76,0	70,25	55,4—61,8	33,6—61,8	57,2—86,4
Первичная смола	10,3—18,1	10,3	5,8	2,4	5,5—14,3	9,0	10,6—15,8	7,8—23,1	8,2—34,1
Нирогенетическая вода	3,1—8,7	3,6	1,7	0,5	2,5—12,6	6,5	7,2—9,2	14,2—26,4	1,8—9,9
Первичный газ	10,7—16,5	10,3	7,7	6,0	5,8—21,0	14,25	18,3—24,1	15,9—31,8	2,7—6,1

Термическое разложение твердого топлива можно осуществлять в различном интервале температур, причем основное отличие этого процесса будет заключаться только в конечной температуре нагрева топлива.

Начальная температура разложения топлива в основном определяется его индивидуальными свойствами, хотя в определенной мере она зависит также от условий нагрева.

Чем больше в топливе содержания кислорода, тем ниже начальная температура его разложения. На начальных стадиях нагрева топлива первыми из него удаляются кислородсодержащие компоненты. Последними уходят наименее окисленные битуминозные вещества. При большом содержании кислорода в твердом топливе разложение последнего при нагреве протекает с выделением тепла. Так, экзотермический эффект разложения древесины, нагретой до 200° С, составляет около 280 ккал/кг. Некоторые торфы выделяют при разложении до 180 ккал/кг. Экзотермический эффект наблюдается и при разложении некоторых бурых углей. Исследованиями установлено, что топливо, содержащее менее 15% кислорода, при разложении уже почти не выделяет тепла.

Примерные температуры (в градусах) начала выхода летучих из различного топлива, установленные экспериментально, следующие [79]:

Древесина	Около 160
Торф	100—110
Уголь:	
бурый	130—170
длиннопламенный	Около 170
газовый	210

кокосовый	300
тощий	390
антрацит	380—400
Горючий сланец	250

Наивысшей конечной температурой, при которой полностью завершается процесс выделения летучих из твердого топлива, считают температуру 1100—1200° С. В температурном интервале 900—1200° С выход летучих относительно невелик.

При термическом разложении твердого топлива с различной конечной температурой нагрева получают разные количества продуктов распада органической массы, отличающиеся по своему составу и тепловой ценности.

При температуре до 550° С протекает процесс полукоксования, принципиальной особенностью которого является практически полное выделение из твердых топлив смолистых веществ и других продуктов, которые могут конденсироваться при охлаждении.

Выход продуктов полукоксования (% на сухую массу) из различного твердого топлива [80] дан в табл. 25.

В интервале 550—800° С (среднетемпературное коксование) деструкция органической массы топлива протекает с образованием незначительного количества смолистых веществ и с выделением углеводородных газов и водорода.

Дальнейшее повышение температуры нагрева топлива до 1100° С (высокотемпературное коксование) приводит к образованию кокса и выделению горючих газов, состоящих преимущественно из метана и водорода.

Взаимосвязь продуктов термического разложения при разных температурах спекающегося каменного угля показана ниже

	Полукоксование	Среднетемпературное коксование	Высокотемпературное коксование
Выход твердого остатка, % от угля	80—82	75—77	70—72
Температура воспламенения, °С	450	490	700
Выход газа, м ³ /т угля	120	200	320
Содержание в газе, %:			
Н ₂	31,0	45,0	55,0
СН ₄	55,0	38,0	25,0
Теплота сгорания газа, ккал/м ³	7400	6000	4500
Выход, % от угля:			
смолы	9—10	6—7	3,5
легких масел	1,0	1,0	1,0

В условиях газогенераторного процесса температура топлива, проходящего через различные температурные зоны, постепенно повышается, что принципиально позволяет получать различные продукты термического распада топлива. Выделившиеся летучие продукты могут быть отобраны из газогенератора после прохождения их через зоны постепенно уменьшающихся температур при

противотоке топлива и газов (прямой процесс) или после их пропускания через зоны повышающихся температур при параллельном токе топлива и газов (обратный процесс). Возможны также и другие комбинированные схемы отбора продуктов термического разложения топлива.

С точки зрения получения газов с высокой теплотой сгорания процесс термического разложения топлива должен обеспечивать максимальный выход летучих продуктов, в основном содержащих газообразные углеводороды и минимальное количество паров смолы, если газ до потребления охлаждается.

Для оценки влияния выделяющихся летучих продуктов термического разложения на теплоту сгорания суммарного газа полной газификации топлива необходимо знать теплоту сгорания летучих и относительную долю тепла топлива, переходящего с летучими в окончательный газ.

Г. Ф. Кнорре [79] дает следующую приближенную эмпирическую формулу для определения теплоты сгорания летучих различного топлива в зависимости от содержания в горючей массе его кислорода:

$$Q_{\text{лет}} = \frac{3500}{C_0^{0,42}},$$

где $Q_{\text{лет}}$ — теплота сгорания летучих, ккал/кг;

C_0 — содержание кислорода в горючей массе топлива, кг/кг.

Ниже приводятся установленные экспериментально значения (в ккал/кг) теплот сгорания летучих разных топлив, удовлетворяющие указанной формуле.

Каменные угли марки:		Антрацит	
Т	13 500	Бурый уголь	16 500
Г	9 400	Торф	6 140
Д	8 500	Древесина	4 900
			4 350

Приближенная оценка относительной доли тепла топлива, которое может перейти с летучими в генераторный газ, может быть сделана по результатам стандартных определений выхода летучих, приводимым в справочниках по качеству топлива [81], и по вышеприведенным значениям теплоты их сгорания с поправкой на выход (до 15%) пирогенической воды. Результат такой ориентировочной расчетной оценки дан в табл. 26.

Поскольку стандартные определения выхода летучих из твердого топлива проводят при атмосферном давлении, а современные процессы газификации часто осуществляют при высоких давлениях, необходимо учитывать также влияние давления на изменение выхода и состава продуктов термического разложения топлива. Были проведены экспериментальные исследования процесса термического разложения разного топлива под высоким давлением в динамических условиях [82]. Схема лабораторной установки, на которой проводились опыты, показана на рис. 51.

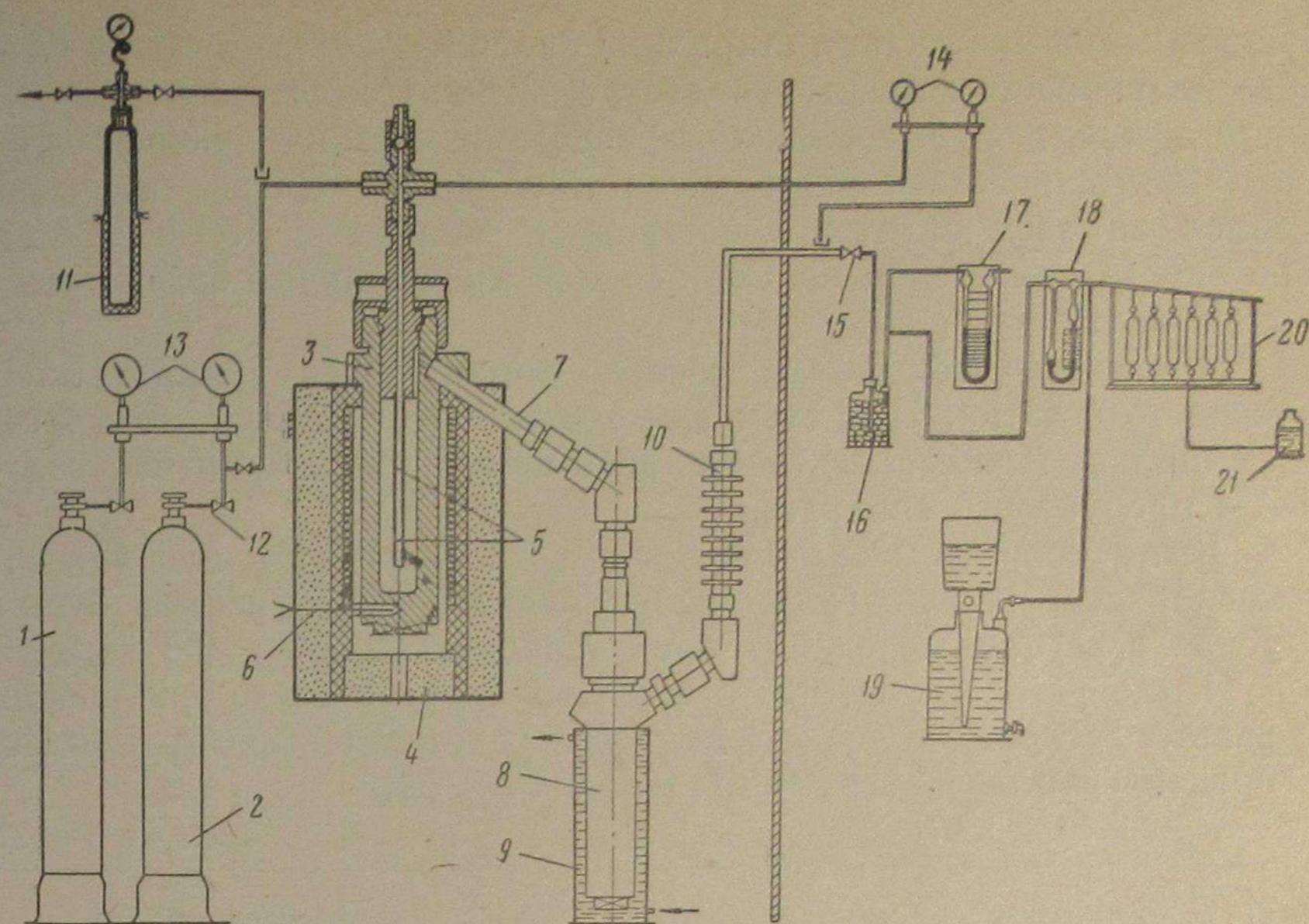


Рис. 51. Схема лабораторной установки для термического разложения твердого топлива под давлением:

1 — баллон с азотом; 2 — баллон с водородом; 3 — реторта высокого давления; 4 — электрическая печь; 5 — двухзонная термопара; 6 — термопара в стенке реторты; 7 — переходный ниппель; 8 — конденсатор; 9 — бак с водой; 10 — ребристый холодильник; 11 — паровой котелок; 12 — вентиль; 13 — манометр ($p = 200$ кгс/см²); 14 — манометр ($p = 120$ кгс/см²); 15 — дроссельный вентиль; 16 — активированный уголь; 17 — манометр; 18 — реометр; 19 — газометр; 20 — батарея пипеток; 21 — напорная склянка.

Таблица 26

Топливо	Теплота сгорания исходного топлива, ккал/кг	Суммарный выход летучих V^T , %	Относительная доля тепла исходного топлива, переходящего, %	
			в летучие	в твердый остаток
Антрацит	8200	3	5,1	94,9
Уголь:				
каменный марки:				
Т	8500	14	18,9	81,1
Г	8100	38	37,3	62,7
Д	7800	42	38,9	61,1
бурый	6900	48	36,4	63,6
Торф	5600	70	52,2	47,8
Древесина	4800	85	65,6	34,4

В процессе экспериментов определялось влияние давления на: первичный распад органического вещества угля; реакции, происходящие в парогазовой фазе; взаимодействие между газовой и твердой фазами. Для этого была предусмотрена возможность

регулировки протекания вторичных процессов путем подачи с различной скоростью инертного (азот) и активного (водород, водяной пар) дутья и путем соответствующего изменения времени пребывания парогазовых продуктов в аппарате. Нагрев производился во всех опытах с постоянной скоростью 15—20° С/мин по определенной кривой. Составлялся элементарный баланс каждого опыта.

В качестве показателя распада топлива был принят выход твердого остатка. При этом для одинакового эффекта вторичных реакций выдерживалось постоянное время пребывания парогазовых продуктов в аппарате.

Были проведены опыты по полукоксованию ($t = 550^\circ \text{C}$) подмосковного, донецкого длиннопламенного, украинского бурых углей и эстонского сланца при давлениях 20, 50 и 100 кгс/см².

Было установлено, что в инертной газовой среде при прочих равных условиях термический распад горючей массы топлива практически не зависит от давления (табл. 27).

Таблица 27

Топливо	Выход полукокса, %		Содержание летучих веществ в полукоксе, %			
	Давление $p_{\text{изб}}$, кгс/см ²					
	20	50	100	20	50	100
Эстонский сланец	60,57	60,10	60,80	15,25	11,20	14,30
Уголь:						
подмосковный	83,90	82,60	82,81	9,60	10,70	9,30
донецкий длиннопламенный	73,48	74,00	73,40	7,45	7,20	8,45
украинский бурый	55,90	54,57	56,20	10,18	10,60	10,50

При увеличении давления выход полукокса и содержание в нем остаточных летучих изменяются мало. Однако повышение давления существенно влияет на протекание вторичных реакций в парогазовой фазе, способствуя развитию реакций полимеризации и конденсации и торможению реакций распада. Так, при полукоксовании эстонского сланца с ростом избыточного давления от 20 до 100 кгс/см² при постоянном времени пребывания парогазовых продуктов в реакционной зоне увеличиваются плотность смолы с 0,8413 до 0,8985 г/см³, содержание асфальтенов в смоле с 1,85 до 3,34%, содержание высококипящих фракций ($> 230^\circ \text{C}$) с 29,5 до 60,5%. Количество непредельных соединений в газе снизилось с 3,62 до 1,25%. Аналогичные изменения состава парогазовых продуктов наблюдались при полукоксовании украинских бурых углей под разным давлением.

Температура, °С	Давление, $p_{\text{изб}}$, кгс/см ²	Выход продуктов термического разложения, % на сухое топливо			Выход газа, л/кг сухого угля	Состав сухого газа, %						Q_B , ккал/нм ³
		Твердый остаток	Смола и пирогенетическая вода	Газ		CO ₂ + H ₂	C _n H _n	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
600	1	74,23	18,60	6,97	90,7	11,71	1,57	14,18	27,25	43,44	1,85	5650
	20	73,36	18,10	8,54	110,1	13,82	3,39	4,65	20,55	54,97	2,62	6534
	100	73,40	16,00	10,60	122,6	17,38	3,49	5,57	11,75	59,63	2,18	6770
1000	1	64,99	13,91	21,10	335,6	9,22	1,02	16,87	45,98	24,77	2,14	4433
	20	65,32	12,13	22,55	335,3	8,29	0,60	19,89	42,38	26,58	2,26	4523
	50	65,82	10,65	23,53	339,7	7,78	0,78	20,90	39,01	29,48	2,05	4757

Были проведены опыты по определению влияния времени пребывания парогазовых продуктов в аппарате на их выход при $\tau \rightarrow f(p)$ и $\tau \rightarrow f(V)$. Эти опыты показали, что независимо от способа изменения времени с увеличением его увеличивается выход полукокса и газа и уменьшается выход смолы и пирогенетической воды. В газе увеличивается содержание метана и снижается содержание непредельных соединений и водорода. В смоле увеличивается содержание легких фракций и нейтральных соединений и уменьшается количество фенолов.

В табл. 28 приведены результаты опытов по термическому разложению лисичанского угля ($V^c = 38\%$) в атмосфере азота при избыточных давлениях 1, 20 и 100 кгс/см² и температурах 600° С, а также при давлениях 1, 20 и 50 кгс/см² и температурах 1000° С, которые выявили аналогичный эффект влияния давления на процесс коксования. Таким образом, при термическом разложении твердого топлива давление газов в аппарате не влияет на распад его органической массы.

Основным фактором, определяющим результаты термического распада топлива, является температура. Повышая ее, можно значительно увеличить переход тепла исходного топлива в газ, так как при этом одновременно с уменьшением выхода полукокса снижается выход смолы и пирогенетической воды.

Если при полукоксовании эстонского сланца при $p_{\text{изб}} = 1$ кгс/см² в газ переходит 5—8% тепла сланца, то при 20 и 100 кгс/см² эта величина достигает 15—20%. При полукоксовании украинских бурых углей в паразотной среде при давлении $p_{\text{изб}} = 1 \div 3$ кгс/см² в газ переходит 10—12% потенциального тепла топлива, при $p_{\text{изб}} = 10$ кгс/см² — 14—15%, а при $p_{\text{изб}} = 20 \div 30$ кгс/см² — 20—22%.

Следует, однако, учитывать, что с ростом температуры при общем повышении коэффициента газификации имеет место снижение теплоты сгорания получаемого газа.

При постоянной температуре повышение давления в связи с увеличением времени пребывания газов в аппарате приводит к усилению вторичных реакций в парогазовой фазе в сторону увеличения коэффициента перехода тепла топлива в газ.

Опыты по полукоксованию эстонского сланца и украинского бурого угля в среде водорода и водяного пара при $p_{изб}$ до 100 кгс/см² показали, что состав газовой среды, в которой происходит полукоксование твердого топлива, значительно влияет на процесс, особенно при высоких давлениях.

В табл. 29 даны результаты опытов (в процентах на сухое топливо) с эстонским сланцем. Наименьший выход полукокса получен в среде водяного пара.

Таблица 29

Продукт	Азот		Водород		Водяной пар	
	Давление $p_{изб}$, кгс/см ²					
	20	100	20	100	20	100
Полукок	59,63	60,00	59,06	54,25	56,76	53,04
Смола	21,45	21,85	22,60	23,49	23,99	31,13
Пирогенетическая вода	5,76	3,29	3,85	2,67	4,74	4,38
Газ + потери	13,16	14,86	14,65	19,59	14,51	11,46
Состав газа, %:						
CO ₂	17,87	16,65	—	—	23,37	26,91
C _n H _m	5,80	2,29	—	—	1,45	1,99
CO	8,05	12,25	—	—	8,15	6,14
H ₂	11,78	12,24	—	—	24,01	31,28
CH ₄	56,50	56,57	—	—	43,02	33,58
Q _B , ккал/нм ³	6912	6513	—	—	5311	4643

Влияние активной среды (водород, водяной пар) на выход продуктов разложения резко сказывается в условиях высоких давлений. Так, в среде водорода при изменении давления с 20 до 100 кгс/см² выход полукокса уменьшился с 59 до 54,25%, а в среде водяного пара — с 56,76 до 53,04%. Выход газа возрос с 13,16% (в среде азота) до 19,59% (в среде водорода).

При полукоксовании молодого топлива с повышенной реакционной способностью влияние водяного пара на процесс разложения органической массы топлива увеличивается. В опытах по полукоксованию украинских бурых углей при высоких давлениях была установлена степень разложения водяного пара до 11%, что свидетельствует о его взаимодействии с полукоксом.

Проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о том, что при одновременном повышении давления и применении активной газовой среды (при термическом разложении твердого топлива) уменьшается выход углеродистого остатка и увеличивается выход парогазовых продуктов. Повышение температуры процесса действует в этом же направлении.

Таким образом, при изменении собственно давления газов в аппарате в инертной среде и при сохранении постоянного времени контакта коэффициент газификации не меняется. Если в этих условиях в связи с ростом давления увеличивается время пребывания продуктов разложения в аппарате, то коэффициент газификации увеличивается за счет снижения доли тепла топлива, переходящего в смолу и пирогенетическую воду. Коэффициент газификации резко возрастает при термическом разложении в среде водорода и высоких давлениях. Присутствие водяного пара, как показали опыты, приводит при полукоксовании к снижению выхода углеродистого остатка, одновременному увеличению выхода смолы и незначительному изменению коэффициента газификации. Поэтому для повышения коэффициента газификации процесс термического разложения следует проводить при более высоких температурах, при которых доля тепла топлива, переходящего в газ, повышается.

Следовательно, если в зоне термического разложения поддерживать температуры более высокие (700—800° С), чем при полукоксовании, а также высокие давления и активную газовую среду (главным образом водород), то коэффициент перехода тепла топлива в тепло газа может быть значительно повышен [83, 84].

Поскольку в указанных оптимальных условиях осуществления термического разложения возможны реакции водорода с углеродом и окисью углерода, нами были проведены соответствующие экспериментальные исследования также и в этом направлении.

В качестве топлива были использованы электродный и древесный уголь. Избыточное давление в системе изменялось от 1 до 100 кгс/см², а температуры — в пределах 700—1100° С. Опыты показали рост количества образующегося метана с повышением давления и температуры, особенно при температурах выше 850—900° С.

При высоких давлениях имеет значение также реакционная способность применяемого топлива. Если для электродного угля при $p_{изб} = 20$ кгс/см² и $t = 1000$ ° С количество образующегося CH₄ равно $220 \cdot 10^{-3}$ моль/(мин·л) угля, то при $p_{изб} = 100$ кгс/см² в этих же условиях CH₄ образуется уже в 2 раза больше — 472×10^{-3} моль/(мин·л) угля (рис. 52). При использовании древесного угля в аналогичных условиях образуется CH₄ при $p_{изб} = 20$ кгс/см² $590 \cdot 10^{-3}$ моль/(мин·л) угля, при 100 кгс/см² 2450×10^{-3} моль/(мин·л) угля.

Изучение взаимодействия водорода с окисью углерода (табл. 30) осуществлялось в присутствии слоя электродных угольных частиц

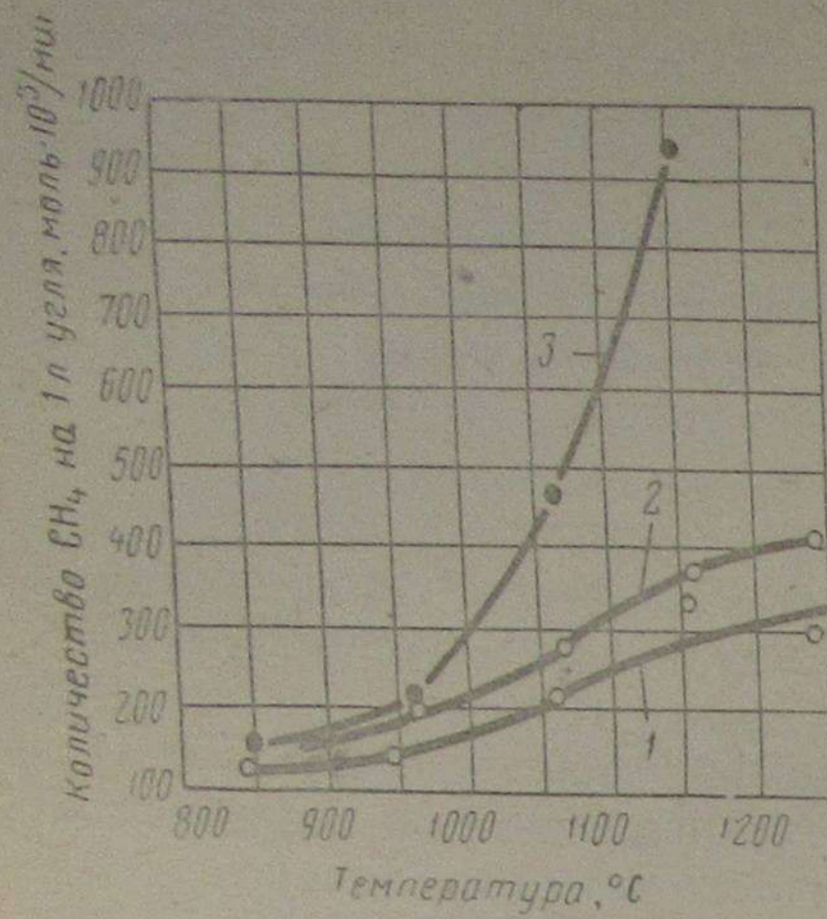


Рис. 52. Зависимость количества образовавшегося метана при взаимодействии электродного угля с водородом от температуры:

1, 3 — количество CH_4 , полученного при скорости подачи дутья 12 л/мин и $P_{\text{изб}}$ соответственно 20 и 100 кгс/см²; 2 — то же, при скорости подачи дутья 24 л/мин и $P_{\text{изб}} = 20$ кгс/см²

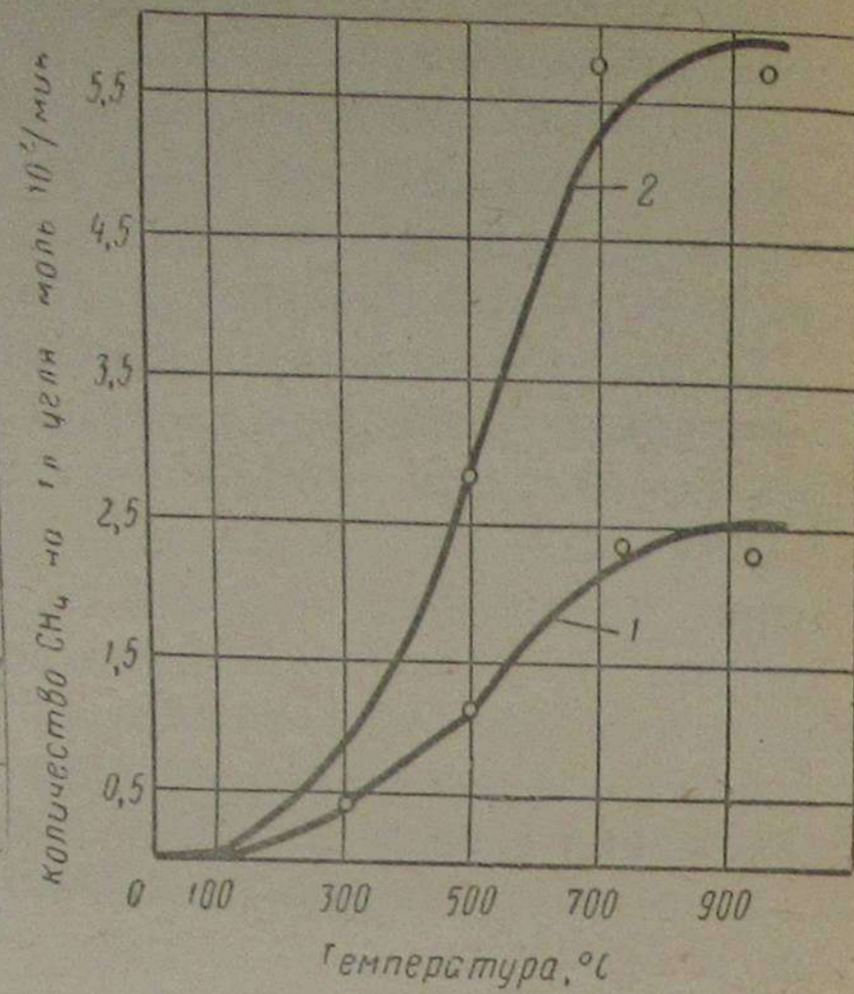


Рис. 53. Влияние температуры и давления на скорость реакции синтеза метана из окиси углерода и водорода:

1, 2 — избыточное давление 20 и 70 кгс/см²

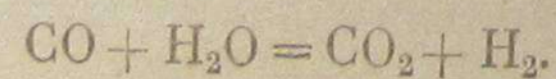
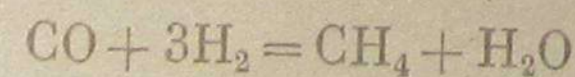
при $t = 300 \div 900^\circ \text{C}$ и давлениях, равных 20 и 70 кгс/см². В качестве дутья применялась газовая смесь: 67,9% H_2 и 32,1% CO .

Увеличение количества образующегося CH_4 наблюдается до температур 700°C . С повышением давления реакция синтеза метана из окиси углерода и водорода ускоряется.

Влияние температуры и давления на скорость реакции синтеза метана показана на рис. 53.

В опытах имеет место достаточно удовлетворительное отношение (в молях) реагирующих и образующихся газов $\frac{\text{CO} - \text{CO}_2}{\text{CH}_4}$, близкое к единице. Несколько увеличенное отношение $\frac{\text{H}_2 + \text{CO}_2}{\text{CH}_4}$ (приближается к трем), особенно при высоких температурах и давлениях, можно объяснять повышенным выходом метана, по-видимому, за счет прямого гидрирования угля.

На основании анализа полученных опытных данных можно считать, что взаимодействие окиси углерода с водородом в условиях высоких температур и повышенных давлений (в присутствии электродного угля) протекает по двум реакциям



Давление $P_{\text{изб}}$, кгс/см ²	Температура, $^\circ \text{C}$	Состав полученного газа, %				Количество, моль/ч на 1 л угля				$\text{H}_2 + \text{CO}_2$	$\text{CO} - \text{CO}_2$
		CO_2	CO	CH_4	H_2	образующихся		прореагировавших		CH_4	CH_4
						CH_4	CO_2	CO	H_2		
20	300	1,38	30,30	2,32	66,00	0,266	0,159	0,43	0,700	3,22	1,010
20	500	2,64	28,35	6,31	62,70	0,672	0,280	1,07	2,280	3,79	1,17
20	740	7,00	21,65	12,00	59,35	1,390	0,815	2,12	2,800	2,58	0,945
20	940	5,15	25,40	10,95	58,50	1,350	0,635	1,62	2,750	2,52	0,742
70	500	2,30	22,40	12,70	57,60	1,370	0,248	1,83	2,700	2,12	1,14
70	700	11,90	16,10	25,40	46,60	3,360	1,580	4,30	6,670	2,45	0,81
70	900	10,00	19,60	24,40	46,00	3,330	1,370	3,72	6,600	2,40	0,705

При этом реакция конверсии окиси углерода может осуществляться за счет воды, появляющейся в результате метанообразования.

Представляет практический интерес сравнительная оценка значения отдельных реакций синтеза метана в процессе газообразования под высоким давлением. Для этого в качестве эталона воспользуемся данными о количестве метана, получаемого при промышленной газификации бурых углей под давлением $P_{\text{изб}} = 20$ кгс/см².

При напряжении сечения шахты газогенератора по неочищенному газу $1500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ получается газ с содержанием метана около 11%. Следовательно, в 1 час с 1 м^2 сечения слоя получается $165 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$. Если принять высоту слоя с температурой выше 600°C равной $0,5 \text{ м}$, то производительность слоя топлива по метану составит 330 л в 1 ч на 1 л угля, или $14,7$ моль/(ч·л) угля.

Количество синтезируемого метана по реакции $\text{CO} + \text{H}_2$ при давлении 20 кгс/см² и температурах $700\text{--}900^\circ \text{C}$ составляет $1,4$ моль/(ч·л) угля (см. табл. 30), т. е. примерно в 10 раз меньше того, что образуется в слое при промышленной газификации. Значительно большее количество метана может быть получено за счет реакции гидрирования углерода. При температурах $700\text{--}900^\circ \text{C}$ и давлении 20 кгс/см² (см. рис. 53) образуется $0,1\text{--}0,15$ моль/(мин·л) угля, т. е. $50\text{--}60\%$ количества его, получаемого в промышленных условиях.

Приведенные характеристики процесса термического разложения твердого топлива при разных температурах, давлениях и различной газовой среде, показывают, что имеются возможности значительно повысить значение этого процесса при безостаточной газификации топлива.

В оптимальных условиях ведения процесса (среднетемпературное коксование, высокие давления, активная газовая среда)

есть основания рассчитывать на то, что около 50% тепла исходного топлива (каменные и бурые) угли может быть превращено в тепло высококалорийного газа.

2

ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДИСТОГО ОСТАТКА

Газ, получаемый на стадии газификации углеродистого остатка, следует рассматривать прежде всего с точки зрения влияния его после смешения с газами термического разложения на теплоту сгорания суммарного газа. Этот газ должен быть также источником физического тепла, необходимого в комплексном процессе для проведения термического разложения топлива, и содержать активные газовые компоненты (водород, водяной пар), с помощью которых в зоне термического разложения может быть получено максимальное количество газообразных углеводородов.

Для выявления оптимальных условий осуществления газификации углеродистого остатка было проведено изучение термодинамики процесса взаимодействия углерода с дутьем разного состава [78]. Были выполнены расчеты термодинамического равновесия для температур 300, 500, 700, 900, 1000, 1100° С и избыточных давлений 1, 20, 50, 100, 200 и 300 кгс/см² при использовании в качестве дутья водяного пара, различных его смесей с кислородом и воздухом и водорода.

Расчеты показали, что для получения газов с высокой теплотой сгорания большой интерес представляет низкотемпературный процесс газификации углерода водяным паром под высоким давлением.

На графике (рис. 54), построенном по результатам проведенных расчетов, для газификации углерода водяным паром показана зависимость высшей теплоты сгорания сухого, очищенного газа от температуры при разных давлениях.

Газ с теплотой сгорания $Q_v = 8500 \div 9000$ ккал/нм³ может быть получен при небольших давлениях и сравнительно невысоких температурах 300—500° С. Однако при температуре 500° С требуются давления примерно 200—300 кгс/см² (рис. 54).

Особенностью низкотемпературной газификации углерода водяным паром является также небольшой расход тепла на газообразование. Так, теплота образования газа, пересчитанная на 1000 ккал полученного химического тепла в газе составляет 23,3 ккал при 300° С и $p_{изб} = 1$ кгс/см² и 16 ккал — при давлениях выше 20 кгс/см². При $t = 500^\circ$ С значение этой величины равно для давления 1 кгс/см² — 83 ккал, для давления 20 кгс/см² — 33 ккал, а для давлений выше 50 кгс/см² — 20 ккал. В то же время при 900° С теплота образования газа составляет при давлении 1 кгс/см² 222 ккал, при давлении 20 кгс/см² — 183 ккал, а при давлении 100 кгс/см² — 133 ккал.

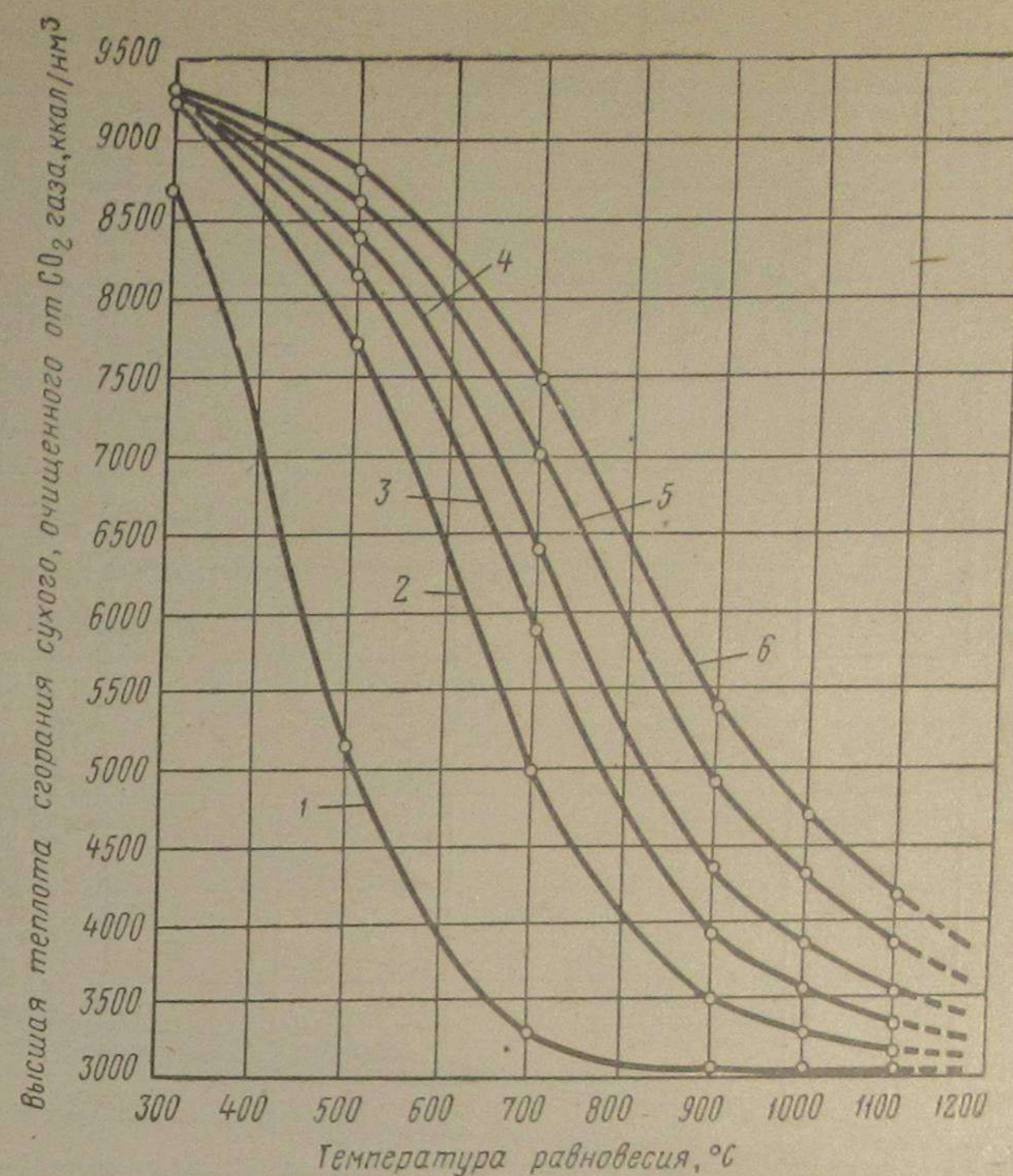


Рис. 54. Зависимость теплоты сгорания Q_v сухого, очищенного от CO_2 газа от температуры при газификации углерода водяным паром (термодинамическое равновесие):

1—6 — давление $p_{абс}$ соответственно 1, 20, 50, 100, 200, 300 кгс/см²

Так как при невысоких температурах вследствие малых скоростей реакций не может быть обеспечена достаточная интенсивность газификации топлив, требуется применение соответствующих катализаторов, которые пока не найдены.

Результаты термодинамических расчетов газификации углерода при более высоких температурах с применением дутья разного состава показаны на рис. 55.

При $t = 700^\circ$ С газ с теплотой сгорания 8500 ккал/нм³ может быть получен только на водородном дутье при избыточных давлениях выше 150 кгс/см². При $t = 1000^\circ$ С и избыточных давлениях свыше 100 кгс/см² на паровом и парокислородном дутье теплота сгорания получаемого газа не превышает 4000—4500 ккал/нм³. Зависимость теплоты сгорания сухого, очищенного от CO_2 газа от отношения O_2/H_2O в парокислородном и паровоздушном дутье при разных давлениях и температурах показана на рис. 56, 57. На этих же рисунках отмечены температурные точки, характеризующие нулевую теплоту образования газа.

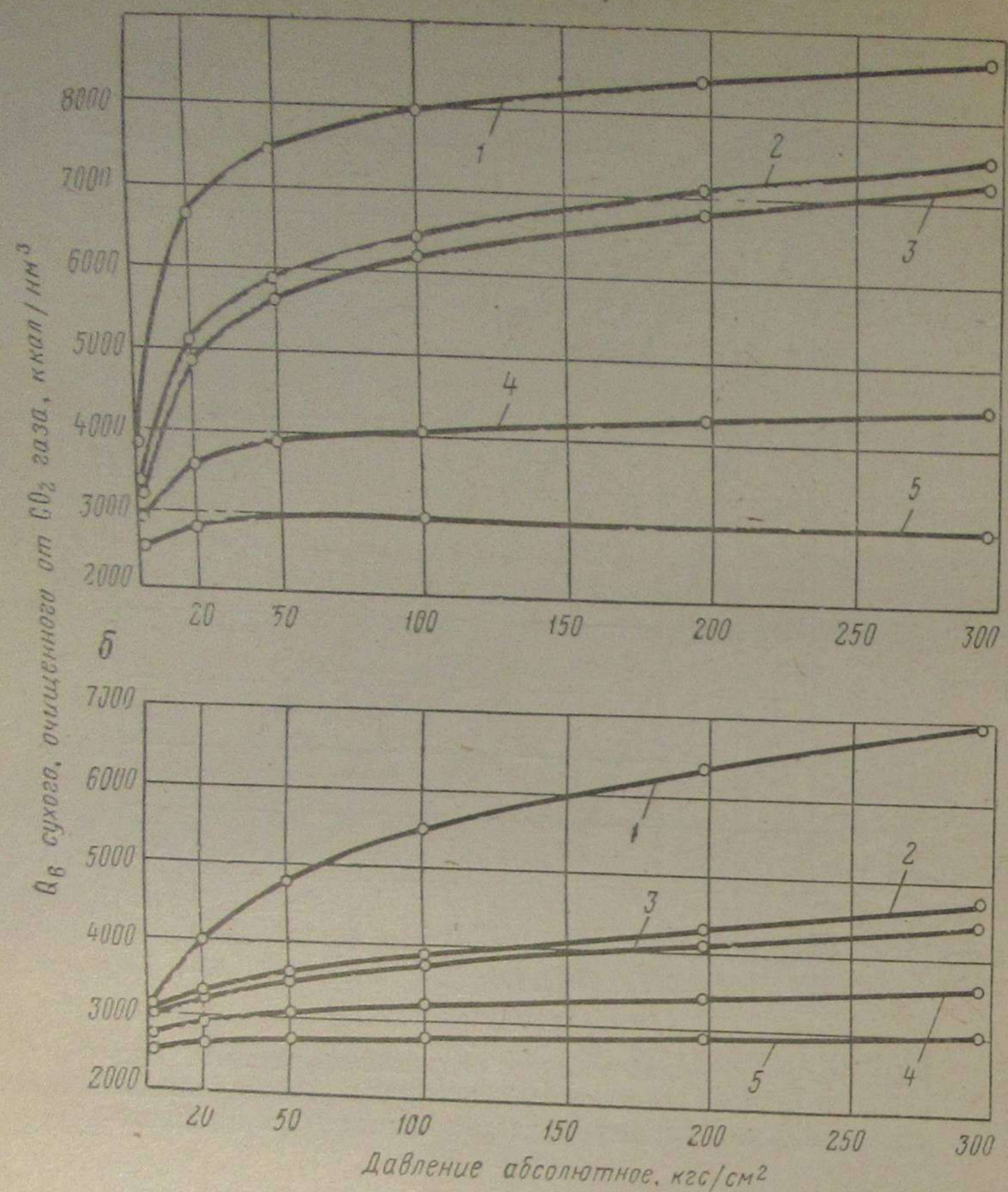


Рис. 55. Зависимость теплоты сгорания $Q_{в}$ сухого, очищенного от CO_2 газа от давления при газификации углерода дутьем разного состава (термодинамическое равновесие):

a — температура $700^{\circ}C$; *б* — то же, $1000^{\circ}C$; 1 — водородное дутье; 2 — паровое дутье; 3 — парокислородное дутье, $H_2O : O_2 = 9$; 4 — паровоздушное дутье, $H_2O : O_2 = 18$; 5 — паровоздушное дутье, $H_2O : O_2 = 9$

Выполненные расчеты показали, что в условиях, представляющих практический интерес для промышленной газификации твердого топлива, при газификации углеродистого остатка получаемый газ будет иметь теплоту сгорания ниже теплоты сгорания газов термического разложения. Поэтому при смешении этих газов теплота сгорания суммарного газа будет уменьшаться. Степень уменьшения теплоты сгорания будет определяться относительным количеством смешиваемых газов и их теплотами сгорания, которые принципиально, в зависимости от условий организации технологии, можно регулировать. Немаловажное значение при этом будут иметь условия совместной работы зон термического разложения и газификации. Термическое разложе-

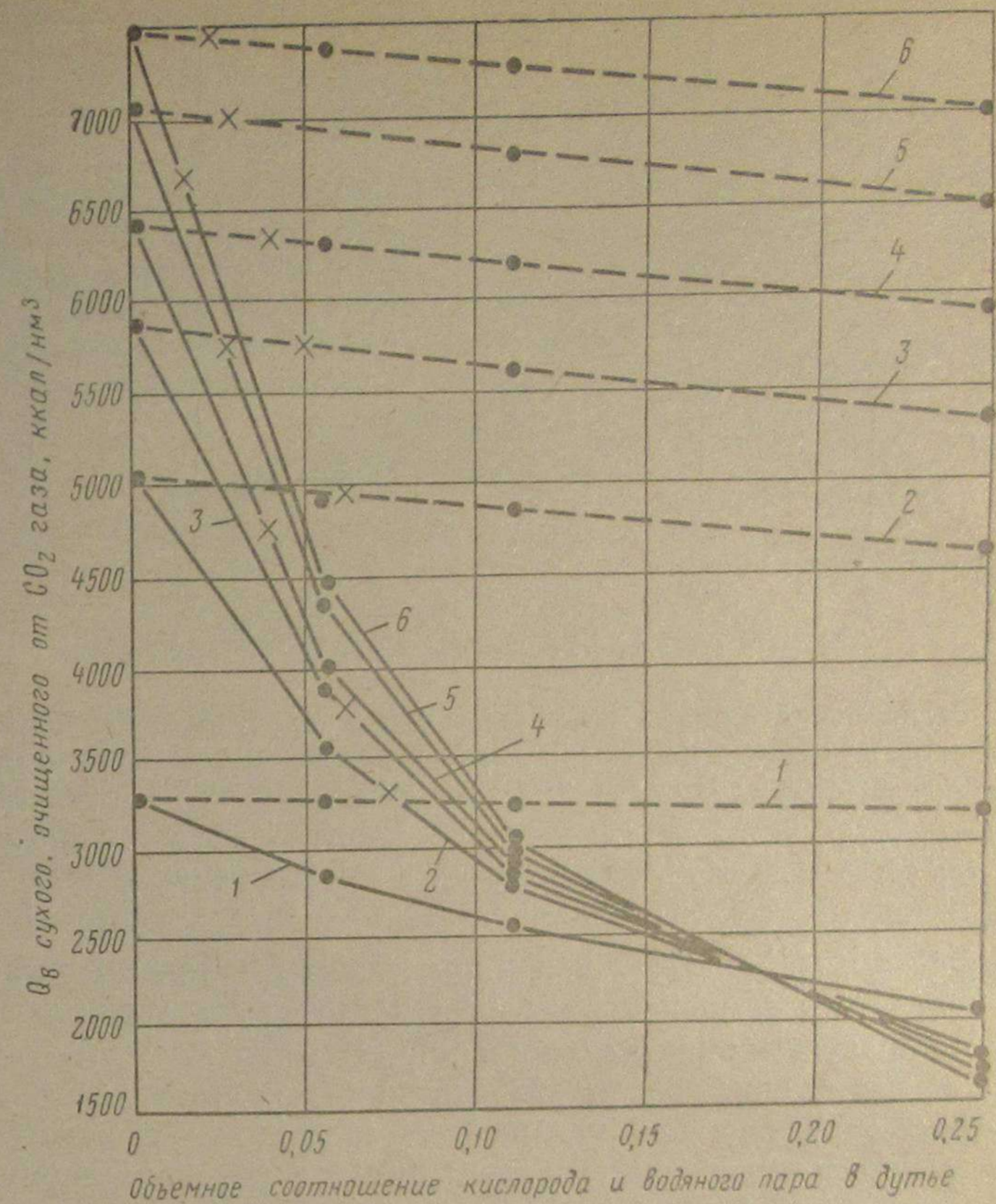


Рис. 56. Зависимость теплоты сгорания сухого, очищенного от CO_2 газа от отношения $O_2 : H_2O$ в парокислородном и паровоздушном дутье и давления при температуре процесса $700^{\circ}C$ (термическое равновесие):

1—6 — давление $p_{абс}$ соответственно 1, 20, 50, 100, 200, 300 кгс/см²; — — паровоздушное дутье; - - - парокислородное дутье; x — термонеutralная точка

ние твердых топлив, как указывалось ранее, целесообразно осуществлять при температурах, близких к режиму среднетемпературного коксования ($800^{\circ}C$), в среде водорода и водяного пара. В случае объединения в одном процессе стадий термического разложения твердого топлива и газификации, наиболее правильным будет проведение газификации углеродистого остатка на парокислородном дутье при температурах ниже точки плавления золы топлива. Выходящий из реакционной зоны газ будет при этом иметь температуру около $1000^{\circ}C$. Обеспечивая теплом зону термического разложения, он также будет удовлетворять по своему составу указанным требованиям оптимальной работы этой зоны (водород, неразложившийся водяной пар). Несколько меньшее количество CH_4 , образованного в зоне газификации, обусловлено

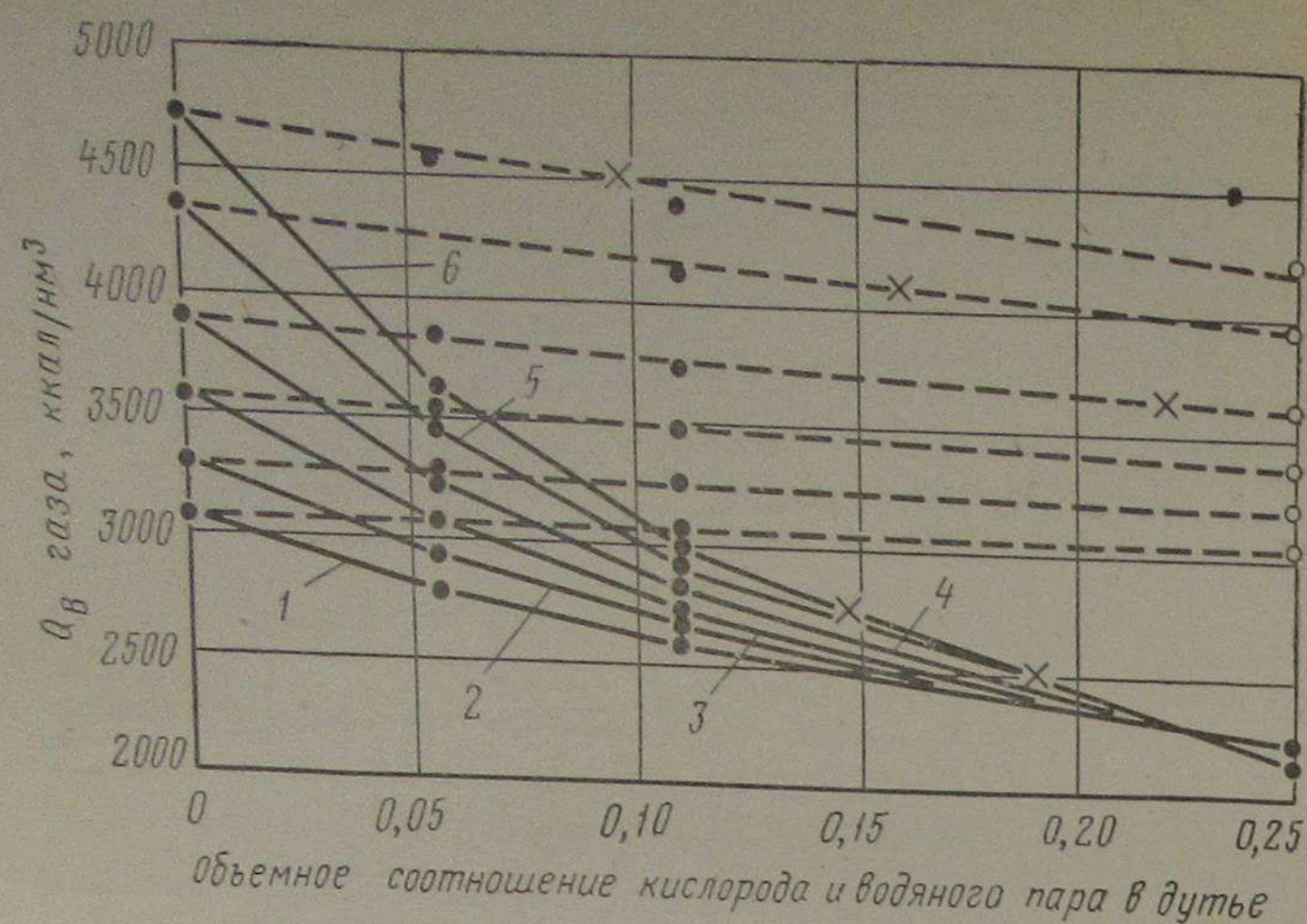
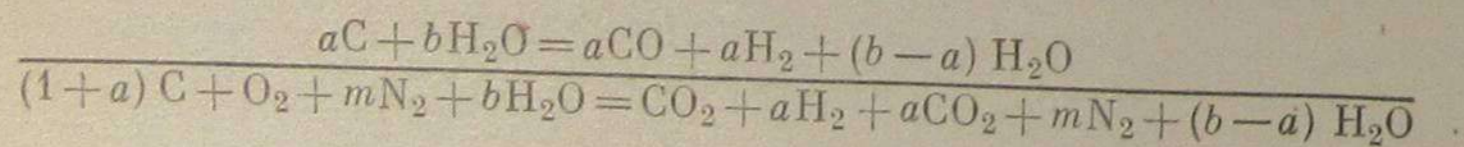
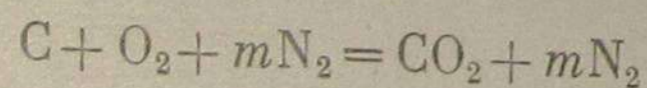


Рис. 57. Зависимость теплоты сгорания сухого, очищенного от CO_2 газа от отношения $\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ в парокислородном и паровоздушном дутье и давления при температуре процесса 1000°C (термодинамическое равновесие): 1—6 — давление $p_{\text{абс}}$ соответственно 1, 20, 50, 100, 200, 300 кгс/см²; — — — паровоздушное дутье; - - - парокислородное дутье; X — термонеутральная точка

повышенными температурами и малым временем пребывания там газов. Оно будет компенсироваться в зоне термического разложения, где образуется значительное количество CH_4 .

Такой газ можно рассматривать как результат протекания экзотермической реакции углерода с кислородом и эндотермической реакции углерода с водяным паром в условиях термонеутральности процесса:



В этих реакциях a — количество молей H_2O , отнесенное к 1 молю подаваемого кислорода, которое вступает в реакцию с углеродом за счет тепла экзотермической реакции углерода с кислородом; b — общее количество молей подаваемого H_2O , отнесенное к 1 молю подаваемого кислорода; m — количество молей азота, подаваемого с дутьем, отнесенное к 1 молю кислорода (для воздуха $m = 3,76$).

Оптимальное соотношение между горючими и негорючими компонентами сухого генераторного газа, определяемое из теплового баланса процесса, следующее:

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{CO}_2 + \text{N}_2} = \frac{2a}{1+m}$$

Для влажного генераторного газа

$$\frac{\text{CO} + \text{H}_2}{\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}} = \frac{2a}{1+b-a+m}$$

Зная соотношение горючих и негорючих компонентов в 1 нм^3 сухого генераторного газа, нетрудно определить в нем долю горючей части и теплоту сгорания:

$$(\text{CO} + \text{H}_2) + (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 1$$

$$(\text{CO} + \text{H}_2) = \frac{1}{1 + \frac{1+m}{2a}}$$

Теплота сгорания сухого газа

$$q_c^{\text{в}} = \frac{1}{1 + \frac{1+m}{2a}} \cdot 3050, \text{ ккал/нм}^3,$$

то же, влажного газа

$$q_{\text{вл}}^{\text{в}} = \frac{1}{1 + \frac{1+m+b-a}{2a}} \cdot 3050 \text{ ккал/нм}^3.$$

Обозначив через γ степень разложения водяного пара в долях единицы ($\gamma = \frac{a}{b}$), теплоту сгорания газа можно выразить как

$$q_c^{\text{в}} = \frac{1}{1 + \frac{1+m}{2\gamma b}} \cdot 3050 \text{ ккал/нм}^3,$$

$$q_{\text{вл}}^{\text{в}} = \frac{1}{1 + \frac{1+m+b(1-\gamma)}{2\gamma b}} \cdot 3050 \text{ ккал/нм}^3.$$

Пользуясь балансовым стехиометрическим уравнением процесса, можно определить также в процентах содержание водорода и неразложившегося водяного пара в газовой смеси, поступающей в зону термического разложения топлива:

$$\text{H}_2 = \frac{a \cdot 100}{1+a+b+m} = \frac{\frac{a}{b}}{\frac{1}{b} + \frac{a}{b} + 1 + \frac{m}{b}} \cdot 100,$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{(b-a) \cdot 100}{1+a+b+m} = \frac{\left(1 - \frac{a}{b}\right)}{\frac{1}{b} + \frac{a}{b} + 1 + \frac{m}{b}} \cdot 100.$$

Величина b выражается исходным, заранее заданным значением. Степень разложения водяного пара $\gamma = \frac{a}{b}$ зависит от условий

ведения процесса газификации. Ее возможное предельное значение может быть выявлено из теплового баланса реакционной зоны.

Количество тепла, которое остается в реакционной зоне на осуществление эндотермических реакций разложения водяного пара, будет равно разности количества тепла, выделяемого при реакции углерода с 1 молем кислорода ($C + O_2 = CO_2 + 97\,650$ ккал) и суммарного расхода тепла на относительные потери реакционной зоны в окружающую среду и нагрев газов, получаемых по этой реакции и уходящих из реакционной зоны:

$$q_{\text{экс}}^{\Sigma} = 97\,650\varphi - (1+m)(t-t_0)C_p \cdot 22,4,$$

где φ — потери тепла реакционной зоны в окружающую среду, %; t и t_0 — температуры уходящих и поступающих газов, °C; C_p — средняя теплоемкость газовой смеси, ккал/(нм³·°C).

Это тепло может обеспечить протекание реакции взаимодействия углерода с γb — молями водяного пара, и покрытие потерь тепла с уходящими газами при этой реакции

$$q_{\text{энд}}^{\Sigma} = 28\,380\gamma b + [(\gamma b + b)t - bt_0]C_p' \cdot 22,4,$$

где 28 380 — тепловой эффект реакции $C + H_2O$; γ — степень разложения водяного пара, доли единицы; C_p' — средняя теплоемкость газов, ккал/(нм³·°C).

Приравняв $q_{\text{экс}}^{\Sigma} = q_{\text{энд}}^{\Sigma}$ и преобразовав это равенство, получим выражение для степени разложения водяного пара:

$$\gamma = \frac{97\,650 - (t-t_0)22,4[1+m]C_p + bC_p'}{b(28\,380 + tC_p' \cdot 22,4)}.$$

В выражение для γ входят величины t , t_0 , φ , b , m , характеризующие режим ведения процесса. В практике их обычно задают (t_0 , b , m) или они соответствуют конкретным условиям используемого топлива и оборудования (t , φ). Это позволяет при заданном режиме подсчитать значение γ , а следовательно, величину возможной теплоты сгорания получаемого газа и содержание в нем водорода и неразложившегося водяного пара. При этом необходимо иметь в виду, что подсчитываемые величины соответствуют только возможным условиям осуществления в той или иной степени эндотермических реакций с учетом потерь тепла в окружающую среду и с уходящими газами без учета их кинетических характеристик, т. е. эти величины характеризуют только возможность проведения автотермического процесса. На рис. 58 показано изменение теплоты сгорания газа при парокислородной газификации углеродистого остатка в зависимости от соотношения водяного пара и кислорода в дутье и его температуры.

Подсчеты сделаны с допущением потерь тепла реакционной зоной в окружающую среду, равных 10% ($\varphi = 0,9$).

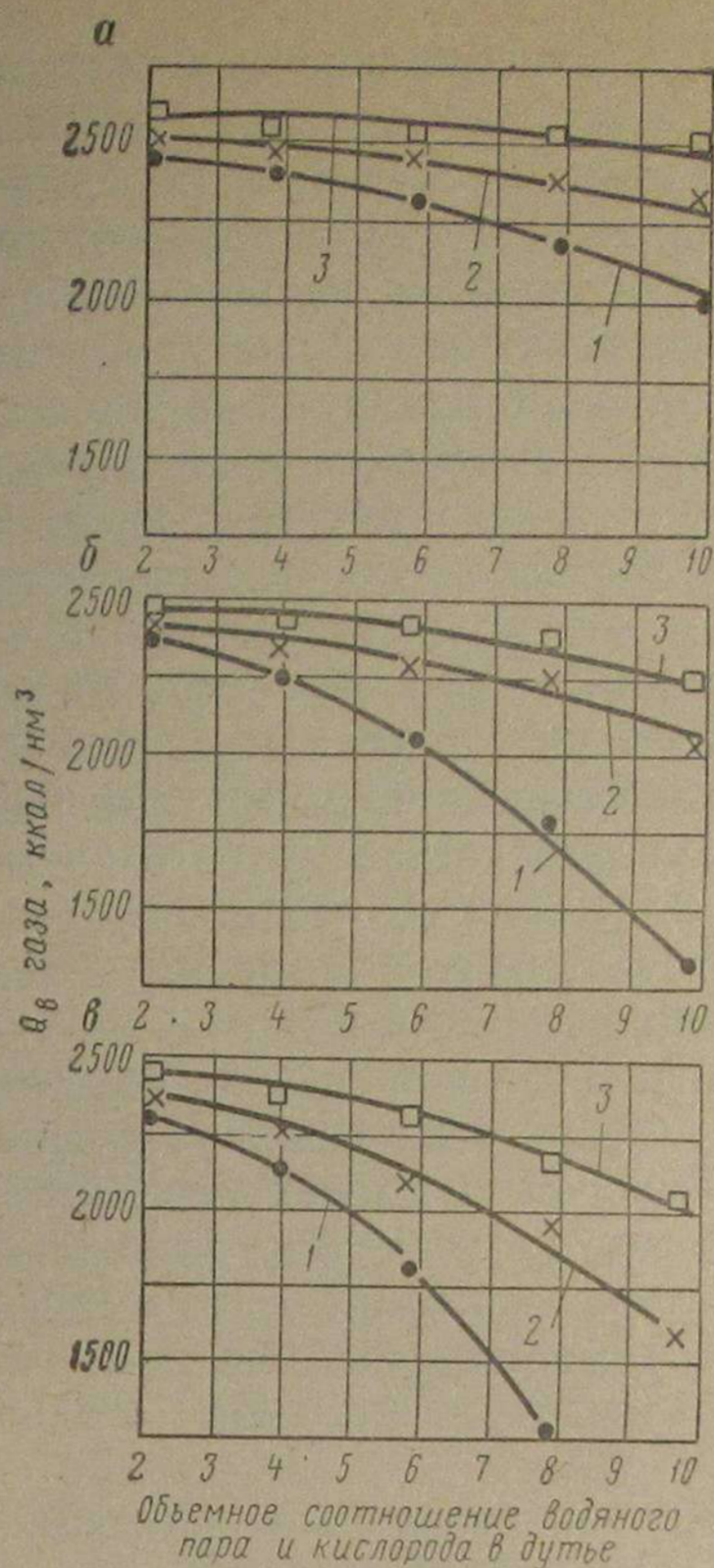


Рис. 58. Изменение теплоты сгорания газа, полученного при парокислородной газификации углерода, в зависимости от соотношения водяного пара и кислорода в дутье и температуры подогрева дутья (автотермический процесс):

а—в — температура процесса соответственно 800, 1000, 1200° С; 1—3 — температура подогрева дутья соответственно 200, 500, 700° С.

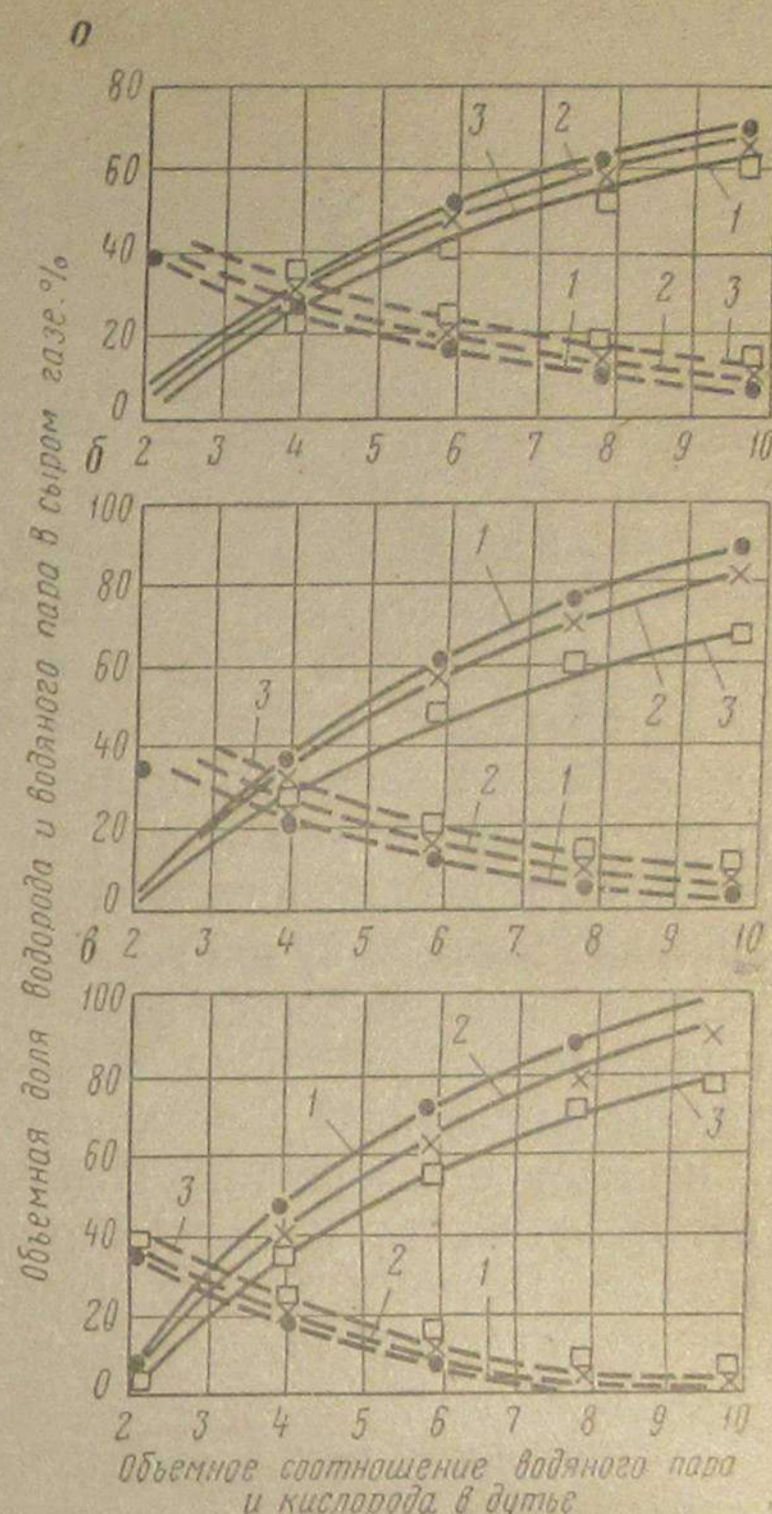


Рис. 59. Содержание в сыром газе водорода и водяного пара при парокислородной газификации углерода в зависимости от соотношения водяного пара и кислорода в дутье и температуры подогрева дутья (автотермический процесс):

а—в — температура процесса соответственно 800, 1000, 1200° С; 1—3 — температура подогрева дутья соответственно 200, 500, 700° С; — — — водяной пар; — — — водород

Теплота сгорания получаемого газа во всех случаях не превышает 2500 ккал/нм³. С увеличением соотношения водяного пара и кислорода ($H_2O/O_2 = b$) она падает. Степень уменьшения теплоты сгорания газа тем больше, чем ниже температура подогрева дутья и выше температура процесса. Наиболее резкое снижение ее имеет место при $t = 1200$ и $t_0 = 200$ ° С, когда $H_2O/O_2 = 8$ и теплота сгорания составляет 1100—1200 ккал/нм³.

На рис. 59 показаны результаты подсчетов объемного содержания в сыром газе водорода и водяного пара в зависимости от соотношения водяного пара и кислорода в дутье.

С точки зрения получения газа с максимально возможным содержанием водорода, необходимого для эффективной работы зоны термического разложения, следует проводить автотермическую газификацию углеродистого остатка парокислородным дутьем с минимально возможным отношением водяного пара к кислороду. Учитывая ранее отмеченную активную роль водяного пара в процессе термического разложения топлива, по-видимому, оптимальным значением соотношения водяного пара и кислорода следует считать $b = 3 \div 4$. В этом интервале теплота сгорания сухого газа, выходящего из зоны газификации углеродистого остатка, будет около 2500 ккал/нм^3 , а объемное содержание водорода и водяного пара — соответственно $25-35$ и $25-45\%$. Подогрев дутья относительно мало изменяет указанные величины.

В практике парокислородной газификации бурых углей под давлением $p_{изб} = 20 \text{ кгс/см}^2$ обычно применяется дутье с повышенным отношением $H : O_2 = 7 \div 8$. В этом случае в зону термического разложения поступает газ с теплотой сгорания около 2000 ккал/нм^3 на сухой газ, содержащий $15-20\%$ водорода и $60-75\%$ неразложившегося водяного пара. В газовой среде с большим содержанием водяного пара термическое разложение твердого топлива протекает с увеличенным выходом смоляных продуктов, а невысокое содержание водорода в газе не позволяет полностью использовать возможность прямой гидрогенизации с получением метана. Поэтому в этом процессе суммарный неочищенный газ имеет относительно невысокую теплоту сгорания $2800-3000 \text{ ккал/нм}^3$.

Необходимо подчеркнуть, что получение газа с высокой теплотой сгорания при парокислородной газификации твердого топлива под высоким давлением обусловлено не только возросшим эффектом реакций синтеза метана и процесса термического разложения, но и, как показывает анализ структуры теплоты сгорания газа, получаемого в газогенераторах высокого давления, применением парокислородного дутья и дополнительной технологической операцией отмывки газа от двуокиси углерода.

Так, при газификации подмосковного бурого угля на паровоздушном дутье теплота сгорания газа составляет около 1400 ккал/нм^3 , при переходе на парокислородное дутье она достигает 2400 ккал/нм^3 , а при парокислородном дутье под давлением до 20 кгс/см^2 — 3000 ккал/нм^3 . После отмывки газа от CO_2 теплота сгорания его (ккал/нм^3) может быть доведена на дутье:

Паровоздушном ($CO_2 = 9\%$)	До 1550
Парокислородном ($CO_2 = 25\%$)	До 3200
Парокислородном под избыточным давлением 20 кгс/см^2 ($CO_2 = 32\%$)	До 4440

Рассмотрев основы процессов получения газов с повышенной теплотой сгорания, можно сделать следующие выводы:

теплота сгорания газа, образующегося при газификации натурального топлива, определяется количеством и теплотой сгорания газов термического разложения топлива и газов, получаемых при газификации углеродистого остатка;

оптимальным условием ведения процесса термического разложения топлива, обеспечивающим высокий выход углеводородных газов (главным образом метана), является режим среднетемпературного коксования (800°C) в активной газовой среде (водород, водяной пар) при высоких давлениях ($p_{изб}$ не менее 50 кгс/см^2);

газификацию углеродистого остатка в комплексном автотермическом процессе получения газов с высокой теплотой сгорания целесообразно вести на парокислородном дутье с отношением водяного пара к кислороду $3 : 4$. При таком составе дутья в автотермическом процессе газификации углеродистого остатка достигаются наиболее благоприятные характеристики газа, поступающего в зону термического разложения топлива;

теплота сгорания газа, получаемого в основном процессе газификации твердого топлива, может быть значительно повышена удалением балластной двуокиси углерода и дальнейшим каталитическим метанированием непрореагировавших водорода и окиси углерода.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ ДО ИХ ПОДАЧИ К ПОТРЕБИТЕЛЮ

Горючий газ, получаемый в газогенераторах, перед подачей потребителю подвергают различным видам обработки, к которым относятся: очистка газов от механических твердых примесей; очистка газов от конденсирующихся углеводородов (смолы); очистка газов от сернистых соединений и двуокиси углерода; конверсия окиси углерода; каталитический синтез метана из окиси углерода и водорода.

Полнота и последовательность участия тех или иных способов в общей технологической схеме обработки газа могут быть различны. Они зависят:

от технических требований на газ. Например, энергетический газ для тепловых электростанций должен быть очищен только от механических примесей и сернистых соединений. Для получения товарного газа — заменителя природного газа необходима полная, тонкая очистка его от всех примесей, конверсия окиси углерода с последующим метанированием и максимальная утилизация попутных энергетических ресурсов газового производства;

от характера применяемого для газификации топлива, технологической схемы и параметров получаемого в газогенераторе газа. Так, газы, получаемые при газификации топлив в кипящем слое и в пылегазовом потоке, не требуют специальной очистки от смол. Газы из влажного топлива требуют сушки. Газы, выходящие при высоких температурах и повышенных давлениях, характеризуются большим количеством физического тепла и энергии давления, которые необходимо максимально утилизировать;

от санитарно-технических требований к газовому производству в связи с охраной от загрязнений окружающей среды.

Применяемые способы очистки должны быть безотходными, с максимальным использованием циркуляции и возврата в систему отработанных реагентов или превращение их в товарные продукты.

1

ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Механические примеси представляют собой уносимые с газом из газогенератора мельчайшие частички золы, непрореагировавшие частицы исходного топлива, а также сажистый углерод, образовавшийся при термическом разложении углеводородов лету-

чих топлива. Размеры твердых частичек в газе могут быть различными. Наибольшее содержание механических примесей в неочищенном газе, получаемом при газификации топлив в кипящем слое или в пылевидном состоянии при атмосферном давлении. При газификации под давлением содержание твердых частиц в газе резко снижается.

Большое содержание разных по размеру твердых частиц в газе приводит к тому, что их удаление из газа обычно осуществляют в несколько приемов.

Различают сухие и мокрые способы очистки газов от механических примесей. Характерной особенностью сухой очистки является выделение из газов твердых частиц при температурах, предупреждающих конденсацию в пылеотделителе содержащихся в газе паров воды и смолы. Мокрая очистка предусматривает охлаждение газа, при котором пыль выделяется одновременно с конденсацией и удалением из газа влаги и смолы.

Сухая очистка газов может быть осуществлена механическим способом, фильтрованием через насадки, ткани или пористые материалы и электрическим способом. Электрическая очистка является наиболее эффективной. Она обеспечивает степень удаления примесей до 99—99,5% при высоких исходных концентрациях взвешенных частиц. Электрофильтры могут быть созданы большой производительности, соответствующей масштабам газового производства. Однако опыт показал, что при высоком или очень низком удельном электрическом сопротивлении улавливаемых частиц, хорошей электрической проводимости очищаемых газов и повышенном их давлении, а также высокой адгезионной способности улавливаемых твердых частиц эффективное использование электрофильтров затруднительно. Кроме того, при использовании электрофильтров для очистки газов с температурой 1000° С и выше эксплуатация фильтров особенно осложняется. Поэтому электрическая очистка газов в технологических схемах новых процессов производства горючих газов пока не находит применения. Из аппаратов механической очистки газов от твердых примесей продолжают применять циклоны и батарейные циклоны как наиболее простые устройства, действие которых основано на использовании центробежной силы. Эти аппараты можно применять для очистки газов при высоких температурах и повышенных давлениях.

До настоящего времени нет стройной теории, описывающей все стороны процесса циклонной очистки газов. Развитие циклонных пылеуловителей происходит в основном за счет отработки наиболее эффективных геометрических размеров их применительно к специфическим условиям использования этих аппаратов.

В СССР основные работы по созданию, усовершенствованию и исследованию циклонов проводит ВНИИОГаз.

С учетом полидисперсного состава выносимой пыли при газификации твердых топлив в циклонах НИИОГаз можно рассчитывать на достижение степени улавливания твердых частиц порядка 65—70% [85]. При последовательном включении нескольких циклонов степень очистки может быть доведена до 90—95%.

Необходимо отметить при этом, что давление газа не оказывает существенного влияния на улавливающую способность циклона.

В последние годы проявляется большой интерес к осуществлению пылеочистки газов фильтрованием. Применительно к условиям газификации твердого топлива можно применять фильтрование через огнеупорные мелкозернистые механически прочные насадки или через новые пористые материалы.

Использование насадки слоевого фильтра из огнеупорных гранул привлекает внимание в связи с дешевизной фильтрующего материала (кварцевый песок, оплавленная корундовая крошка, разные руды и др.), возможностью применения различных методов регенерации фильтров и относительно высокими газовыми нагрузками [50—100 м³/(м²·мин)]. Применимость такого способа для установок горячего газа была показана, например, в лабораторных опытах по очистке запыленного (12—15 г/м³) газа в интервале температур 700—900°С под давлением $p_{изб} = 10 \text{ кгс/см}^2$ [86]. Была достигнута степень очистки 95—97%.

Высокая степень очистки газа от механических примесей при высоких температурах и давлениях достигается также при фильтровании через пористые материалы, например, через керамические перегородки (элементы). Керамические элементы для фильтрования изготавливаются в виде цилиндрических труб, плиток или стаканов. К недостаткам керамических фильтров следует отнести повышенное гидравлическое сопротивление и трудности регенерации. Регенерация чаще всего осуществляется продувкой чистым газом или водяным паром в направлении, противоположном рабочему потоку.

Скорость фильтрации в керамических фильтрах устанавливается в зависимости от вида керамики, концентрации и свойств пыли и резерва давления в системе.

Применительно к очистке запыленных энергетических газов при высоких температурах и давлениях керамические фильтры не использовались. Работа этих фильтров в таких условиях изучена на опытной установке Семибратовским филиалом НИИОГаза, на которой получена степень очистки газа 99,2% и выявлены показатели процессов фильтрования и регенерации фильтровальных элементов. Показано, что в качестве фильтра может быть использована шамотно-силикатная пористая проидаемая керамика с порами размерами 70 мкм и эффективной пористостью 40%.

ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ КОНДЕНСИРУЮЩИХСЯ УГЛЕВОДОРОДОВ (СМОЛЫ)

Очистка газов от конденсирующихся углеводородов требуется, как правило, при противоточной газификации твердого топлива, а также при позонном отводе продуктов газификации из слоя. В этом случае удаляемая смола представляет собой смесь жидких продуктов термического разложения органической массы топлива. Выявилась также дополнительная необходимость удаления из газов циркулирующих конденсирующихся углеводородов, с помощью которых создается транспортируемая углемасляная пульпа для насосной подачи топлива в газогенератор. Это предусмотрено, например, в некоторых новых процессах получения газов — заменителей природного газа (процесс Хайгэс).

Очистка от циркулирующих конденсирующихся углеводородов должна быть предусмотрена также для тех процессов газификации, в которых с целью снижения уноса топлива в слой угольных частиц впрыскивают жидкие углеводороды, которые при испарении уходят с выходящим газом (например, в ряде случаев при газификации под давлением). Требования к очистке газа от жидких углеводородов весьма высокие. Они определяются назначением газа, его транспортом по магистральным газопроводам, а также необходимостью подачи на сероочистку и каталитическую обработку газа, практически полностью освобожденного от смолы.

Способы улавливания смолы из газов основаны на конденсации ее паров и выделении конденсата из газовой фазы.

Конденсация паров жидких продуктов термического разложения топлива происходит в широких температурных пределах: от 350°С для высококипящих составных частей до 20—25°С для легких фракций. При конденсации образуются мельчайшие капли смолы, взвешенные в газе, часть которых объединяется в более крупные и под действием силы тяжести осаждается. Другая часть взвешенных капель смолы остается в газовой фазе в виде тумана. Наиболее эффективным способом очистки ее является очистка в электрофильтрах. Как показал опыт применения в СССР электрофильтров на торфяных и бурогольных газогенераторных станциях, степень улавливания смол в них достигает 99% и более при расходе электроэнергии на очистку 0,4—0,5 кВт·ч на 1000 м³ газа.

Электрофильтры отличаются повышенной взрывоопасностью и требуют особого режима эксплуатации (положительное давление, отсутствие кислорода и др.).

В технологических схемах новых процессов газификации твердого топлива, которые в большинстве случаев осуществляются при высоких давлениях, электрофильтры не находят пока применения. Осаждение смолы из газа в этих процессах

осуществляется путем ступенчатого промывания газа, которое облегчает разделение конденсирующихся смолы и воды.

В первой ступени при температуре 150—130° С конденсируется преимущественно тяжелая смола, плотность которой выше единицы, а во второй ступени при более низких температурах — легкая смола. Окончательно тонкая очистка газа от следов смолы и бензина осуществляется абсорбцией соляровым маслом. В последних технологических схемах очистки газов от смол тонкая очистка газов проводится вместе с очисткой их от H_2S и CO_2 (например, способ Ректизол).

В случае необходимости проводить очистку газа от конденсирующихся углеводородов только в связи с условиями топливоподачи в газогенератор (создание углемасляной пульпы) в технологических схемах новых процессов газификации, использующих такой принцип, предусматриваются охлаждение и промывка газа жидкими углеводородами с последующей разгонкой их и возвратом в цикл жидких абсорбентов.

3

ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Очистке газов от сернистых соединений подвергают все горючие газы, используемые для энергетических и технологических целей. Многолетний опыт показывает, что удаление серы во всех случаях улучшает качество газа, облегчает условия и расширяет сферу его применения. Необходимость очистки газов от серы связана также с жесткими ограничениями содержания в них сернистых соединений по условиям санитарной охраны чистоты воздушного бассейна. Газ, используемый для химических синтезов на катализаторах, должен быть практически полностью очищен от сернистых соединений. Допускаемое их содержание равно 1—2 мг/нм³ газа. Аналогичные требования в настоящее время предъявляются к газу, применяемому для бытового газоснабжения, хотя существующим в СССР стандартом допускается норма в 20 мг/нм³. Несколько меньшая степень очистки от сернистых соединений установлена для энергетических газов. Она должна определяться с учетом конкретных условий сжигания газа.

Очистка газов от двуокиси углерода в большинстве случаев обусловлена необходимостью понизить содержание балласта в газе и повысить его теплоту сгорания. Для некоторых химических синтезов, при которых кислородные соединения отравляют катализатор (например, при синтезе аммиака), требуется дополнительная тонкая очистка от CO_2 . Общее содержание кислородсодержащих соединений в синтез-газе не должно превышать 25 см³/нм³.

Применительно к технологии газификации твердого топлива необходимость использования очистки газов от указанных нежелательных примесей возникает главным образом в следующих условиях:

когда требуется очистка газов только от сероводорода;
при удалении от газовых смесей только двуокиси углерода;
когда требуется одновременная очистка газов от H_2S и CO_2 ;
при осуществлении очистки газов от органических сернистых соединений.

Процессы очистки газов только от сероводорода в настоящее время применяются главным образом при производстве из углей энергетических и отопительных газов. В случае получения синтез-газа и газов — заменителей природного газа сероочистка осуществляется одновременно с удалением двуокиси углерода.

В числе газоочистных процессов, направленных на извлечение из газов только сероводорода различают жидкостные (мокрые) и сухие процессы, большинство которых описано в специальной литературе [87]. Поэтому в дальнейшем остановимся только на некоторых вопросах очистки газов от сероводорода, имеющих отношение к новым технологическим схемам получения газов из твердого топлива.

Прежде всего можно отметить, что в новых схемах газового производства не найдут применения прямоточные процессы сероочистки без утилизации серы и, по-видимому, очень мало будут использованы прямоточные процессы с получением новых серосодержащих химических веществ. В первом случае это обусловлено санитарными ограничениями по выбросу серосодержащих продуктов (в отвалы — поглотительная масса, в атмосферу — сероводород). Во втором случае необходимо считаться с усложнением технологической схемы и громоздкостью аппаратного оформления всего газового производства.

Наиболее приемлемыми оказываются так называемые циклические процессы и способы с получением или товарного сероводорода или элементарной серы. Сероводород в них извлекается из газов с помощью поглотителей-реагентов, которые подвергаются регенерации и возвращаются в цикл для последующего использования.

В жидкостных циклических процессах очистки газов от сероводорода, основанных на химическом взаимодействии поглотителя с сероводородом, нашли применение водные растворы солей сильных оснований и слабых кислот (карбонатов щелочей, фосфатов и солей органических кислот) и растворы слабых оснований (аммиака и некоторых органических его производных — аминоспиртов, щелочных солей, аминокислот и др.).

Широкое применение, особенно для очистки высокосернистых газов при высоких давлениях, получают в последнее время растворы некоторых органических поглотителей, действие которых

основано главным образом на физическом растворении сероводорода (сульфолан, пропиленкарбонат, N-метилпирролидон и др.).

Поглотительная емкость этих органических растворителей при определенных условиях выше, чем у ранее указанных растворов химических реагентов.

Следует отметить, что эти органические растворители, наряду с сероводородом, хорошо поглощают также двуокись углерода и сероорганические соединения. Более подробно они будут рассмотрены ниже.

Большое внимание уделяется сухим циклическим процессам очистки газов от H_2S , которые могут проводиться в широком интервале температур. При невысоких температурах в качестве адсорбента в этих процессах нашли применение активированный уголь и цеолиты.

Для очистки от сероводорода при высоких температурах ($600-1000^\circ C$) в настоящее время разработаны методы использования твердых реагентов, преимущественно окислов металлов, находящихся в природных рудах и минералах (известняк, доломит, боксит и др.).

Регенерация поглотителей в жидкостных циклических процессах осуществляется снижением давления, нагреванием, продувкой их воздухом или водяным паром.

Регенерация поглотителей в сухих циклических процессах проводится путем продувки воздухом или водяным паром, а для высокотемпературных поглотителей — обжигом или паровоздушной обработкой.

Извлекаемый из газов сероводород в циклических жидкостных и сухих процессах может быть подвергнут окислению непосредственно в процессе очистки с образованием элементарной серы или выделен при регенерации поглотителя в концентрированном виде для дальнейшего использования.

Из циклических жидкостных процессов очистки газов от сероводорода с получением элементарной серы наибольшее распространение получил мышьяково-содовый процесс (тайлокс-процесс), который характеризуется высокой избирательностью на сероводород. При этом наличие в газе двуокиси углерода даже в количестве до 20% не оказывает существенного влияния на извлечение сероводорода.

Сухой процесс очистки с помощью активированных углей основан на их свойстве адсорбировать сероводород и каталитически воздействовать на его окисление до элементарной серы. В этом процессе подлежащий очистке газ пропускается в смеси с необходимым для окисления воздухом через слой активированного угля. К очищенному газу добавляют небольшое количество аммиака ($0,2 \text{ г/лм}^3$) для поддержания необходимой щелочности поверхности активированного угля. Выделяющаяся элементарная сера, забивая поры угля, постепенно снижает его активность и тем самым ограничивает срок его непрерывного использования.

В зависимости от характеристики углей до проскока сероводорода может быть адсорбировано от 50 до 150% серы по отношению к массе адсорбента. Регенерация угля осуществляется обработкой его раствором сульфида аммония, промывкой и пропариванием.

Физико-химические основы процесса очистки газов от H_2S с применением активированного угля разрабатывались Я. Д. Зельвенским [88]. Им было установлено, что кинетика этого процесса носит внешнедиффузионный характер и поэтому не зависит от индивидуальных свойств адсорбента. По сероёмкости активированные угли существенно различаются между собой, что можно объяснить особенностями их пористой структуры. В результате работ по подбору оптимальных по сероёмкости активированных углей был предложен специальный сорт С-уголь, получаемый путем парогазовой активации в кипящем слое химически активных и малозольных бурых углей.

Степень очистки газа от H_2S на этом достаточно механически прочном угле составляет более 99% при средней сероёмкости, равной 112% от массы угля, или 370 г на 1 л угля.

Очистку газов от сероводорода с помощью активированных углей осуществляют также в кипящем слое, что позволяет обеспечить непрерывность работы и значительно улучшить технико-экономические показатели.

В жидкостных циклических газоочистных процессах с получением концентрированного сероводорода промышленное применение в качестве реагентов получили растворы этаноламинов (первичных, вторичных и третичных), углекислых солей натрия и калия, аммиака, фосфорнокислого калия и алкацида ДИК (диметиламиноуксуснокислого калия).

Регенерация поглотительных растворов в этих процессах производится обычно нагреванием их до кипения. Вследствие повышения температуры падает растворимость сероводорода, усиливается гидролиз его солей со слабыми основаниями и из растворов слабых малолетучих кислот вытесняется летучий сероводород. Поэтому значительно повышается равновесное парциальное давление сероводорода над раствором, и он удаляется вместе с парами воды. Получающийся после конденсации паров воды концентрированный сероводород в дальнейшем используется для получения элементарной серы или серной кислоты.

В числе указанных процессов выделяются этаноламиновые процессы, которые отличаются хорошей реакционной способностью и стабильностью поглотителей, относительной легкостью регенерации их и удовлетворительными экономическими показателями. Отрицательным свойством моноэтаноламина является то, что он вступает в побочные реакции с CO_2 и CS_2 , давая трудно регенерируемые соединения. Кроме того, при его использовании имеют место ощутимые потери с парами. В этом отношении определенные достоинства имеет диэтанолламин, показавший меньшие потери аминов и отсутствие нежелательных побочных реакций

с сероорганическими соединениями. К недостаткам диэтаноламинового процесса относятся меньшая, чем при этаноламиновом процессе, реакционная способность поглотителя, необходимость большей кратности его циркуляции и более высокая стоимость поглотителя.

Триэтаноламиновые процессы показали хорошие результаты при очистке от H_2S смесей, содержащих большое количество двуокиси углерода. Обычно применяются 10—15%-ные растворы МЭА и 20—30%-ные растворы ДЭА.

При очистке МЭА содержание H_2S в газе можно снизить до 20 мг/нм^3 , а при высоком давлении — еще меньше. Тонкая очистка растворами ДЭА достигается только при повышенных давлениях.

Много внимания уделяется разработке в различных вариантах горячего поташного процесса очистки газов от H_2S . Этот метод получает распространение для очистки газов от H_2S и CO_2 и будет рассмотрен ниже.

Концентрированный сероводород может быть получен также в сухих высокотемпературных процессах сероочистки газов с помощью твердых реагентов — окислов металлов. Практическая осуществимость очистки газов от H_2S с помощью окислов железа при температурах до 400°C была показана в Англии на установке для сероочистки коксового газа. Регенерация получаемых на этой установке сернистых окислов железа проводилась их прокалкой в токе воздуха при температуре до 800°C . Условия осуществления такого процесса с применением окислов железа изучались в СССР О. П. Коробейничевым [89], М. Алтыбаевым, Ю. И. Савченко и др.

Для более высоких температур известно предложение Виккерта по очистке газов от H_2S в потоке с применением в качестве реагента пылевидной окиси кальция [90]. Регенерацию отработанного реагента — тонкодисперсного сульфида кальция — Виккерт предлагал осуществлять обработкой его в регенераторе горячей водой и продувкой горячими дымовыми газами с получением сероводорода повышенной концентрации и карбоната кальция в твердой фазе.

Подробное изучение процесса высокотемпературной очистки газов от сероводорода с применением ряда твердых реагентов было сделано в наших (совместно с А. А. Гавриловой) работах [91]. Мы исходили из того, что такой процесс должен быть основан на использовании твердых реагентов, которые после реакции с сероводородом дают устойчивые формы сернистых соединений. Такими реагентами являются металлы — кальций, магний, барий, окислы которых плавятся при температуре примерно 2500°C , а их сульфаты и сульфиды разлагаются при температурах выше 1100°C . Окислы этих металлов содержатся в широко распространенных природных минеральных веществах — известняке, доломите, магнезите, которые могут использоваться в качестве реагентов для высокотемпературной очистки газов. Боль-

шое значение при этом имеет температура их диссоциации. Она должна быть ниже температуры основного процесса очистки газов для того, чтобы обеспечить перевод углекислых солей в окислы металлов и предотвратить образование таких солей в случае использования сернистых газов, содержащих двуокись углерода. При использовании известняка процесс сероочистки следует вести при температурах 900°C и выше. Для очистки газов от сероводорода в интервале температур $600\text{—}800^\circ \text{C}$ следует применять окислы железа и марганца.

Экспериментами по очистке влажного энергетического газа ($H_2O = 11\%$) от сероводорода ($H_2S = 0,8 \div 1,0\%$) металлургическим известняком при температурах $800\text{—}900^\circ \text{C}$ ($v = 0,57 \text{ м/с}$ и $\tau = 0,21 \text{ с}$) показано, что степень очистки газа достигает 95—98%. При температуре 1000°C после достижения содержания серы в реагенте 30% наблюдалось снижение степени очистки. Лучшие показатели по сероочистке газа достигнуты на сухом энергетическом газе (степень очистки 97—99%).

В процессе сероочистки идет послойная отработка реагента. Обеспечивая надлежащую высоту слоя, сохраняя необходимое время контакта, можно добиться при высокой степени очистки также высокой степени использования твердого реагента.

Практически степень насыщений реагента серой можно осуществлять до полного стехиометрического предела насыщения. Были проведены исследования по многократному использованию сероочистного реагента при очистке сухого энергетического газа от сероводорода (0,55%) под давлением $p_{изб} = 8 \text{ кгс/см}^2$ при температуре 1000°C . Линейная скорость газа составляла $2,2 \text{ м/с}$, время контакта $0,23 \text{ с}$. Последующая регенерация воздухом проходила при $v = 0,7 \div 0,8 \text{ м/с}$, $\tau = 0,6 \div 0,8 \text{ с}$ и атмосферном давлении.

После шестикратного использования окиси кальция ее активность сохранялась. Степень очистки газа от сероводорода достигала в первом цикле 98% в течение 100 мин, а в последующих циклах — 95—96% в течение 60 мин.

В газах регенерации содержится 9—13% сернистого ангидрида, который можно использовать для производства серной кислоты либо элементарной серы.

Аналогичные опыты были проведены по высокотемпературной очистке сухого и влажного энергетического газа от сероводорода с помощью железных и марганцевых руд.

Для организации экономичного процесса очистки газов от сернистых соединений необходимо обеспечить его многократную регенерацию, для чего следует учитывать характеристику твердого реагента, получаемого после реакции. В условиях восстановительной среды, что характерно для газа, получаемого при газификации твердого топлива, образуются главным образом сульфиды металлов. Их регенерацию можно осуществлять путем обжига кислородом воздуха с получением окислов металлов в твердом остатке и сернистого ангидрида в газе.

Регенерацию сульфидов металлов можно также проводить паровоздушной обработкой. Причем в зависимости от соотношения пара к кислороду в исходном дутье в конечном газе может быть получено различное содержание сернистого ангидрида и сероводорода. При паровоздушной обработке сульфидов железа и марганца при $700-800^{\circ}\text{C}$ с соотношением пара к кислороду в газовой фазе, равным двум, получается преимущественно сернистый ангидрид 11—13% и незначительное количество H_2S (до 2%). Газ регенерации с таким содержанием сернистого ангидрида можно использовать для производства серы либо серной кислоты.

В целом проведенными экспериментами показано, что для технического осуществления процесса высокотемпературной очистки сухого и влажного энергетического газа можно рекомендовать в качестве сероочистных реагентов обожженный известняк, железные и марганцевые руды.

Целесообразно отметить несколько общих положений, представляющих интерес при разработке новых схем производства газов из твердых топлив.

Так, экономические сопоставления сухих и мокрых процессов очистки газов от сероводорода показывают, что размер капиталовложений по всем процессам определяется нагрузкой по газу и не зависит от содержания серы в газе. Что касается эксплуатационных затрат и расходных показателей, то для жидкостных процессов они также не зависят от содержания серы в газе в противоположность сухим процессам, где расходные показатели прямо пропорциональны количеству извлекаемой из газа серы. Поэтому можно сделать вывод, что при очистке газов с малым содержанием сероводорода, в частности, в случае очистки энергетических газов, сухие процессы газоочистки будут более конкурентноспособными.

Немаловажное значение для обеспечения эффективной очистки газов имеет состав газовой смеси, подвергаемой очистке. Так, для газов, содержащих двуокись углерода, неприменимы циклические процессы, в которых образующиеся карбонаты не разлагаются при регенерации. Из жидкостных процессов это относится к фенолятному и фосфатному. Некоторые жидкостные процессы, например, этаноламиновый и алкацидный, могут применяться самостоятельно для поглощения двуокиси углерода из газов. В случае совместного поглощения H_2S и CO_2 необходимо лишь учитывать соответствующее изменение расходных коэффициентов. Для высокотемпературных процессов температура при очистке газа только от сероводорода должна быть выше температуры диссоциации углекислых солей того металла, который используется для связывания серы. Присутствие некоторого количества кислорода в очищаемых газах допускается почти во всех сухих способах сероочистки.

В циклических жидкостных процессах наличие кислорода в газах приводит к образованию гипосульфита, что влияет на

экономику процесса (расход дополнительного поглотителя). Как показывают теория и опыт, во всех процессах сероочистки для достижения более высокой эффективности целесообразно применять повышенное давление. Однако это не окупает расходов на сжатие газа, если давление используется только для улучшения очистки газа от серы. Поэтому давление следует применять только в тех случаях, когда это диктуется другими соображениями технологического порядка.

Можно отметить также некоторые особенности отдельных жидкостных и сухих процессов очистки газов от сероводорода.

Для ряда жидкостных процессов в результате многочисленных теоретических и экспериментальных работ выявились серьезные производственные трудности. Так, почти во всех процессах с утилизацией сероводорода и в окислительных процессах с получением элементарной серы (за исключением мышьяковых) установлены такие недостатки, как интенсивное развитие побочных реакций, невысокая скорость основных реакций, практическая невозможность поддержания стехиометрических соотношений реагентов и значительная коррозия аппаратуры.

По чистоте получаемой серы более приемлемыми оказались мышьяково-щелочные процессы, чем железо-щелочные.

Явно уступают по своим показателям циклические (фенолятный, фосфатный) и алкацидные процессы очистки газов от сероводорода этаноламиновым процессам.

Очистка газов только от двуокиси углерода включается в технологическую схему производства газов из твердого топлива для повышения теплоты сгорания газа после метанирования или для повышения концентрации водорода в газе после стадии конверсии окиси углерода, или для тонкой очистки синтез-газа от кислородсодержащих соединений перед подачей его в слой катализатора.

Во всех случаях двуокись углерода удаляется из газовых смесей, уже прошедших на предшествующих стадиях обработки полную очистку от сернистых соединений и в определенной мере от двуокиси углерода. Так же как и для очистки от сероводорода, удаление двуокиси углерода из газов проводится по циклической технологии с регенерацией поглотителя.

В жидкостных циклических процессах очистки от CO_2 , кроме давно применяемых в качестве поглотителей двуокиси углерода воды и воднощелочных растворов, в последнее время усиленно используют растворы ряда новых химических реагентов и физических растворителей, созданных главным образом для одновременной очистки газов от CO_2 и H_2S .

В сухих циклических процессах для очистки от двуокиси углерода применяют активированный уголь, мелкопористый силикагель и синтетические цеолиты (молекулярные сита). Газоочистка проводится при низких температурах.

В числе синтетических цеолитов наибольшую емкость по двуокиси углерода имеет цеолит марки СаА, который может обеспечить тонкую очистку газовых смесей, исходная концентрация CO_2 в которых не превышает нескольких долей процента. Очистка проводится при $t = 15 \div 20^\circ \text{C}$ под давлением. Регенерация осуществляется при $t = 250 \div 300^\circ \text{C}$.

Большое значение для новых технологических схем производства газов из твердого топлива в настоящее время приобрели процессы одновременной очистки газов от двуокиси углерода и сероводорода [87]. Такие процессы позволяют практически полно удалить все сернистые соединения, затрудняющие обработку получаемого сырого газа, а также снизить в значительной мере содержание в газах двуокиси углерода, ускоряя этим доведение состава газа до требуемых кондиций.

Развитию этих процессов способствовали успехи современной химии в создании новых эффективных веществ, с помощью которых осуществляют или химическое поглощение, или физическое растворение двуокиси углерода и сернистых компонентов.

В числе циклических жидкостных процессов одновременной очистки газов от H_2S и CO_2 , основанных на использовании химических поглотителей, практическое значение и промышленные перспективы имеют процессы, где в качестве реагентов применяются растворы этаноламинов или поташа.

Как физические растворители промышленное использование для очистки газов от H_2S и CO_2 получают водные растворы различных органических веществ, в частности метанол (процесс Ректизол), пропиленкарбонат (процесс Флуор), N-метилпирролидон (процесс Пуризол), сульфолан и диизопропаноламин (процесс Сульфинол), диметил или полиэтиленгликоль (процесс Селексол) и др.

Ранее отмечалось, что многие из этих поглотителей применяются также для очистки газов от отдельных примесей (H_2S или CO_2). Абсорбционная емкость большинства поглотителей по отношению к сероводороду выше, чем по отношению к CO_2 . Скорость абсорбции H_2S также больше скорости абсорбции CO_2 . Вследствие этого при расчете совместной очистки от $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ лимитирующим процессом является поглощение CO_2 .

Опыты по изучению совместного поглощения этих примесей растворами этаноламинов показали [50], что при одновременном поглощении H_2S и CO_2 коэффициент абсорбции отдельных компонентов уменьшается. Причем это снижение для сероводорода происходит в большей степени, чем для двуокиси углерода. С уменьшением отношения сероводорода к двуокиси углерода в исходном газе от 0,4 до 0,06 значение коэффициента абсорбции сероводорода увеличивается в 6—10 раз. Коэффициенты абсорбции уменьшаются с ростом времени обработки растворов (повышением степени превращения этаноламинов в карбонаты и сульфиды).

Наибольшее распространение имеет очистка моно- и диэтанол-аминами. Коэффициент абсорбции ($K_{\text{абс}}$) двуокиси углерода и сероводорода растворами моноэтаноламинов в 2—2,5 раза выше, чем коэффициент абсорбции растворами диэтаноламина. При поглощении раствором моноэтаноламинов значение $K_{\text{абс}}$ сероводорода выше значения $K_{\text{абс}}$ двуокиси углерода в 2—2,5 раза, а при поглощении раствором диэтаноламина — в 3—3,5 раза. Коэффициент абсорбции двуокиси углерода растворами диэтаноламина в 20—30 раз меньше, чем коэффициент абсорбции растворами моноэтаноламина. Преимуществами диэтанол-аминовых процессов очистки перед моноэтаноламиновыми являются отсутствие побочных реакций с сероокисью углерода и меньшие потери с парами. Поэтому диэтанол-аминовый процесс, несмотря на меньшую реакционную способность и более высокую стоимость раствора, находит промышленное применение, особенно для газов, содержащих сероорганические соединения и повышенное количество сероводорода. Из сероорганических соединений меркаптаны обычно поглощаются растворами этаноламинов и выделяются при регенерации раствора.

Максимальная степень регенерации раствора моноэтаноламина при поглощении COS и CS_2 составляет 40—45%.

Реже применяются процессы газоочистки с использованием в качестве поглотителей триэтаноламинов. Эти процессы наиболее пригодны для очистки газов с высоким содержанием двуокиси углерода. Большая зависимость растворимости двуокиси углерода в растворах триэтаноламинов от давления позволяет осуществлять в этом процессе десорбцию части двуокиси углерода за счет снижения давления.

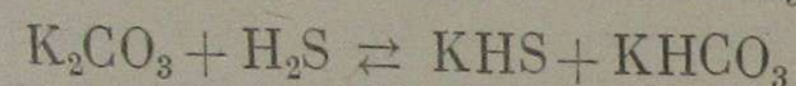
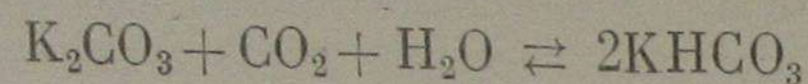
Определенное развитие получает также очистка газовых смесей с помощью метилдиэтаноламина (МДЭА) и дигликолямина (ДГА). Особенностью метилдиэтаноламина (МДЭА) для очистки газов является его большая селективность по отношению к сероводороду и хорошая стабильность. МДЭА и ТЭА можно применять в виде более концентрированных растворов (до 30%). Еще более высокая концентрация (до 65%) допускается при использовании в качестве поглотителя водного раствора дигликолямина (ДГА) в процессе, известном под названием эконамин. Высокая концентрация активного реагента позволяет снизить интенсивность циркуляции примерно на 25—40% по сравнению с интенсивностью на установках очистки МЭА. Это дает значительную экономию в капиталовложениях и эксплуатационных затратах. Степень восстановления ДГА из продуктов побочных реакций составляет больше 50%, что позволяет применять процесс для очистки газов, содержащих, кроме двуокиси углерода и сероводорода, сернистые органические соединения.

Все алканол-аминовые процессы дают высокую степень очистки газов от двуокиси углерода и сероводорода. Конечная концентрация двуокиси углерода в очищенном газе для моноэтаноламинового

процесса достигает $3 \text{ см}^3/\text{м}^3$, для триэаноламинового — $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$, а для процесса ДГА — $5\text{--}6 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Для соответствующих процессов достигаемая конечная концентрация H_2S в очищенном газе равна 3,2 и $6 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Поташный циклический жидкостный химический процесс очистки газов от H_2S и CO_2 в последние годы приобретает промышленное значение в связи с разработкой условий его применения при повышенных температурах и активации поглотительного раствора различными добавками.

Процесс характеризуется протеканием следующих основных реакций



При обычной температуре такой процесс почти не применяется из-за незначительной абсорбционной емкости раствора и низкой скорости указанных химических реакций. При повышении температуры возрастает растворимость солей, в связи с чем для очистки газа могут быть использованы более концентрированные растворы, улучшающие протекание процесса.

Очистка газов от двуокиси углерода и сероводорода горячими растворами поташа основана на поглощении удаляемых компонентов под давлением концентрированным раствором K_2CO_3 при температуре, близкой к температуре кипения этого раствора при атмосферном давлении. Обычно процесс ведется при температуре $104\text{--}116^\circ \text{C}$ с использованием растворов, содержащих 25—35% поташа.

Регенерация отработанных растворов проводится прежде всего путем снижения давления, в результате чего раствор вскипает и образующийся водяной пар выдувает кислые газы.

В ряде случаев необходима дополнительная отдувка раствора водяным паром.

Показатели одновременного извлечения двуокиси углерода и сероводорода горячим поташным раствором при избыточном давлении $21 \text{ кгс}/\text{см}^2$ в абсорбере и $1,14\text{--}1,21 \text{ кгс}/\text{см}^2$ в регенераторе приведены в табл. 31 [50].

Табл. 31, а также результаты других опытов [87] показывают, что горячий карбонат быстрее поглощает сероводород. Причина этого, по-видимому, в том, что двуокись углерода прежде должна прореагировать с водой, чтобы образовать кислоту, в то время как сероводород сразу реагирует как кислота.

Раствор горячего поташа очищает газ от COS и CS_2 путем промежуточного гидролиза этих компонентов с образованием CO_2 и H_2S . Однако меркаптаны в этом процессе плохо удаляются из газов. Вследствие нелетучести раствора карбоната калия потери его в газовых потоках ничтожны. Преимуществом этого метода газоочистки является и то, что процесс поглощения протекает при повышенном давлении и температуре, близкой к тем-

Наименование показателя	CO_2	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2	H_2S
Концентрация CO_2 и H_2S в газе, %:						
поступающем	11,7	0,84	11,9	0,76	11,5	0,14
очищенном	2,2	0,068	0,7	0,027	0,6	0,008
Абсорбционная емкость:						
раствора, $\text{м}^3/\text{л}$	0,023	—	0,023	—	0,022	—
то же, г/л	—	2,2	—	2,2	—	0,3
Степень извлечения, %	90,1	92,9	94,8	96,9	95,5	94,8
Эффективность регенерации $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $\text{м}^3/\text{кг}$ расходуемого водяного пара	0,55		0,37		0,35	

пературе в регенераторе, благодаря чему отсутствует необходимость нагрева раствора для его регенерации. В результате резко уменьшается расход водяного пара на процесс и не требуется теплообменная аппаратура. Недостатками горячего поташного процесса газоочистки является повышенная коррозия аппаратуры, возможность образования кристаллов соли в растворе при его охлаждении, что приводит к разрушению насосов, а также вспениванию раствора.

Применяются различные варианты очистки газов от CO_2 и H_2S горячими растворами поташа.

Так, для повышения степени очистки газа от кислых компонентов рекомендуется схема очистки с разветвленными потоками поглотительного раствора, подаваемого в абсорбер при разных температурах. Разработаны варианты этого процесса с применением активаторов, которые основаны на абсорбции кислых газов растворами поташа, содержащими органические или неорганические добавки. В присутствии этих активаторов, изменяя величину pH и соотношение компонентов в растворе, можно осуществлять как избирательную абсорбцию сероводорода, так и абсорбцию совместно с двуокисью углерода.

В качестве активатора в процессе Джаммарко — Ветрококк применяются соединения трехвалентного мышьяка As_2O_3 [87]. В процессе Бенфильд раствор горячего поташа содержит до 3% диэаноламина, который способствует ускорению процесса и улучшению его показателей.

Имеются данные о процессе очистки поташными растворами с органическими добавками, получившем наименование Катакарб [87]. Указывается, что в этом процессе применяемый раствор с активаторами не коррозионноактивен, так как содержит дополнительно ингибитор коррозии. Технологическая схема этого процесса предусматривает двухпоточную абсорбцию. В среднюю часть абсорбера подается поглотитель, регенерируемый только

снижением давления, в верхнюю часть (для проведения тонкой очистки) — раствор, регенерируемый при нагревании.

Процесс поташной очистки характеризуется лучшими показателями при больших количествах газов с высоким содержанием в них двуокиси углерода. В присутствии H_2S и при небольшом содержании CO_2 этот процесс менее эффективен.

Конечная концентрация CO_2 в очищенном газе обычно равна 0,5—0,6%, а при дополнительной тонкой очистке — 0,1—0,2%.

Уже отмечалось, что получают развитие новые процессы очистки газов от CO_2 и H_2S , основанные на их физической абсорбции органическими растворителями. Эти процессы особенно пригодны для обработки газов при высоких давлениях, когда возможно осуществлять регенерацию растворов главным образом путем снижения давления. Недостатками газоочистных процессов с органическими растворителями можно считать: большую склонность растворителей к абсорбции тяжелых углеводородов, особенно ароматических; дороговизну применяемых растворителей, что требует организации технологии их использования с минимальными потерями.

В промышленной практике газификации твердого топлива из рассматриваемых процессов газоочистки с помощью органических растворителей широкое использование получила промывка газов охлажденным до $-30^\circ C$ и $-70^\circ C$ метанолом при $p_{изб}$ от 5 до 50 кгс/см².

Подобные установки (процесс Ректизол) успешно работают на ряде заводов по газификации твердого топлива под давлением в ЧССР, ГДР и в Южной Африке. В таком процессе сырой газ одновременно очищается от следов легких масел, органических сернистых соединений и смолообразующих веществ. На одном из заводов в ЧССР осуществляется селективная очистка газа от CO_2 и H_2S в отдельных системах, благодаря чему отходящий газ регенерации, имеющий повышенную концентрацию H_2S , пригоден для получения серной кислоты.

Лабораторные исследования растворимости сероводорода и двуокиси углерода в метаноле [87] показали, что растворимость сероводорода при низких температурах очень велика. Например, при $t = 25,6^\circ C$, она в 5 раз, а при $t = -50^\circ C$ в 6 раз больше, чем растворимость CO_2 при одном и том же давлении. Установлено, что растворимость сероводорода в присутствии двуокиси углерода понижается и тем больше, чем выше содержание последней в растворе. Метанол в данном процессе действует как универсальный растворитель, не вступая в промежуточные химические соединения с абсорбируемыми газами.

На рис. 60 показана схема ректизолной очистки газов, получаемых при газификации твердого топлива под давлением от примесей органических веществ, сернистых соединений и двуокиси углерода [50]. Очистка проводится в три ступени. Каждая ступень имеет свой цикл регенерации поглотителя. Неочищенный газ

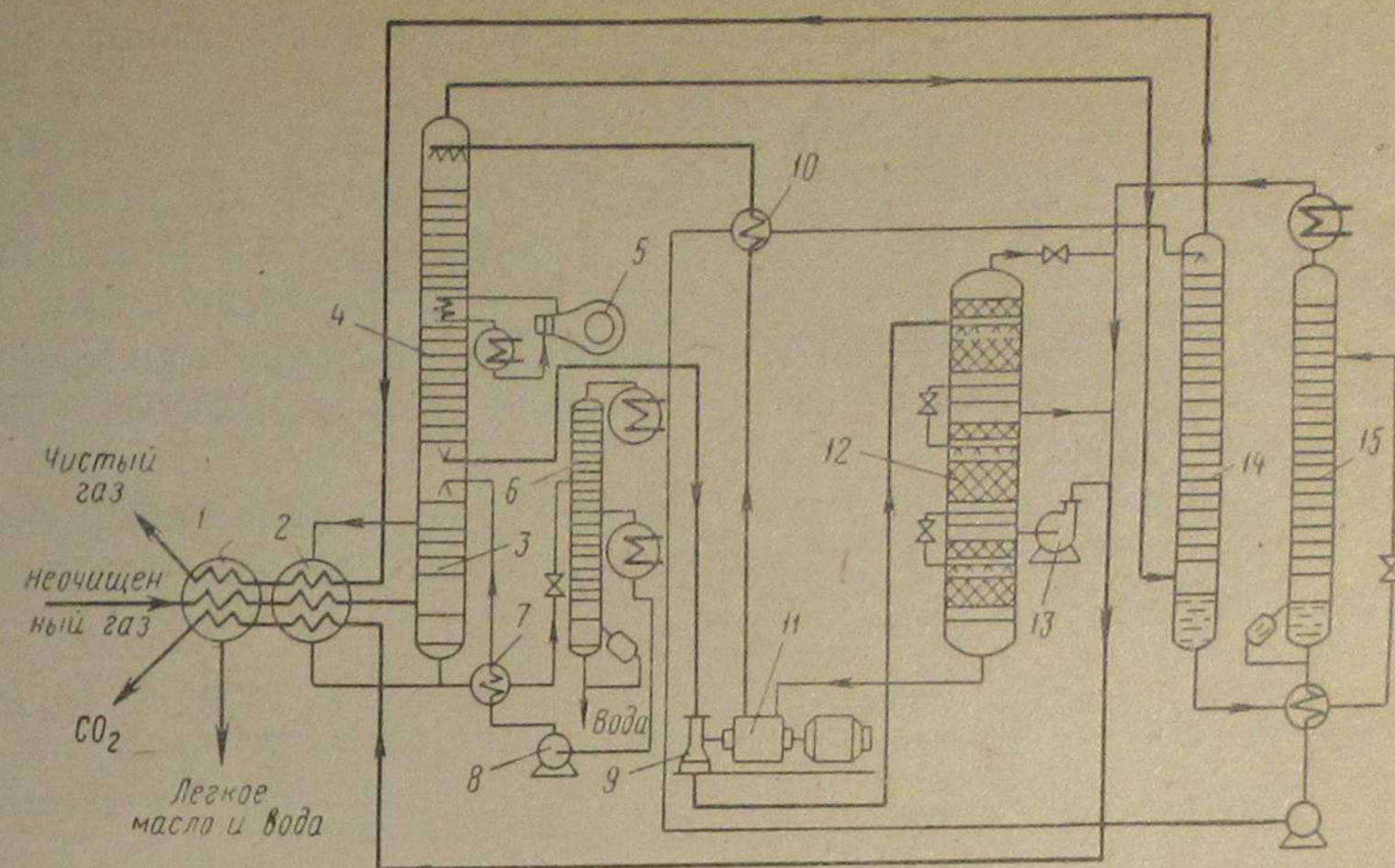


Рис. 60. Технологическая схема очистки газа абсорбцией метанолом при низкой температуре

под избыточным давлением 20—25 кгс/см² последовательно проходит теплообменники 1 и 2, в которых охлаждается до $-40^\circ C$ и одновременно осушается. Во второй теплообменник во избежание образования там льда, впрыскивается метанол. Охлажденный газ при температуре около $-40^\circ C$ поступает в абсорбер 3, орошаемый небольшим количеством метанола, охлажденного до $-65^\circ C$. В абсорбере из газа удаляются газовый бензин, часть органических соединений серы, цианистые соединения и небольшое количество двуокиси углерода. Отработанный абсорбент регенерируют ректификацией в колонне 6. Отобранный в средней части колонны метанол насосом 8 через жидкостной теплообменник 7 возвращается в абсорбер 3.

Во второй ступени очистки 4 из газа удаляются основная часть CO_2 , сероводород и остаточное количество органических соединений серы. Абсорбер второй ступени орошается большим количеством метанола, имеющим температуру $-65^\circ C$. Для отвода теплоты абсорбции CO_2 абсорбер охлаждают с помощью аммиачной холодильной машины 5.

Насыщенный абсорбент регенерируют путем ступенчатого снижения давления до 7; 1,2 и 0,2 кгс/см² сначала в турбине 9, а затем в регенераторе 12. Газы десорбции с помощью вакуум-насоса 13 выводят из системы через теплообменники 1 и 2. В регенераторе за счет теплоты десорбции метанол охлаждается от $-25^\circ C$ до $-75^\circ C$. Холодный регенерированный метанол насосом 11 через теплообменник 10 подается на орошение абсорбера второй ступени. Таким образом, регенерация в цикле второй ступени, где выделяется основное количество CO_2 и циркулирует наибольшее

количество абсорбента, осуществляется без дополнительного расхода тепла.

Окончательная очистка газа от CO_2 происходит в абсорбере третьей ступени 14. Небольшое количество метанола, используемое для орошения этого абсорбера, регенерируется в ректификационной колонне 15 при температуре -65°C . Очищенный газ содержит $1,2 \text{ CO}_2$, $0,2-0,3 \text{ м}^2/\text{м}^3$ органической серы при практически полной очистке газа от сероводорода, цианистых соединений и газового бензина.

Расходные коэффициенты на 1000 м^3 газа в процессах Ректизол и двухступенчатой моноэтаноламиновой и воднощелочной очистки даны в табл. 32.

Таблица 32

Наименование показания	Ректизол	Моноэтаноламинная	Воднощелочная
Электроденергия, кВт·ч	28	10	70
Вода, м^3	7	25	7,5
Водяной пар, кг	32	1200	49
Метанол, кг	0,4	—	—
Моноэтаноламин, кг	—	0,07	—
Окись кальция (100%), кг	—	—	228
Кальцинированная сода, (100%), кг	—	—	4,3
Потеря полезных газов, м^3	3	—	30

Существенным недостатком процесса Ректизол являются относительная громоздкость технологической схемы и сложность аппаратного оформления.

Хорошим органическим растворителем кислых газов в настоящее время считается N-метилпирролидон (NMP), используемый в газоочистном процессе Пуризол [92]. Этот растворитель характеризуется высокими абсорбционными свойствами и избирательностью по отношению к H_2S . Он отличается от метанола меньшей летучестью, что позволяет проводить абсорбцию, не прибегая к глубокому охлаждению. Растворитель (NMP) полностью смешивается с водой, благодаря чему улавливание его паров из кислых газов может проводиться простой водной промывкой. Растворитель NMP неагрессивен, нетоксичен. Он характеризуется легкой биологической разлагаемостью (в случае попадания всточные воды).

Имеется несколько вариантов применения промышленного процесса Пуризол. Выбор варианта зависит от содержания кислых компонентов в газе.

Применительно к условиям газификации твердого топлива, где требуется очищать газы с высоким содержанием CO_2 и с незначительной концентрацией H_2S , наиболее пригоден вариант

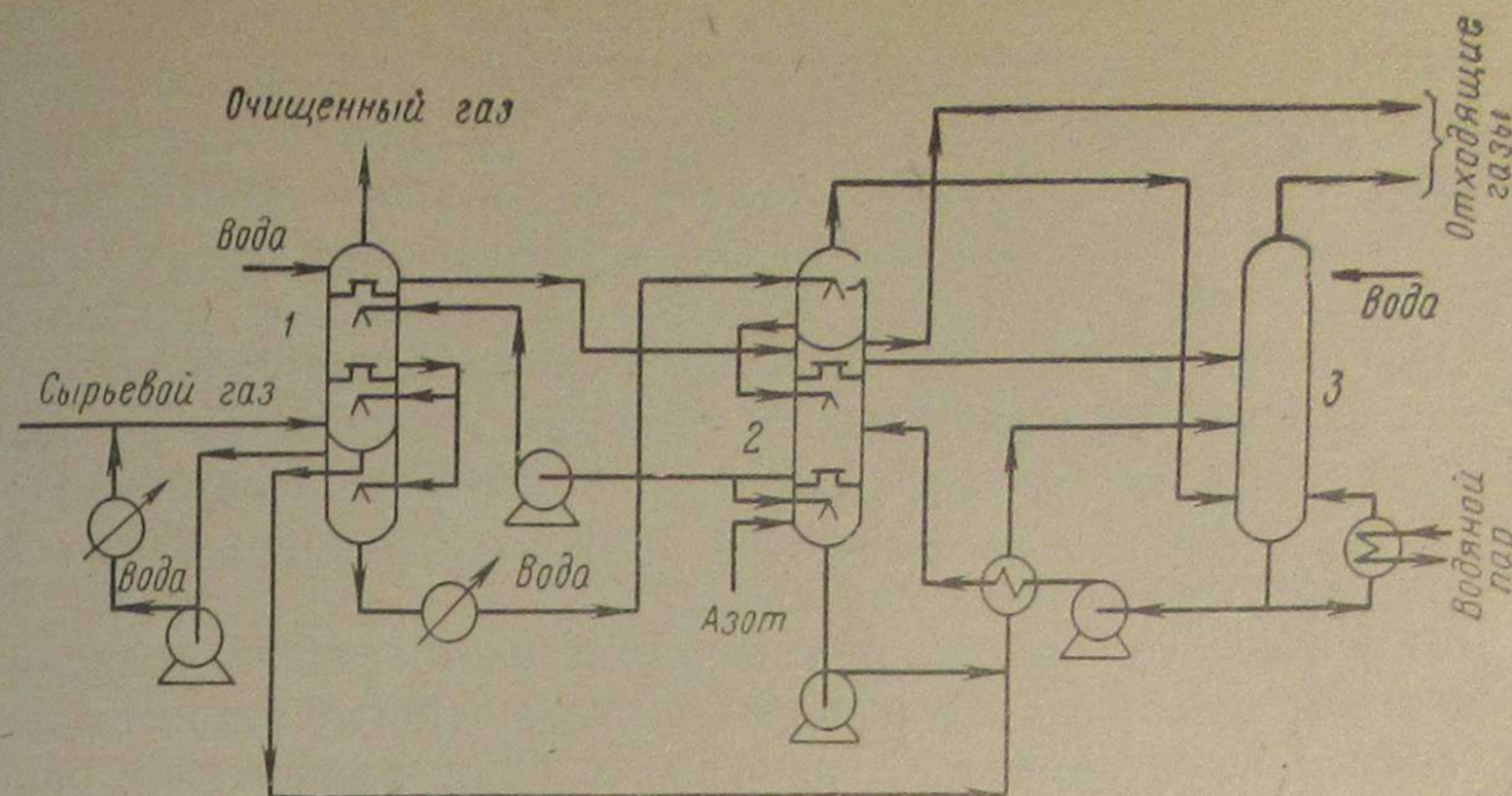


Рис. 61. Технологическая схема процесса Пуризол очистки газов абсорбцией метилпирролидоном

схемы, показанный на рис. 61. Очищаемый газ при температуре $20-35^\circ\text{C}$ и избыточном давлении $50-70 \text{ кгс}/\text{см}^2$ проходит восходящим потоком через абсорбер 1, противоточно орошаемый поглотителем, подаваемым в количестве, обеспечивающем снижение содержания H_2S до нескольких десятых долей процента. Регенератор 3 работает под атмосферным давлением. Насыщенный поглотитель нагревается в теплообменнике и подогревателе до $100-130^\circ\text{C}$. Выделяющийся при нагреве H_2S направляется для производства элементарной серы на установку Клауса.

В нижней секции регенератора производится отдувка остаточного H_2S небольшим количеством очищенного газа. Между абсорбентом 1 и регенератором 3 установлена колонна 2, в которой происходит ступенчатое дросселирование поступающего насыщенного поглотителя. Газы первой ступени дросселирования для улавливания метана сжимаются циркуляционным компрессором и возвращаются в нижнюю часть абсорбера. Газы второй ступени сжимаются компрессором и подаются на первую ступень. При такой схеме метан вытесняется кислыми газами. Газы с последней ступени дросселирования вместе с кислыми газами верхней части регенератора направляются на установку Клауса. Для более полной очистки от CO_2 газ после абсорбера поступает в абсорбер двуокиси углерода, имеющий самостоятельный регенератор. Содержание двуокиси углерода в очищаемом газе удается снизить до $0,4\%$.

Практическое значение при создании схем новых процессов получения газов-заменителей природного газа может иметь процесс Сульфинол, разработанный для удаления из газов двуокиси углерода [87].

В основе этого процесса лежит использование в качестве поглотителя смеси двух растворителей, каждый из которых проявляет свои положительные свойства при совместном действии.

Таким поглотителем в процессе Сульфинол является раствор алканоламина в двуокиси тетрагидротиофена (сульфолане). Примерный состав абсорбента следующий: $\frac{1}{3}$ диэтаноламина, $\frac{2}{3}$ сульфолана. Преимуществом такого смешанного растворителя является высокая растворимость CO_2 и H_2S как при малых (в растворах аминов), так и при больших парциальных давлениях (в сульфолане). Этот поглотитель обеспечивает одновременное протекание физической и химической сорбции. Регенерация поглотителя в процессе Сульфинол производится путем выделения кислотных компонентов при повышенной температуре и давлении, несколько превышающем атмосферное.

В процессе Сульфинол применяемый растворитель позволяет осуществлять также одновременно тонкую очистку газов от меркаптанов и сероуглерода. Степень извлечения меркаптанов равна 95%, причем наличие даже таких примесей, как сероокись углерода, не приводит к потерям сульфолана.

Технологическая схема очистки газов по процессу Сульфинол мало отличается от схемы моноэтанолминовой очистки. При этом в 2—2,5 раза снижается общий расход водяного пара. Замена моноэтаноламина сульфоланом позволяет значительно повысить удельную производительность установки и улучшить технико-экономические показатели процесса очистки.

В числе процессов очистки газов от H_2S и CO_2 , с применением органических растворителей, имеющих в области обычных температур низкое давление пара, практический интерес представляют также процессы Флуор и Селексол [92].

В качестве адсорбентов в процессе Флуор применяется пропиленкарбонат, а в процессе Селексол — диметиловый эфир полиэтиленгликоля (фирменное название «Селексол»). Эти процессы, будучи высоко избирательны к сернистым соединениям, сохраняют способность поглощать большое количество двуокиси углерода и других примесей. Важно отметить, что процессы Селексол и Флуор позволяют одновременно производить и достаточно глубокую осушку газов в соответствии с требованиями на газ, передаваемый по магистральным газопроводам. Недостатком процесса очистки газов от H_2S и CO_2 пропиленкарбонатом в процессе Флуор и другими органическими растворителями при обычных температурах является относительно большой расход электроэнергии на перекачивание адсорбента, так как его поглотительная способность сравнительно невелика.

Для оценки эффективности очистки газовых смесей от кислых газов в табл. 33 приведена конечная концентрация загрязнителей в разных процессах [24].

Кроме очистки газов от сероводорода и двуокиси углерода при разработке новых схем производства газов следует учитывать необходимость практически полностью удалять из них серуорганические соединения, на долю которых приходится до 10% общего содержания серы в газе.

Процесс	Конечная концентрация загрязнителей			
	CO_2	H_2S	COS	Меркаптаны
Моноэтанолминовый	3 ppm	3 ppm	—	—
Триэтанолминовый	10 ppm	2 ppm	—	—
Сульфинол	200 ppm	2 ppm	2 ppm	50% исходной концентрации
Селексол	Избирательно	2 ppm	4 ppm	4 ppm
Алкацид ДК	20 ppm	10—50 ppm	—	—
Бенфильд	1000 ppm	3 ppm	10% исходной концентрации	—
Пуризол	10 ppm	2 ppm	—	—

Состав органических соединений в газе определяется главным образом условиями газификации исходного серосодержащего топлива. Наиболее часто в состав газообразных сернистых соединений входят сероуглерод, сероокись углерода, тиофен, меркаптаны.

Количество органических соединений в газе зависит от содержания серы в исходном топливе и удельного выхода газа. Органическая сера в газах, получаемых при газификации твердого топлива, как показывает опыт, в основном представлена сероокисью углерода. При газификации углей на парокислородном дутье под давлением количество газообразных органических соединений снижается, что, по-видимому, является результатом развития реакций превращения их в сероводород.

Известно, например, что при переработке водяного газа методом каталитической конверсии окиси углерода с водяным паром при температурах 500—550° С одновременно происходит переход органических сернистых соединений в сероводород. Степень превращения органической серы при этом тем выше, чем больше степень конверсии окиси углерода. Она может достигать 90% и выше.

Как уже указывалось, очистка газов от органических сернистых соединений в преобладающем большинстве современных газоочистных процессов осуществляется одновременно с очисткой от сероводорода. Однако в отдельных случаях возникает необходимость в дополнительной очистке газов от сернистых соединений, особенно если газ используют для каталитических синтезов. Обычно такая очистка проводится после очистки от сероводорода [88].

Работы по очистке газов от сероорганических соединений были проведены Я. Д. Зельвенским [88]. Методы очистки газов от органических сернистых соединений можно разделить на:

высокотемпературные, требующие подогрева газа (каталитический, основанный на превращении сероорганических соединений в легкоудаляемые вещества H_2S или SO_2 , и поглотительный, основанный на связывании органической серы твердыми поглотителями);

низкотемпературные, не требующие подогрева газа (адсорбционный, окислительный на активированном угле и абсорбционный).

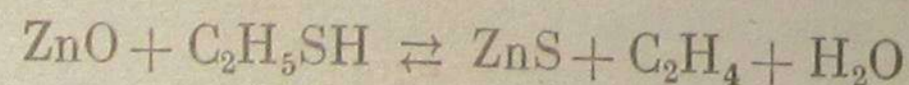
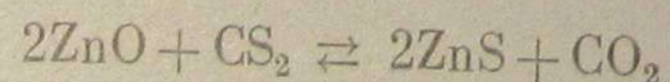
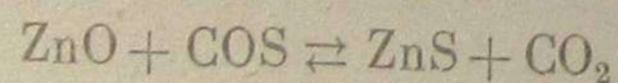
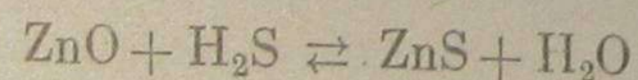
Применительно к технологическим схемам новых процессов газификации твердого топлива определенные перспективы могут иметь процессы окислительной очистки активированным углем и твердыми поглотителями на основе окиси цинка.

Окислительный способ очистки активированным углем основан на химическом превращении сероорганических соединений и, в первую очередь, превращения сероокиси углерода на поверхности угля. Продукты окисления (примерно половина в виде элементарной серы) задерживаются углем и при регенерации удаляются с помощью водяного пара при температуре $350\text{--}400^\circ\text{C}$.

Процесс протекает при наличии в газе небольшого количества кислорода (0,1%) и аммиака (2—3-кратное количество по отношению к количеству сероорганических соединений). В СССР получен активированный уголь марки К-уголь, сероёмкость которого при окислительном методе очистки достигает 11—12% по массе.

Из промышленных видов активированных углей могут быть использованы также угли КАД и АР, обладающие несколько меньшей сероёмкостью. Очистка газов от сероорганических соединений поглотителями на основе окиси цинка в настоящее время эффективно проводится с применением поглотителя ГИАП-10 [50]. Этот поглотитель полностью удаляет наряду с сероводородом сероокись углерода, сероуглерод, меркаптаны и частично тиофен и органические сульфиды.

В процессе очистки газа этим поглотителем имеют место следующие основные реакции



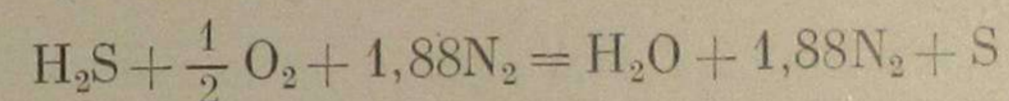
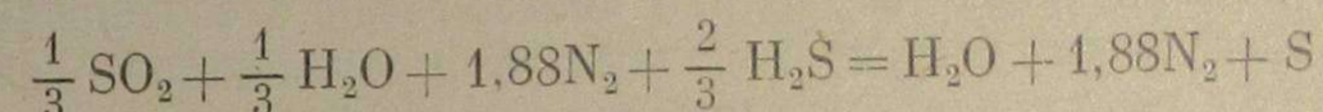
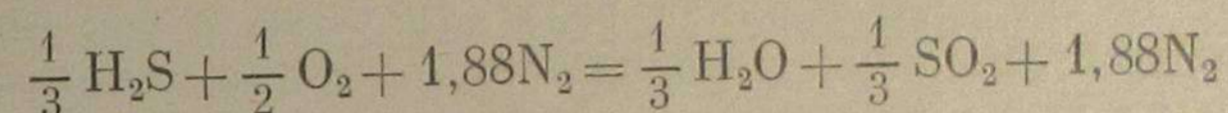
Поглотитель ГИАП-10 содержит 90—95% окиси цинка и имеет при 400°C сероёмкость 25—30% от массы поглотителя. Процесс очистки проводится при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ и объемной скорости $800\text{--}2000\text{ ч}^{-1}$. Регенерация поглотителя осуществляется продувкой его инертным газом с добавлением воздуха при $500\text{--}550^\circ\text{C}$. Макси-

мальное остаточное содержание серы в газе составляет 0,1—1 мг/м³.

Важным узлом в технологических схемах очистки газов от сероводорода и сероорганических соединений является узел переработки отходящих газов после регенерации поглотительных веществ, применяемых в циклических газоочистных процессах. По условиям охраны чистоты окружающей среды эти газы, содержащие практически всю серу газифицируемого топлива, не могут быть выброшены в атмосферу.

В настоящее время получили практическое применение два основных способа переработки этих газов: с целью получения элементарной серы по так называемому методу Клауса и с целью производства серной кислоты.

Переработка серосодержащих отходящих газов регенерации по методу Клауса основана на двухстадийном окислении сероводорода воздухом по следующим реакциям:



Примерно $\frac{1}{3}$ отходящих газов подается в камеру сгорания, где сероводород сгорает с воздухом до сернистого ангидрида. Выходящие продукты сгорания смешиваются с оставшимися $\frac{2}{3}$ отходящих газов регенерации и охлаждаются до $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Выделяющееся тепло используется для получения водяного пара. Полученная газовая смесь с температурой примерно 300°C поступает в камеру катализа, где проходит реакция взаимодействия сероводорода с двуокисью углерода. Из камеры катализа газы поступают в конденсор, где охлаждаются до 130° с одновременной конденсацией серы в жидком виде.

Производство 1 т серы сопровождается получением 2,5 т насыщенного пара высокого давления, часть которого используется для собственных нужд.

Следует отметить, что степень сероочистки газов в процессе Клауса, равная 92—95%, не удовлетворяет санитарным требованиям. Поэтому был предложен ряд методов очистки отходящих газов процесса Клауса. Эти методы представляют собой преимущественно сочетание стадий восстановления всех сернистых соединений в сероводород и последующего его поглощения (процессы Шелл, Бивон и др.) [92].

Одно из направлений переработки отходящих газов регенерации предусматривает производство серной кислоты методом мокрого катализа. По этому методу серная кислота получается не обычно применяемой абсорбцией трехокиси серной кислоты,

а совместной конденсацией трехоксида серы и водяных паров. Это позволяет получать высококачественную серную кислоту из бедных сероводородных газов с содержанием H_2S ниже 6% [93].

4

КОНВЕРСИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Каталитическая конверсия окиси углерода водяным паром находит свое применение в новых технологических схемах производства газов из твердого топлива в следующих процессах:

получения газов — заменителей природного газа с целью изменения в составе газа соотношения $\frac{H_2}{CO}$ до величины равной 3, т. е. до значения, необходимого для последующего каталитического синтеза из них метана;

получения из твердого топлива газа для бытового газоснабжения, где содержание окиси углерода обычно регламентируется;

получения из твердого топлива синтез-газов с соотношением H_2/CO , требуемым для промышленного производства разных химических веществ, например метанола, спиртов, искусственного жидкого топлива и др.;

получения из твердого топлива водорода с последующим его использованием для каталитического синтеза аммиака или других веществ, где окись углерода является ядом для катализаторов.

В первых трех процессах требуется частичное удаление окиси углерода. В четвертом процессе очистка газов от окиси углерода проводится в две стадии, причем на второй стадии необходима тонкая очистка для доведения общего содержания в газе кислородсодержащих соединений (CO , CO_2 , O_2) до $25 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

В практике азотной промышленности до последнего времени для тонкой очистки водорода от следов окиси углерода применялись медноаммиачные растворы под избыточным давлением $100\text{—}300 \text{ кгс/см}^2$ при температуре $5\text{—}20^\circ \text{C}$. Получила широкое распространение очистка от окиси углерода путем промывки газовых смесей жидким азотом, а также каталитическим метанированием. Подробные данные по этим процессам даны в специальной литературе [87].

Для частичной конверсии окиси углерода водяным паром могут служить катализаторы, приготовленные на основе окислов многих металлов — железа, кобальта, никеля, хрома, меди, цинка, марганца и др.

Катализаторы на основе кобальта, никеля, меди и некоторых других металлов являются наиболее активными по сравнению с распространенными катализаторами на основе окиси железа. Однако они более чувствительны к отравлению серой, так как в отличие от железа эти катализаторы образуют с сероводородом трудно регенерируемые сульфиды. В связи с этим такие катали-

заторы целесообразно применять для газов, не содержащих сернистых соединений.

При конверсии окиси углерода, входящей в состав серосодержащих газовых смесей, для предотвращения образования сульфидов процесс следует вести при больших соотношениях водяного пара и газа.

В условиях процесса конверсии окиси углерода могут иметь место побочные реакции — метанирование и выделение углерода ($2CO = C + CO_2$). Этим реакциям благоприятствуют пониженные температуры и высокие давления. В настоящее время для паровой конверсии окиси углерода в СССР разработаны и наиболее распространены железохромовые и цинкхроммедные катализаторы.

Характеристика этих катализаторов (избыточное давление $1\text{—}40 \text{ кгс/см}^2$; отношение пар/газ = $0,4 \div 0,5$) дана в табл. 34 [50].

Таблица 34

Катализатор	Основные компоненты	Объемная скорость, ч^{-1}	Остаточное содержание CO в конвертированном газе, %
Среднетемпературный ($350\text{—}550^\circ \text{C}$)	Fe_2O_3 Cr_2O_3	$350\text{—}3000$	$1,5\text{—}4,0$
Низкотемпературный ($175\text{—}300^\circ \text{C}$)	ZnO CuO Cr_2O_3	$700\text{—}3000$	$0,1\text{—}0,6$

Аппаратурное оформление стадии паровой конверсии окиси углерода относительно несложно. Обычно этот узел включает конверторы и оборудование для использования отходящего тепла процесса. Основная трудность, кроме обеспечения нормальной работы катализатора, заключается в создании эффективной системы использования тепла низкого потенциала. В качестве примера решения всех этих задач в новых схемах получения из твердого топлива газов — заменителей природного газа приводим схему узла конверсии окиси углерода [43], намеченную в процессе Вигэс (рис. 62). Газ после стадии газификации, предварительного охлаждения и насыщения его водяным паром при температуре 350°C поступает в конвертор, заполненный стационарным слоем железного катализатора, где отношение H_2/CO меняется от $0,56$ до 3 . Реактор футерованный. Катализатор находится на двух полках. За счет отбросного тепла в соответствующих теплообменниках производят пар высокого и низкого давления; а также подогрев конденсата.

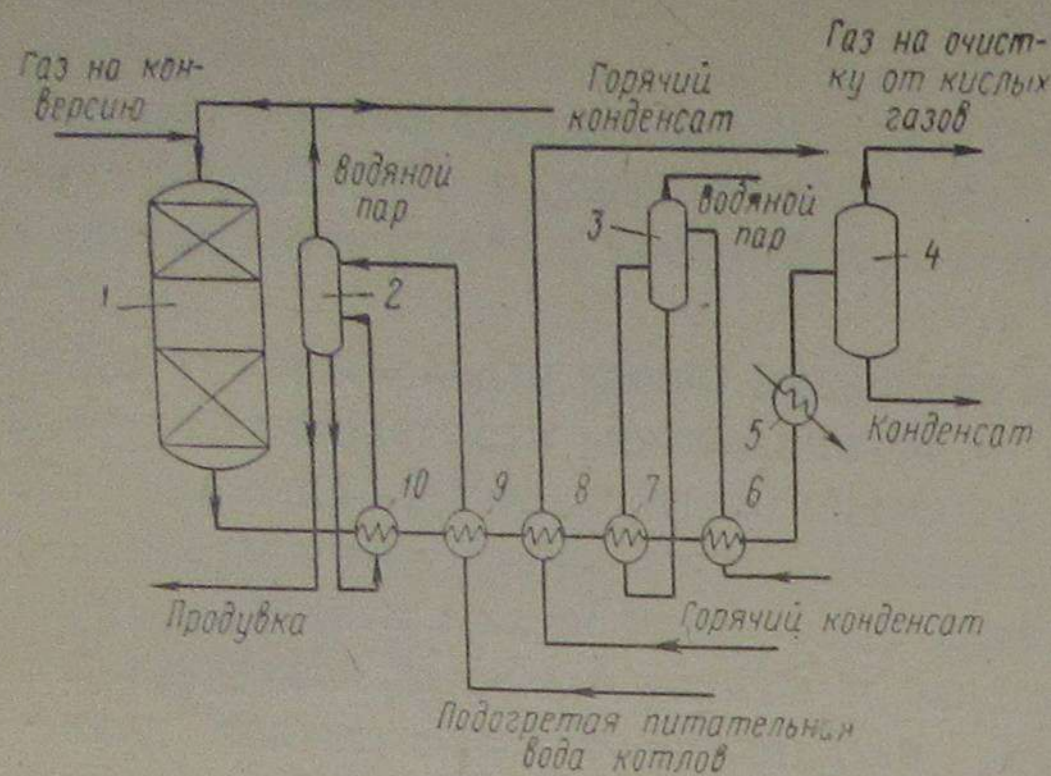


Рис. 62. Технологическая схема стадии конверсии окиси углерода в процессе Бигэс:

1 — конвертор; 2, 3 — паросборник; 4 — газовый буфер; 5 — газовый холодильник; 6 — подогрев воды; 7 — котел-утилизатор низкого давления; 8 — подогрев конденсата; 9 — подогрев питательной воды; 10 — котел-утилизатор высокого давления

5

СИНТЕЗ МЕТАНА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ

В новых технологических схемах газификации твердого топлива важной стадией обработки получаемых газовых смесей является каталитический синтез метана из окиси углерода и водорода. Такая стадия обработки необходима: для повышения теплоты сгорания газа, получаемого в разных новых процессах газификации, примерно до 8500 ккал/м^3 , т. е. до значения, определяемого требованиями к газу — заместителю природного газа, для максимального снижения в получаемых газах содержания окиси углерода, в частности, при получении чистого водорода для химических синтезов.

Каталитическая реакция между окисью углерода и водородом относится к типичным реакциям избирательного катализа. В зависимости от природы катализаторов и условий работы ее можно направить в сторону образования метана или метанола, или высших спиртов, кислот и альдегидов, или жидких углеводородов.

С целью получения метана эта реакция привлекает внимание исследователей давно. Известно много патентов и выполненных исследований по выбору катализаторов и выявлению оптимальных условий проведения этой реакции. Однако практическое применение синтеза метана из окиси углерода и водорода получило пока только для очистки от окиси углерода азотоводородных смесей, используемых для синтеза аммиака. Особенностью осуществления в этом случае реакции является большой избыток водорода по сравнению со стехиометрическим, а также малые тепловыделения, обусловленные относительно небольшим количеством реагирующей окиси углерода. Для этой цели применяются

катализаторы на основе никеля, железа и металлов платиновой группы [87]. Наибольшей активностью в реакциях синтеза метана из окиси углерода и водорода обладает никель. Выпускаемый в ряде стран никельхромовый катализатор, содержащий 60—70% никеля и 30—35% окиси хрома, обладает активностью, позволяющей при температуре $150\text{--}300^\circ \text{C}$ и объемной скорости $6000\text{--}15\,000 \text{ ч}^{-1}$ довести остаточную концентрацию окиси углерода до $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и менее. Недостатками никельхромового катализатора являются низкая механическая прочность и малая термостойкость. Катализатор не выдерживает температуры выше 350°C и начинает спекаться при 325°C . В связи с этим никельхромовый катализатор может применяться только при малых тепловыделениях, когда содержание CO в газе не превышает 1,5%. В промышленности для гидрирования окиси углерода нашли применение также железные катализаторы, близкие по составу и способу приготовления к катализаторам синтеза аммиака. Начали широко применять также никель-алюминиевые катализаторы (20—40% никеля), используемые при температуре $250\text{--}300^\circ \text{C}$, объемной скорости $4000\text{--}15\,000 \text{ ч}^{-1}$ и давлении $p_{\text{изб}} = 20 \div 40 \text{ кгс/см}^2$. Для них допускается максимальное содержание CO в исходном газе до 5%, а остаточное ее содержание в газе после никель-алюминиевого катализатора составляет менее $10 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Применение процесса синтеза метана из окиси углерода и водорода возможно для повышения теплоты сгорания газа.

Большие работы по созданию крупных промышленных установок для метанирования газов, получаемых при газификации твердого и жидкого топлива, проводятся в США. Там требуются процессы метанирования газовых смесей подготовленного состава ($\text{H}_2/\text{CO} = 3$), но с разным содержанием $\text{CO} + \text{H}_2$. В процессах гидрогазификации углей газ, поступающий на метанирование, содержит $\text{CO} + \text{H}_2$ около 30—40%, а в процессах Келлога, Копперс Тоцека — 70—80%. Синтез метана должен проводиться под высоким давлением. Опытные работы в этом направлении проводятся на газовых заводах в Вестфильде (Шотландия) и Сасольбурге (Южная Африка). Особое внимание при создании промышленных процессов метанирования уделяется обеспечению съема тепла, выделяющегося в основном синтезе, а также максимально возможной утилизации этого тепла. Изучается эффективность использования следующих способов поддержания постоянного температурного режима работы аппаратов для метанирования: съем тепла через трубчатые охладители, расположенные в слое катализатора; рециркуляция части газа как охлаждающего потока; ступенчатое метанирование с промежуточным охлаждением газов; использование кипящего слоя катализатора; метанирование в жидкой фазе.

На установке Института газовой технологии в Чикаго разрабатывается метанирование в стационарном слое с рециркуля-

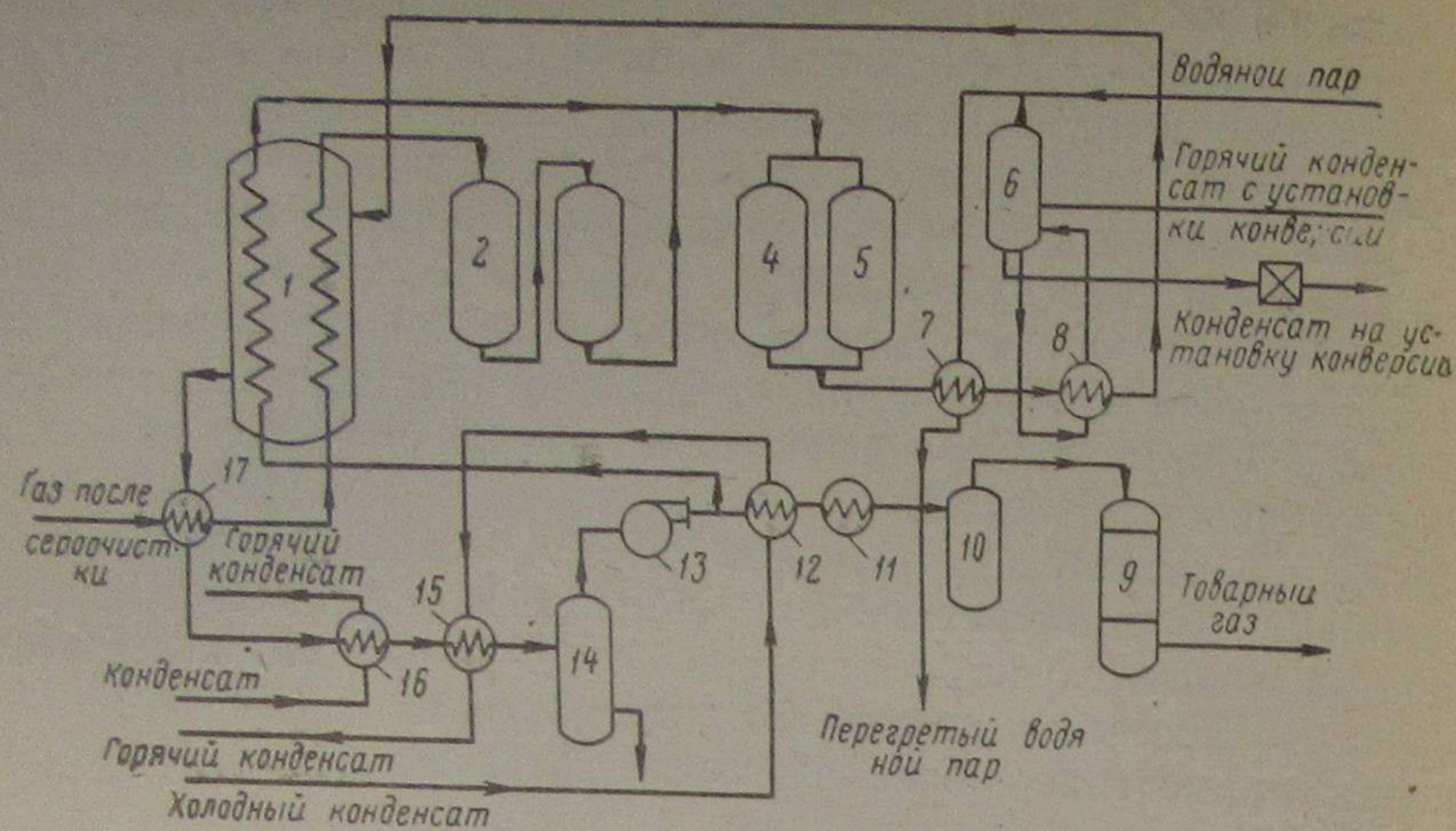


Рис. 63. Технологическая схема стадии метанирования в процессе Бигэс:
 1 — экономайзер; 2, 3 — аппараты тонкой сероочистки; 4, 5 — реакторы метанирования; 6 — паросборник; 7 — пароперегреватель; 8 — котел-утилизатор; 9, 10 — теплообменники; 11 — газовый холодильник; 12 — подогрев конденсата; 13 — газодувка; 14 — каплеуловитель; 15, 16 — подогрев конденсата; 17 — теплообменник

цией газа. На установке в Шотландии будут использованы реакторы с кипящим слоем и рециркуляцией газа.

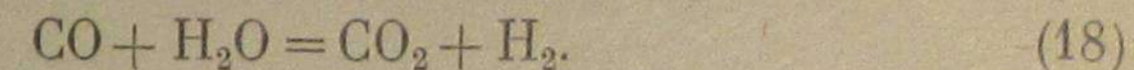
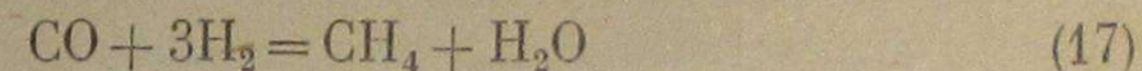
На рис. 63 показана технологическая схема установки метанирования [43], принятая для газового завода по получению из углей газов-заменителей природного газа по процессу Бигэс.

Параллельно работают два реактора метанирования, загруженные стационарным слоем никель-алюминиевого катализатора. Температура поступающего газа равна 260° С. Температура на выходе регулируется рециркуляцией. Максимальная температура 450° С. Выделяющееся тепло используется для производства водяного пара высокого и низкого давлений и нагрева питательной воды.

Научно-исследовательские и опытно-промышленные работы по каталитическому метанированию смесей CO + H₂ любого состава без предварительной регулировки в них соотношения H₂/CO были выполнены нами совместно с В. В. Лебедевым [94]. Целью этих работ являлось повышение теплоты сгорания водяного газа (Q = 2800 кал/н·м³) путем его метанирования.

Опыты проводились как в лабораторных условиях на чистых смесях окиси углерода и водорода при разном их соотношении (H₂/CO = 0,7 ÷ 8), так и в условиях эксплуатации катализаторов на промышленных генераторных газах. Основным катализатором являлся никель, который был проверен в виде 10%-ного никелевого катализатора, нанесенного на зерна шамота размером 3—5 мм или на зерна силикагеля размером 0,6—0,9 мм, а также в виде таблеток диаметром 5—7 мм.

Исследования показали, что механизм процесса метанообразования является сложным и определяется двумя реакциями, идущими одновременно:



При разных соотношениях H₂/CO в исходном газе и разных температурах реакции (17) и (18) протекают с разной интенсивностью, что определяет разный суммарный результат процесса метанообразования. Вторая реакция является поставщиком водорода для первой реакции вследствие потребления части окиси углерода.

Такое сочетание реакций приводит к тому, что в самом процессе получается увеличенное соотношение H₂/CO по сравнению с соотношением этих компонентов в исходном газе. Было установлено, что в интервале отношения H₂/CO = 1 ÷ 2 в исходном газе имеется наиболее эффективное для практического использования сочетание реакций метанообразования и конверсии окиси углерода. Опыты, проведенные на газовых смесях CO + H₂, имеющих отношение H₂/CO от 1 до 1,5, показали, что в этом случае оптимальные условия для процесса метанообразования будут следующие:

10% Ni — катализатора (t = 300 ÷ 350° С) на силикагеле	Объемная скорость 1000 ч ⁻¹
10% Ni — катализатора (t = 350° С) на шамоте	То же, 600—800 ч ⁻¹
Ni 10% Al ₂ O ₃ -катализатора (t = 280 ÷ 350° С)	То же, 6000—15 000 ч ⁻¹

В результате реакций на катализаторах теплота сгорания безбалластной смеси CO и H₂ повышается с 3050 до 5000 ккал/нм³. Предел содержания балласта, выше которого не происходит повышения теплоты сгорания газа, составляет около 50%.

Проведены также опыты с реальными промышленными газами (водяной газ из антрацита, смесь водяного и генераторного газов), которые подтвердили результаты опытов с чистыми смесями CO и H₂.

При метанировании водяного газа (Q = 2730 ккал/нм³) на Ni-катализаторе в количестве 10%, нанесенном на шамот или силикагель, в указанных оптимальных условиях получен газ с теплотой сгорания 4130 ккал/нм³, т. е. она увеличилась на 1400 ккал/нм³. При этом к. п. д. метанирования составлял 0,80—0,85.

На Ni — 10% Al₂O₃-катализаторе метанирование водяного газа протекает достаточно интенсивно и дает полное превращение окиси углерода при объемной скорости v = 6000—15 000 ч⁻¹ и температурах 280—350° С. Наибольшее повышение теплоты

сгорания водяного газа (с 2730 ккал/нм³ до 4540 ккал/нм³, т. е. на 1810 ккал/нм³) происходит при $t = 350^\circ \text{C}$ и $v = 6000 \text{ ч}^{-1}$ при к. п. д. метанирования 0,85.

Все опыты выявили реальную возможность использования водяного газа без какой-либо его предварительной подготовки, т. е. при отношении $\text{H}_2/\text{CO} = 1$, соответствующем получению в основном процессе. Ряд опытов был проведен также для изучения важного для промышленного использования вопроса о продолжительности действия катализатора. Основными факторами, которые могут влиять на активность никелевого катализатора, следует считать:

изменение активной кристаллической структуры в сторону менее активной, которое происходит во времени и является естественным процессом старения катализатора;

рекристаллизацию катализатора вследствие перегрева;

отложение углерода на поверхности катализатора;

необратимое отравление катализатора соединениями серы.

При правильной эксплуатации катализатора продолжительность его действия наибольшая и определяется временем старения катализатора.

Перегрев катализатора и обусловленная этим его рекристаллизация могут быть предотвращены соблюдением надлежащего теплового режима и правильным распределением температур в слое. Поскольку рекристаллизация выявляется при температурах выше 500°C , а оптимальная температура процесса метанообразования составляет 350°C , возможность организации производственного процесса не вызывает сомнений. Установлено, что сероочистка газа до содержания $0,2 \text{ г}/100 \text{ м}^3$ предохраняет никелевый катализатор от отравления и позволяет его эксплуатировать продолжительное время.

Относительно изменения активности катализатора в связи с отложением углерода установлено, что наибольшие отложения углерода возможны при использовании газов, имеющих отношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$ и температуре 350°C .

Проведенными опытами по определению продолжительности действия катализаторов в этих условиях установлено, что потери 50% активности $\text{Ni} = 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ имеет место только после 700—750 ч, т. е. через 30 суток. Тот же катализатор на шамоте и силикателе не пригоден для промышленного использования вследствие малой продолжительности жизни и невозможности регенерации отработанного катализатора.

Организация промышленного процесса метанирования водяного газа должна быть основана на: непосредственном использовании водяного газа без предварительной конверсии или добавки дополнительного водорода;

применении $\text{Ni} - 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ -катализатора;

применении газа, очищенного от сернистых соединений до содержания $0,2 \text{ г}/100 \text{ нм}^3$.

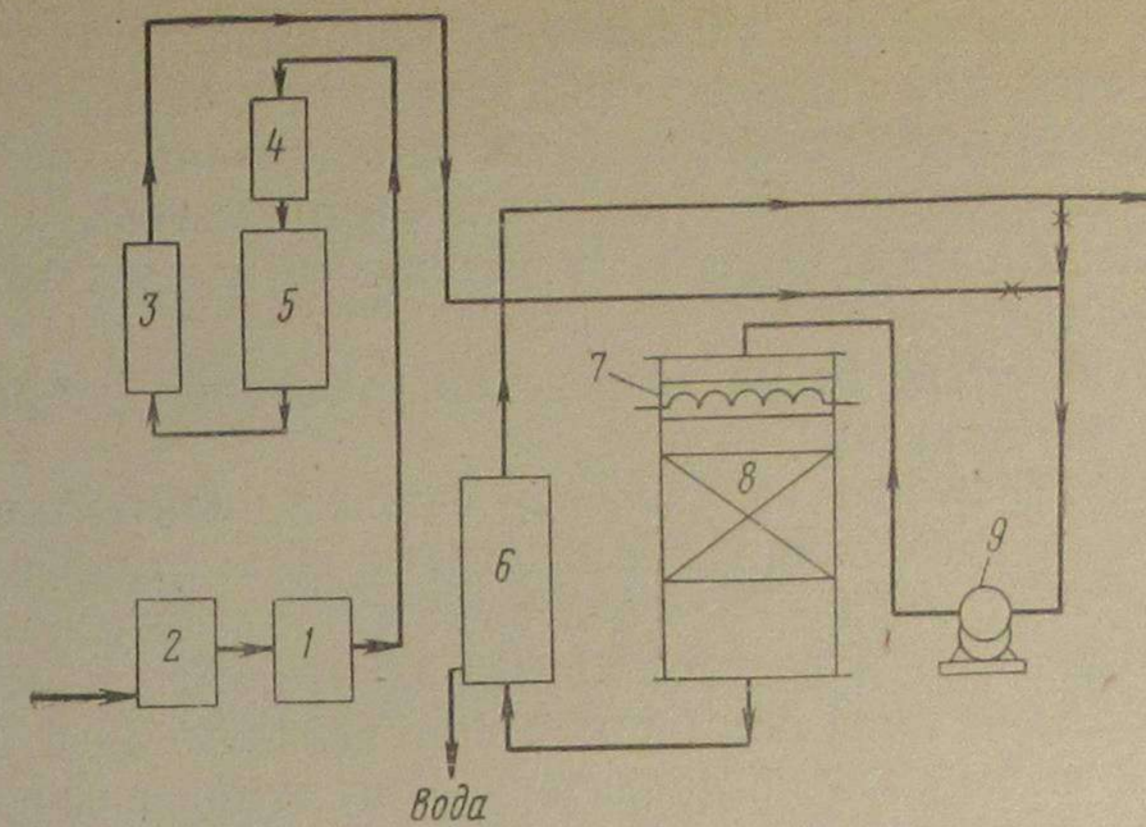


Рис. 64. Технологическая схема опытной установки для метанирования водяного газа:

1, 2 — сухие сероочистители; 3 — холодильник; 4 — электроподогреватель газа; 5 — тонкий сероочиститель газов; 6 — скруббер; 7 — регулируемый электроподогреватель; 8 — аппарат метанирования; 9 — газодувка

Необходимо было также решить задачу отвода большого количества тепла, выделяющегося при реакции. Анализ возможных решений этой задачи показал, что наиболее пригодным в условиях метанирования может явиться применение циркуляции газа. Меняя кратность циркуляции, можно весьма просто регулировать тепловой режим слоя катализатора. В этом случае регулируется не только количество физического тепла, которое уносится с газом.

Таблица 35

Наименование показателя	Водяной газ из антрацита, %	Метанированный газ, %		
		при 280°C		при 350°C
		Объемная скорость		
		6000 ч ⁻¹	6000 ч ⁻¹	15000 ч ⁻¹
CO ₂	7,4	35,5	38,1	38,5
O ₂	0,3	0,2	0,9	0,2
CO	36,1	6,6	1,9	3,4
H ₂	50,8	14,8	5,9	16,3
CH ₄	1,3	36,0	45,4	32,9
N ₂	4,1	6,9	7,8	8,7
Выход газа из 1 нм ³ исходного газа «β»	—	0,56	0,52	0,59
Q _в , ккал/нм ³	2775	4060	4541	3865
К. п. д. метанирования	—	0,85	0,85	0,82
$\left(\frac{Q_{\text{в}} \text{ метанированного газа} \cdot \beta}{Q_{\text{в}} \text{ водяного газа}} \right)$	—			

выходящим из аппарата, но также и тепловыделение в слое как результат изменения концентрации активных компонентов в газе.

Проверка выводов лабораторных исследований и изучение условий промышленного синтеза метана с применением циркуляции газа были осуществлены на установке мощностью 25 м³/ч по водяному газу.

Технологическая схема заводской опытной установки по метанированию показана на рис. 64.

Установка состояла из узла сероочистки, контактного аппарата-метанера с элементами для подогрева слоя, скруббера и циркуляционной газодувки. Разогрев слоя катализатора в метанере производился тремя нагревательными элементами, помещенными в слой инертной загрузки (шамотовые частицы 3—5 мм), расположенный выше слоя катализатора. Этот метод разогрева слоя позволил предотвратить унос из аппарата карбонила никеля, который наблюдался при нагреве катализатора горячими газами. Опытами была доказана возможность съема избыточного тепла реакции метанирования при организации процесса по схеме с циркуляцией газа.

Изменением кратности циркуляции достигалась гибкая регулировка теплового режима слоя катализатора и поддерживалась необходимая постоянная температура слоя.

Достигнутые в опытах средние показатели процесса даны в табл. 35.

После отмывки от CO₂ теплота сгорания полученного газа может быть доведена до 6500—7500 ккал/м³.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ТОПЛИВОИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

1

ГАЗИФИКАЦИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА КАК СТАДИЯ ЕГО ПОДГОТОВКИ К СЖИГАНИЮ В МОЩНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

Содержание серы в отдельных видах горючих ископаемых Советского Союза разное. Сернистость каменных и бурых углей колеблется в широких пределах — от 0,2 до 10%; антрацитов и горючих сланцев — около 1,5%. Содержание серы в торфах относительно невелико и составляет 0,5—2,5%.

Примерно 75% запасов углей СССР, по данным лаборатории осадочных полезных ископаемых Министерства геологии СССР, имеют содержание серы меньше 1,5%. Однако ресурсы этих углей сосредоточены в основном в азиатской части Союза.

Географическое распределение запасов углей СССР (в %) по сернистости дано в табл. 36.

Таблица 36

Район, бассейн	Содержание серы, %				
	до 0,5	0,6—1,5	1,6—2,5	2,6—4,0	свыше 4,0
В целом по СССР	24,0	52,0	7,9	9,1	7
Азиатская часть	31,1	61,7	3,9	0,1	3,2
Европейская часть	0,6	19,6	21,0	38,9	19,6
Бассейны:					
Донецкий	0,3	21,7	22,9	38,4	16,7
Печорский	3,6	32,2	22,1	40,5	1,6
Подмосковный	—	—	10,0	66,0	24
Убаганский	—	—	63,0	6,2	30,8
Иркутский	—	28,0	11,0	—	61
Днепровский	—	—	—	—	100
Кизеловский	—	—	—	12,0	88

В европейской части СССР, где сосредоточена основная промышленная угледобыча, запасы углей с содержанием серы меньше 1,5% относительно невелики (около 20%). Поэтому больше половины добываемых в европейской части СССР углей имеет содержание серы (S_{общ}) более 2,5%.

Таблица 37

Топливо	Марка	Средняя характеристика топлива		
		$Q_{н}^c$, ккал/кг	$S_{общ}^c$, %	$S_{общ}^c$ на 1000 ккал, %
Антрацит				
донецкий	А	6800	1,8	0,27
Каменный уголь				
донецкий	Д, Г, К, ОС, Т	6500	2,7	0,42
кузнецкий	Д, Г Ж, К, СО СС, Т	6800	0,4	0,06
печорский	Ж, К ОС, Т	4850	2,4	0,49
карагандинский	ГЖ, Ж КЖ, К, ОС	6200	0,6	0,1
кизеловский	Г, Ж	5600	5,4	0,97
экибастузский	СС	4300	0,7	0,16
восточносибирский	К, Г6, Г	6500	1,3	0,2
среднеазиатский	ОС, Д	5800	1	0,17
дальневосточный	Д, К, Ж Т, Г	6300	0,5	0,08
львовско-волынский	Г	5650	3,4	0,6
кавказский	Ж, Д, Г	4700	1,5	0,32
Бурый уголь				
подмосковный	Б	4050	3,8	0,94
челябинский	Б	4400	0,4	0,09
южноуральский	Б	3900	0,4	0,1
восточносибирский	Б	4900	0,4	0,08
среднеазиатский	Б	5300	1,7	0,32
дальневосточный	Б	5200	0,3	0,06
украинский	Б	4200	4,4	1,05
Сланец				
эстонский	—	3140	1,9	0,6
ленинградский	—	2440	1,7	0,7

Характеристика добываемых в СССР твердых ископаемых по сере приведена в табл. 37. Подсчитано, что количество серы, извлекаемой ежегодно в СССР вместе с углем в виде различных сернистых соединений, составляет около 10 млн. т. В перспективе количество извлекаемой с углем серы, в связи с преимущественным ростом добычи восточных малосернистых углей, мало изменится. Наличие серы является нежелательным во всех процессах топливоиспользования. Технологические требования к этим процессам сводятся к получению бессернистых или малосернистых продуктов процесса топливоиспользования (например, кокса, газа, смолы) и обеспечению надежной работы оборудования в связи с возможной его коррозией при работе на сернистом топливе.

Проблема предотвращения загрязнения атмосферы вредными сернистыми соединениями, которые появляются в выбросах предприятий, использующих сернистое твердое топливо, приобрела в последние годы актуальное значение, особенно в связи с ростом мощностей энергоустановок и углехимических предприятий. Над решением этой проблемы усиленно работают как в СССР, так и в других странах мира.

Заметное загрязнение воздушного бассейна могут вызвать тепловые электростанции и крупные промышленные котельные, которые потребляют больше $1/2$ всей добычи топлива.

Крупным потребителем твердого топлива являются коксохимические предприятия, использующие около $1/4$ общей добычи топлива. Как правило, они работают по технологической схеме, которая предусматривает полное улавливание газообразных сернистых соединений, выделяющихся при получении кокса.

Остальные потребители твердого топлива (небольшие промышленные и бытовые предприятия, население) расходуют примерно 20% общей добычи топлива. Они снабжаются преимущественно малосернистым топливом.

Таким образом, основные трудности по предотвращению загрязнений воздуха возникают при сжигании сернистого топлива в топках энергетических установок.

В настоящее время для выбросов сернистого ангидрида в атмосферу установлена предельная норма 0,5 мг/м³ воздуха.

В практике энергетического строительства допустимая норма загрязнения воздуха достигалась в основном увеличением рассеивающей способности дымовых труб электростанций или ограничением мощности электростанции в том случае, когда рассеивающая способность дымовых труб оказывалась исчерпанной. Однако рассредоточение загрязнений на больших площадях и объемах, хотя и снижает их концентрацию, все же не уменьшает суммарные выбросы в атмосферу, вредно действующие на окружающую среду. В этом случае остается опасность отравления людей, животного и растительного мира в районе расположения электростанций.

Не решены также такие вопросы, как усиленная коррозия оборудования, металлических сооружений, подвергающихся воздействию влажного воздуха в присутствии SO₂, закисление почв, ведущее к резкому ухудшению урожайности сельскохозяйственных культур, и др.

Следует указать, что применение дымовых труб с высоким рассеивающим эффектом ограничено также фоновой концентрацией загрязнений в районе расположения электростанции и, что весьма важно, опасностью отравления населения в результате так называемых атмосферных инверсий. При возникновении нисходящих потоков воздуха (инверсий) рассеивающая способность дымовых труб падает до нуля, и все выбрасываемые вредности концентрируются в приземных слоях воздушного бассейна.

Необходимы решения этой задачи, основанные не на рассеивании серы, а на ее извлечении и утилизации, т. е. имеются серьезные предпосылки для организации процессов комплексного использования сернистых углей, потребляемых энергетикой.

Механическое обогащение углей заслуживает серьезного внимания. Такое направление наиболее соответствует требованиям тепловых электростанций, так как в этом случае отпадают трудности с выбросами сернистых дымовых газов и обеспечивается нормальная эксплуатация энергооборудования.

Однако механическим обогащением невозможно достичь глубокого обессеривания углей. При обычных методах механического обогащения (отсадка, разделение в тяжелых средах) содержание серы в углях снижается примерно на 20%, главным образом за счет удаления пиритной серы. Обогащение углей методом флотации дает меньшую степень удаления серы.

Основной причиной низкой эффективности обессеривания углей механическим обогащением является присутствие в угольном веществе тонких вкраплений пирита, для удаления которых требуется измельчение угля и применение новых методов обогащения. Удаление органической серы из угля механическим обогащением практически невозможно.

Таким образом, современные методы обогащения углей могут обеспечивать лишь частичное освобождение топлива от серы. Следовательно, такое направление борьбы с загрязнением атмосферы не может рассматриваться как радикальное решение задачи.

Однако во многих случаях для топлив с повышенным содержанием пиритной серы применение обогащения углей по сере может представить практический интерес, особенно в сочетании с другими методами борьбы с загрязнением атмосферы.

Уменьшить загрязнение воздуха сернистыми соединениями, выделяющимися при сжигании твердого минерального топлива, возможно также, если дымовые газы очищать до их выброса через дымовую трубу.

Основные трудности в создании эффективных методов очистки дымовых газов от сернистого ангидрида заключаются в их больших объемах (около 8000 м³ на 1 т условного топлива) и в небольших концентрациях в них сернистого ангидрида (около 0,1—0,3%). Усложняет очистку также присутствие в дымовых газах летучей золы.

Известно большое число предложенных и экспериментально проверенных методов очистки дымовых газов от сернистого ангидрида [95]. Классификация этих методов показана на рис. 65.

Ряд методов прошел испытания на полупромышленных установках. Некоторые из них проверены в промышленном масштабе на электростанциях как в СССР, так и за рубежом.

Наиболее разработаны мокрые способы сероочистки дымовых газов, которые с технологической точки зрения являются многостадийными, сложными, требуют большого расхода реагентов

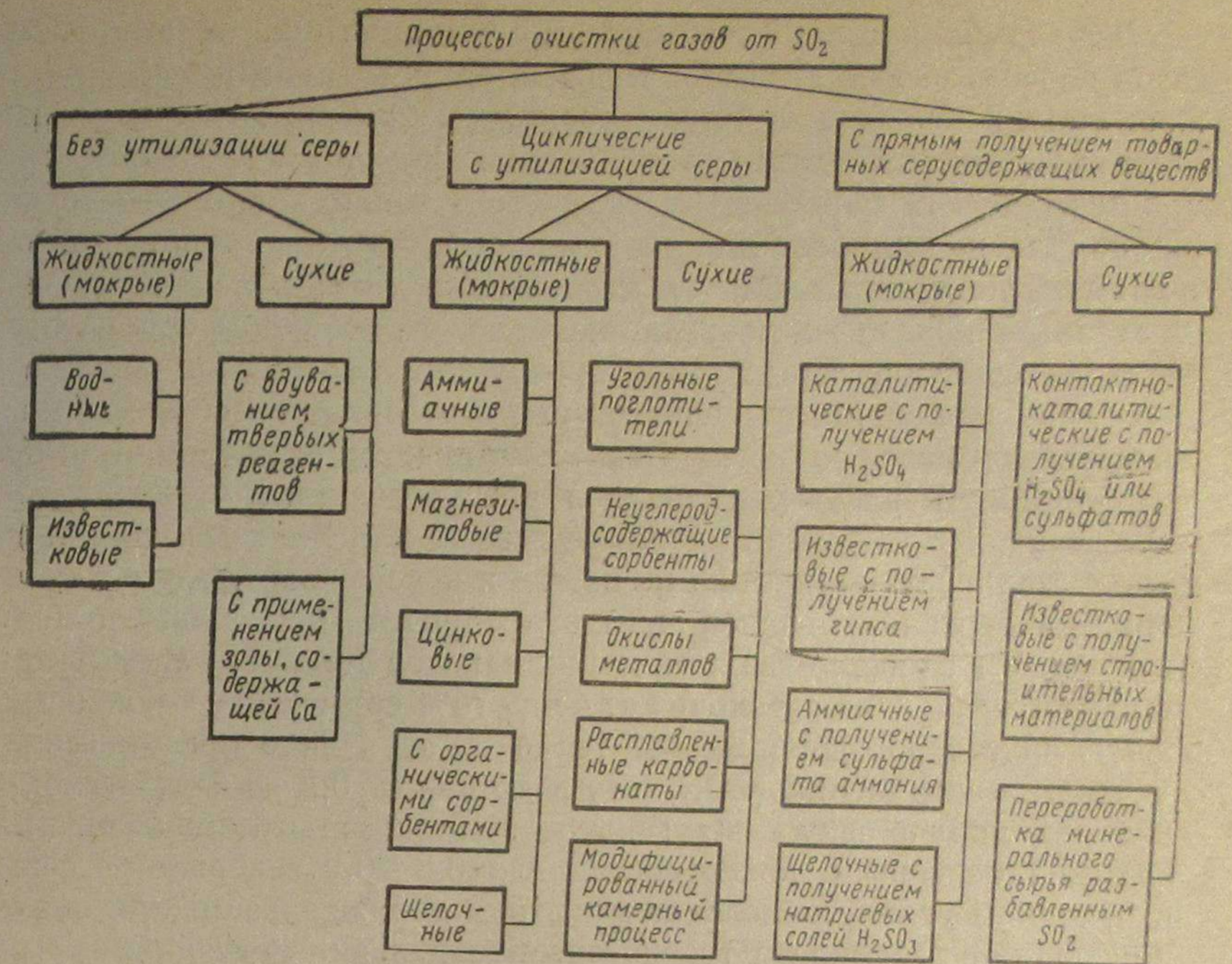


Рис. 65. Классификация методов очистки газов от сернистого ангидрида

и большой территории для размещения оборудования. Эти способы осуществляются с глубоким охлаждением газов, в результате чего резко уменьшается их подъемная сила, что часто приводит к появлению в атмосфере на уровне дыхания человека вредных для его здоровья концентраций двуокиси углерода. Для предотвращения такого явления в схемах многих мокрых процессов предусматривается дополнительный подогрев очищенных дымовых газов перед их выбросом в атмосферу, что, в свою очередь, дополнительно усложняет схему таких процессов сероочистки.

Значительное развитие получили также сухие методы очистки дымовых газов от сернистого ангидрида, технологическая схема которых несколько проще, а экономические характеристики более благоприятны [91].

Общим недостатком применения мокрых и сухих методов сероочистки дымовых газов является то, что с помощью их не решают задачи защиты энергетического оборудования от коррозии и загрязнений, а, следовательно, не обеспечивают надежной работы электростанций при использовании сернистого топлива. Существенно также и то, что применение этих методов всегда ухудшает экономичность основного производства.

Применение мокрых процессов на электростанциях приводит к снижению тепловой экономичности их на 3—4% по сравнению

с тепловой экономичностью при прямом сжигании и выбросом газов через высокие дымовые трубы и к росту капитальных вложений на 15—20%, а эксплуатационных затрат на 10—15%.

Не дают полного решения задачи также методы предварительной термической переработки сернистого топлива, направленные на получение малосернистого твердого остатка, подлежащего в дальнейшем сжиганию на электростанциях. Как показали многочисленные работы по коксованию и полукоксованию сернистого топлива, удаление серы из него происходит лишь в ограниченных пределах, зависящих от свойств угля и содержания серы в органической и минеральной частях топлива. Попытки химически воздействовать на серу угля различными реагентами, использовать добавки и обработку топлива газами для его обессеривания в процессе коксования пока не привели к успешным результатам. При исследовании баланса серы в продуктах коксования каменных углей на ряде коксохимических заводов Донбасса было установлено, что в кокс переходит от 45 до 75% серы угля, в коксовый газ в виде сероводорода — от 10 до 30%, в виде органических сернистых соединений (COS , CS_2 и др.) — от 0,2 до 7%, в смолу и надсмольную воду — от 1 до 3%. По абсолютному значению содержание серы в коксе составляло 0,8—0,9 содержания серы в исходном угле. Аналогичная картина наблюдалась и при полукоксовании различного твердого топлива. Так, по лабораторным данным, в температурном интервале 600—650° С, являющемся оптимальным для энерготехнологической переработки, удаление серы из топлива составляет для подмосковного бурого угля 50—55%, а для кизелевского каменного угля 40—45%. Поэтому предварительная термическая обработка углей (полукоксование, коксование) незначительно меняет сернистость твердого остатка.

Необходимо отметить, что осуществление предварительной термической обработки топлива требует соответствующего довольно громоздкого оборудования. Это ухудшает технико-экономические показатели производства электроэнергии.

Радикальным решением задачи применения сернистых углей в энергетике может явиться извлечение серы на стадии подготовки топлива к сжиганию, что наиболее целесообразно осуществлять на основе газификации топлива. В этом случае органическая часть твердого топлива полностью превращается в горючий газ, который после очистки от сернистых компонентов и других примесей сжигается в топках энергоустановок. Такой метод имеет преимущества по сравнению с сероочисткой дымовых газов, поскольку котлоагрегат не подвергается воздействию сернистых газов и почти в 2 раза уменьшается количество газов, подлежащих очистке от серы.

При газификации твердого топлива балластная часть его (зола) остается в газогенераторах, в связи с чем котлоагрегат работает на полностью очищенном газовом топливе. Повышается

надежность работы котлоагрегатов в результате исключения абразивного действия золы и сернокислотной коррозии.

Известно, что вопросы надежной работы современных энергоблоков с ростом их единичной мощности приобрели особое значение. Подсчитано, например, что общие потери от неполной остановки энергетического блока мощностью 200 000 кВт исчисляются несколькими сотнями тысяч рублей.

При включении газификации твердого топлива как стадии его подготовки к сжиганию на тепловых электростанциях представляется возможным исключить сооружение агрегатов для приготовления топливной пыли, электрофильтров для очистки дымовых газов от летучей золы, сложных устройств для очистки дымовых газов от сернистых соединений или высоких дымовых труб. Применение газификации твердого топлива позволит также создавать унифицированные по топливу мощные котельные агрегаты, что, бесспорно, повысит экономичность строительства тепловых электростанций и надежность их работы. Немаловажным положительным фактором является возможность существенного повышения теплового напряжения топок и поверхностей нагрева и уменьшения габаритных размеров котлоагрегата в связи с сжиганием не твердого топлива, а газа.

Для условий мощных тепловых электростанций газификацию топлива целесообразно осуществлять под давлением, что позволяет значительно улучшать технико-экономические показатели этого процесса и облегчать создание мощных агрегатов, соответствующих масштабам потребления топлива на электростанциях.

Если получаемый газ высокого давления потребляется в топках при атмосферном давлении, потенциальная энергия сжатого очищенного газа используется в расширительной газовой турбине. Эта турбина приводит в действие воздушный компрессор, сжимающий ту часть воздуха, которая отбирается на газификацию из общего количества воздуха, поступающего на сжигание топлива (примерно 40%). Изменение температуры горючего газа в результате прохождения через расширительную турбину зависит от потребного расхода энергии на сжатие воздуха, подаваемого на газификацию. Ориентировочно, с учетом удельного расхода воздуха, равного 0,7 кг/кг газа, оно составляет для $p_{\text{изб}} = 10 \text{ кгс/см}^2$ около 200° С, а для $p_{\text{изб}} = 20 \text{ кгс/см}^2$ около 350° С. Схема такой тепловой станции показана на рис. 66.

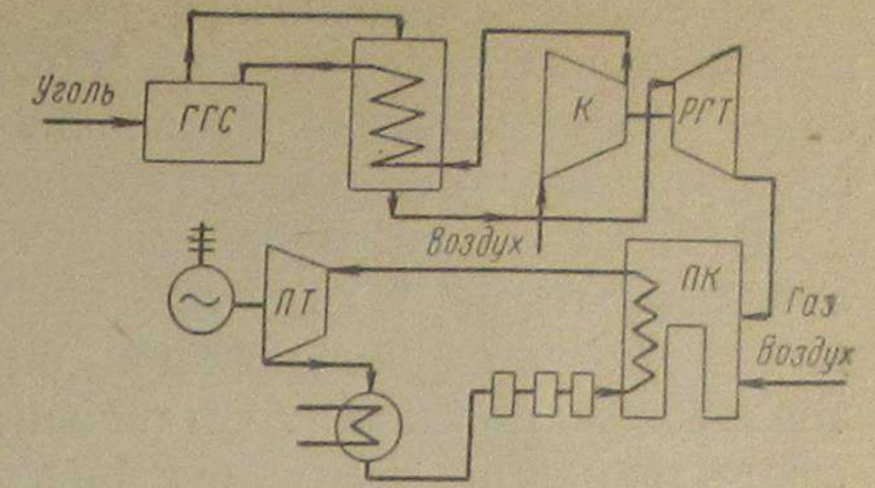


Рис. 66. Схема паротурбинной электростанции с предварительной газификацией топлива:

ГГС — газогенераторная станция; К — воздушный компрессор; РГТ — расширительная газовая турбина; ПК — паровой котел; ПТ — паровая турбина

На основе газификации под давлением эффективно решается задача использования сернистого твердого топлива в новых, более экономичных по сравнению с паротурбинными, энергетических установках мощных тепловых электростанций.

В СССР и за рубежом начали сооружать электростанции с парогазовыми и газотурбинными установками, на которых топливо сжигают под давлением, в результате чего можно увеличить тепловое напряжение установок, упростить их конструктивное оформление, повысить надежность работы и улучшить основные показатели всего производства электроэнергии.

По данным ЦКТИ им. И. И. Ползунова, внедрение на газомазутных электростанциях разработанных парогазовых установок вместо паротурбинных равной мощности и параметров пара может обеспечить следующую экономию: по топливу 7—15%, по удельным металлозатратам до 28%, по удельным капиталовложениям до 25%, по трудовым затратам на строительно-монтажные работы до 30%, по себестоимости электроэнергии до 15% [96].

Еще больший эффект от внедрения парогазовых установок выявляется при сопоставлении указанных показателей этих установок с показателями тепловых паротурбинных электростанций, работающих на твердом топливе. Техничко-экономические показатели паротурбинных станций на твердом топливе, как известно, менее благоприятны, чем у аналогичных станций, работающих на газе.

Парогазовые и газотурбинные электростанции предъявляют высокие требования к используемым видам топлива. До сих пор не найдены решения задачи непосредственного использования твердого топлива в этих установках, несмотря на многочисленные исследования в этом направлении. Наиболее пригодным топливом для таких установок считаются горючие газы. Поэтому реальным решением задачи является предварительная газификация твердого топлива.

Схемы парогазовой и газотурбинной установок, использующих очищенный энергетический газ, получаемый путем газификации топлива, показаны на рис. 67 и 68.

Схема работы газовой турбины со сбросом дымовых газов в котел и использованием газификации топлив показана на рис. 69.

Большое значение имеет газификация твердого топлива и для МГД-генератора в связи с возможностью эффективного использования тепла отходящих газов (термохимическая регенерация) и расширением гаммы применяемого топлива.

Схема МГД-электростанций с применением газификации углей показана на рис. 70.

Таким образом, как для современных паротурбинных электростанций, так и для перспективных парогазовых, газотурбинных и других новых энергостановок газификация твердого и особенно сернистого топлива должна рассматриваться как основная стадия

Рис. 67. Схема парогазовой электростанции с предварительной газификацией топлива:

ГГС — газогенераторная станция; К — воздушный компрессор; ГТ — газовая турбина; ПТ — паровая турбина; ВПГ — высоконапорный парогенератор

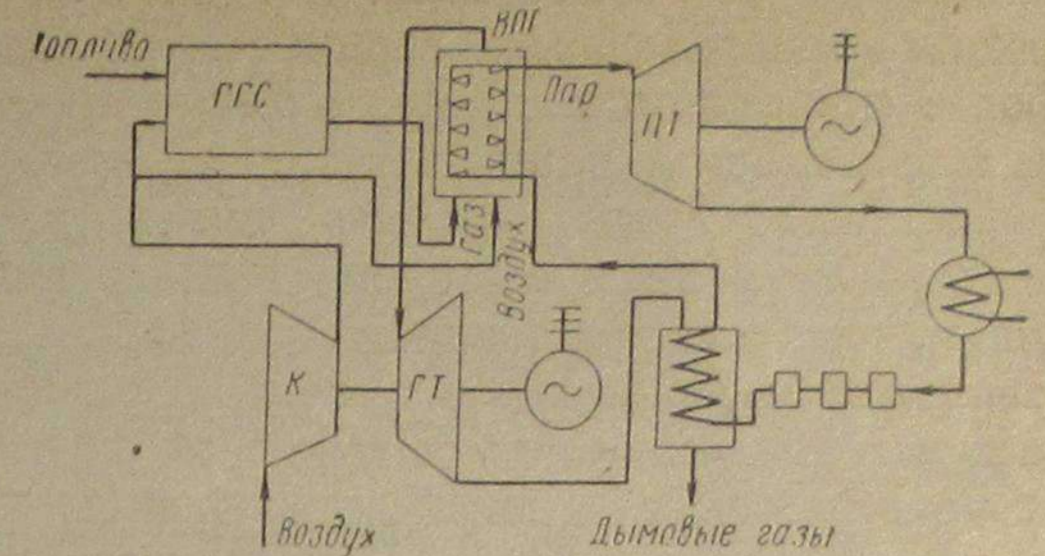


Рис. 68. Схема газотурбинной электростанции с предварительной газификацией топлива:

РГТ — расширительная газовая турбина; ГГС — газогенераторная станция; ДК — дожимающий воздушный компрессор; КСВД — камера сгорания высокого давления; ТВД — газовая турбина высокого давления; КВД — воздушный компрессор высокого давления; КСНД — камера сгорания низкого давления; ТНД — газовая турбина низкого давления; КНД — воздушный компрессор низкого давления

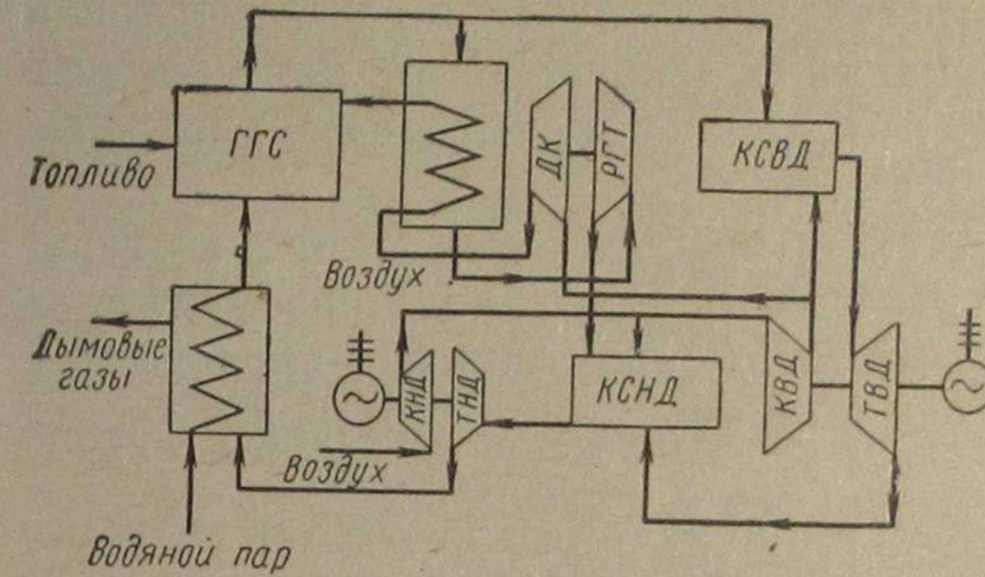


Рис. 69. Схема газотурбинной электростанции со сбросом в котел:

КС — камера сгорания; ПВ — подогреватель воздуха; ГГС — газогенераторная станция; РГТ — расширительная газовая турбина; К — воздушный компрессор; ПК — паровой котел; ГТ — газовая турбина; ПТ — паровая турбина

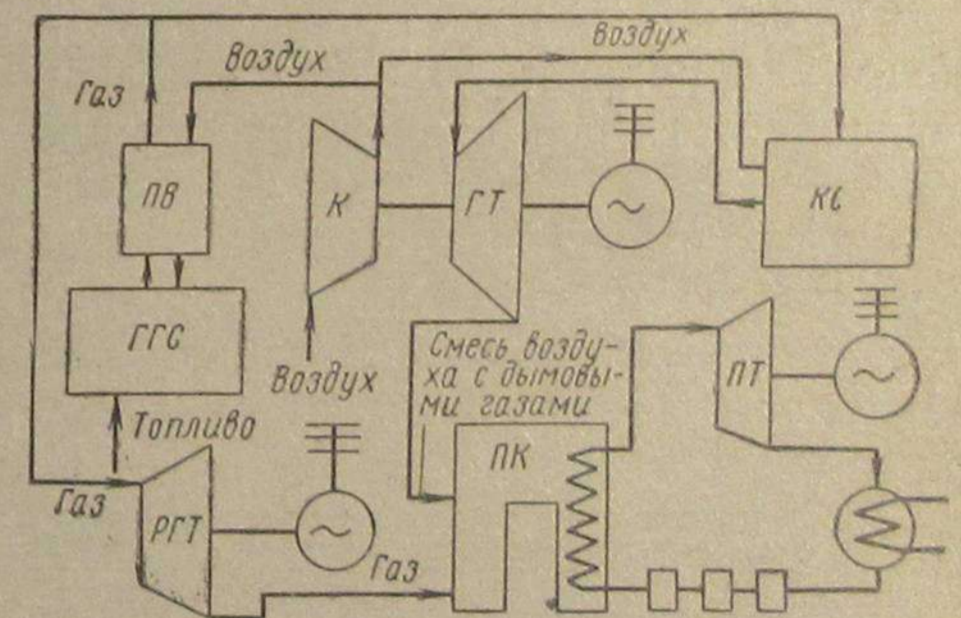
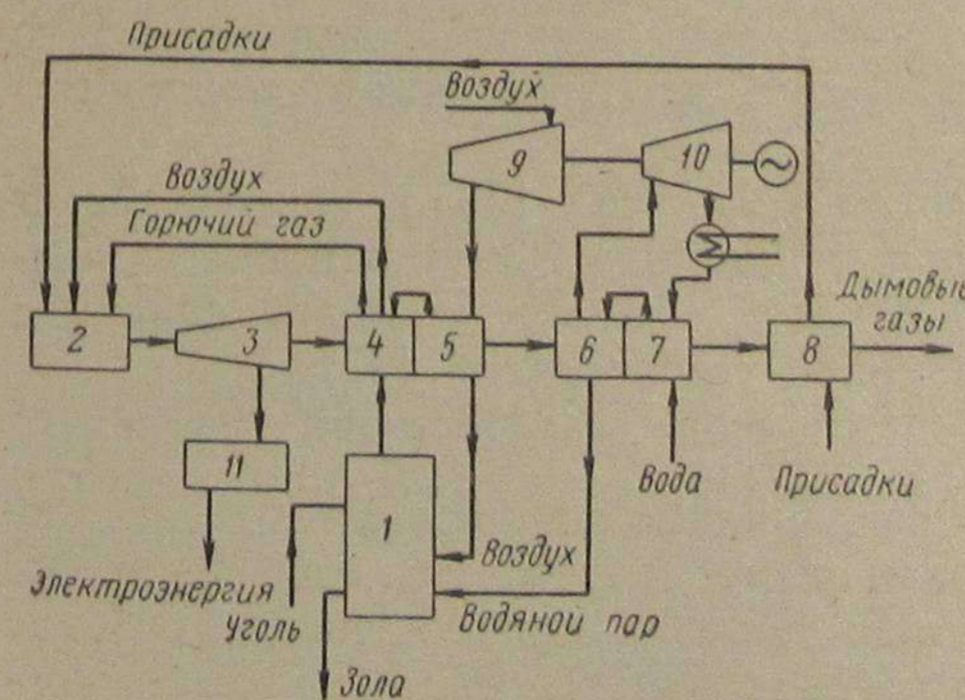


Рис. 70. Схема МГД-электростанций с применением газификации углей:

1 — система газификации с горячей газоочисткой; 2 — камера сгорания МГД-генератора; 3 — МГД-генератор; 4 — теплообменник для подогрева воздуха и газа; 5 — воздухоподогреватель; 6 — пароперегреватель; 7 — парогенератор; 8 — паровая турбина; 9 — воздушный компрессор; 10 — система подготовки и регенерации присадок; 11 — система приема и преобразования электроэнергии



его подготовки к сжиганию. Работы по газификации сернистого твердого топлива как стадии его подготовки к сжиганию на тепловых электростанциях были начаты в СССР в 1962 г. в Институте горючих ископаемых по предложению автора монографии. В их основу были положены две идеи, реализация которых может быть эффективной для электростанций: высокоинтенсивная газификация на паровоздушном дутье мелкозернистого топлива в кипящем слое под давлением, высокотемпературная пыле- и сероочистка газов.

За рубежом такие работы начаты позднее. Так, в 1965 г. в США [49] была предложена схема ликвидации сернистых выбросов на тепловых электростанциях путем предварительной высокотемпературной газификации пылевидного топлива с жидким шлакоудалением при $p_{изб} = 5 \text{ кгс/см}^2$ и применения общеизвестных мокрых методов газоочистки.

В 1966 г. в ФРГ была начата разработка использования газификации твердого топлива на электростанциях как первой ступени производства электроэнергии на основе промышленно-проверенной техники газификации топлива в стационарном слое под высоким давлением (см. главу I).

Большое внимание вопросам применения газификации твердого топлива на тепловых электростанциях в последние годы уделяется в США [97].

Фирма «Вестингауз» разрабатывает для теплоэнергетики установку, оборудованную газогенератором с кипящим слоем под давлением. В ней совмещены процессы газификации и высокотемпературной сероочистки газов (см. рис. 7).

Фирма «Дженерал электрик» в своих работах по получению горючего газа из твердого топлива для энергетических целей ориентируется на газификацию каменных углей под высоким давлением на паровоздушном дутье в стационарном слое. Она работает в направлении отказа от шлюзового метода подачи топлива и выгрузки золы путем создания устройств на основе непрерывного выталкивания сыпучих масс; очистка газа от сероводорода с помощью мембранных разделителей.

Фирма «Эдисон» намечает сооружение газовой установки с 4—5 газогенераторами «Лурги» для электростанции мощностью 120 МВт [24].

Институт газовой технологии в Чикаго с 1973 г. разрабатывает для энергетической установки мощностью 100 МВт процесс газификации мелкозернистых каменных углей в кипящем слое под давлением с высокотемпературной газоочисткой [42].

Следует отметить, что применение газификации сернистых углей на электростанциях целесообразно лишь при наличии мощных газогенераторов, отвечающих масштабам потребления в них топлива, и при общем высоком энергетическом коэффициенте полезного действия этого процесса. Основные направления работ по созданию мощных газогенераторов освещены в главе III.

Применительно к рассматриваемым вопросам газификации сернистых углей на электростанциях следует учитывать следующие соображения.

Мощный газогенератор на тепловой электростанции должен: перерабатывать в больших количествах и с высокой интенсивностью различные виды высокосернистого твердого топлива; быть полностью механизированным и автоматизированным. С учетом блочной структуры современных электростанций и высокой их мощности производительность одного газогенератора должна быть около 150 000—300 000 $\text{нм}^3/\text{ч}$ по сырому энергетическому газу, или 50—100 т/ч по углю.

Для того чтобы эти газогенераторы не были слишком громоздкими, интенсивность газификации в них должна быть примерно 8000—10 000 $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ по углю. Уже отмечалось, что освоенные в промышленности наиболее совершенные газогенераторы для производства искусственных газов, например, в кипящем слое при атмосферном давлении, в стационарном слое под давлением или с жидким шлакоудалением, характеризуются малой интенсивностью процесса [1000—2500 $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$], повышенным уносом топлива и относительно невысокой производительностью одного агрегата. Это затрудняет использование таких газогенераторов в крупной теплоэнергетике. Для энергетического блока мощностью 200 000 кВт потребуется при такой интенсивности процесса 40—100 м^2 площади сечения газогенераторов, т. е. 6—15 аппаратов диаметром 3 м.

Недостаточную производительность имеют разработанные в последние годы газогенераторы для высокотемпературной газификации пылевидного топлива (максимальная — 17 т/ч по угольной пыли в газогенераторах «Дюпон» диаметром 4,3 м и общей высотой 29 м).

Следует отметить, что поскольку газификация твердого топлива на электростанциях является стадией подготовки его к сжиганию, заменяющей пылеприготовление, наиболее целесообразно применять для газификации топливо, требующее минимальной подготовки, т. е. мелкозернистое топливо. В этом случае существенно улучшаются экономические показатели.

Как показали наши исследования (см. главу III), положительно решить основные задачи создания мощных газогенераторов для сернистого твердого топлива можно на основе газификации мелкозернистых углей в кипящем слое под давлением. Для выявления основных характеристик процесса газификации в кипящем слое под давлением при использовании мелкозернистого сернистого натурального топлива были проведены лабораторные исследования в условиях, аналогичных условиям опытов с прша-бородинскими углями [98]. Опыты проводились на непрерывно действующей установке мощностью до 6 $\text{нм}^3/\text{ч}$ (см. рис. 50).

Генератор был изготовлен из нержавеющей стали и рассчитан для работы под давлением $p_{изб} = 40 \text{ кгс/см}^2$ и при температуре

до 1200° С. Он состоял из наружного корпуса, рассчитанного для работы под давлением и при температуре до 400—500° С, и внутренней реакционной трубки, рассчитанной для работы при температуре до 1200° С и небольшом перепаде давления. Наружный корпус генератора имел две секции — верхнюю и нижнюю. Нижняя секция объемом около 1000 см³ служила зольным бункером. В верхней секции высотой около 600 мм устанавливалась реакционная трубка. Реакционная трубка диаметром в нижней части 32 мм, в верхней — 50 мм и высотой 400 мм была выполнена из жароупорной стали и снабжена конической дутьевой решеткой с центральным отверстием для удаления золы. Зола из патрубка удалялась шнековым механизмом. В нижней части реакционной трубки было вырезано смотровое окно шириной 25 мм и высотой 60 мм, которое закрывалось кварцевой трубкой. Конструкция генератора позволяла осуществлять непрерывный визуальный контроль за процессом. Температура в генераторе измерялась тремя — четырьмя платино-платинородиевыми термопарами, установленными по высоте аппарата. Топливо в генератор подавалось шнековым питателем из топливного бункера, снабженного смотровыми окнами. Шнек был соединен с шестискоростным редуктором, приводимым во вращение мотором постоянного тока. Такая конструкция питателя позволяла осуществлять плавную регулировку подачи топлива в широком диапазоне.

Влажный газ, содержащий механические примеси, из генератора подавался в циклон грубой очистки, а затем — в трубчатый холодильник с конденсатором. Из конденсатора охлажденный и очищенный газ системой вентиля дросселировался до атмосферного давления и направлялся на газовые счетчики. Во время опыта осуществляли непрерывный отбор газа для анализа на хроматографических газоанализаторах. Непрерывно производился замер температуры в отдельных аппаратах установки, обогреваемых электрическими печами. Расход пара и воздуха измерялся специальными приборами. Давление в аппаратах измерялось манометрами класса 0,5—1,5. Подача воздуха и сброс газа осуществлялись вентилями точной регулировки.

Длительность непрерывной работы установки составляла 90 мин. Максимальное время ее непрерывной работы определялось емкостью топливного бункера и опытным давлением. При атмосферном давлении объем бункера позволял проводить опыты в течение 2—2,5 ч. Опыты были выполнены с использованием различных по своим физико-химическим свойствам, но одинаковых по содержанию (около 3%) углей Западного Донбасса и Подмосковского бассейна, широко применяемых на тепловых электростанциях. Для газификации применялись мелкозернистые угли крупностью 1,0—1,6 мм. Опыты проводились на паровоздушном дутье при давлениях $p_{изб}$ до 20 кгс/см². Результаты основных опытов даны в табл. 38.

Наименование показателя	Уголь		
	марки ДБ Западного Донбаса ($W^P = 9,1\%$)	подмосковный бурый	
		$W^P = 20,1\%$	$W^P = 10,1\%$
Зольность, %	13,92	27,15	30,20
Состав дутья %:			
воздух	71,20	79,20	75,30
водяной пар	28,80	20,80	24,70
Температура дутья, °С	200	400	400
Удельный расход дутья на рабочее топливо:			
воздух, нм ³ /кг	1,95	1,42	1,52
водяной пар, кг/кг	0,60	0,30	0,40
Средняя температура процесса, °С	920	900	980
Унос на рабочее топливо, %	7,9	7,0	7,0
Зольность уноса, %	60,0	75,0	71,0
Степень разложения водяного пара, %	60,30	38,0	32,0
Состав сухого газа, %:			
CO ₂	14,30	11,20	10,80
H ₂	0,35	0,71	0,77
CO	14,00	17,70	18,10
H ₂	20,90	14,46	16,10
CH ₄	2,55	2,20	2,30
C _n H _m	0,10	0,18	0,20
O ₂	0,20	0,22	0,40
N ₂	47,60	53,33	52,23
Выход на рабочее топливо, нм ³ /кг:			
сухого газа	3,35	2,13	2,33
влажного газа	3,68	2,61	2,78
Теплота сгорания сухого газа, Q _в ккал/нм ³	1355 1219	1260 1165	1339 1237
Интенсивность газификации по рабочему топливу, кг/(см ² ·ч)	1850	1880	1700
К. п. д. газификации, %	78,4	73,50	75,40

Экспериментальные исследования газификации различного топлива, отличающегося зольностью, влажностью, сернистостью и качеством зольного остатка, показали принципиальную возможность организации высокоинтенсивного процесса газификации в кипящем слое под давлением с получением энергетического газа.

При газификации новомосковских углей марки ДБ Западного Донбасса ($W^P = 9,1\%$, $A^P = 13,92\%$, степень расширения слоя $\lambda = 1,3 \div 1,5$ и давление в аппарате $p_{изб} = 10$ кгс/см²) была достигнута интенсивность процесса 1800—1850 кг/(м²·ч) при крупности частиц 1,0—1,6 мм [98]. При этом был получен газ со стабильной теплотой сгорания 1100—1270 ккал/нм³ при удельном расходе водяного пара, равном 0,4—0,6 кг/кг рабочего топлива, и температуре процесса около 1000° С.

При газификации под избыточным давлением 10 кгс/см^2 подсушенных подмосковных углей ($W^p = 9-11\%$, $A^p = 30-31\%$) была достигнута интенсивность процесса $1540-1720 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$, а при давлении $20 \text{ кгс/см}^2 - 2230 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ с получением энергетического газа ($Q_v = 1100-1240 \text{ ккал/м}^3$) при удельном расходе водяного пара $0,3-0,5 \text{ кг/кг}$ рабочего топлива. Аналогичный рост интенсивности процесса с повышением давления имел место при газификации ирша-бородинских углей.

Интенсивность процесса газификации в современных газогенераторах с кипящим слоем, работающих при атмосферном давлении, составляет $2500-3000 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ при размерах используемого топлива $0-10 \text{ мм}$ ($d_{cp} = 5 \text{ мм}$).

В наших опытах при атмосферном давлении по газификации углей крупностью $1-1,6 \text{ мм}$ ($d'_{cp} = 1,3 \text{ мм}$) при одинаковой степени расширения слоя $\lambda = 1,5$ была получена интенсивность процесса $600-800 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$, т. е. почти в 4 раза меньше, чем в промышленных газогенераторах, что вполне соответствует изменению гидродинамических условий процесса ($\frac{d_{cp}}{d'_{cp}} = 4$).

Как показали теоретические и экспериментальные исследования, с ростом давления интенсивность процесса при полном завершении газообразования увеличивается прямо пропорционально корню квадратному из отношения давлений. При $p_{изб} = 10 \text{ кгс/см}^2$ и $d_{cp} = 1,3 \text{ мм}$ была достигнута интенсивность процесса $1800-2400 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$, а при $p_{изб} = 20 \text{ кгс/см}^2$ (для подмосковных и ирша-бородинских углей) — $2500-3000 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$. Это дает основание считать, что в промышленных газогенераторах при работе их на изученных сернистых углях крупностью $d_{cp} = 5 \text{ мм}$ под давлением $p_{изб} = 10 \text{ кгс/см}^2$ может быть достигнута интенсивность процесса $7000-8000 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$ с полным завершением газообразования.

Следует отметить некоторые особенности проведения газификации в кипящем слое под давлением, относящиеся главным образом к условиям загрузки углей в газогенератор. Для донецких сернистых углей, учитывая их склонность к слипанию при температурах $500-600^\circ \text{C}$, подачу топлива целесообразно осуществлять плунжерными питателями. Такой механизм дает возможность быстро подавать топливо из холодного бункера в генератор, исключая его длительное пребывание в среднетемпературной зоне у места ввода угля в слой. Для подмосковных бурых углей процесс протекал устойчиво и с достаточной скоростью при средней температуре газифицируемого слоя $950-1050^\circ \text{C}$ в условиях непрерывной подачи топлива шнековым питателем в верхнюю часть слоя. Установлено, что при таком температурном режиме обеспечиваются легкая агломерация золы и ее прохождение через газифицируемый слой и отверстие в дутьевой решетке.

Не менее сложной задачей применения газификации топлива на тепловых электростанциях является достижение высокого энергетического к. п. д. процесса, т. е. сведение к минимуму

возможных при газификации потерь топлива, тепла и энергии. Поставленная задача сводится к снижению прямых потерь топлива и полезному использованию физического тепла получаемых горячих газов. При газификации прямые потери топлива будут одного порядка с потерями от механического недожога (унос, потери со шлаками) при непосредственном сжигании соответствующего топлива. Поэтому включение процесса газификации топлива в схему электростанций мало повлияет на тепловую экономичность производства электроэнергии. Более значительно могут снизить общий энергетический к. п. д. потери тепла топлива при очистке получаемых газов, которую необходимо проводить до их подачи в топку энергоагрегатов.

Анализ теплового баланса газогенераторов показывает, что примерно $70-75\%$ потенциального тепла топлива переходит в химически связанное тепло газа и около 20% — в физическое тепло получаемых горячих газов и теплосодержание конденсирующихся летучих веществ из влаги. Современные методы очистки газов от различных примесей, в частности от сернистых соединений, как правило, предусматривают проведение газоочистки при низких температурах, что приводит к значительному уменьшению суммарного энергетического к. п. д. Это уменьшение к. п. д. частично можно компенсировать при полезном использовании физического тепла горячих газов, например, для подсушки или нагрева газифицируемого топлива или производства водяного пара.

Поэтому включение предварительной газификации топлива в схему электростанций мало скажется на тепловой экономичности производства электроэнергии, если будет решена задача очистки газов без потерь их физического тепла. Последнее имеет особое значение для процессов газификации, при которых выходящие из газогенераторов газы имеют высокую температуру, например для высокотемпературной газификации кусковых и пылевидных топлив с жидким шлакоудалением, газификации мелкозернистого топлива в кипящем слое при атмосферном и высоком давлении. В этом случае необходимые методы газоочистки должны обеспечивать удаление из газов твердых пылесажевых частиц и сероводорода при температурах около 1000°C .

Очистка газов при высоких температурах освещена в главе V.

Применительно к электростанциям достаточная высокотемпературная очистка газов от твердых примесей под давлением может быть достигнута в двух циклонах при их последовательном включении. Более полная высокотемпературная очистка газов достигается фильтрованием их через огнеупорные мелкозернистые насадки (степень очистки $98-99,5\%$) или через огнеупорные керамические фильтры (степень очистки $99,5-99,8$).

Для сероочистки газов при высоких температурах нами совместно с А. А. Гавриловой был разработан метод связывания сероводорода окислами некоторых металлов. Температуры диссоциации углекислых солей этих металлов ниже температуры процесса

очистки газов, а их сульфиды термически прочны и характеризуются высокой температурой плавления.

Результаты исследований условий высокотемпературной сероочистки газов с помощью твердых реагентов подробно изложены в монографии [91]. На основании этих результатов были сделаны следующие рекомендации: для температур 400—750° С целесообразно применять железные руды; для температур 600—900° С — природные марганцевые руды или марганцевые концентраты I и II сорта; для температур 950—1100° С — окись кальция в виде природного известняка.

Были проведены также лабораторные опыты по очистке энергетического газа от H_2S с помощью известняка под давлением $P_{изб}$ до 20 кгс/см² в условиях, приближающихся к производственному осуществлению высокотемпературной очистки газов. В опытах применяли известняк, поверхность которого была закрыта тем или иным количеством сажи. Опыты показали возможность проведения сероочистки с удовлетворительными показателями в условиях подачи газа с содержанием сажи около 3 г/нм³.

Важным вопросом технологии высокотемпературной сероочистки газов является утилизация уловленной серы и регенерация отработанного реагента. Проведенными исследованиями установлено, что отработанный твердый сероочистной реагент, представляющий собой смесь сульфида металла с непрореагировавшей окисью металла, целесообразно перерабатывать следующими методами:

обжигом или паровоздушной обработкой с получением сернистого ангидрида повышенной концентрации. В наших опытах получали дымовой газ с содержанием SO_2 до 12%, пригодный для использования в химической промышленности. Твердый реагент после регенерации повторно используют в процессе сероочистки. Опыты по многократной регенерации показали стабильную активность регенерированного известняка;

обработкой горячей водой с получением концентрированного сероводорода для последующего производства элементарной серы. Твердый реагент возвращается в процесс;

частичным окислением сульфида до сульфита с дальнейшим его использованием для известкования почв и повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Технологическая схема установки газификации сернистых углей с высокотемпературной очисткой газов, предложенная нами с сотрудниками, показана на рис. 71. Исходный уголь 0—300 мм со склада после предварительного отсеивания класса 0—10 мм подается на дробилку для дробления до 10-мм.

Полученный уголь крупностью 10 мм соединяется с отсеянным классом 0—10 мм и направляется в сушилку. Подсушенный до влажности 10—15% уголь через бункер и загрузочное устройство поступает на газификацию в газогенератор. Зола из газогенератора удаляется через шлюзовые бункера. Выходящий из газо-

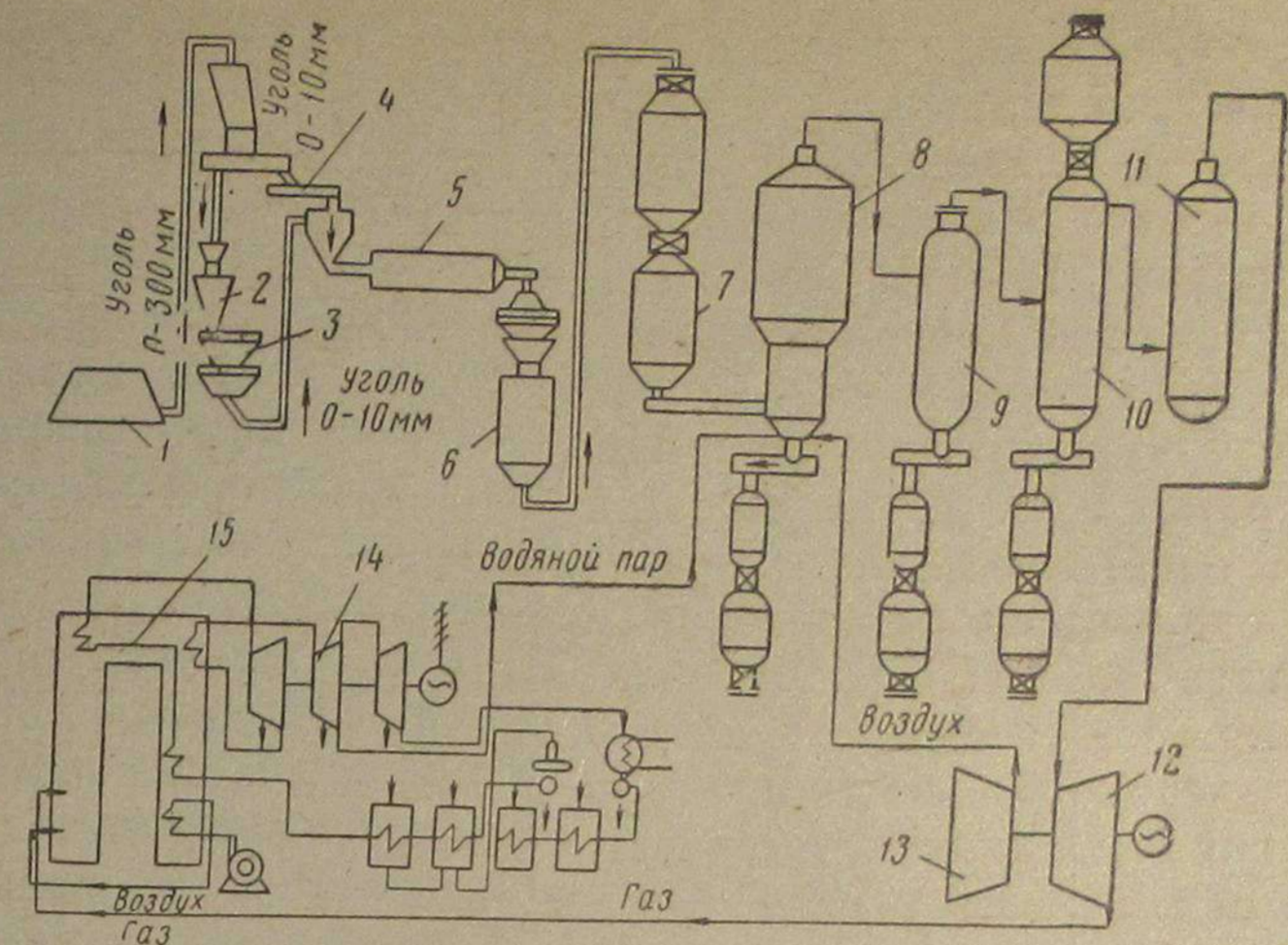


Рис. 71. Технологическая схема установки газификации сернистых углей с высокотемпературной очисткой газов;

1 — склад; 2 — дробилка; 3, 4 — грохоты; 5 — сушилка; 6 — бункер; 7 — загрузочное устройство; 8 — газогенератор; 9 — циклон; 10 — сероочиститель; 11 — фильтр тонкой очистки; 12 — газовая турбина; 13 — воздушный турбокомпрессор; 14 — паровая турбина; 15 — паровой котел

генератора влажный, неочищенный газ с температурой 900—1000° С поступает в циклон для очистки от механических примесей, откуда подается в сероочистной аппарат для высокотемпературной очистки от сероводорода. Отработанный реагент удаляется из сероочистителя шлюзованием.

Очищенный от сероводорода газ с температурой 850—950° С под давлением 7—8 кгс/см² поступает в керамический фильтр тонкой очистки. Оттуда он подается на сбросную газовую турбину ГТ-50. Газовая турбина сблочирована с воздушным турбокомпрессором и электрогенератором. После газовой турбины энергетический газ при температуре около 450° С и давлении 1,03 кгс/см² подается в толку котлоагрегата, который вырабатывает пар для основной паровой турбины.

Особенностями описанной схемы, по сравнению с существующими схемами тепловых угольных электростанций, являются исключение устройств по пылеприготовлению, отказ от оборудования по очистке дымовых газов от пыли и сернистого ангидрида, а также отказ от сооружения дымовых труб большой высоты.

Получение газов из углей для энергетического блока разной мощности осуществляется установкой отдельных технологических линий, мощность каждой из которых может быть 100 000—200 000 кВт.

Газогенератор для газификации мелкозернистых углей в кипящем слое под давлением представляет собой полый, футерованный внутри аппарат, выполненный из жаропрочной стали.

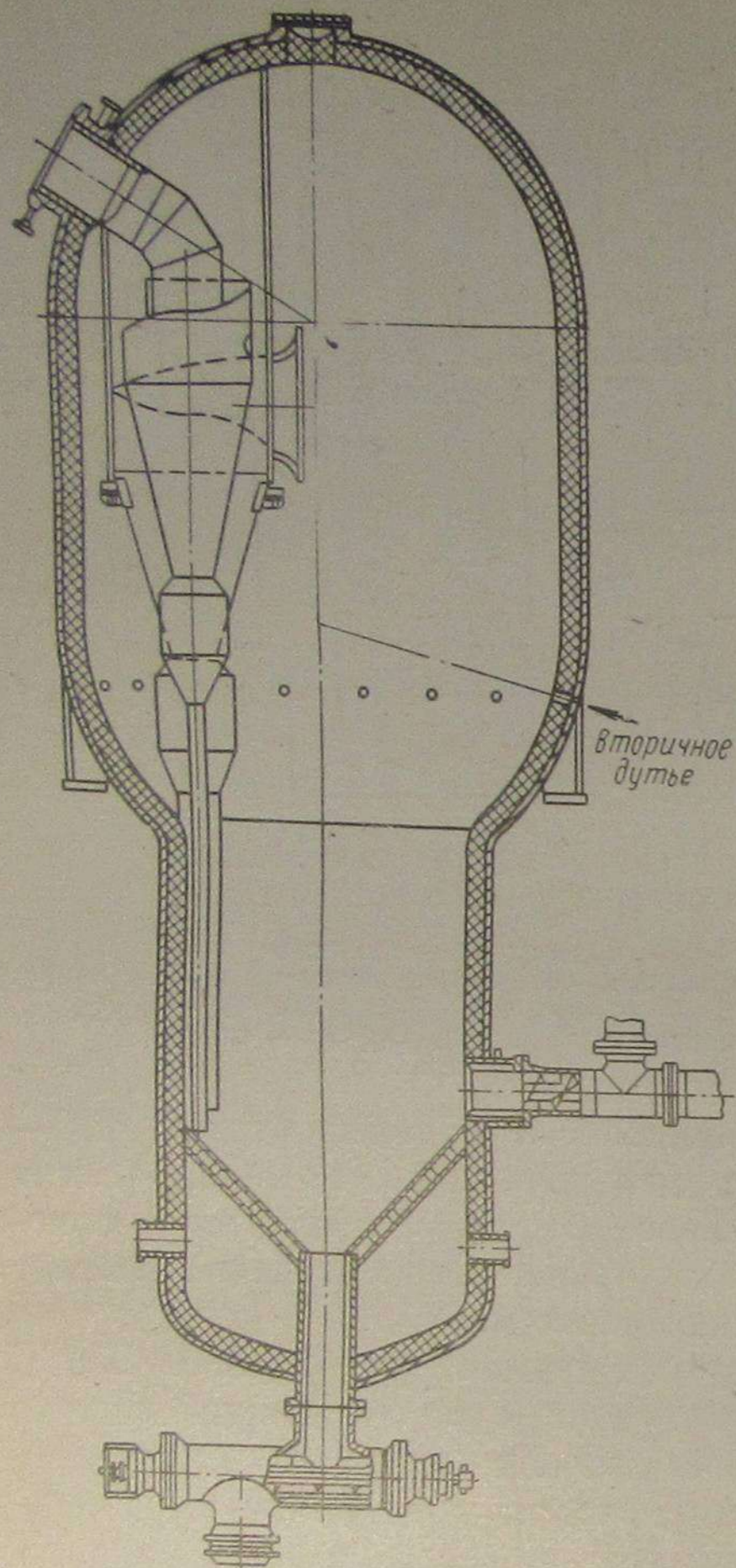


Рис. 72. Газогенератор с кипящим слоем под давлением системы Ленгипрогаза

Газогенератор имеет загрузочные и зольные бункера, позволяющие без нарушений основного процесса осуществлять шлюзованием загрузку угля и выгрузку золы. На рис. 72 показана конструкция такого газогенератора, разработанная совместно Ленгипрогазом и Институтом горючих ископаемых [99].

Загрузка угля производится следующим образом. Уголь тремя шнековыми или плунжерными питателями из нижнего бункера непрерывно подается в шахту газогенератора (давление в нижнем бункере равно давлению в газогенераторе). В это время при атмосферном давлении уголь загружается в верхний бункер, отсоединенный от нижнего автоматическим клапаном. Когда топливо в нижнем бункере достигает минимального уровня, подачу угля в верхний бункер прекращают и герметизируют его с помощью верхнего клапана, после чего в нем поднимают давление охлажденным газом до значения давления в генераторе. Затем открывают нижний клапан, и уголь из верхнего бункера пере-

сыпается в нижний, который клапаном отсоединяют от верхнего бункера. При этом давление бункера сбрасывается, открывается верхний клапан, и уголь подается в верхний бункер при атмосферном давлении, т. е. начинается повторение цикла загрузки топлива.

Управление клапанами, устройствами для транспорта угля, а также управление клапанами для поднятия и сброса давления производится автоматически с центрального щита. Электрической схемой управления клапанами предусмотрена блокировка, при отсутствии давления в верхнем бункере нижний клапан открыть нельзя.

Зола из газогенератора отводится непрерывно шнеком и накапливается в специальном сборнике, давление в котором равно

давлению в газогенераторе. После заполнения сборника закрывают клапан, отсоединяющий его от генератора, снижают в нем давление до атмосферного и после соответствующей продувки инертным газом открывают нижний разгрузочный клапан. Зола через этот клапан выгружается в герметический контейнер и вывозится в отвал. После опорожнения сборника закрывают нижний клапан, поднимают давление в сборнике до давления в генераторе и открывают верхний клапан, соединяющий сборник с газогенератором. Начинается первая операция следующего цикла. Для системы выгрузки золы предусмотрены необходимая автоматизация и блокировка. Внутри газогенератора для улавливания угольных частиц, выносимых газами из слоя, предусмотрена установка двух последовательных циклонов, которые работают без давления в условиях высоких температур.

Очистка газов по намеченной схеме для каждой технологической линии осуществляется последовательно в циклонах, сероочистителях и керамических фильтрах.

Очистка производится в аппаратах при $p_{изб} = 10 \text{ кгс/см}^2$ и температуре $900-1000^\circ \text{C}$, что требует при конструктивном оформлении указанных аппаратов применения жаростойких сталей и огнеупорной футеровки.

Циклоны, сероочистители и керамические фильтры снабжены устройствами для выгрузки пыли или сероочистного реагента без нарушения непрерывной работы установки. Это обеспечивается применением разгрузочных шлюзовых бункеров, работающих аналогично выгрузочным устройствам газогенераторов, описание которых было дано ранее.

Сероочиститель снабжен также загрузочным устройством, обеспечивающим по принципу, аналогичному шлюзованию, подачу в аппарат под давлением сероочистительных твердых реагентов. Основным сероочистным реагентом принята окись кальция, получаемая обжигом природного известняка при температуре 1000°C .

Керамический фильтр предназначен для тонкой очистки газа от механических примесей. Он представляет собой изготовленный из жаропрочной стали футерованный внутри цилиндр. В шахте аппарата смонтированы керамические полые стаканы, имеющие свой отвод газа. Для удаления накопившейся в порах керамики пыли применяется периодическая отдувка (регенерация) фильтрующих поверхностей стаканов. Отдувка осуществляется с помощью очищенного газа.

Применительно к технологической газовой линии, обеспечивающей работу энергетического оборудования электростанций мощностью $100\,000 \text{ кВт}$, на основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований определились следующие размеры аппаратов (м):

Газогенератор:		
внутренний диаметр нижней части	3,2—3,5
» » верхней части	4,8—5

общая высота	12—15
Циклон конструкции НИИОГАЗа:	
внутренний диаметр	2,8—3,0
общая высота	12
Сероочиститель:	
внутренний диаметр	3,2—3,6
высота слоя	2
общая высота	12
Керамический фильтр:	
внутренний диаметр	2,5
общая высота	7

В табл. 39 и 40 приведены основные расчетные показатели газовых установок на тепловых электростанциях, использующих угли Западного Донбасса и Подмосковного бассейна, применительно к энергетическим блокам 300 и 500 тыс. кВт.

Оценка народнохозяйственной эффективности использования газификации твердого топлива, а также и сернистого как стадии подготовки его к сжиганию на тепловых электростанциях проводилась в технико-экономической лаборатории Института горючих ископаемых [100, 101].

Для сернистых углей были сопоставлены технико-экономические показатели трех вариантов сжигания подмосковных и донецких углей на мощных электростанциях:

с рассеиванием сернистого ангидрида через высокие дымовые трубы;

с сероочисткой дымовых газов жидкостным магнетитовым методом;

с предварительной газификацией углей и высокотемпературной очисткой газов от сероводорода по описанной в данной главе схеме.

Сравнительная экономичность рассматриваемых вариантов определялась с учетом затрат на все стадии энергетического производства и смежные отрасли народного хозяйства, связанные с тем или иным вариантом (добыча топлива, серосодержащего сырья и др.).

Расчетами установлено, что затраты на 1 млн. т используемых сернистых углей на электростанциях с подготовкой топлива к сжиганию по описанному методу газификации сокращаются примерно на 0,5—1,5 млн. руб. по сравнению с затратами при сжигании топлива на электростанциях с высокими дымовыми трубами или сероочисткой дымовых газов. Капитальные затраты на сооружение газовой установки в 1,5—2,0 раза меньше, чем суммарные капиталовложения в высокие дымовые трубы, пылеприготавливающие устройства и электрофильтры.

Экономия капитальных вложений имеет место также при использовании утилизационных газовых турбин с воздушными компрессорами и электрогенераторами, для которых удельные капиталовложения ниже на 25—30%, чем для паротурбинных установок. Дополнительная мощность газовых турбин равна 20%

Таблица 39

Наименование показателя	Уголь	
	Западного Донбасса	Подмосковного бассейна
Состав топлива, поступающего на газификацию, %:		
СР	58,44	41,50
ОР	12,03	10,85
НР	3,93	3,03
SP	1,68	2,76
NP	0,90	0,58
AP	13,92	31,28
WP	9,10	10,00
Теплота сгорания угля, ккал/кг:		
Q_H^P	5370	3844
Q_B	5640	4068
Расход дутья:		
воздух, $\text{нм}^3/\text{кг}$	2,20	1,50
водяной пар, $\text{кг}/\text{кг}$	0,60	0,40
Температура дутья, °С	200	300
Выход сухого неочищенного газа на рабочее топливо, $\text{нм}^3/\text{кг}$	3,55	2,33
Влагосодержание газа, $\text{г}/\text{нм}^3$	96,0	152,0
Температура газа на выходе из газогенератора, °С	900	900
Удельный объем влажного газа на рабочее топливо на выходе из газогенератора, $\text{нм}^3/\text{кг}$	4,03	2,88
Запыленность сухого газа, выходящего из газогенератора, $\text{г}/\text{нм}^3$	9,75	10,75
Состав сухого газа (неочищенного), %:		
CO_2	14,10	11,75
H_2S	0,32	0,77
CO	14,00	17,00
H_2	19,85	17,55
CH_4	1,50	1,70
C_nH_m	0,10	0,10
O_2	0,20	0,10
N_2	49,93	51,03
Теплота сгорания сухого неочищенного газа, ккал/ нм^3 :		
Q_H^P	1085	1130
Q_B	1202	1224
Состав влажного неочищенного газа, %:		
CO_2	12,40	9,53
H_2S	0,26	0,62
CO	12,30	13,80
H_2	17,50	14,25
CH_4	1,32	1,38
C_nH_m	0,09	0,08
O_2	0,17	0,08
N_2	43,94	41,26
H_2O	12,00	19,00
К. п. д. газификации с учетом физического тепла, отходящего влажного газа, %	94,2	90,5

Наименование показателя	Уголь	
	Западного Донбасса	Подмосковного бассейна
Степень, %:		
очистки газа в циклонах от механических примесей	90	90
улавливания сернистых соединений в сероочистителях	96	96
использования твердого сероочистного реагента в сероочистителе	50	50
очистки газа от механических примесей в керамических фильтрах	99,5	99,5
Общее количество тепла (для использования в паротурбинной части электростанции) на 1 кг угля, подвергаемого газификации, ккал/кг	4335	2975
Электроэнергия:		
вырабатываемая в паротурбинной части на 1 кг угля (удельный расход условного топлива 0,325 кг/кВт·ч), кВт·ч/кг	1,91	1,31
вырабатываемая в газотурбинной части на 1 кг угля ($a = 0,128$ кВт·ч/нм ³), кВт·ч/кг	0,441	0,288
расходуемая на сжатие воздуха, потребного для газификации ($b = 0,85$ кВт·ч/нм ³), кВт·ч/кг	0,188	0,127
избыточное количество, вырабатываемое в газотурбинной части, кВт·ч/кг	0,253	0,161
вырабатываемая на 1 кг рабочего топлива, кВт·ч/кг	2,163	1,471

общей мощности, причем 10% общего количества вырабатываемой энергии расходуется на получение сжатого воздуха. Говоря об экономической эффективности тепловых электростанций с газовыми установками, следует подчеркнуть, что, как показали расчеты, экономическую целесообразность применения газификации определяют не выгоды от реализации серы, а переход на новую технику подготовки топлива к сжиганию. Стоимость попутной продукции (серусодержащего сырья) составляет 1—2% эксплуатационных издержек.

Приведенные расчеты показали технико-экономическую целесообразность использования на тепловых электростанциях газификации сернистого твердого топлива на паровоздушном дутье в кипящем слое под давлением $p_{изб} = 10$ кгс/см² с высокотемпературной очисткой газов как стадии подготовки топлива к сжиганию.

Можно обоснованно утверждать, что предварительная газификация углей на тепловых электростанциях является перспективным направлением санитарной защиты воздушной атмосферы и ликвидации абразивной и серноокислотной коррозии энергооборудования.

Наименование показателя	300 тыс. кВт		500 тыс. кВт	
	Угли Западного Донбасса	Угли Подмосковного бассейна	Угли Западного Донбасса	Угли Подмосковного бассейна
Производительность установки:				
по рабочему топливу, т/ч	138,6	203,4	231,0	339,0
по сухому газу, нм ³ /ч	492 000	474 000	820 000	790 000
по влажному газу, нм ³ /ч	558 600	586 500	931 000	977 500
Расход дутья:				
воздуха, нм ³ /ч	305 400	303 600	507 000	506 000
водяного пара, т/ч	83,1	81,3	138,5	135,5
Количество вывозимых шлаков, т/ч	17,4	65,4	29,0	109,0
Расход сероочистного реагента (СаО), т/ч	7,71	16,08	12,85	26,8
Количество, т/ч:				
отработанного сероочистного реагента, подлежащего регенерации (СаО + Са)	8,85	18,5	14,8	30,4
уловленной пыли	4,8	5,1	8,1	8,4
Число основных аппаратов:				
газогенераторов	3	3	5	5
пылеочистителей	6	6	10	10
сероочистителей	3	3	5	5
керамических фильтров	3	3	5	5

2

ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ДЛЯ КРУПНОМАСШТАБНОГО ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОВ — ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Как уже отмечалось, в настоящее время в мировой газовой промышленности отсутствуют крупные предприятия для производства из твердого топлива газов — заменителей природного газа.

На основе технико-экономических изысканий [49] оптимальная мощность отдельного газового завода, приемлемая для организации дальнего газоснабжения, установлена равной $2,5 \times 10^6$ нм³/год, или около 300 000 нм³/ч по газу — заменителю природного газа.

Основным требованием к качеству производимого газа является его теплота сгорания около 8500 ккал/нм³. В газе должны отсутствовать сернистые соединения, а содержание окиси углерода должно быть минимальным (0,1%). Газ должен быть подсушен. Степень подсушки определяется условиями дальнего транспорта. Допустимое содержание СО₂ и N₂ в газе зависит в каждом случае

от технико-экономических соображений (стоимость компрессии, снижение теплоты сгорания и др.).

Газы, являющиеся заменителями природного газа, имеющего теплоту сгорания 8500 ккал/м³, очевидно, должны быть близки по составу к природному газу, т. е. они должны содержать преимущественно метан.

Газовые смеси, состоящие из большого количества высших газообразных углеводородов (пропана, бутана), менее пригодны для использования, так как они могут вызывать затруднения при транспорте газа по магистральным газопроводам вследствие возможной их конденсации при высоких давлениях и сезонных изменениях температур.

Известно, что полный, прямой перевод угля в метан невозможен из-за отсутствия в составе угля необходимого для метана соотношения углерода и водорода. Массовое отношение углерода к водороду в метане равно трем, а в угле оно во много раз больше. Следовательно, для превращения угля в метан требуется ввод в систему водорода или удаление из нее углерода или с вводом водорода одновременное удаление из системы углерода. Это может быть осуществлено, например, по реакции $2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2$.

Учитывая наличие в составе натурального твердого топлива летучей и нелетучей частей, отличающихся разным отношением углерода к водороду, в суммарном технологическом процессе получения газов — заменителей природного газа целесообразно предусматривать отдельные стадии обработки топлива, обеспечивающие наибольший выход метана. В этом случае на стадии термического разложения топлива должны быть созданы такие режимные условия, при которых будет обеспечен высокий коэффициент газификации с получением максимального количества неконденсирующихся углеводородов. Как было показано в главе IV, эти условия достигаются при температурах 700—800° С и высоких давлениях в присутствии активной газовой среды (водорода, водяного пара). На стадии газификации углеродистого остатка результатом этого процесса должна быть газовая смесь с повышенным содержанием метана. Для этого требуется применение парокислородного дутья и высоких давлений.

Перспективной может быть также низкотемпературная каталитическая газификация углерода с получением метана по реакции $2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2$, для которой пока не найдены соответствующие катализаторы. Следует подчеркнуть, что окончательная газовая смесь, получаемая при двухстадийной газификации натурального топлива, даже после удаления CO_2 не удовлетворяет условиям на газ — заменитель природного газа. Поэтому требуется дополнительное каталитическое метанирование за счет остающихся в газе окиси углерода и водорода.

Наряду со стадийной переработкой натурального топлива получение газов — заменителей природного газа возможно также

прямой парокислородной газификацией топлива с получением смеси окиси углерода и водорода, подвергаемой затем полному каталитическому превращению в метан.

Достаточно обоснованным решением задачи получения требуемых газов может явиться так называемое газохимическое использование твердого топлива. В этом случае осуществляется газификация твердых топлив с получением газов, пригодных для синтеза жидкого топлива, аммиака, спиртов или других химических веществ, но для газоснабжения используется остаточный газ синтеза, содержащий большое количество газообразных углеводородов с теплотой сгорания, близкой к кондициям. Результаты исследования газохимической переработки твердого топлива применительно к газоснабжению восточных районов СССР были опубликованы нами совместно с Н. В. Шишаковым [102].

Приведенные соображения лежат в основе современных направлений разработки процессов получения из твердого топлива газов — заменителей природного газа.

К этим направлениям могут быть отнесены:

газификация твердого топлива в условиях, обеспечивающих полное выделение летучих веществ и максимальный синтез метана в слое топлива из окиси углерода и водорода, получающихся в реакциях углеродистого остатка с парокислородным дутьем. Летучая часть топлива при этом частично участвует в образовании газа полукоксования и коксования. Для доведения качества газа до необходимых кондиций требуется очистка сырого газа от CO_2 и его каталитическое метанирование. Такое решение поставленной задачи предложено фирмой «Лурги» (ФРГ). В этом же направлении разрабатывается американский процесс Когэс (фирмы ФМС), отличающийся многоступенчатым пиролизом топлива, проводимым в отдельных аппаратах. Процесс Когэс осуществляется при небольшом давлении ($p_{изб} = 2-3$ кгс/см²);

термическое разложение органической массы топлива в присутствии смеси водородосодержащего газа и водяного пара с получением максимального количества метана за счет гидрогазификации всех летучих веществ, реакций гидрирования углерода и синтеза метана из CO и H_2 в реакционной зоне. Углеродистый остаток подвергается газификации с получением синтез-газа или водорода. В данном случае требуется дополнительная обработка газа — освобождение от балластных газов (CO_2) и каталитическое метанирование. В этом направлении в США разрабатываются процессы Хайгэс, Бигэс и Синтейн;

превращение всей органической массы топлива в смесь окиси углерода и водорода и последующее каталитическое метанирование получаемого синтез-газа. В таком направлении разрабатывает процесс получения газа-заменителя природного газа фирма «Копперс». В этом же направлении разрабатываются в США процессы Консоль, Келлог и Этгэс. Все эти процессы различаются условиями производства синтез-газа;

газохимическое использование твердого топлива, при котором производится любыми экономичными способами синтез-газ, осуществляется синтез жидкого топлива, аммиака или других химических продуктов, а остаточный после синтеза газ, имеющий высокую теплоту сгорания, используется для газоснабжения.

Разработка этого направления проводилась в СССР.

Рассмотрим более подробно указанные направления работ по получению из твердого топлива газов — заменителей природного газа.

Процессы первого направления. Отличительной особенностью процессов этого направления является одновременное получение горючих газов и конденсирующихся продуктов термического разложения твердого топлива (смол). Поэтому при технологическом оформлении схемы производства необходимо обеспечить удаление из газа смол и обезвредить жидкие выбросы (фенольные воды).

Наиболее проверенной в эксплуатационных условиях в настоящее время является газификация мелкозернистого твердого топлива на парокислородном дутье под высоким давлением (процесс Лурги). Производство газа — заменителя природного газа на газовом заводе по схеме Лурги включает в себя следующие технологические стадии:

- хранение и подготовку угля;
- производство кислорода и водяного пара для газификации;
- газификацию под высоким давлением с получением сырого, неочищенного газа;
- охлаждение и очистку от смол сырого газа;
- конверсию окиси углерода с целью подготовки газа (соотношение $\frac{H_2}{CO} \approx 3$) к каталитическому метанированию;
- очистку газов от CO_2 и H_2S и сероорганических соединений;
- каталитическое метанирование очищенного газа с дополнительной его обработкой для получения товарного газа — заменителя природного газа;
- обработку получаемых жидких продуктов, фенольных вод и кислых газов с обезвреживанием выбросов и получением товарных продуктов.

Предлагаемая фирмой «Лурги» технологическая схема получения газа — заменителя природного газа из каменных углей показана на рис. 73.

Известны данные эксплуатации газовых заводов высокого давления на парокислородном дутье, работавших на бурых и каменных углях с получением газов, имевших теплоту сгорания 4500 ккал/м³, т. е. газов, не прошедших стадию каталитического метанирования. Некоторые из этих данных приведены ниже.

Завод высокого давления на бурых углях был построен в Советском Союзе (г. Щекино, Тульской обл.) по отечественному проекту. Этот завод находился в эксплуатации в течение ряда лет.

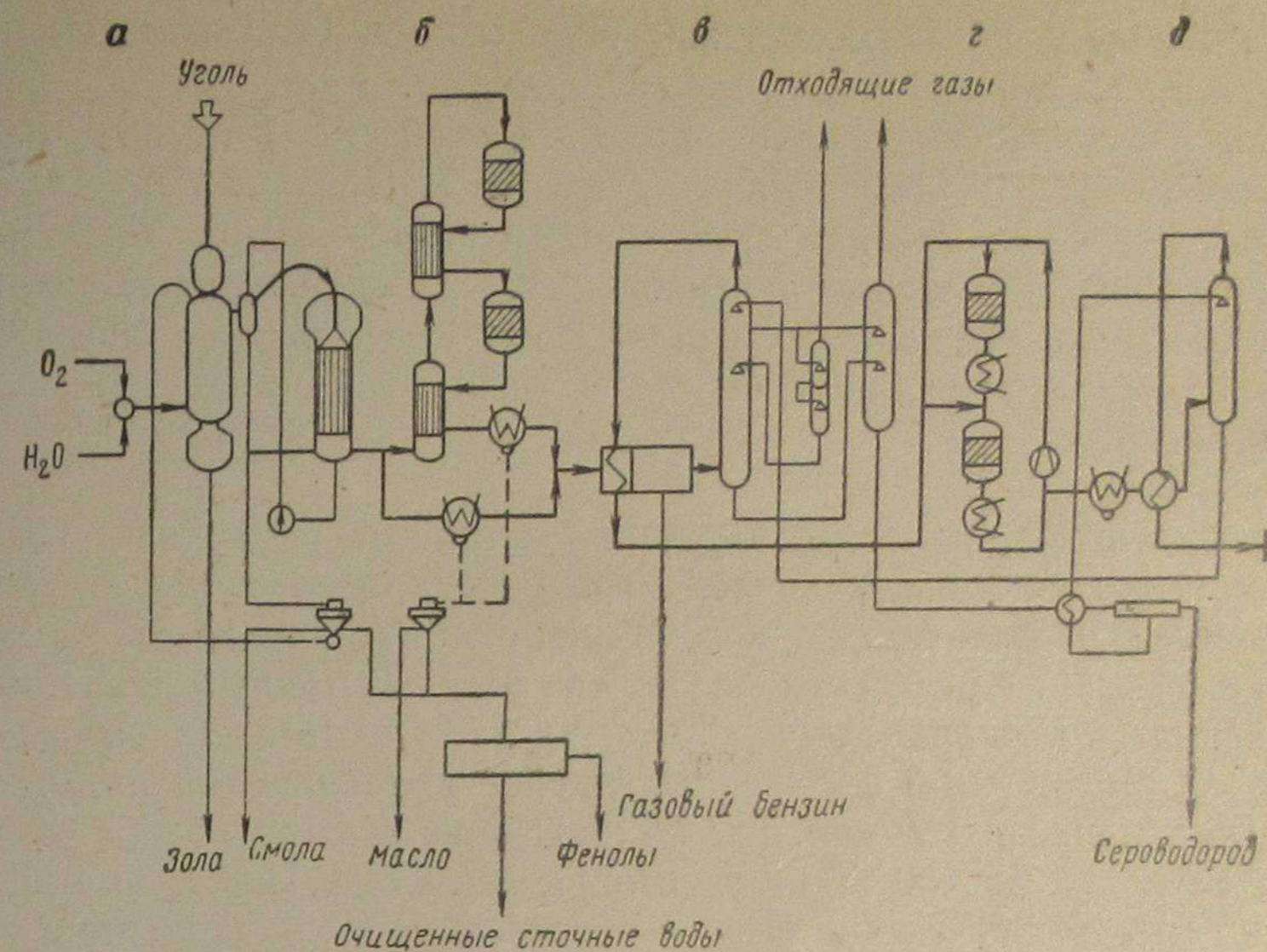


Рис. 73. Технологическая схема производства высококалорийного газа путем газификации топлива под высоким давлением:

а—д — узлы соответственно газификации, конверсии, ректизольной очистки, метанирования, окончательной очистки

Основным назначением газового завода являлась выработка газа с теплотой сгорания 4200 ккал/м³, пригодного для бытового газоснабжения и передачи по дальнему газопроводу в г. Москву. В качестве топлива на заводе использовали подмосковный бурый уголь с влажностью до 35%, зольностью A^c до 34% и с содержанием серы до 3%. Уголь характеризовался большой склонностью к размельчению и малой транспортабельностью. Невысокое качество используемого угля предопределило некоторую сложность технологической схемы производства и определенные технические трудности в освоении и эксплуатации завода. После сооружения магистрального газопровода природного газа роль Щекинского завода в газоснабжении г. Москвы резко снизилась.

Технология получения высококалорийного газа из подмосковных углей по всем звеньям сложного комплекса производственного цикла на Щекинском заводе была полностью освоена. Процесс получения газа включал пять основных операций: подготовку топлива; получение газа, его охлаждение и очистку от смолы; очистку газа от H_2S и CO_2 и его осушку; получение серной кислоты из кислых газов десорбции и очистку сточных вод.

Подготовка топлива для газификации заключалась в дроблении, отборе глины, сушке, сортировке и отборе колчедана. Она проводилась в топливно-транспортном цехе. Он был общим для газогенераторного цеха и ТЭЦ. Так как на ТЭЦ подавался отсев угля (после сушки и сортировки всего угля), нижний предел крупности

угля, идущего на газификацию, определялся балансом мелочи и потребностью в ней теплоэлектроцентрали.

Составленный на основе опыта переработки рядового подмосковного угля баланс показал, что на ТЭЦ должен использоваться класс 0—5 мм, а для газификации — класс 5—20 мм, несмотря на возможность перерабатывать в генераторах высокого давления угля крупностью больше 2 мм. Средний гранулометрический состав угля, подаваемого в газогенераторный цех, был следующий: до 3—5% — 0—5 мм; 80—85% — 5—20 мм; до 15% > 20 мм.

Уголь подсушивался в паровых сушильных барабанах. Отделение колчедана производилось в воздушных сепараторах системы Киселева, работающих с коэффициентом извлечения 65—70%.

Газификация угля осуществлялась под избыточным давлением 20 кгс/см² на парокислородном дутье в отечественных газогенераторах диаметром 2,5 м с вращающейся колосниковой решеткой и пароводяной рубашкой. Газ по выходе из газогенератора охлаждался водой до 150° С в оросительном холодильнике, имеющем замкнутый водяной цикл. После оросительного холодильника газ последовательно проходил две ступени спаренных аппаратов (смолоотделитель — трубчатый холодильник), где охлаждался до 25—30° С. После холодильников второй ступени газ подвергался смолоочистке в конечном смолоотделителе. Окончательная тонкая очистка газа от следов смолы и бензина осуществлялась абсорбцией соляровым маслом.

Принятая ступенчатая схема охлаждения газа способствовала успешному разделению смолы и воды. Она устраняла затруднения, вызываемые близостью плотностей воды и получаемой смолы. В первой ступени конденсации при температуре 130—150° С конденсируется преимущественно тяжелая смола, а во второй ступени, где газ охлаждается до 25—40° С, — легкая смола.

Очистка газа от сероводорода обеспечивала норму содержания H₂S в бытовом газе до 20 м²/нм³. Очистка газа от двуокиси углерода, содержание которой в сыром газе составляло 30—34%, была необходима для повышения теплоты сгорания газа, снижения плотности и балласта газа, поступающего в магистральный газопровод.

Для очистки газа от сероводорода и двуокиси углерода был применен метод совместной абсорбции их моноэтаноламином. В первой ступени этой системы использовался раствор 30%-ной концентрации, во второй ступени — раствор 10—15%-ной концентрации. Высокая концентрация абсорбента в первой ступени способствовала сокращению расхода пара на десорбцию.

Кислые газы десорбции (H₂S, CO₂) использовались для производства серной кислоты методом мокрого катализа, что решало вопрос с выбросами в атмосферу вредных газов и обеспечивало получение товарной продукции. Процесс осуществлялся по схеме: печи дожига — теплообменник — контактный аппарат с катали-

затором — горизонтальный трехкамерный конденсатор, выпускающий готовую продукцию — электрофильтр.

Газ до поступления в магистральный газопровод подвергался осушке диэтиленгликолем под давлением и одоризации меркаптаном. Очистка сточных вод осуществлялась по следующей схеме. Они подвергались тщательной подготовке — отстаиванию от смолы и фильтрации через кварцевые фильтры. После этого фенолы из воды экстрагировались растворителями (бутилацетатом или изобутилацетатом). При этом содержание летучих фенолов снижалось до 200 мг/л. Окончательная очистка воды с доведением ее до санитарных норм для возможности сброса в водоемы осуществлялась на станции биологической очистки.

Можно отметить, что принятая на этом заводе ступенчатая система охлаждения газа с точки зрения отдельного выделения смол работала удовлетворительно, но приводила к образованию стойких смоловодяных эмульсий. Даже после длительного отстоя заэмульсированная вода содержала смолы 5 г/л и больше. Извлеченные из такой воды фенолы содержали до 30% нейтральных (смолистых) примесей, которые ухудшали качество фенолов и затрудняли их реализацию. Коэффициент извлечения фенолов не превышал 0,7—0,8. Опыты с различными деэмульгаторами (H₂SO₄, NaCl, различные сульфосоли смол, CO₂) показали, что наиболее эффективной является деэмульгирование с помощью CO₂.

Было установлено, что эмульсии образовывались только в подсмольной воде, поступавшей из оросительных холодильников ($t_r = 150 \div 170^\circ \text{C}$) и трубчатых холодильников первой ступени ($t_r = 120 \div 130^\circ \text{C}$). В воде, поступавшей из холодильников второй ступени ($t_{\text{газа}} = 40 \div 50^\circ \text{C}$), эмульсии не было. Выяснилось, что вода второй ступени способна коагулировать эмульсии из первых двух ступеней при смешении их в соотношениях примерно от 1 : 1 до 1 : 4.

Полнота и скорость разрушения эмульсии зависели от концентрации двуокиси углерода в воде. На основе этого на заводе была осуществлена новая схема деэмульгации сточных вод. Вместо отдельного отвода подсмольной воды из ступеней, когда большая часть воды отводится при высокой температуре и при этом теряется CO₂, применили отвод всей подсмольной воды из системы в одном месте после второй (конечной) ступени охлаждения, где температура не превышала 40—50° С. Содержание CO₂ в воде перед дефеноляцией в этих условиях (до отстойников) достигало 7—16 г/л вместо 2—3 г/л по прежней схеме, что обеспечивало полное разрушение эмульсии и быстрый отстой смолы.

В процессе работы Щекинского газового завода было установлено, что на технико-экономические показатели газификации значительно влияет качество (зольность, влажность, сернистость) топлива. Завод фактически работал на неподсушенном топливе.

Расходные коэффициенты при газификации подсушенного и неподсушенного угля в пересчете на проектную теплоту сгорания газа даны в табл. 41

Т а б л и ц а 41

Наименование показателя	Влажность W^p , %	
	18	33
Уголь, кг/ч	4724	6850
Чистый кислород, $\text{нм}^3/\text{ч}$	525	753
Перегретый водяной пар, кг/ч ($t = 500^\circ \text{C}$)	4520	6320

Расход угля, кислорода и водяного пара при переходе на газификацию неподсушенного угля возрос почти на 40% (табл. 41).

Сравнение теплового баланса газификации подсушенного и неподсушенного угля (% общего тепла) дано в табл. 42.

Т а б л и ц а 42

Наименование показателя	Влажность W^p , %	
	18	33
<i>Приход, %</i>		
Теплота сгорания угля	83,4	78,5
Тепло вносимое водяным паром	16,6	19,9
Теплообразования окиси железа	—	1,6
Всего	100,0	100,0
<i>Расход, %</i>		
Теплота сгорания сухого неочищенного газа	65,8	56,9
Тепло физическое сухого газа	2,0	1,9
Теплота сгорания смолы	9,9	11,6
Теплота сгорания уноса	1,0	0,8
Тепло, уносимое шлаками	2,7	3,8
Теплота сгорания бензина	2,9	2,7
Теплосодержание:		
влаги газа	11,8	18,8
паров смолы	0,2	0,3
Потери в окружающую среду	3,7	3,2
Всего	100,0	100,0

Термический к. п. д. процесса (теплота сгорания газа, смолы и бензина) при подсчете на неподсушенный уголь снизился с 78,57 до 71,15%. Основной причиной снижения к. п. д. является высокое теплосодержание влаги газа.

Расчеты показали, что переход газогенераторов на работу с подсушенным, не содержащим колчедана углем позволяет повысить общую выработку газа на 15—20%. На влажном угле это лимитируется недостаточной пропускной способностью газоочисточной аппаратуры. Повышается также термический к. п. д. процесса на 5—6%, снижается удельный расход кислорода на 15—20% и значительно уменьшается количество сточных вод.

Улучшению технико-экономических показателей процесса может способствовать использование физического тепла сырого газа и разработка непрерывной системы золоудаления из газогенератора высокого давления (без остановок вращения решетки при выгрузке золы из зольного кармана). Снизить себестоимость газа возможно также путем использования смолы (производство резольных смол, получение литейных крепителей) и золы (производство крупных стеновых строительных блоков).

При реализации указанных мероприятий производство газа даже из такого балластного топлива, как подмосковный уголь, может быть рентабельным.

Наряду с промышленным освоением газификации подмосковных углей на парокислородном дутье под высоким давлением на Щекинском газовом заводе в опытном цехе проводились опытно-промышленные работы по улучшению и дальнейшему развитию техники газификации углей под давлением.

Практический интерес имеют промышленные опыты по газификации под давлением бурых углей Восточной Сибири [104].

В качестве топлива были использованы назаровские и иршабординские угли Канско-Ачинского бассейна, которые характеризуются низкой зольностью ($A_c = 8 \div 12\%$), тугоплавкостью золы, незначительным содержанием серы (0,4—0,6%), полным отсутствием колчедана, высокой реакционной способностью.

Был выявлен ряд особенностей газификации канско-ачинских углей по сравнению с газификацией подмосковных. Установлено, что в случае сибирских углей при соотношении водяного пара и кислорода $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{O}_2} = 8 \div 8,5$ получается пыльная, мелкая зола, зависающая и слеживающаяся в шахте и плохо проходящая через колосниковую решетку.

Переход на более горячий режим ($\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{O}_2} = 6 \div 7$) дал возможность уменьшить разрушающее действие водяного пара на частицы золы и обеспечить их легкое спекание. Более горячий режим позволил также снизить расход водяного пара, увеличить его степень разложения и уменьшить тем самым количество сточных вод, подлежащих очистке.

Таблица 43

	Уголь		
	ирша-бородинский	назаровский	подмосковный
Состав топлива, загружаемого в газогенератор, %:			
Ср	47,9	41,1	37,4
Нр	3,4	2,7	2,8
Ор	14,8	13,5	11,3
Нр	0,5	0,6	0,6
Sp	0,4	0,6	3,1
Ar	6,4	7,9	22,6
Wp	26,5	33,6	22,2
Теплота сгорания, ккал/кг:			
Q_B	4530	3820	3656
Q_H	4200	3743	3373
Крупность угля, мм	3—40	5—40	5—40
Выход продуктов полукоксования, %:			
смола первичная	7,9	5,9	9,0
полукокс	69,9	71,4	77,0
пирогенетическая вода	7,6	7,6	5,5
газ и потери	14,7	15,1	8,5
Расход угля в газогенераторе, т/ч	8,1	6,3	4,8
Производительность газогенератора по газу, $\text{нм}^3/\text{ч}$:			
неочищенному	11 150	8000	4900
очищенному	7 750	5400	3220
Интенсивность газификации, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	1600	1260	960
Соотношение водяного пара и кислорода, $\text{кг}/\text{нм}^3$	6,0	7,0	8,0
Расход водяного пара на 1 нм^3 очищенного газа, кг	0,9	1,2	1,45
Температура подаваемого пара, °С	400	460	440
Степень разложения водяного пара, %	52,5	43,0	37,0
Расход 100%-ного кислорода на 1 нм^3 очищенного газа, нм^3	0,160	0,170	0,177
Концентрация технического кислорода, %	80	77	75
Выход неочищенного газа на рабочее топливо, $\text{нм}^3/\text{кг}$	1,39	1,26	1,02
Состав неочищенного газа, %:			
CO_2	30,31	32,20	32,80
H_2S	0,26	0,30	1,50
C_nH_m	0,50	0,70	0,50
O_2	0,20	0,20	0,20
CO	16,41	12,60	11,50
H_2	38,68	41,00	41,20
CH_4	9,82	9,20	8,60
N_2	3,82	3,80	3,70
Теплота сгорания неочищенного газа Q_B , ккал/ нм^3	2700	2640	2590

Продолжение табл. 43

	Уголь		
	ирша-бородинский	назаровский	подмосковный
Содержание в неочищенном газе, $\text{г}/\text{нм}^3$:			
влаги	610	825	950
сероорганических соединений	103	100	—
Температура газа на выходе из газогенератора, °С	290	230	240
Выход очищенного газа на рабочее топливо, $\text{нм}^3/\text{кг}$	0,97	0,85	0,67
Состав очищенного газа, %:			
CO_2	0,2	0,2	0,3
C_nH_m	0,7	1,0	0,7
O_2	0,3	0,3	0,3
CO	23,6	18,6	17,7
H_2	55,6	60,7	62,4
CH_4	14,1	13,6	13,0
N_2	5,5	5,6	5,6
Теплота сгорания Q_B , ккал/ нм^3	3870	3860	3780
Содержание горючих в золе, %	20,0	11,6	1,5—2,5
К. п. д. газификации, %	83,0	85,0	78,5

Показатели опытно-промышленной газификации ирша-бородинского и назаровского углей на парокислородном дутье под давлением $p_{\text{изб}} = 20 \text{ кгс}/\text{см}^2$ даны в табл. 43, в которой для сравнения приведены также соответствующие показатели по газификации подмосковного угля.

Основные технологические показатели процесса газификации канско-ачинских углей значительно лучше, чем при газификации подмосковных углей (см. табл. 43). Так, интенсивность газификации увеличилась на 70%, что, в свою очередь, нельзя считать также пределом. Удельный выход газа увеличился на 45%, а производительность одного газогенератора по газу возросла почти в 2,5 раза. Удельный расход водяного пара и соответственно количество сточных вод уменьшились на 35%. К. п. д. процесса возрос на 5—6%.

Протекание процесса газификации ирша-бородинских и назаровских углей на парокислородном дутье под избыточным давлением $20 \text{ кгс}/\text{см}^2$ было стабильным.

Особенности газификации каменных углей в газогенераторах высокого давления освещаются на основе анализа материалов о работе газового завода в Дорстене [ФРГ].

В состав газового завода входили цехи по газификации углей, очистке газов и сточных вод, производству серной кислоты и сульфата аммония.

Газогенераторный цех состоял из шести газогенераторов с внутренним диаметром 2,6 м, конструктивно значительно отлича-

ющихся от буроугольных газогенераторов. Газогенераторы для возможности использования спекающихся топлив были снабжены механическими устройствами, позволяющими разрыхлять загрузку угля, пока не будет перейден интервал размягчения. При создании такого механического разрыхляющего устройства было учтено поведение топлива при его нагреве под давлением. В отличие от генераторов, работающих при атмосферном давлении, когда пригодно механическое разрыхление, разрывающее коксовую корку только на поверхности слоя, в генераторах под давлением это оказывается недостаточным. В генераторах, работающих при атмосферном давлении, нагрев каменного угля до температуры выше точки размягчения происходит довольно быстро и в тонком слое (выход газов 4—5 нм³/кг угля, температура 500—600° С, скорость схода топлива 0,2 м/ч). В генераторах под давлением получается более толстый пластический слой (выход газа 1,5 ÷ ÷ 2,5 нм³/кг угля, температура 500—800° С, скорость схода топлива 1,2—1,5 м/ч). Причем глубокие зоны этого слоя находятся под нагрузкой собственной массы угля. Поэтому в данном случае потребовались устройства, действие которых распространялось бы на увеличенную глубину слоя топлива. Такое устройство было создано в виде нескольких охлаждаемых лопастей мешалки, вращающихся в горизонтальной плоскости и обеспечивающих одновременное перемешивание свежего угля с горячим коксом из более глубоких зон. Благодаря этому поступающий уголь постоянно отощается и спекание предупреждается. Механические устройства для предотвращения спекания были установлены также в газогенераторах диаметром 3,7 м на заводе в Сасольбурге (Южная Африка). Однако такое решение задачи борьбы со спеканием нельзя признать прогрессивным вследствие громоздкости его конструктивного оформления. Кроме этого, имеет место образование повышенного количества пыли, что требует расширения пылеулавливающей системы. Качество смолы при образовании большого количества пыли ухудшается. В связи с этим в технологической схеме заводов в Дорстене и Сасольбурге предусмотрен возврат уловленной тяжелой запыленной смолы (фусов) в верхнюю часть генератора специальным насосом.

Колосниковая решетка в газогенераторе — ступенчатого типа с дробильным устройством для шлака по ее периферии. Дутье подводится под решетку с двух противоположных сторон.

Привод колосниковой решетки боковой, расположенный на цилиндрической части корпуса газогенератора.

Общий вид каменноугольного газогенератора «Лурги», предлагаемого для сооружения на новых газовых заводах высокого давления в США, показан на рис. 74 [103].

Необходимо отметить, что для газогенератора высокого давления, работающего на каменных углях, разработан также вариант конструкции, в которой предусмотрен вал, устанавливаемый

в шахте по оси генератора и охлаждаемый водой. Он соединяет вращающуюся решетку с верхним вращающимся механическим устройством для ворошения угля. Таким путем удалось вывести привод решетки из зоны высоких температур газогенератора и избежать истирающего действия горячей золы топлива. При этом общий привод решетки и устройства для ворошения угля выведен в газовое пространство, где имеют место низкие температуры.

Зольный карман в газогенераторах на заводе в Дорстене и в газогенераторах последних конструкций расположен не сбоку, а в центре. Нижний затвор зольного кармана клапанный. Крышки, закрепляемые болтами, не применяются.

В газогенераторах в Дорстене газифицировались газовые слабо-спекающиеся каменные угли крупностью 8—30 мм, зольностью 20%, влажностью 5—8% и с выходом летучих 35%. Особенностью технологического режима работы газогенератора

являлся горячий режим ($\frac{H_2O}{O_2} = 4$ г/м³ без учета пара, поступающего из рубашки генератора). При этом достигалось легкое оплавление золы, способствующее ее удалению из генератора в виде более или менее однородных зерен. Зола из зольного кармана разгружалась в бункер, орошаемый водой. При выпуске золы из зольного кармана в бункер (5—6 мин) подача дутья в генератор не прекращалась. Экспансерный газ из зольного и угольного карманов сбрасывался через газгольдер в сеть сырого газа, поступавшего на очистку. Производительность отдельных газогенераторов достигала 14—16 тыс. нм³/ч по сырому газу. Температурный режим газификации был следующий: температура дутья 300° С, газа на выходе из газогенератора 600° С, после оросителя 250° С, после котла утилизатора 100° С. Температура золы в кармане 300° С. Температура воды в оросительном холодильнике 180° С. Содержание горючих компонентов в золе 1,5—2%. Состав сырого газа: 26,0% CO₂; 0,5% H₂S; 23% CO; 40% H₂; 9% CH₄; 1% N₂; 0,5% C_nH_m; следы O₂. Теплота сгорания газа Q_v равнялась 2900 ккал/нм³. Расход кислорода (100%-ного на 1000 нм³ сырого газа) составлял 175—180 м³. Из водяной рубашки

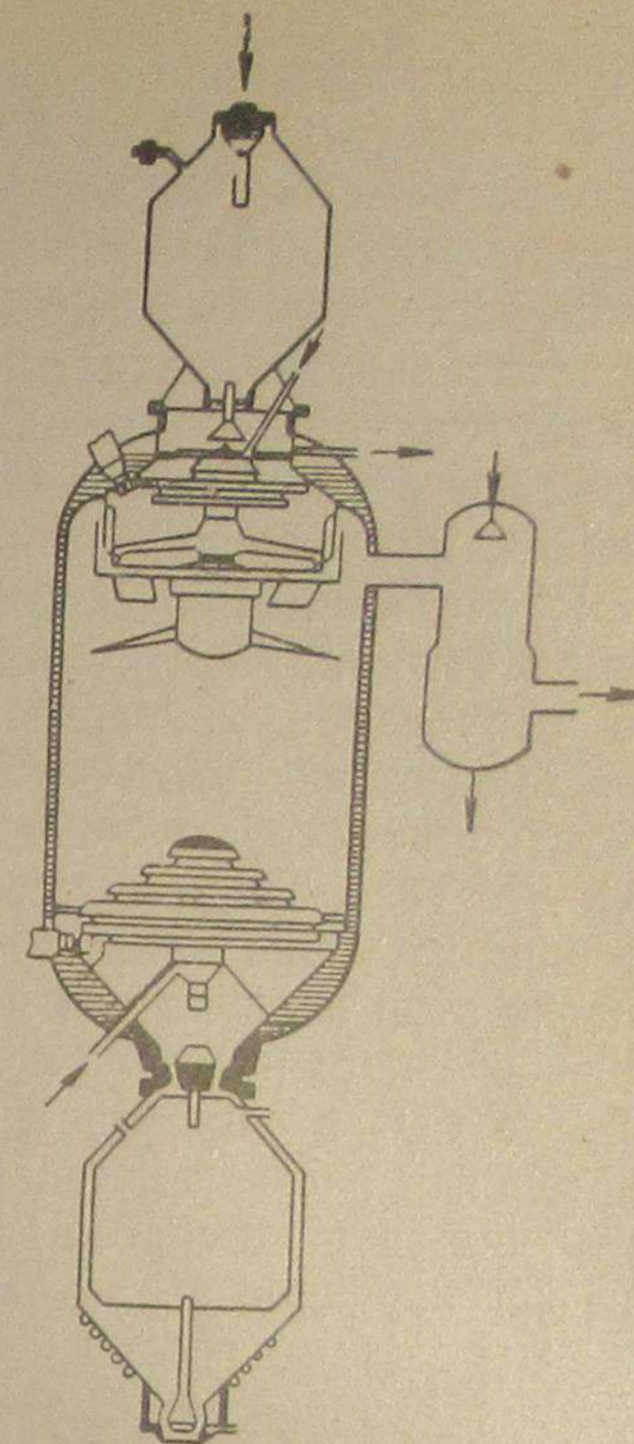


Рис. 74. Схема газогенератора «Лурги» для каменных углей

получалось примерно 250 кг/ч водяного пара, а в котле утилизатора — около 1,5 т/ч на 1 м² площади сечения генератора.

Очистка газа на заводе в Дорстене производилась прежде всего промывкой газа поглотительным маслом в скруббере. В нем улавливался газовый бензин со степенью очистки 95%. В качестве поглотительного масла использовалась фракция собственной каменноугольной смолы (200—280° С). Регенерация масла проводилась в смолоразгонном цехе, где оно смешивалось с сырой смолой, поступающей на дистилляцию.

После промывки маслом газ очищался от цианистых соединений отмывкой циркуляционной водой в скруббере. Часть воды из скрубберов непрерывно отводилась на отдувку цианистых соединений водяным паром. Далее газ подвергался алкацидной очистке от сероводорода до остаточного содержания его 0,7—0,6 г/м³ газа. Тонкая очистка газа от сероводорода производилась в башнях, заполненных обычной сухой очистительной массой. После этой очистки газ поступал на отмывку от СО₂ с помощью 25—30%-ного раствора поташа при температуре 70—80° С. Содержание СО₂ в очищенном газе составляло 2—3%. Отработанный поташный раствор регенерировался при $t = 105^{\circ}$ С. Для использования энергии сброса давления раствора поташа, поступающего на регенерацию, последний проходил экспансер-турбину.

Производство серной кислоты из уловленного сероводорода осуществлялось по обычной схеме: сжигание сероводорода в горизонтальной печи при 900° С с использованием тепла отходящих газов в котле утилизатора — контактное дожигание SO₂ в SO₃ в вертикальных печах с ванадиевым катализатором — поглощение SO₃ слабой серной кислотой в вертикальных башнях. Отходящие газы перед выбросом в атмосферу проходили фильтрацию в специальных керамических трубчатых фильтрах. Крепость получаемой товарной H₂SO₄ составила 78°. Вырабатываемая H₂SO₄ использовалась на этом же заводе для производства сульфата аммония. Необходимый для производства аммиак получали из сточной воды газового завода путем отгонки его паром в аммиачной колонне. Содержание летучего аммиака в воде составляло 6—8 г/л, а количество перерабатываемой воды на заводе достигало примерно 70 м³/ч.

Получавшаяся при газификации каменного угля смола выделялась в системе конденсации, отстаивалась в металлических резервуарах и направлялась на обычную атмосферную дистилляционную установку, состоящую из огневой трубчатой печи, дистилляционных колонн, трубчатых теплообменников и холодильников. Очистка фенольных сточных вод проводилась по фено сольванному методу, основанному на применении в качестве растворителя фено сольвана — смеси эфиров (в основном бутилацетата), выкипающих в пределах 110—130° С. Обесфеноленная вода, содержащая менее 25 г/л фенолов (степень очистки 99,5%), после разбавления условно чистыми водами сбрасывалась в водо-

емы. Расход бутилацетата составлял от 200 до 220 г/м³ воды, т. е. он был значительно меньше, чем на установке Шекинского завода.

Процессы второго направления характеризуются четким разграничением двух стадий газообразования — термического разложения в условиях, благоприятствующих гидрогазификации всех летучих веществ, гидрированию углерода и синтезу метана из окиси углерода и водорода и газификации углеродистого остатка в условиях, обеспечивающих получение нагретой до высоких температур газовой смеси с большим содержанием водорода и водяного пара. Основной рабочей зоной в процессах этого направления является зона термического разложения, совмещенная с зоной гидрогазификации.

Главным преимуществом таких процессов является максимальное использование возможностей получения метана при термическом разложении натурального топлива и активизация реакций гидрирования углерода, идущих с выделением тепла, которое используется в этом же процессе. Благодаря этому сокращается удельный расход кислорода и уменьшаются затраты на отмывку от СО₂ и последующее окончательное метанирование получаемого газа.

До сего времени отсутствуют промышленные установки для производства высококалорийных газов путем гидрогазификации природного твердого топлива. В стадии строительства опытно-промышленных установок находятся три таких процесса — Хайгэс, Синтейн и Бигэс (см. главу I).

В процессе Хайгэс поступающий в гидрогазификатор мелкозернистый уголь, предварительно обработанный для устранения спекаемости, последовательно проходит зоны низкотемпературной (температура топлива 650—750° С) и высокотемпературной гидрогазификации (температура топлива 800—850° С). Затем углеродистый остаток передается в другой реактор для получения влажной водородсодержащей газовой смеси, необходимой для осуществления процесса в гидрогазификаторе. Все процессы осуществляются под избыточным давлением 70—100 кгс/см² [40].

Процесс Бигэс [43] основан на двухзонной газификации пылевидного топлива в потоке на парокислородном дутье под избыточным давлением до 100 кгс/см² с жидким шлакоудалением. Угольная пыль вместе с водяным паром подается в нижнюю часть зоны термического разложения и подымается синтез-газом, нагретым до 1300—1400° С, образующимся в криволинейном потоке зоны газификации. Непрореагировавший углерод улавливается в циклоне и возвращается в зону газификации. Предварительная обработка для уменьшения спекающих свойств топлива в данном случае не требуется.

Газификация топлива в процессе Синтейн [41] осуществляется под избыточным давлением 70 кгс/см² в двух зонах с кипящим слоем и подачей в каждую из них парокислородного дутья. В верхней зоне, через которую проходит синтез-газ из нижней зоны,

поддерживаются относительно низкие температуры, необходимые для преимущественного развития гидрогазификации. В нижней зоне обеспечиваются условия полной газификации с кусковым золоудалением и максимальным метанообразованием. Для спекающихся углей предусматривается обработка в дополнительной третьей зоне реактора.

Для оценки особенностей разрабатываемых процессов целесообразно подробнее рассмотреть опубликованные результаты исследований в этом направлении. Частично они освещены при изложении основ получения газов с высокой теплотой сгорания.

В течение длительного периода исследования процесса гидрогазификации проводились в Англии Ф. Дентом [83]. Изучая процесс газификации каменных углей на парокислородном дутье под давлением, он пришел к выводу, что повышенное количество образующегося в этом процессе метана является результатом в основном взаимодействия водорода с веществом угля, а не результатом реакции гидрирования окиси углерода. Такой вывод соответствует данным наших исследований процесса газообразования при газификации твердого топлива под давлением [20].

Ф. Дент подробно изучил условия образования метана при нагреве углей и кокса в токе водорода при различных давлениях и температурах. Опыты проводились в аппаратах разного размера в стационарном и кипящем слоях. В малых реакторах со стационарным слоем при наружном обогреве, когда экзотермичность процесса мало влияла на распределение температур, было показано, что при любом давлении реакция начиналась примерно при температуре 500°C . Причем кривая образования метана обычно обнаруживала два максимума — при 550 и 750°C . Первый максимум был обусловлен реакцией с легко подающимися воздействию группами, содержащимися в сложных молекулах угольного вещества. Второй максимум, более четко выраженный при высоких давлениях, был результатом реакции водорода с циклическими углеродными соединениями топлива.

Скорость взаимодействия угля с водородом была наименьшей в том случае, когда уголь предварительно нагревался. Например, в опытах при температуре 800°C и $p_{\text{изб}} = 50$ кгс/см² было получено 7070, 6530, 5640 и 3790 ккал в метане из расчета на 1 кг полукокса, предварительно нагретого соответственно до 500 , 600 , 700 и 800°C .

При гидрогенизации кокса и графита в условиях опытов не было получено измеримых количеств метана, но при вводе каталитических добавок (щелочи и щелочноземельные металлы) метанообразование повышалось.

В табл. 44 приведены данные Ф. Дента, характеризующие связь между теплом водорода, израсходованного на реакции гидрогенизации 1 кг угля, и теплом, полученным в виде газообразных углеводородов после реакции.

Весьма отличались условия гидрогенизации топлив под давлением в реакторах больших размеров со стационарным слоем без наружного нагрева, но с подогревом дутья. В связи с выделением значительных количеств тепла при реакции углерода с водородом имели место неравномерность распределения температур в слое и движение реакционной зоны по ходу подачи водорода. Более высокий выход метана был при охлаждении газов путем теплообмена со свежим топливом в передней части реакционной зоны. Количество образовавшегося метана колебалось в незначительных пределах. Для угля с большим содержанием летучих оно составляло примерно 2500 ккал/кг.

Выходивший газ состоял из метана, полученного при термическом разложении угля и при реакции гидрогенизации полукокса. Трудности регулирования и поддержания температур при гидрогазификации топлива в стационарном слое в определенной мере были устранены при использовании кипящего слоя, в котором достигалась относительно равномерная температура по всей его высоте. Следует, однако, отметить, что в условиях кипящего слоя частицы сразу же при входе нагреваются до температуры слоя и не проходят стадию постепенного повышения температуры, в течение которой обычно образуется основное количество метана. Опыты проводились в реакторе диаметром 0,3 м с кипящим слоем высотой 2,75 м. Полученные при этом результаты гидрогенизации каменноугольного полукокса при $p_{\text{изб}} = 20$ кгс/см² даны в табл. 45.

На основании проведенных опытов Ф. Дент установил, что для получения высококалорийных газов из углей с высоким выходом летучих наиболее пригоден двухступенчатый процесс, при котором уголь подвергается гидрогенизации перед газификацией. Однако при этом следует учитывать возможное снижение выхода газообразных углеводородов в связи с большим выделением тепла, приводящего к значительному повышению температур реагирующих веществ и ухудшению условий протекания реакции в нужном направлении. Устранить это возможно: применением катализаторов для проведения гидрогенизации при более низких температурах; применением рециркуляции газов; использованием тепла реакции гидрогенизации для проведения эндотермических реакций газификации углерода с водяным паром; выводом из зоны гидрогенизации непрореагировавшего углерода.

Результаты исследования Ф. Дента и указанные методы обеспечения нормального протекания реакций гидрогенизации были

Таблица 44

Давление $p_{\text{изб}}$ кгс/см ²	Тепло, ккал/кг	
	по расходу водорода	по приходу углеводородов
1	—	838
5	816	2284
10	1507	3297
25	2670	5022
50	3805	6845
100	4800	7718

Таблица 45

Температура слоя, °С	Гидрирующий газ	Средняя продолжительность пребывания топлива в слое, мин	Время контакта газов с топливом, с	Выход метана, ккал/кг	Теплота сгорания газа, ккал/нм³
820—850	Водород	45	20	3125	3830
800—830	H ₂ : CO = 13 : 1	30	18	2250	3740
800	H ₂ : CO = 13 : 1	17	14	1500	4000
800—840	Рециркуляционный газ	30	18	1625	4065
825	Водяной газ	42	18	1575	2950
830	» »	24	25	725	3000

использованы в американских разработках этого процесса (процесса Хайгэс). В Чикагском институте газовой технологии изучали кинетику отдельных реакций гидрогенизации углей. Были подвергнуты гидрогазификации бурые и каменные угли различных свойств при избыточном давлении до 100 кгс/см², температурах до 1150°С с применением в качестве дутья водорода и водяного пара и их различных смесей. Результаты этих исследований позволили установить оптимальные условия гидрогазификации, которую необходимо проводить последовательно при двух режимах в разделенных участках реакционной зоны. Оптимальными показателями первого режима (низкотемпературная гидрогазификация), который должен обеспечить прямое преобразование части угля в метан путем термического разложения в среде водорода, являются избыточное давление 70—100 кгс/см², температура водородсодержащего дутья 870—900°С, температура поступающего топлива 650—700°С. При этом количество угля, вступающего в реакцию составляет 25—30% исходного. Второй высокотемпературный режим стадии гидрогазификации в процессе Хайгэс обеспечивает протекание реакций метанообразования при более медленном взаимодействии пароводородной смеси с менее реактивным углеродистым остатком. Он характеризуется температурами дутья 950—1000°С, углеродистого остатка 800—850°С и тем же общим давлением процесса. Всего на стадии гидрогазификации используется примерно половина загружаемого угля. Дутье необходимого состава для гидрогазификации получали в отдельном аппарате путем соответствующей газификации углеродистого остатка. Состав дутья, получаемого по трем различным вариантам газификации, дан в табл. 46 [40].

Требованиям гидрогазификации наиболее соответствует газ, получаемый в железопаровом процессе (табл. 47). Это подтверждается приведенным в табл. 47 составом газов, выходящих из гидрогазификатора при подаче туда дутья.

После удаления (CO₂ + H₂O + H₂S) содержание метана в газе, выходящем из гидрогазификатора с электротермической газификацией углеродистого остатка, будет равно 29,6%, с парокислородной газификацией — 25,1%, а при железо-паровом процессе — 43%.

Таблица 46

Компонент дутья	Электротермическая газификация	Парокислородная газификация	Железопаровой процесс
CO	18,7	15,0	1,2
CO ₂	10,5	15,0	1,6
H ₂	32,2	23,3	44,7
H ₂ O	33,6	43,2	51,0
CH ₄	4,8	3,4	—
H ₂ S	0,2	0,1	1,5
Итого . . .	100,0	100,0	100,0

Таблица 47

Вариант газификации углеродистого остатка	Состав газа, %							
	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂ S	Другие
Электротермический	21,3	14,4	24,2	17,1	19,9	0,8	1,3	1,0
Парокислородный	18,0	18,5	22,8	24,4	14,1	0,5	0,9	0,8
Железопаровой	7,4	7,1	22,5	32,9	26,2	1,0	1,5	1,4

В процессе Бигэс гидрогазификация проводится в одной реакционной зоне в пылегазовом потоке при более высоких температурах по сравнению с температурами в процессе Хайгэс. Температура водородсодержащего дутья, поступающего для гидрогазификации из зоны газификации, равна 1400—1500°С. В этих условиях пылевидные частицы угля сразу же нагреваются до высоких температур, превышающих оптимальные температуры гидрогазификации (температура выходящего из зоны гидрогазификации газа равна 930—950°С), однако при этом эффективно протекают реакции углерода с водяным паром. Поэтому суммарный газ в процессе Бигэс по сравнению с газом в процессе Хайгэс характеризуется пониженным содержанием метана (около 20% против 45%) и повышенным — смеси водорода и окиси углерода.

Преимуществами процесса Бигэс, обусловленными высоким температурным режимом, являются повышенная интенсивность

газификации углеродистого остатка, отсутствие ограничений по спекаемости применяемого топлива и некоторое упрощение газоочистки вследствие полного крекинга и конверсии конденсирующихся углеводородов (смола). Наряду с этим, имеет место повышенный удельный расход кислорода и увеличение числа теплоиспользующего оборудования. Пониженное содержание метана в газе, получаемом из газогенератора, наблюдается также и в процессе Синтейн. В нем температурный режим кипящего слоя зоны гидрогазификации регулируется количеством подаваемого туда парокислородного дутья, причем температура выходящего газа значительно ниже, чем в процессе Бигэс, и составляет около 400° С. Большая часть расходуемого парокислородного дутья подается в нижнюю зону газогенератора для газификации углеродистого остатка, которая проводится с кусковым золоудалением или с выгрузкой неполностью прогазифицированного углерода. Невысокий выход метана в процессе Синтейн может быть объяснен недостаточной концентрацией в синтез-газе, поступающем в зону гидрогазификации, основного реагента (водорода), что связано с повышенным содержанием водяного пара в дутье, подаваемом в зону газификации для обеспечения сухого золоудаления. При этом облегчается подготовка сырого газа (путем конверсии окиси углерода) для последующего каталитического метанирования.

Степень сложности аппаратного оформления указанных процессов пока оценить трудно. Это можно сделать после сооружения крупных опытно-промышленных установок. Следует отметить, что по технико-экономическим показателям, как это было установлено в США соответствующими расчетами, выполненными по единой методике, рекомендованной отделом Угольных исследований (OCR), рассмотренные процессы мало отличаются [105]. Расчетные экономические показатели представляют интерес только для сравнительной оценки эффективности различных процессов. Так, для процессов Бигэс и Хайгэс (с водородом на парокислородном дутье) при мощности установок 300 000 нм³/ч по газу — заместителю природного газа общие капиталовложения составляют соответственно 142,35 и 147,22 млн. долларов, а стоимость 1000 нм³ газа — 19,5 и 19,0 долларов. Некоторое снижение капиталовложений и стоимости газа (примерно на 10—12%) выявляется для процесса Хайгэс в случае получения водорода железо-паровым или электротермическим путем.

Для технологической оценки процесса Хайгэс представляют интерес также предварительные результаты работы первой крупной опытной установки мощностью 3 т/ч по углю, введенной в эксплуатацию в 1972 г. в Чикаго [40, 106].

Технологическая схема этой установки включает оборудование и устройства по: подготовке угля (сушка, размол, а для каменных углей также легкое их окисление); приготовлению вязкой угле-нефтяной пульпы и ее транспорту под давлением в реактор; основной гидрогазификации угле-нефтяной пульпы; очистке полу-

чаемого газа; метанированию очищенного газа; производству водорода из твердого остатка после гидрогазификации.

Первые опыты были проведены с бурым углем ($W^p = 34\%$). Подсушенный и размолотый уголь имел следующие показатели перед подачей в гидрогазификатор: 4,05% W^p ; 12,66% A^p ; 40,17% V^p ; 43,12% фиксир. углерода; 1,04% S^p ; 65,24% C^c ; 4,47% H^c ; 1,16% N_2^c ; 0,04% Cl^c ; 1,08% S^c ; 13,19% A^c ; 14,82% O_2^c .

Гранулометрический состав топлива: примерно 65% класса 0,25 — 2,5 мм, около 25% класса 0,07 — 0,25 мм и около 10% меньше 0,07 мм.

Применяемая для газификации угле-нефтяная пульпа содержала по массе 45% угля и готовилась с помощью центробежного циркуляционного насоса при давлении $p_{изб} = 3,5$ кгс/см².

Пульпа в гидрогазификатор подавалась при давлении 70 кгс/см² поршневым насосом.

Основной аппарат для гидрогазификации имел следующие размеры: внутренний диаметр 1,68 м, высоту 41 м.

Схема опытного гидрогазификатора показана на рис. 75.

При работе газификатора выявились трудности в поддержании надлежащего гидродинамического режима одновременной работы нескольких кипящих слоев, связанных друг с другом переточными каналами для поднимающихся горячих газов и опускающихся угольных частиц. Особенно тщательного наблюдения и регулировки требовала зона испарения нефтяных фракций и выделения угольных частиц для последующей гидрогазификации. Получаемый газ очищался в скрубберах с применением водных растворов дигликолямина и щелочи. Была достигнута практически полная очистка от сероводорода и сероорганических соединений при ничтожном содержании двуокиси углерода. Состав газа после газоочистки перед поступлением в аппараты для метанирования был следующий: 32,75% CH_4 ; 11,71% CO ; 37,60% H_2 ; 17,80% N_2 ; 0,09% Ar .

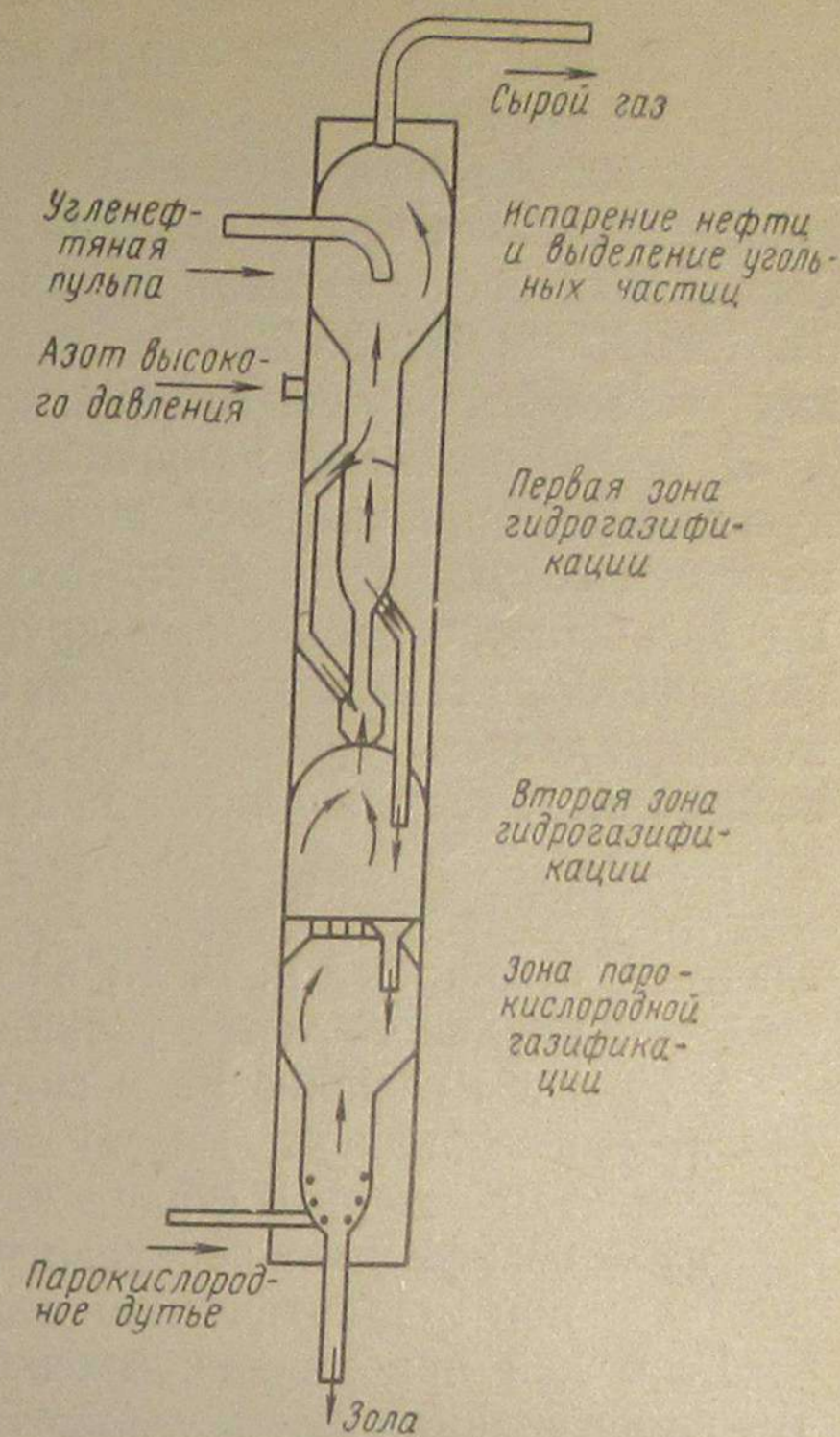


Рис. 75. Схема гидрогазификатора опытной промышленной установки Хайгэс

Метанирование проводилось без предварительной конверсии окиси углерода в двух аппаратах, заполненных слоем частиц катализатора размером 5—6 мм (никель на кизельгуре). Отъем выделяющегося при реакции тепла осуществлялся холодным циркуляционным газом. Объемная скорость составляла 3600 ч⁻¹. Состав газа после метанирования был следующий: 67,93% CH₄; 0% CO; 6,58% H₂; 25,28% N₂; 0,17% Ar. Высшая теплота сгорания безазотистого газа составляла около 9000 ккал/м³.

Процессы третьего направления предусматривают безостаточную газификацию твердого топлива под давлением и последующую каталитическую переработку полученного синтез-газа в метан. По сравнению с процессами других направлений, при которых выходящий из газогенератора газ содержит некоторое количество метана, процессы третьего направления характеризуются меньшим к. п. д. газификации топлива:

$$\eta_{\Sigma} = \eta^{\circ} + (1 - \eta^{\circ}) \eta_1 \eta_2,$$

где η_{Σ} — суммарный к. п. д.; η° — коэффициент перехода потенциального тепла топлива в тепло метана при термическом разложении и гидрогазификации;

η_1 — коэффициент газификации топлива на синтез-газ с учетом потерь в стадии гидрогазификации;

η_2 — коэффициент перехода тепла синтез-газа в тепло метана при каталитическом метанировании.

Если для приближенной оценки исходить из того, что при гидрогазификации можно добиваться $\eta^{\circ} = 0,5$, и если принять, что $\eta_1 = 0,7$ и $\eta_2 = 0,8$, то суммарный к. п. д. процессов гидрогазификации будет равным 0,78. Для процессов третьего направления при тех же значениях η_1 и η_2 суммарный к. п. д. газификации будет равен 0,56. В связи с этим при технологическом оформлении этих процессов для снижения потерь топлива необходимо обеспечивать надлежащее теплоиспользующее оборудование.

Для производства синтез-газа из твердого топлива в настоящее время имеется ряд достаточно освоенных процессов, а также новых предложений, получивших ту или иную разработку. Однако пока еще не созданы мощные газогенераторы, соответствующие масштабам крупного производства газов заданного состава, пригодных для получения из них газов — заменителей природного газа. Для этой цели предлагаются процессы Копперс-Тотцека, Консоль, Юнион-Карбайд, Келлог и Этгэс (см. главу I).

В процессе Копперс-Тотцек предусматривается парокислородная газификация угольной пыли при температуре 1500° С с жидким шлакоудалением. Используемый в этом процессе газогенератор отличается своим конструктивным выполнением (противоположно направленными горящими пыледутьевыми потоками, паровая завеса вокруг ядра газифицируемого потока топлива, достаточные турбулизация и смешение реагентов). Могут быть использованы любые угли без ограничения по спекаемости. Про-

цесс освоен в промышленном масштабе при атмосферном давлении, однако производительность газогенератора была невысокой — до 10 000 м³/ч по синтез-газу. Достижимая объемная интенсивность процесса в газогенераторах Копперс-Тотцек не превышала 3000 кг/(м³·ч). Процесс требует повышенного удельного расхода кислорода и тщательного управления для предотвращения опасности шлакования, эрозии футеровки и больших потерь углерода.

В связи с трудностью конструктивного выполнения для этого процесса мощного газогенератора, работающего при высоких давлениях, сложности его эксплуатации и невысокой интенсивности газификации, процесс Копперс-Тотцек следует считать малоприменимым для получения газов — заменителей природного газа.

В процессах Консоль и Юнион-Карбайд синтез-газ получается под давлением в кипящем слое мелкозернистых угольных частиц с помощью твердого теплоносителя. В процессе Консоль в качестве теплоносителя используется доломит. Он реагирует также с образующейся двуокисью углерода, выделяя при этом дополнительное тепло (процесс с акцептором CO₂), необходимое для процесса газификации. В качестве циркулирующего твердого теплоносителя в процессе Юнион-Карбайд используются спекшиеся частицы золы, образующиеся при сжигании углей на воздушном дутье в отдельной камере.

Для получения газов — заменителей природного газа, по-видимому, наиболее пригодным может быть процесс Консоль, в котором частицы доломита выполняют ряд функций, способствующих протеканию процесса, — вносят в реакционную зону физическое тепло, выделяют тепло за счет реакций с CO₂, повышая при этом в газе концентрацию окиси углерода и водорода, и в случае сернистого топлива поглощают сероводород из образующихся газов.

Процесс Юнион-Карбайд не имеет этих технологических преимуществ, которые в значительной мере могут компенсировать трудности осуществления процессов газификации с твердым теплоносителем.

Известно, что многочисленные и длительные разработки процессов газификации топлива с применением твердого теплоносителя не позволили развернуть на этой основе промышленное производство синтез-газов главным образом вследствие трудностей, связанных с необходимостью обеспечить многократность циркуляции теплоносителя и требуемые высокие температуры процесса.

Следует отметить, что эти трудности характерны и для процесса Консоль, в котором возможны плавление и агломерация циркулирующей обожженной массы доломита при температурах выше 900° С и избыточных давлениях 10—15 кгс/см². Поэтому удовлетворительными видами топлива для газификации по-

процессу Консоль (с акцептором CO_2) считаются реакционноспособные бурые и молодые каменные угли.

Перспективность применения процесса Консоль в схемах получения из углей газов — заменителей природного газа установлена также последними технико-экономическими расчетными данными для различных вариантов крупных газовых заводов [107]. Из других ранее названных предложенных процессов третьего направления процессы Келлог и Этгэс пока технологически наименее отработаны.

Недостаточная технологическая проработанность обоих процессов не позволяет в настоящее время оценить их перспективность.

Процессы четвертого направления характеризуются комплексным использованием органической части топлива и получаемого при его газификации газа. В этом случае наряду с получением горючих газов и побочных продуктов газификации осуществляется также синтез ряда химических продуктов, в результате чего значительно улучшается экономика как производства газа, так и получения химической продукции.

Возможность производства на газовом заводе химических продуктов обусловлена наличием в газе, получаемом при газификации твердого топлива, значительного количества окиси углерода и водорода, которые могут явиться сырьем для различных химических синтезов. Эти компоненты газа могут быть использованы для производства аммиака, метанола, высших спиртов и сырья для органических синтезов.

Остаточный газ, являющийся высококачественным топливом, может быть передан для дальнейшего газоснабжения.

Производство газа по схеме газохимического использования твердого топлива и газа характеризуется гибкостью. Она позволяет удобно регулировать относительную выработку газа и химической продукции, благодаря чему весьма упрощаются вопросы регулирования производства газа в соответствии с суточным и сезонным графиком его потребления.

Применение в промышленных схемах комплексного газохимического использования твердого топлива и газа, газификации под высоким давлением имеет ряд преимуществ. Эти преимущества заключаются в том, что при газификации под давлением получается сжатый газ, готовый к передаче по дальнему газопроводу и к химическим синтезам, осуществляемым в большинстве случаев также под высоким давлением. Состав газа высокого давления в зависимости от режима газификации может изменяться в значительных пределах. После переработки газа в химические продукты теплота сгорания остаточного газа дополнительно увеличивается.

Производство газов высокой теплоты сгорания по схеме газохимического использования твердого топлива и газа в СССР явилось объектом ряда технико-экономических исследований для

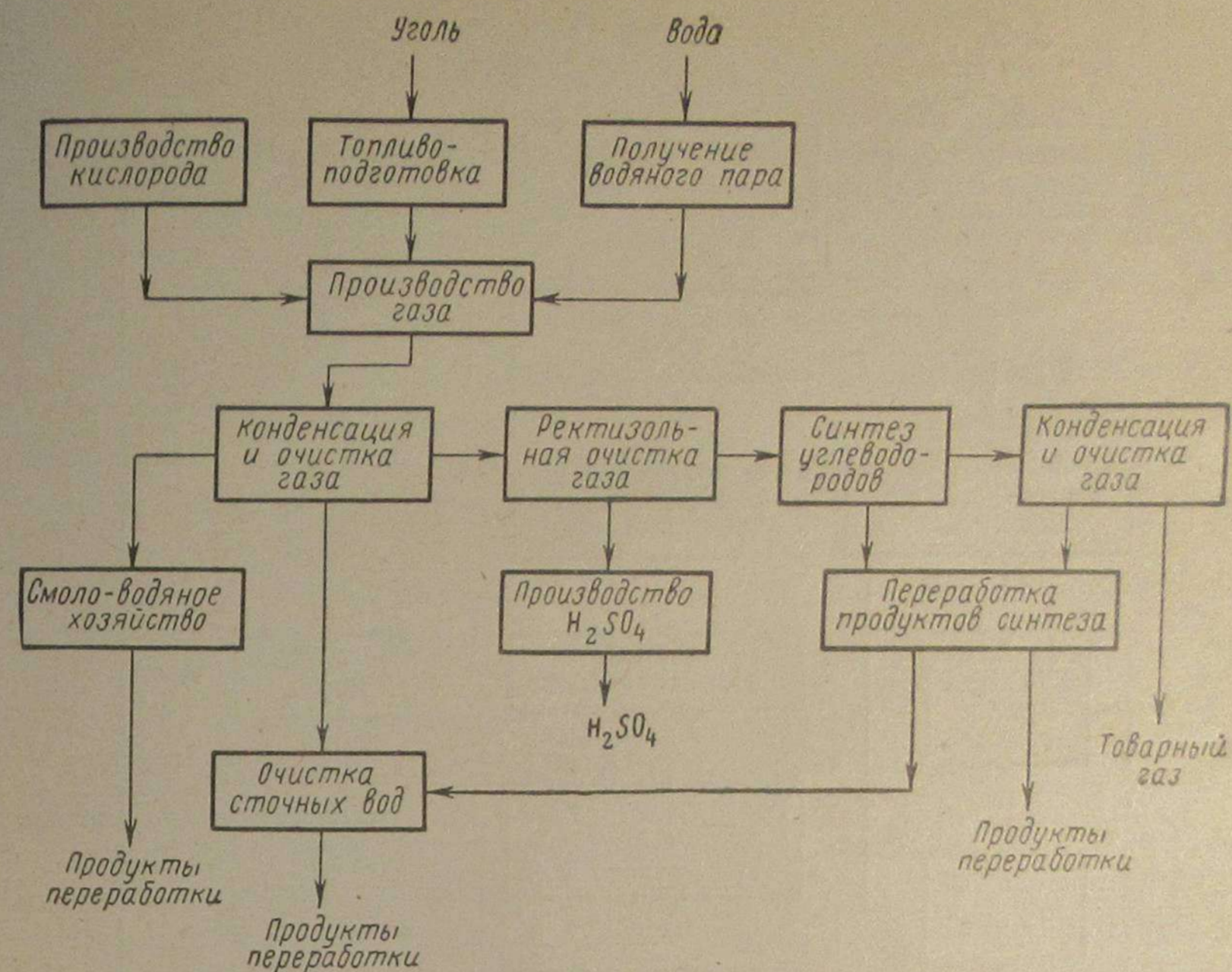


Рис. 76. Схема производства высококалорийного газа с одновременным синтезом CO и H_2 различных углеводородов

оценки народнохозяйственной целесообразности развития этого направления.

Все сопоставления проводились применительно к использованию дешевых бурых углей Канско-Ачинского бассейна (итатских, ирша-бородинских) [108].

Были рассмотрены следующие варианты производства газов с высокой теплотой сгорания:

газификация твердого топлива под высоким давлением;

газификация твердого топлива под высоким давлением с одновременным синтезом различных углеводородов (рис. 76);

газификацией твердого топлива под высоким давлением с одновременным синтезом аммиака (рис. 77).

Не останавливаясь на подробном описании технологических схем указанных вариантов, отметим некоторые их особенности.

Схема первого варианта была осуществлена на Щекинском газовом заводе. В отличие от схемы этого завода для расчетов были приняты:

более мощные газогенераторы (диаметр 3,7 м вместо 2,5 м) производительностью 20 000 $\text{нм}^3/\text{ч}$ по газу вместо 4500 $\text{нм}^3/\text{ч}$;

более эффективная очистка газа от примесей. Вместо этаноламиновой очистки газа принята ректизольная очистка (очистка метанолом при низких температурах).

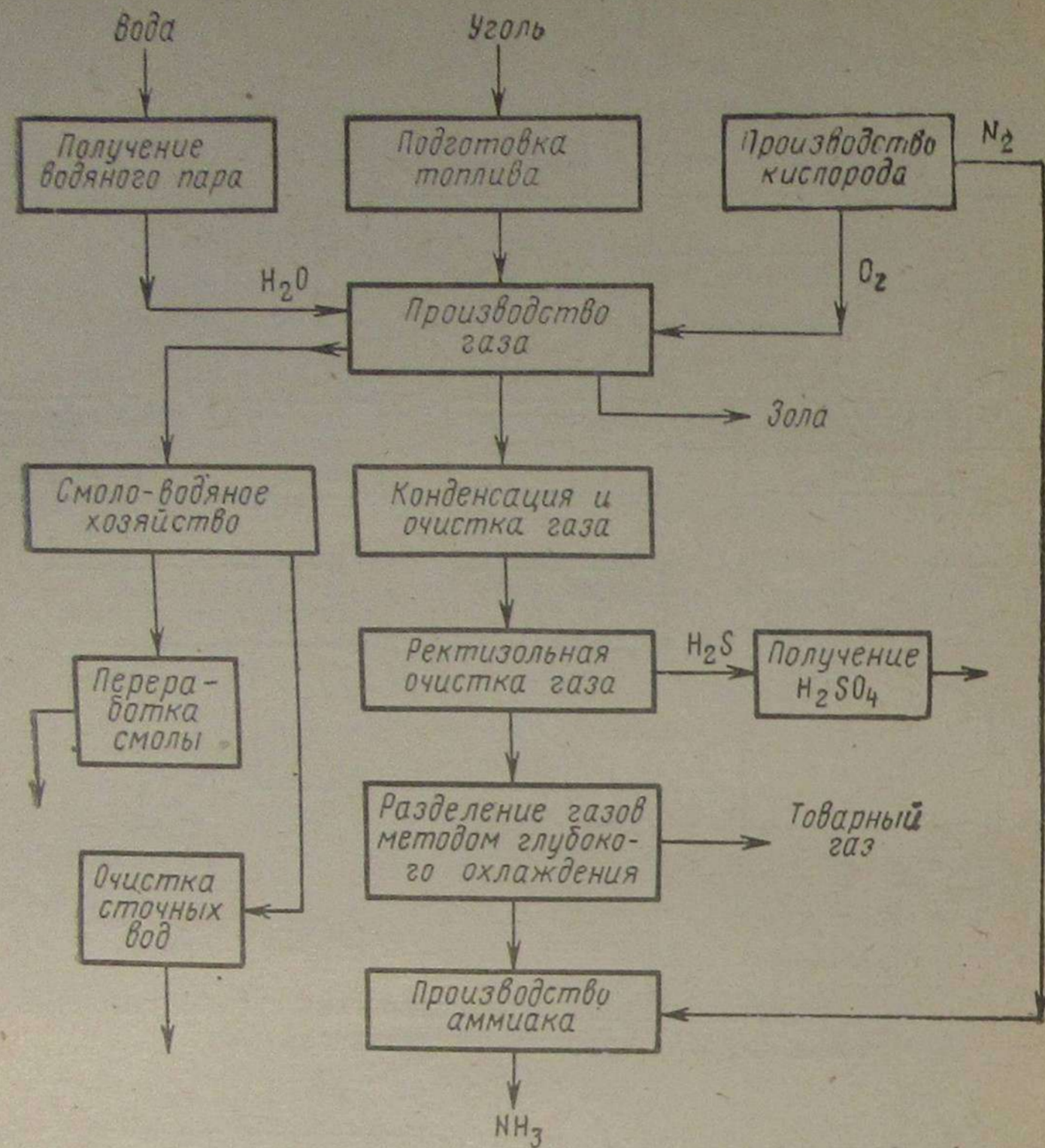


Рис. 77. Схема производства высококалорийного газа с одновременным синтезом аммиака

Схема второго варианта отличается от схемы первого варианта тем, что газ после ректизольной очистки направляется на синтез химических продуктов и сырья для органических синтезов. В реакторах синтеза образуются химические продукты из компонентов газа CO и H_2 , имеющих наименьшую теплоту сгорания. Остаточный газ обогащается метаном, и его теплота сгорания повышается.

Рассмотренные варианты схемы отличаются друг от друга характером применяемого катализатора ($\text{Co} - \text{Th}$, $\text{Fe} - \text{Cu}$ и Fe -катализаторы).

Предположено, что синтез углеводородов в связи с некондиционностью состава газа осуществляется по упрощенной схеме — на $\text{Co} - \text{Th}$ -катализаторе в две ступени (обычно в промышленности в три ступени) и на $\text{Fe} - \text{Cu}$ -катализаторе в одну ступень (обычно в промышленности в две ступени).

Переработка продуктов синтеза осуществляется с целью получения химической продукции (растворителей, кислот, спиртов, сырья для моющих средств и др.).

Схема третьего варианта отличается от схемы первого варианта тем, что газ после ректизольной очистки используется для синтеза аммиака.

По этому варианту предусматривается конверсия очищенного газа водяным паром, отмывка конвертированного газа от CO_2 , разделение его методом глубокого охлаждения и синтез аммиака. Остаточный газ содержит небольшое количество окиси углерода и имеет высокую теплоту сгорания (6000 ккал/нм^3).

При определении экономического эффекта продукция оценивалась двумя способами — по действующим отпускным ценам для Красноярского края и по средневзвешенной себестоимости получения аналогичной продукции в нефтяной или других отраслях промышленности.

Все три варианта были рассчитаны для завода мощностью 1 млрд. $\text{нм}^3/\text{год}$ газа с теплотой сгорания 3700 ккал/нм^3 при стоимости исходного топлива 1,2 руб./т (франко-завод), пара 1 руб./т, электроэнергии 0,35 коп./кВт·ч.

В расчетах были использованы проектные данные соответствующих производств.

Капиталовложения в общезаводское хозяйство были приняты по комплексным схемам в размере 120% от капиталовложений в технологические цехи, а по схемам отдельного получения — в размере 150%.

По первому варианту при газификации мелкозернистых канско-ачинских углей на парокислородном дутье под давлением $P_{\text{изб}} = 20 \text{ кгс/см}^2$ наряду с годовой выработкой 1 млрд. нм^3 газа с теплотой сгорания $Q_{\text{в}} = 3700 \text{ ккал/нм}^3$ получается более 106 тыс. т попутной продукции, в том числе 61 000 т смолы, 20 000 бензина и 6000 т сырых фенолов.

Капиталовложения и цеховые эксплуатационные расходы (%) для этого варианта по фазам производства распределяются следующим образом:

	Капиталовложения	Цеховые эксплуатационные затраты
Топливоподготовка (сушка, сортировка)	18,0	17,5
Производство газа	24,0	47,8
Очистка газа	24,0	21,4
Сушка и одоризация газа	0,7	0,7
Получение кислорода	23,8	—
Получение попутной продукции (с учетом дефеноляции)	9,5	12,6
	100,0	100,0

Капиталовложения примерно одинаково распределяются на производство газа, его очистку и получение кислорода. Меньший процент (18%) затрат падает на топливную подготовку. Примерно половина эксплуатационных затрат приходится непосредственно на производство газа и около одной пятой — на его очистку. Структура себестоимости газа следующая: затраты на уголь 13%,

кислород 12%, энергетические затраты около 25% и затраты, связанные с капиталовложениями, около 20%. Трудовые затраты имеют небольшой удельный вес в стоимости газа.

Технико-экономические подсчеты по первому варианту представляли также интерес в аспекте сравнительной оценки показателей газификации подмосковного и канско-ачинского углей.

Было установлено, что себестоимость 1000 нм³ производимого газа значительно ниже проектной себестоимости аналогичного газа из подмосковных углей (10—11 руб. против 24 руб.).

Значительное улучшение экономических показателей имеет место при производстве из углей высококалорийного газа с одновременным синтезом химических продуктов (табл. 48).

Т а б л и ц а 48

Наименование показателя	Газовый завод	Производство газа и продуктов синтеза углеводородов на железном катализаторе	Производство газа и аммиака
Выработка товарной продукции			
Газ, млн. нм ³ :			
$Q_v = 3870$ ккал/нм ³	1000	—	—
$Q_v = 4468$ ккал/нм ³	—	614,0	—
$Q_v = 5040$ ккал/нм ³	—	—	452
В пересчете на $Q_v = 8000$ ккал/нм ³	485	342,5	285,0
Попутная продукция газификации, тыс. т	107,7	107,7	107,7
Продукты синтеза углеводородов, тыс. т	—	80,7	—
Аммиак, тыс. т	—	—	229
Соотношение размеров капиталовложений:			
в газохимическом производстве	1,0	1,10	1,36
при раздельном производстве аналогичной продукции	1,0,	1,23	1,55
Соотношение размеров эксплуатационных расходов:			
в газохимическом производстве	1,0	1,39	1,58
при раздельном производстве аналогичной продукции	1,0,	1,60	1,83

Теплота сгорания остаточного газа после синтеза значительно повышается, но снижается доля потенциального тепла, остающегося в газе, поскольку часть потенциального тепла переходит в продукты синтеза. Изменение в суммарном количестве тепла по отношению к исходному газу составляет при синтезе углеводородов на Fe — Cu-катализаторе 30%, на Fe-катализаторе — 40%, на Co — Th-катализаторе — 43%, а при синтезе аммиака — 60%.

При синтезе на Co — Th-катализаторе получается больше сырья для тонких моющих средств и растворителей. По вариантам синтеза на Fe — Cu- и Fe-катализаторе образуется значительное количество спиртов и кислот.

Приведенные данные достаточно убедительно показывают экономическую эффективность газохимических схем производства высококалорийного газа.

По сравнению с раздельным промышленным производством аналогичной продукции при газохимических технологических схемах сокращаются суммарные капиталовложения на 15—20%, а эксплуатационные затраты — на 20—25%. Если принимать капиталовложения и себестоимость всей товарной продукции, кроме газа, по данным для раздельного производства, то показатели производства высококалорийного газа значительно улучшаются. Подсчетами установлено, что в этом случае себестоимость газа на газохимическом заводе по сравнению с себестоимостью газа на газовом заводе снижается в 2,5—3 раза.

Технико-экономические расчеты были сделаны также применительно к газохимическому производству аммиака и высококалорийного газа. В основу расчетов был принят процесс газификации канско-ачинских углей в кипящем слое под давлением $P_{\text{наб}} = 20$ кгс/см² [100]. Мощность газохимического комбината определялась заданной производительностью по аммиаку, что в свою очередь обуславливало остаточную производительность по товарному газу. Экономические показатели раздельного производства аммиака и высококалорийного газа определялись из общих затрат на весь комбинат так называемым массовым методом, т. е. по физическому объему газов, расходуемых на получение того или иного продукта. Технологическими расчетами было установлено, что в намеченном комбинате на химическую переработку направлялось 78%, а на производство товарного газа 22% вырабатываемого газа. Выполненные расчеты показали, что на производство аммиака приходится 85,6% всех капиталовложений, а на производство высококалорийного газа — 14,4%. Удельные капиталовложения составили 40 руб. на 1000 нм³ газа.

Себестоимость 1000 нм³ высококалорийного газа ($Q_v = 4600$ ккал/нм³) составила 9,8 руб., или 16—17 руб. в пересчете на газ, аналогичный по теплоте сгорания природному газу, т. е. она оказалась близкой к средней отпускной цене природного газа по Союзу.

Полученные экономические показатели производства аммиака на газохимическом комбинате сравнивались с показателями производства аммиака из природного газа. В качестве сырья условно был принят природный газ Тюменской обл. и Якутской АССР. В первом случае допускалось, что аммиак производится на месте добычи газа и затем перевозится по железной дороге в тот же пункт потребления, куда транспортируется аммиак из искусственного газа. Во втором случае в тот же пункт потребления

передается природный газ, где он перерабатывается в аммиак. При сравнении всех вариантов были учтены затраты на сырьевую и энергетическую базы, транспорт и переработку исходного сырья.

Основные экономические показатели по сравниваемым вариантам даны в табл. 49.

Таблица 49

Наименование показателя	Аммиак, получаемый на месте потребления		Аммиак привозной
	из природного газа	из бурых углей	
Годовая производственная мощность завода, % варианта получения аммиака из природного газа	100,0	100,0	100,0
Расстояние перевозки сырья или аммиака, км	2500,0	100,0	2000,0
Удельные капиталовложения на 1 т, % варианта получения аммиака из природного газа	100,0	114,0	91,3
Структура капиталовложений, %:			
сырьевая база	11,0	5,1	9,4
энергетическая база	12,9	25,9	14,1
транспорт	17,0	1,1	11,0
переработка	59,1	67,9	65,5
Приведенные затраты, % к варианту получения аммиака из природного газа	100,0	112,5	95,0

На основании полученных данных можно сделать вывод, что после некоторого улучшения технологии производства газов (упрощения его очистки, использования попутной продукции и др.) можно рассчитывать на получение технико-экономических характеристик газохимических комбинатов, работающих на угле, близкие к этим же характеристикам в случае применения природного газа.

Газохимическое использование канско-ачинских углей может явиться достаточно эффективным также при совместном производстве метанола и высококалорийного газа.

В мировой газовой технике проявляется интерес к производству метанола для его использования в качестве топлива. Он вызван экономическими выгодами дальнего транспорта метанола по сравнению с таковыми при транспорте сжиженного природного газа, где требуется применение техники низкого холода. Транспорт жидких топлив по трубопроводам имеет также экономические преимущества по сравнению с транспортом сжатого природного газа.

Транспортные свойства метанола мало отличаются от соответствующих свойств нефти и нефтепродуктов. Для хранения, налива

и перевозки метанола могут использоваться хранилища и установки обычного типа, применяемые для нефти. Если учесть также современные достижения технологии синтеза метанола (низкое давление) и то, что производство метанола при применении его в качестве топлива может осуществляться по упрощенной схеме (например, без ректификации), то выявляются многие преимущества использования канско-ачинских углей на основе газификации с целью получения транспортабельного жидкого топлива.

3

ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗОВ, ГАЗОВ-ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ И ВОДОРОДА

В современной промышленности широко применяются различные смеси окиси углерода и водорода в качестве основного сырья для разнообразных технологических процессов. В химической промышленности используются в большом количестве синтез-газы при синтезах многих товарных продуктов — аммиака, метанола, высших спиртов, парафинов и др. На основе получения синтез-газов разрабатываются также процессы крупномасштабного производства из углей газов — заменителей природного газа. В черной и цветной металлургии широко используются газы-восстановители — в доменном производстве для прямого получения железа, восстановления окислов никеля, меди, вольфрама и др. Непрерывно возрастает потребление разными отраслями промышленности смесей $\text{CO} + \text{H}_2$, используемых для последующей переработки в товарный водород.

Требования к составу используемых смесей окиси углерода и водорода определяются в основном технологическими и экономическими факторами. Технологические газы не должны содержать примеси, загрязняющие или отравляющие катализаторы или материалы. Так, при всех каталитических процессах использования технологических газов не допускается содержание в них механических примесей, а также сернистых, цианистых, мышьяковистых и других газообразных соединений, являющихся ядом для катализаторов.

Содержание кислородсодержащих примесей (CO и CO_2) в газе, поступающем на катализатор синтеза NH_3 , не должно превышать $25 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Газы-восстановители, применяемые в металлургических процессах, должны содержать максимальное количество водорода и окиси углерода и не больше 5—7% газов-окислителей ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Все остальные требования к технологическим газам обусловлены преимущественно экономическими соображениями. Так, наличие балластных компонентов сказывается на интенсивности

процессов использования газов (снижение концентрации реагирующих газов) и связано с повышенными затратами на их циркуляцию, очистку и т. д. Требования к товарным газам заданного состава в большинстве случаев не могут быть обеспечены в основном процессе газификации топлив, и поэтому в технологической схеме газового производства обычно предусматривают операции по соответствующей обработке и очистке газов (см. главу V).

В настоящее время можно отметить некоторые тенденции в развитии техники получения газов заданного состава из твердого топлива.

Прежде всего можно констатировать отказ от периодических процессов и переход на непрерывные процессы газификации главным образом путем применения парокислородного дутья. Значительно меньше уделяется внимания созданию непрерывных процессов на основе применения твердых и газообразных теплоносителей, несмотря на дороговизну кислорода и ряд положительных особенностей указанных теплоносителей. В разрабатываемых новых процессах применение твердых теплоносителей часто связывают с очисткой газов (например, американский процесс Консоль с акцептором CO_2), а применение газовых теплоносителей — с использованием отходящего тепла атомных реакторов.

В большинстве разрабатываемых новых непрерывных процессов получения газов заданного состава предусматривается применение высоких давлений, что хорошо увязывается с условиями дальнейшего использования получаемых газов.

Развитие техники получения газов заданного состава обусловлено также технико-экономическими факторами, в первую очередь стремлением снизить стоимость потребляемого сырья (твердого топлива). При газификации твердого топлива доля расходов на него составляет от 40 до 70% общих затрат при производстве газа. Поэтому использование дешевых углей открытой добычи (например, канско-ачинских) в мелкозернистом и пылевидном виде будет способствовать повышению конкурентоспособности искусственных газов. Все новые разрабатываемые процессы газификации с получением газов заданного состава основаны на использовании мелкозернистого и пылевидного топлива, что, наряду с улучшением экономики, способствует также интенсификации газогенераторного процесса.

Перспективы улучшения экономических показателей газификации твердого топлива с получением газов заданного состава имеют процессы с использованием отбросного тепла атомных реакторов [48, 60]. Основной трудностью в их разработке является недостаточный температурный уровень тепловой энергии (максимальный 1000°C вместо требуемого 1200°C), которая может быть получена в реакторах для передачи топливу в газификаторах. В связи с этим, наряду с работами по повышению температуры выходящего из атомных реакторов гелиевого теплоносителя, имеет также большое значение снижение температур

процесса газификации твердого топлива водяным паром. Последнее может быть достигнуто применением соответствующих катализаторов [69, 109].

Наряду с применением дешевых видов твердого топлива и созданием мощных газогенераторов на экономику процессов значительно влияет обработка получаемых газов с целью доведения их до кондиций, удовлетворяющих потребителей. Известно, что на очистку газов от сернистых соединений, двуокиси и окиси углерода приходится до 25% себестоимости газов заданного состава. В связи с этим имеет большое значение создание таких процессов газификации, в которых получался бы газ необходимого состава, требующий минимальной последующей обработки. Например, для химических синтезов необходимо получать газ, в котором соотношение водорода и окиси углерода $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$ было

бы от 3:1 до 1:1. Для газов-восстановителей необходимо минимальное содержание $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, для получения чистого водорода — максимальное содержание водорода.

Исследование термодинамического равновесия реакций газогенераторного процесса дает возможность установить характер относительного изменения состава газа при изменении температуры и состава дутьевой смеси.

Расчеты термодинамического равновесия процесса газификации углерода были выполнены нами для температур $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ и избыточных давлений до 300 кгс/см^2 при использовании в качестве дутья парового, парокислородного и паровоздушного дутья разного состава [78].

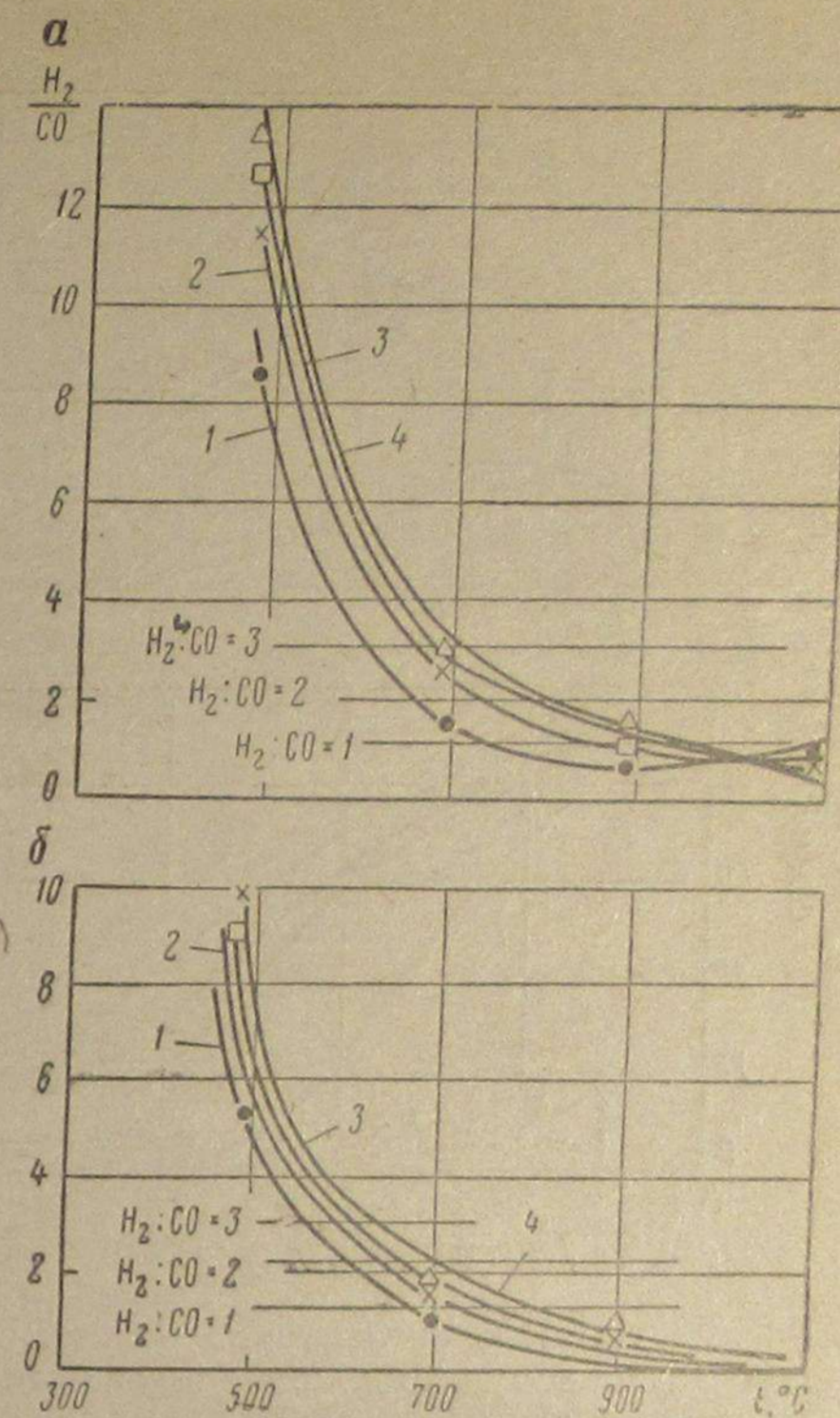


Рис. 78. Изменение отношения $\text{H}_2 : \text{CO}$ от температуры при разных давлениях при газификации углерода с водяным паром и парокислородным дутьем (термодинамическое равновесие):

a — паровое дутье; б — парокислородное дутье ($\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 = 4$);
1—4 — давление абсолютное соответственно 1, 20, 50, 100 кгс/см^2

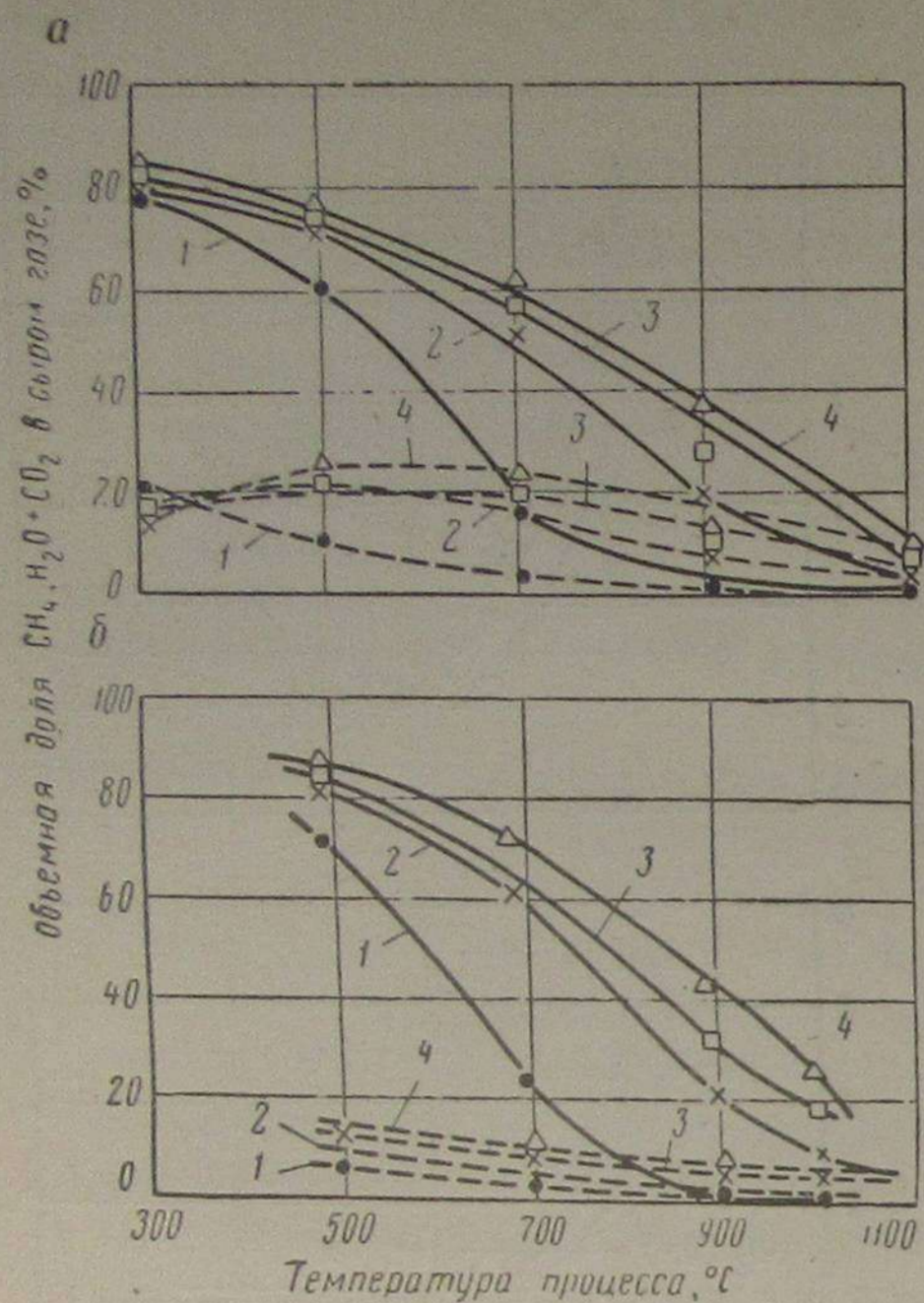


Рис. 79. Содержание CH_4 , $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в сыром газе, получаемом при газификации углерода с водяным паром и парокислородным дутьем при разных температурах и давлениях (термодинамическое равновесие):

а — паровое дутье; б — парокислородное дутье ($\text{H}_2\text{O} : \text{O}_2$);
 1—4 — давление абсолютное соответственно 1, 20, 50, 100 кгс/см²; — $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$; — CH_4 .

Применение высоких давлений при газификации углерода с паровым, парокислородным и паровоздушным дутьем приводит к увеличению в газе двуокиси углерода и метана и снижению содержания двухатомных газов (H_2 , CO). Эти изменения наиболее резко выражены при низких температурах и при избыточных давлениях до 20–30 кгс/см². Повышение концентрации водяного пара и снижение концентрации кислорода в дутье при всех исследованных температурах и давлениях способствует возрастанию в газе метана и водорода и снижению содержания окиси и двуокиси углерода. Эта закономерность особенно четко прослеживается с понижением температуры и увеличением давления. При повышении температуры заметно только изменение содержания водорода и окиси углерода.

При газификации углерода паровоздушной смесью относительное содержание отдельных компонентов горючей части газа изме-

По результатам этих расчетов на рис. 78 и 79 показаны изменения отношения $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$ и содержания CH_4 и $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в газе при разных температурах, давлениях и составах дутья.

Было установлено, что изменением температуры, давления и состава исходной дутьевой смеси можно получить газ требуемого состава непосредственно в газогенераторе.

При атмосферном давлении газ с отношением $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = 1 \div 3$ может быть получен при относительно низких температурах (600–750°C). Однако содержание метана в равновесном газе довольно высокое (4–7%), а содержание $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ доходит до 30%. Понижение температуры способствует увеличению в газе отношения $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$, содержания в нем метана и $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

няется незначительно. Азот на состав газа влияет как разбавитель, вследствие чего абсолютное содержание CO , H_2 , CH_4 в газе понижается. Для получения под высоким давлением газа, пригодного для синтеза NH_3 , требуются температуры 1100–1200°C и воздушное дутье, обогащенное кислородом.

Переходя к кинетике процесса, рассмотрим в первую очередь особенности взаимодействия отдельных реакций в суммарном процессе газообразования и значение при этом реакционных свойств топлива, а также возможности управления протеканием отдельных реакций в суммарном процессе с целью получения газов заданного состава.

В реальном газогенераторном процессе основной продуцирующей зоной является зона восстановления, где главными реагирующими компонентами служат двуокись углерода и водяной пар. От характера взаимодействия их с углеродом, а также от степени конверсии образующейся окиси углерода и условий метанообразования зависит конечный состав получаемого газа.

В большинстве случаев реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C} + \text{CO}_2$ изучали отдельно, а при оценке суммарного процесса газообразования предполагали, что они протекают независимо друг от друга [68].

Некоторыми работами было установлено тормозящее действие окиси углерода на скорость реакции $\text{C} + \text{CO}_2$ и водорода на скорость реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$. Это указывало на то, что эти реакции взаимосвязаны.

Для понимания суммарного процесса и выявления возможностей управления им необходимо было изучить кинетику реакций $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C} + \text{CO}_2$ при их совместном протекании и использовании топлива различных реакционных свойств.

Экспериментальные исследования [110] были проведены на трех установках при $p_{\text{изб}} = 20$ кгс/см² и атмосферном давлении по следующим методикам:

прямого взвешивания углерода при атмосферном давлении с использованием электродного угля;

оценкой изменения состава газа при атмосферном давлении с применением электродного угля и катализаторов;

оценкой изменения состава газа при избыточном давлении 20 кгс/см² с использованием торфяного полукокса.

На рис. 80 показано изменение удельной скорости совместного реагирования двуокиси углерода и водяного пара и шарика из электродного угля в зависимости от концентрации в газе H_2O и CO_2 при атмосферном давлении и температурах 800–1100°C.

На рис. 81 показана зависимость скорости реакции для слоя частиц электродного угля от состава дутья с применением катализатора при температуре 900°C.

С повышением концентрации водяного пара как при атмосферном давлении, так и при избыточном давлении 20 кгс/см² имеет место рост удельной скорости реакции. Характер изменения

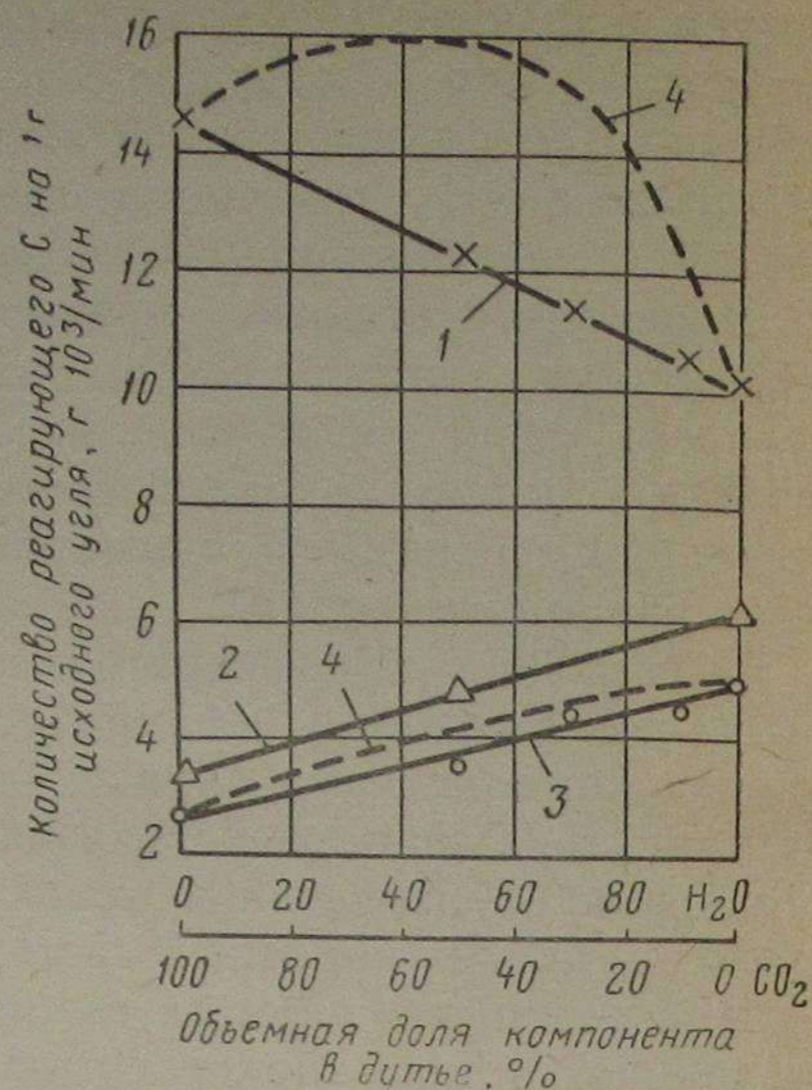
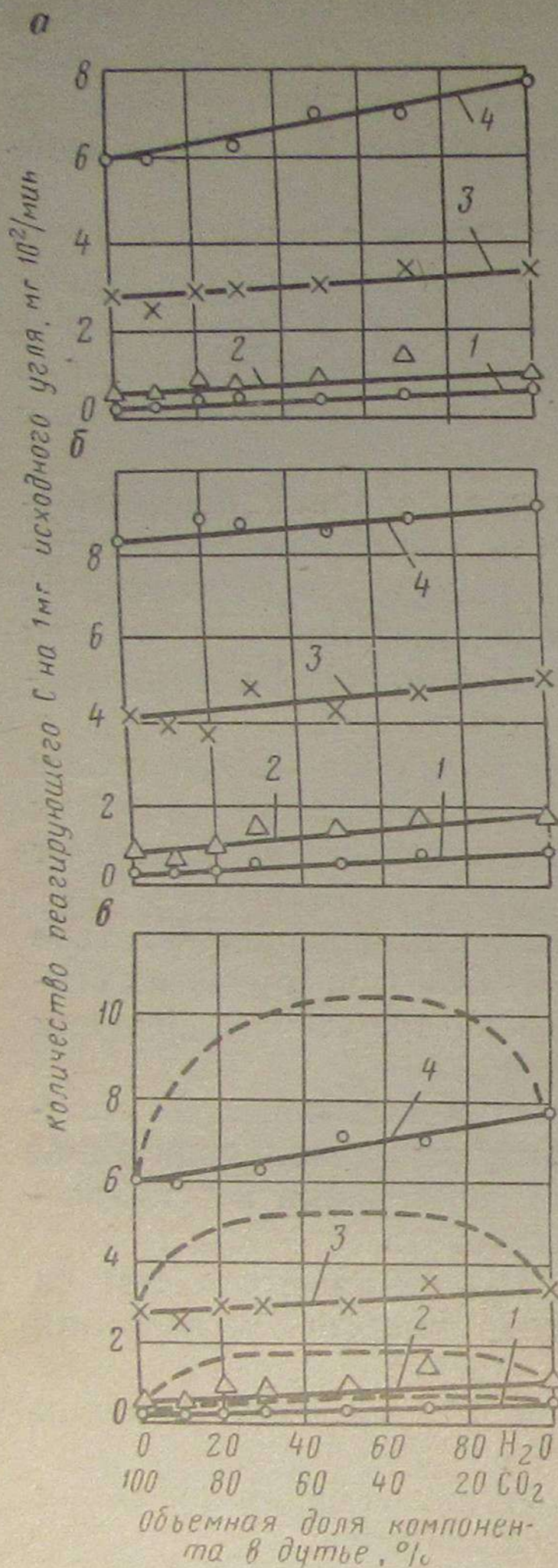


Рис. 81. Зависимость удельной скорости реакции $C + CO_2 + H_2O$ от состава дутья при атмосферном давлении с использованием катализаторов ($t = 900^\circ C$, 10% выгазовывания):

1 — электродный уголь и $0,5 CaCl_2$; 2 — электродный уголь и $0,5 CuCl_2$; 3 — электродный уголь без катализаторов; 4 — сумма скоростей реакций $C + CO_2$ и $C + H_2O$

Рис. 80. Зависимость удельной скорости реакции $C + CO_2 + H_2O$ от состава дутья:

а — 10% выгазовывания; б — то же, 25%; в — сравнение результатов при 10%-ном выгазовывании; 1—4 — температура соответственно 80, 900, 1000, 1100° C; — совместное протекание реакции $C + H_2O + CO_2$; - - - протекание реакции при суммировании результатов отдельно протекающих реакций $C + H_2O$ и $C + CO_2$

скорости реакции с удовлетворительной точностью описывается прямой линией. При наличии катализаторов сохраняется прямолинейный характер изменения удельной скорости. Катализатор $CuCl_2$ дает увеличение удельной скорости реакции примерно на 25% для дутья различных составов. При катализаторе $CaCl_2$ удельная скорость расходования углерода по реакции $CO_2 + C$ увеличивается в 5,5 раза, в то время как при расходовании углерода по реакции $H_2O + C$ она увеличивается только в 2 раза. Такой селективностью действия $CaCl_2$ на реакцию $CO_2 + C$ объясняется уменьшение удельной скорости суммарного процесса при повышении концентрации в газе водяного пара.

Для прямой, характеризующей изменение удельной скорости реакции в зависимости от состава дутья, справедливо уравнение

$$w_{CO_2+H_2O} = \frac{w_{CO_2}^m C_{CO_2} + w_{H_2O}^m C_{H_2O}}{C_{CO_2} + C_{H_2O}} = w_{CO_2}^m p_{CO_2} + w_{H_2O}^m p_{H_2O}, \quad (19)$$

где $w_{CO_2+H_2O}$ — скорость реакции $C + H_2O + CO_2$; $w_{CO_2}^m$ и $w_{H_2O}^m$ — скорости реакции $C + CO_2$ и $C + H_2O$; p_{CO_2} и p_{H_2O} — парциальные давления CO_2 и H_2O .

Для оценки полученных результатов были проведены опыты со смесью водяного пара, азота и двуокиси углерода, разбавленной азотом.

На рис. 80 и на рис. 81 показаны сравнительные результаты изменения скорости совместного реагирования $C + H_2O + CO_2$ и суммы скоростей отдельных реакций $C + CO_2$ и $C + H_2O$ при разбавлении азотом (данные относятся к шарик и слою электродного угля с применением катализатора).

На графиках нанесены пунктирные кривые, полученные суммированием скоростей отдельно протекающих реакций. Причем каждая точка на пунктирной кривой соответствует составу исходной смеси $C + CO_2 + H_2O$. Кривые суммы скоростей отдельных реакций не совпадают с экспериментальными, характеризующими совместное протекание этих реакций. Следовательно, результаты суммарного процесса не являются суммой результатов независимо протекающих отдельных реакций. Этот экспериментально установленный факт может быть объяснен в свете современных представлений об адсорбции смеси газов.

Адсорбция, являющаяся основной стадией процесса взаимодействия $C + H_2O$ и $C + CO_2$, в случае их совместного реагирования происходит не так, как при раздельном протекании реакций.

При раздельно протекающих реакциях количество адсорбированного газа может быть определено следующим уравнением Лэнгмюра:

$$V = \frac{V_n b p}{1 + b p}, \quad (20)$$

где V — объем адсорбированного газа при давлении p ; V_n — объем адсорбированного газа при полном насыщении; b — константа, зависящая от температуры.

В случае адсорбции смеси газов необходимо учитывать адсорбционные характеристики компонентов, участвующих в реакции при совместном их реагировании. Поэтому нельзя пользоваться вышеприведенным уравнением адсорбции, так как при этом необходимо учитывать изменение адсорбционной способности одного газа в связи с наличием другого, который также может адсорби-

роваться на поверхности. Можно воспользоваться уравнениями адсорбции для бинарных смесей:

$$V_1 = \frac{V_{H_1} b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}, \quad (21)$$

$$V_2 = \frac{V_{H_2} b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}, \quad (22)$$

где V_1 и V_2 — объемы адсорбированных газов, входящих в смесь; V_{H_1} и V_{H_2} — объемы газов при полном насыщении; b_1 , b_2 — адсорбционные коэффициенты газов; p_1 , p_2 — парциальные давления газов.

Наличие дополнительного члена $b_2 p_2$ в знаменателях формул (21) и (22) указывает на то, что адсорбция из смеси газов происходит сложнее. Один компонент, адсорбируясь соответственно своему адсорбционному коэффициенту и парциальному давлению, может влиять на адсорбцию другого, уменьшая доступную поверхность углерода. Иными словами, водяной пар уменьшает адсорбцию двуокиси углерода в соответствии со значениями его адсорбционного коэффициента и парциального давления. Двуокись углерода уменьшает адсорбцию водяного пара в соответствии со значением его b и p .

Общее количество газов, адсорбированных реакционной поверхностью, может быть выражено формулой

$$V_1 + V_2 = \frac{V_{H_1} b_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} p_1 + \frac{V_{H_2} b_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} p_2. \quad (23)$$

Сопоставление уравнений (19) и (23) показывает их тождественность.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что при оценке совместного реагирования водяного пара, двуокиси углерода и углерода нельзя суммировать результаты, полученные при раздельном протекании этих реакций. Вместе с тем нельзя считать, что реакция $C + H_2O$ может подавлять реакцию $C + CO_2$. Каждая реакция влияет на результат суммарного процесса, но степень этого влияния определяется законом адсорбции сложных смесей. О том, что в суммарном процессе протекает каждая из этих реакций, свидетельствуют данные, полученные в опытах при избыточном давлении 20 кгс/см², а также при участии катализаторов. Если бы протекала только одна реакция $C + H_2O$, то в полученном газе отношение $H_2 : CO$ при постоянной температуре не зависело от концентрации в нем водяного пара. Если бы протекала дополнительно и реакция $C + CO_2$, то это отношение уменьшилось бы с увеличением концентрации CO_2 .

На рис. 82 показано изменение отношения $\frac{H_2}{CO}$ в газе в зависимости от температуры состава дутья при реакции с углеродом смеси $H_2O + N_2$ и $H_2O + CO_2$.

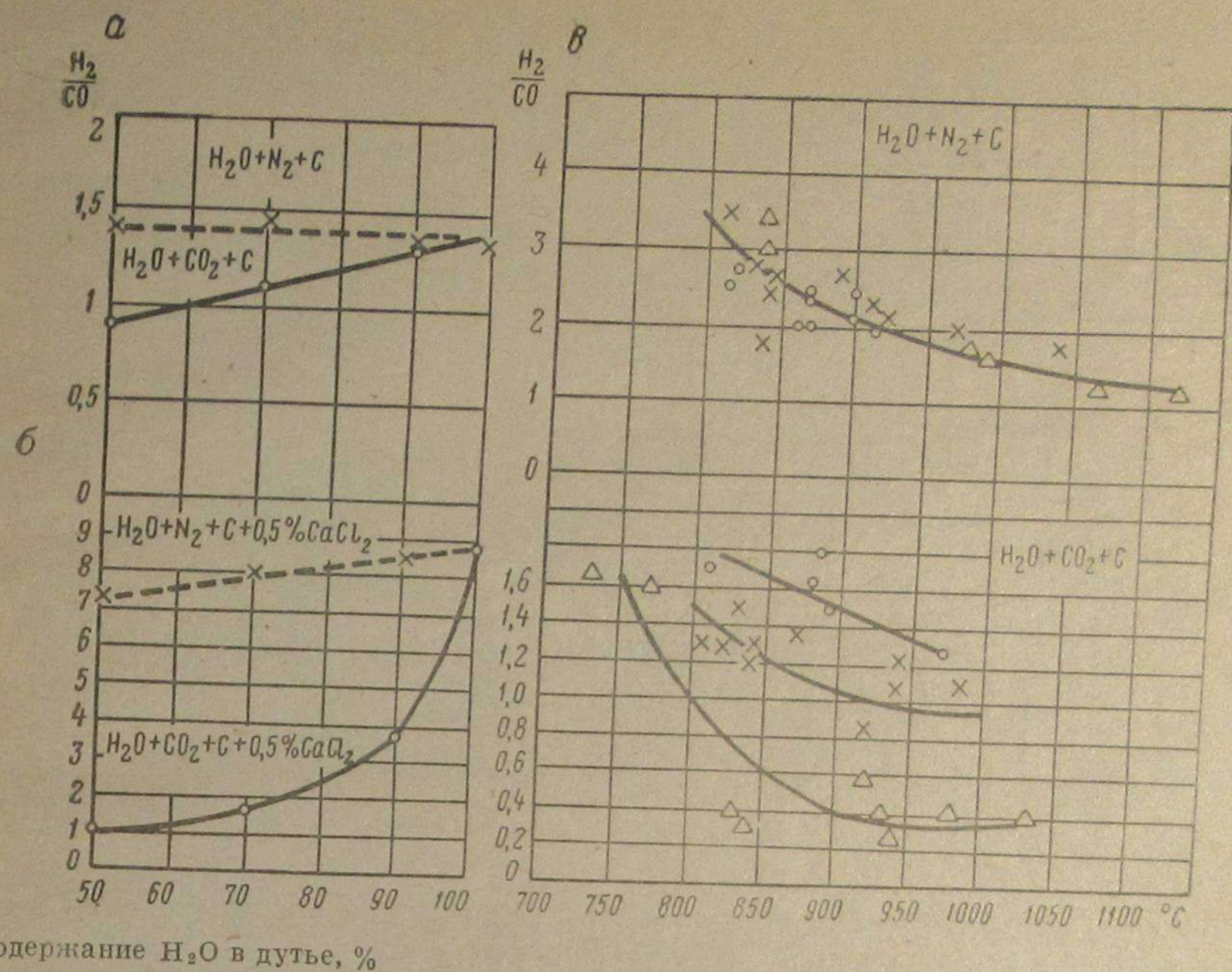


Рис. 82. Зависимость $H_2 : CO$ от температуры и состава дутья:
а — без катализаторов; б — с катализатором ($p_{H_2O} = 1$ кгс/см², $t = 900^\circ C$, 10% выжигивания); а — $p_{абс} = 20$ кгс/см²; Δ — 20% H_2O ; \times — 50% H_2O ; \circ — 70% H_2O

Для реакции $C + H_2O + N_2$ отношение $H_2 : CO$ не меняется с изменением концентрации водяного пара (рис. 82, а). Некоторое увеличение отношения $H_2 : CO$ с увеличением концентрации водяного пара при использовании катализатора $CaCl_2$ объясняется увеличением роли реакции конверсии (рис. 82, б). Совершенно другой эффект выявлен для реакции $C + CO_2 + H_2O$.

С уменьшением концентрации водяного пара, что одновременно означает увеличение концентрации CO_2 , активизируется реакция взаимодействия углерода с двуокисью углерода, что приводит к увеличению в газе содержания CO . Отношение $H_2 : CO$ при одной и той же температуре уменьшается.

При оценке результатов совместного реагирования CO_2 , H_2O с углеродом следует исходить из пропорциональности наблюдаемой скорости реакции суммарной адсорбционной способности исходной газовой смеси, подсчитанной на основе суммирования парциальных адсорбционных величин отдельных реакций.

По экспериментальным данным была подсчитана энергия активации для реакций с водяным паром, двуокисью углерода, а также для случая их совместного протекания на электродном угле и торфяном полукоксе.

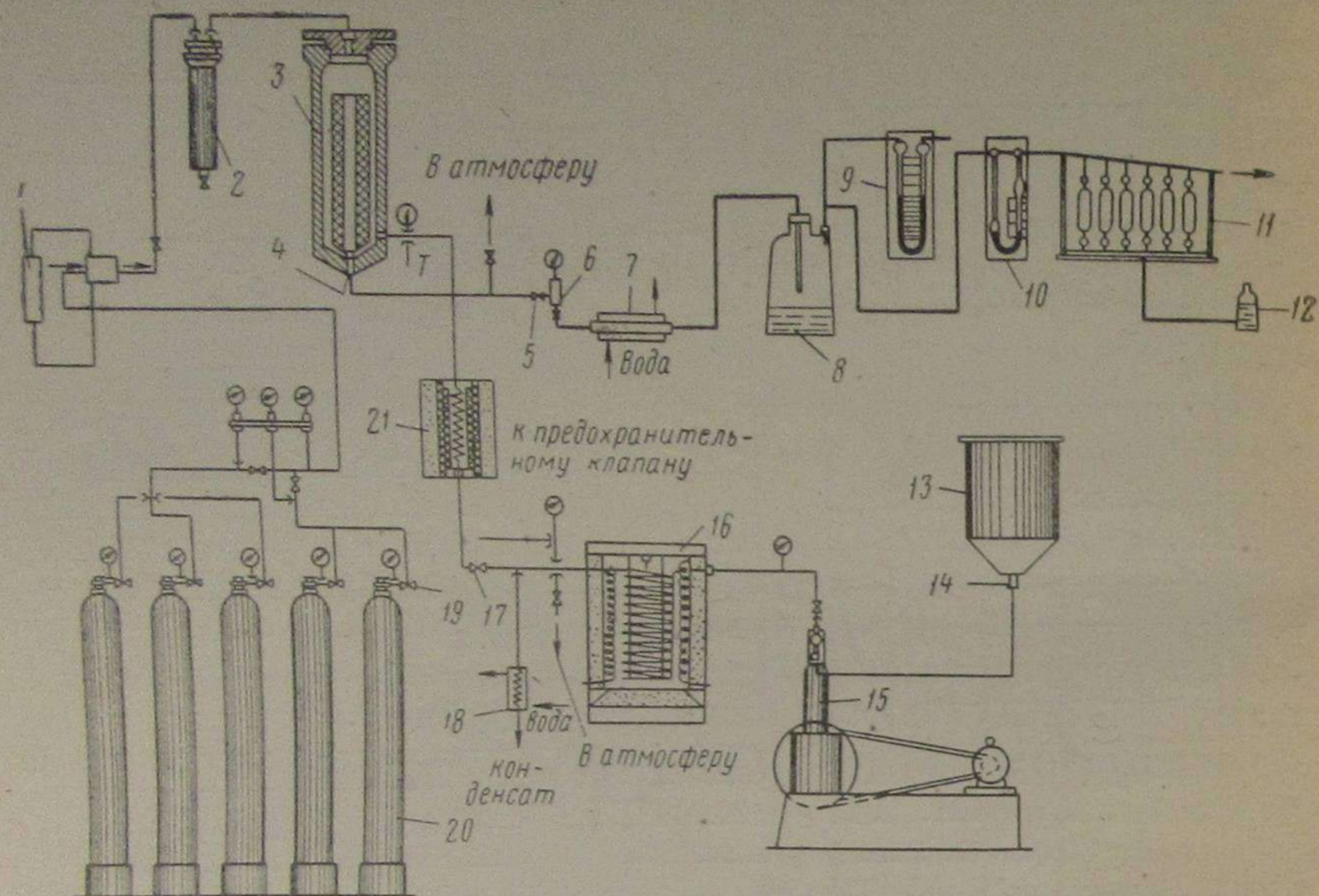


Рис. 83. Технологическая схема лабораторной установки высокого давления: 1 — реометр высокого давления; 2 — буфер высокого давления; 3 — газогенератор; 4 — термопара; 5, 14, 19 — вентили; 6 — пробоотборник газа; 7 — трубчатый холодильник; 8 — сборник для конденсата; 9 — ртутный манометр; 10 — реометр; 11 — газовые пипетки; 12 — напорная склянка; 13 — бак; 15 — насос; 16 — паровой котел; 17, 19 — вентили; 18 — холодильник-змеевик; 20 — газовые баллоны; 21 — пароперегреватель

На электродном угле получены следующие значения энергии активации при атмосферном давлении: $E = 36\ 000$ кал/моль для реакции $C + H_2O$ и $E = 41\ 800$ кал/моль для реакции $C + CO_2$. На торфяном полукоксе при избыточном давлении $20\ \text{кгс/см}^2$ $E = 31\ 700$ кал/моль для реакции $C + H_2O$, $E = 39\ 800$ для реакции $C + CO_2$ кал/моль.

Энергия активации для совместного процесса оказалась как в опытах при атмосферном давлении, так и в опытах под давлением несколько ниже, чем для отдельно протекающих реакций. Она равна на электродном угле $31\ 500$ кал/моль, на торфяном полукоксе — $28\ 800$ кал/моль. Это может быть объяснено образованием более сложного, но менее прочного комплекса, на разрушение которого требуется меньшая энергия. Выполненное исследование позволяет сделать следующие выводы:

при одновременном воздействии двуокиси углерода и водяного пара на углерод общая скорость процесса не является суммой скоростей отдельных реакций;

при совместном реагировании двуокиси углерода водяного пара и углерода наблюдаемая скорость реакции пропорциональна суммарной адсорбционной способности исходной газовой смеси;

при совместном протекании реакций $C + CO_2$ и $C + H_2O$

не наблюдается прекращения реакции $C + CO_2$ за счет усиления реакции $C + H_2O$;

энергия активации процесса совместного реагирования $C + CO_2$ и H_2O меньше, чем энергия активации отдельно протекающих реакций.

При осуществлении процессов газификации твердого топлива с получением газов заданного состава содержание в них метана должно быть минимальным по условиям дальнейшего использования этих газов для синтезов.

Для выявления условий торможения реакций образования метана, которые в основном проходят в восстановительной зоне, были проведены опыты [111] на установке (рис. 83):

1) по газификации торфяного полукокса парокислородной смесью ($H_2O : O_2$ равнялось 1; 5 и 10) при избыточных давлениях 1, 20 и $50\ \text{кгс/см}^2$;

2) по изучению процесса взаимодействия разных смесей $CO_2 + H_2O$ ($CO_2 : H_2O$ равнялось 0,2; 1,0 и 2,0) с торфяным полукоksom при температурах $750-950^\circ\text{C}$ и избыточных давлениях 1 и $20\ \text{кгс/см}^2$.

Расход дутья во всех опытах был постоянным, соответствующим линейной скорости дутья $0,425\ \text{м/с}$ (при нормальных условиях). Начальная высота слоя составляла $450\ \text{мм}$, размер частиц торфяного полукокса — $3-5\ \text{мм}$. Состав торфяного полукокса был следующий (%):

Wл	7,09	Hг	2,35
Ac	14,42	Nг	2,78
Vг	14,22	Sг	0,42
Cг	89,31	Oг	5,14

В течение опыта через определенные промежутки времени отбирали пробы газа и производили замеры температуры в слое.

Каждая проба газа, взятая в тот или иной момент времени, соответствовала различной высоте слоя, которую в каждый момент времени подсчитывали по выгоревшему углероду.

Проведенные опыты подтвердили вывод термодинамического исследования о возможности получения при газификации под давлением газа с определенным соотношением окиси углерода и водорода. Для каждого заданного соотношения $H_2 : CO$ требуется свой оптимальный состав дутья и соответствующее давление в аппарате (рис. 84). При прочих равных условиях повышение давления приводит к увеличению в газе отношения $H_2 : CO$. Более ощутимо на отношение $H_2 : CO$ влияет состав подаваемого дутья. Изменение скорости образования метана в суммарном процессе газификации торфяного полукокса под давлением показано на рис. 85.

Скорость образования метана увеличивается с повышением температуры слоя и давления в аппарате. Однако при температуре выше $1300-1350^\circ\text{C}$ она падает, что, по-видимому, объясняется

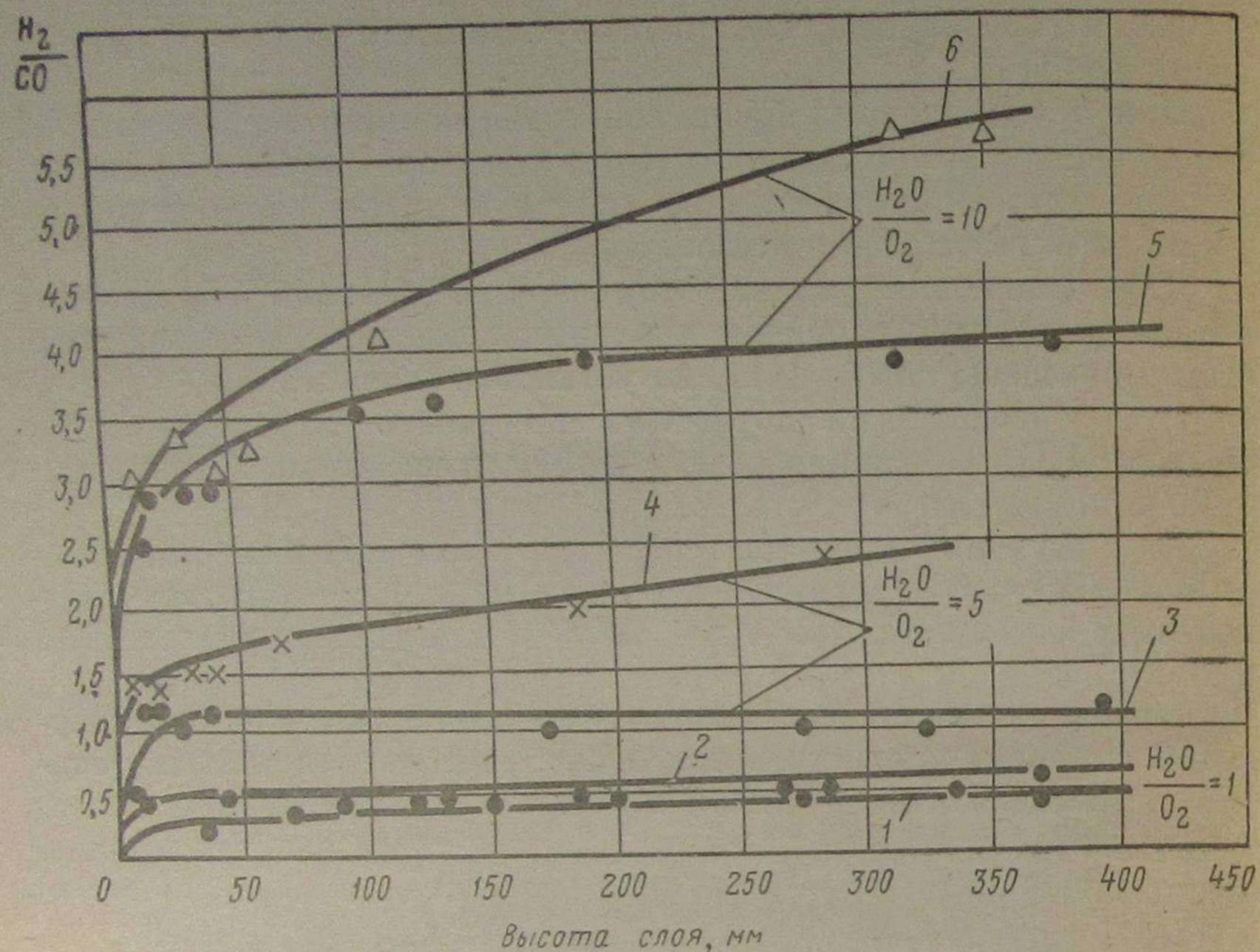


Рис. 84. Зависимость отношения $H_2 : CO$ от высоты слоя при газификации торфяного полукокса парокислородным дутьем разного состава:
1, 3, 5 — избыточное давление 20 кгс/см²; 2, 4, 6 — избыточное давление 50 кгс/см²

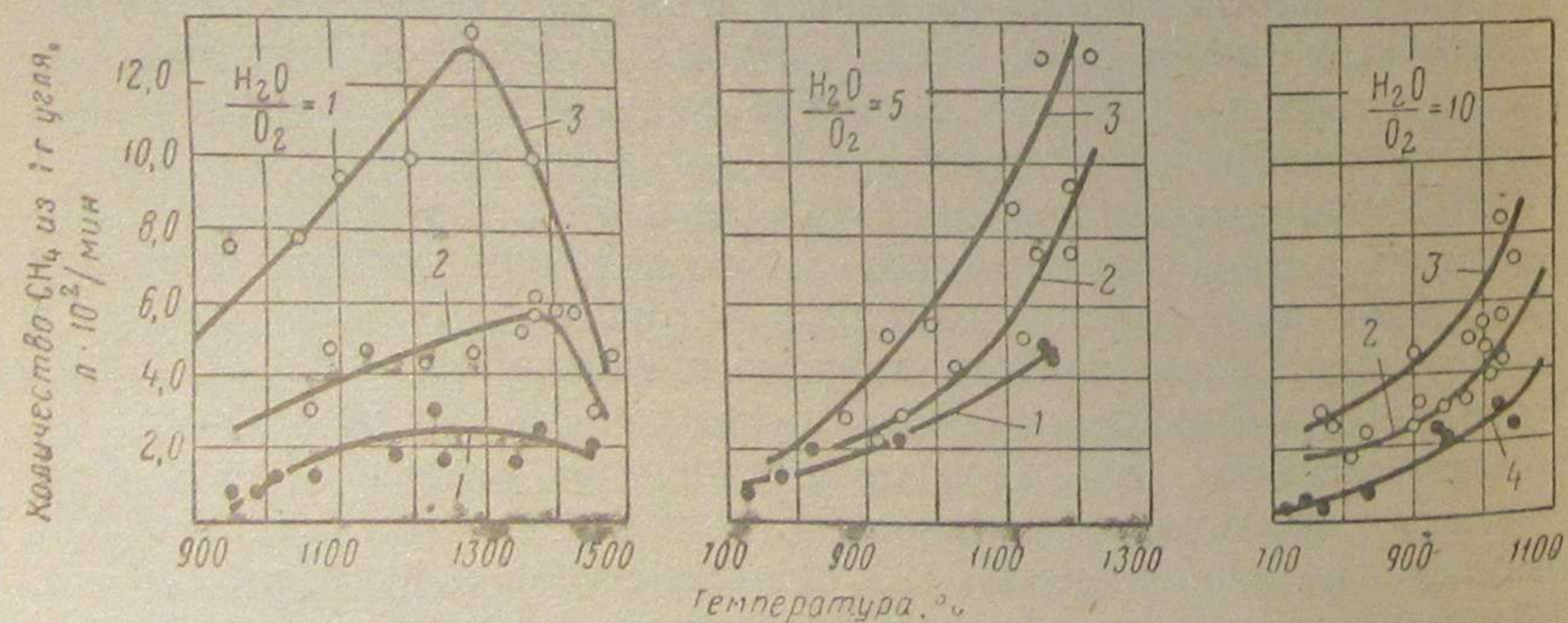


Рис. 85. Скорость образования метана в суммарном процессе газификации торфяного полукокса при разных температурах:
1—3 — избыточное давление соответственно 1,7, 20, 50 кгс/см²; 4 — избыточное давление 0,6 кгс/см²

ускорением реакции конверсии метана с неразложившимся водяным паром.

Содержание метана в газе значительно снижается с уменьшением высоты слоя.

Во второй серии опытов было исследовано метанообразование в зоне восстановительных реакций.

На рис. 86 показана зависимость содержания метана в сухом газе от температуры при различном соотношении $CO_2 : H_2O$ и избыточном давлении 1 и 20 кгс/см².

Увеличение отношения $CO_2 : H_2O$ приводит к уменьшению содержания CH_4 в газе. В результате повышения давления (при прочих равных условиях) содержание метана в газе увеличивается. Повышение температуры процесса приводит к увеличению содержания метана в газе. Чем выше давление и чем меньше отношение $CO_2 : H_2O$, тем больше содержание метана. Кажущееся несоответствие этого результата с выводами термодинамического анализа, которым установлено падение содержания метана с повышением температуры, объясняется недостаточной степенью равновесия, достигнутого при исследованных температурах.

В газифицируемом слое топлива реакции протекают последовательно (разложение водяного пара, синтез метана и конверсия метана). Это приводит к тому, что в связи с недостаточной скоростью реакции конверсии метана при температурах опытов, времени пребывания газов в слое не хватает для достижения полного равновесия.

При современном оформлении процесса газификации топлива под давлением в газогенераторе отсутствуют благоприятные условия для протекания реакции конверсии метана водяным паром и двуокисью углерода.

К моменту появления в газе метана газовый поток уже находится в зоне низких температур, где реакции конверсии метана протекают слабо. Проведенные опыты показывают, что методом торможения образования метана в условиях газификации топлива под давлением с кусковым золоудалением (температуры процесса ниже температур плавления золы) является изменение состава газовой смеси, поступающей в зону восстановительных реакций. При газификации с жидким шлакоудалением содержание метана в газе может быть эффективно снижено повышением температуры.

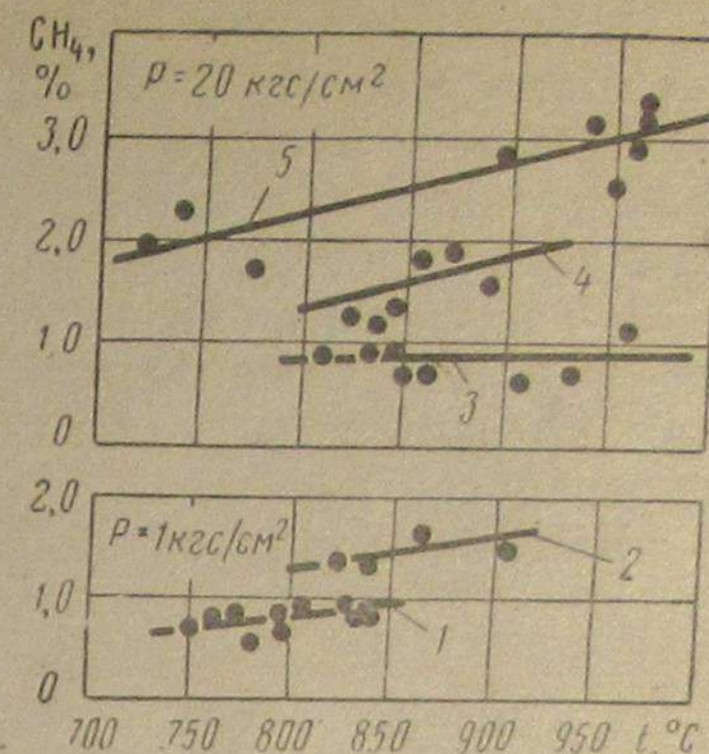


Рис. 86. Содержание метана в сухом газе, получаемом при взаимодействии торфяного полукокса со смесью $CO_2 + H_2O$, в зависимости от температуры и давления:
1 — $CO_2 : H_2O = 1$; 2, 5 — $CO_2 : H_2O = 0,2$; 3 — $CO_2 : H_2O = 2$;
4 — $CO_2 : H_2O = 1$

Важно определить также возможность усиления реакции конверсии метана, образовавшегося при газификации топлива. Для этого необходимо подробно изучить условия осуществления этой реакции как непосредственно в слое газифицируемого топлива, так и в отдельном аппарате на нейтральной насадке.

Нами было выполнено термодинамическое и экспериментальное исследование реакции взаимодействия метана с водяным паром при высоком и нормальном давлениях в присутствии угля или нейтральной насадки.

Как известно, реакция $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии твердого топлива не нашла промышленного применения и почти не изучена.

Были выполнены термодинамические расчеты равновесия реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при избыточных давлениях 1, 20 и 40 кгс/см², температурах 700—1100° С, соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$, равных 1, 5 и 10, в присутствии углерода или нейтральной насадки [112]. В табл. 50 даны степени конверсии метана водяным паром, полученные в этих расчетах.

Проведенным расчетом термодинамического равновесия реакции $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ установлено, что оптимальными условиями осуществления этого процесса являются:

на нейтральной насадке — температура выше 900°, отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 \geq 5$, все рассмотренные давления;

в присутствии угля — температура выше 1100°, отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_2 = 1$ и меньше, давления низкие.

Т а б л и ц а 50

Температура, °С	Реакция	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 1$			$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 5$			$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 10$		
		Давление $p_{\text{изб}}$, кгс/см ²								
		1	20	40	1	20	40	1	20	40
700	С углем	75,6	6,0	5,6	57,0	0,0	0,0	30,9	0,0	0,0
	Без угля	76,2	27,8	20,8	99,5	67,9	54,2	100,0	89,0	76,6
900	С углем	76,0	54,5	43,6	93,0	23,5	0,0	88,7	0,0	0,0
	Без угля	96,7	67,9	52,5	100,0	97,9	93,4	100,0	99,6	99,0
1000	С углем	98,0	70,2	56,5	96,9	46,1	17,5	94,0	12,2	0,0
	Без угля	98,5	80,5	69,4	100,0	99,5	98,0	100,0	99,9	99,9
1100	С углем	99,0	83,0	72,0	98,0	69,6	47,5	97,0	48,0	15,5
	Без угля	99,4	89,5	81,5	100,0	100,0	99,7	100,0	100,0	100,0

В этих условиях как на угле, так и на нейтральной насадке может быть достигнута практически полная конверсия метана.

Оценивая выявленные оптимальные условия реакции применительно к реальному процессу газификации твердого топлива под

давлением, следует указать, что использование ее ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) в присутствии угля вряд ли целесообразно.

Температуры процесса при газификации твердого топлива под давлением с кусковым золоудалением всегда ниже оптимальных, так как они ограничены температурами плавления золы.

Процесс осуществляется при значительном избытке водяного пара, и поэтому отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ в неочищенном газе значительно превышает (примерно в 6—10 раз при работе на бурых углях) отношение, термодинамически оптимальное для конверсии.

Об использовании реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии угля можно говорить лишь в случае высокотемпературной газификации под давлением, например, при газификации под давлением с жидким шлакоудалением.

Более эффективным является использование при газификации твердого топлива с кусковым золоудалением реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в присутствии нейтральной насадки. В этом случае регулировка газа по метану, очевидно, должна осуществляться в отдельном аппарате высокого давления, заполненном нейтральной насадкой.

В связи с этим необходимо было получить экспериментальные данные о скорости протекания реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в условиях возможного использования этого процесса.

Опыты проводились в присутствии насадки из зерен огнеупорного шамота крупностью 3—5 мм при температурах от 500 до 1100° С, избыточных давлениях 1, 10, 20 и 40 кгс/см², соотношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ в дутьевой смеси 1, 5 и 10 и скоростях дутья 0,425, 1,06, 3,45 и 6 м/с, отнесенных к свободному сечению при нормальных условиях.

Были проведены также опыты при разном содержании азота в дутьевой смеси. Высота слоя в опытах составляла 500 мм. Опыты показали, что при температурах выше 800—850° С с увеличением скорости дутья (при прочих равных условиях) скорость реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ возрастает, а степень превращения метана падает.

Степень превращения метана при его взаимодействии с водяным паром в условиях разных температур и давлений практически не зависит от соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$, т. е. от концентрации CH_4 в дутьевой смеси (рис. 87).

Следовательно, реакция $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ в изученных условиях является реакцией первого порядка.

Этот вывод подтверждается опытами, проведенными при разных температурах, избыточном давлении 20 кгс/см², соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 5$ и различном содержании азота в исходном газе (от 0 до 71,8%).

Полученные экспериментальные данные позволяют также установить влияние изменения давления на протекание реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ при различных температурах (рис. 88).

С увеличением давления (при прочих равных условиях) степень превращения метана растет.

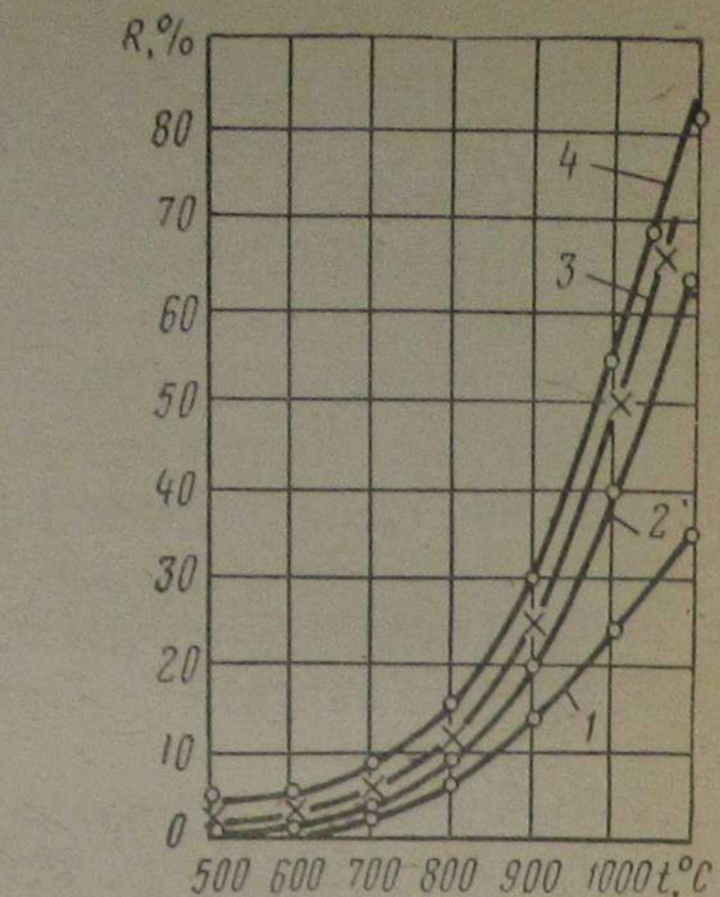
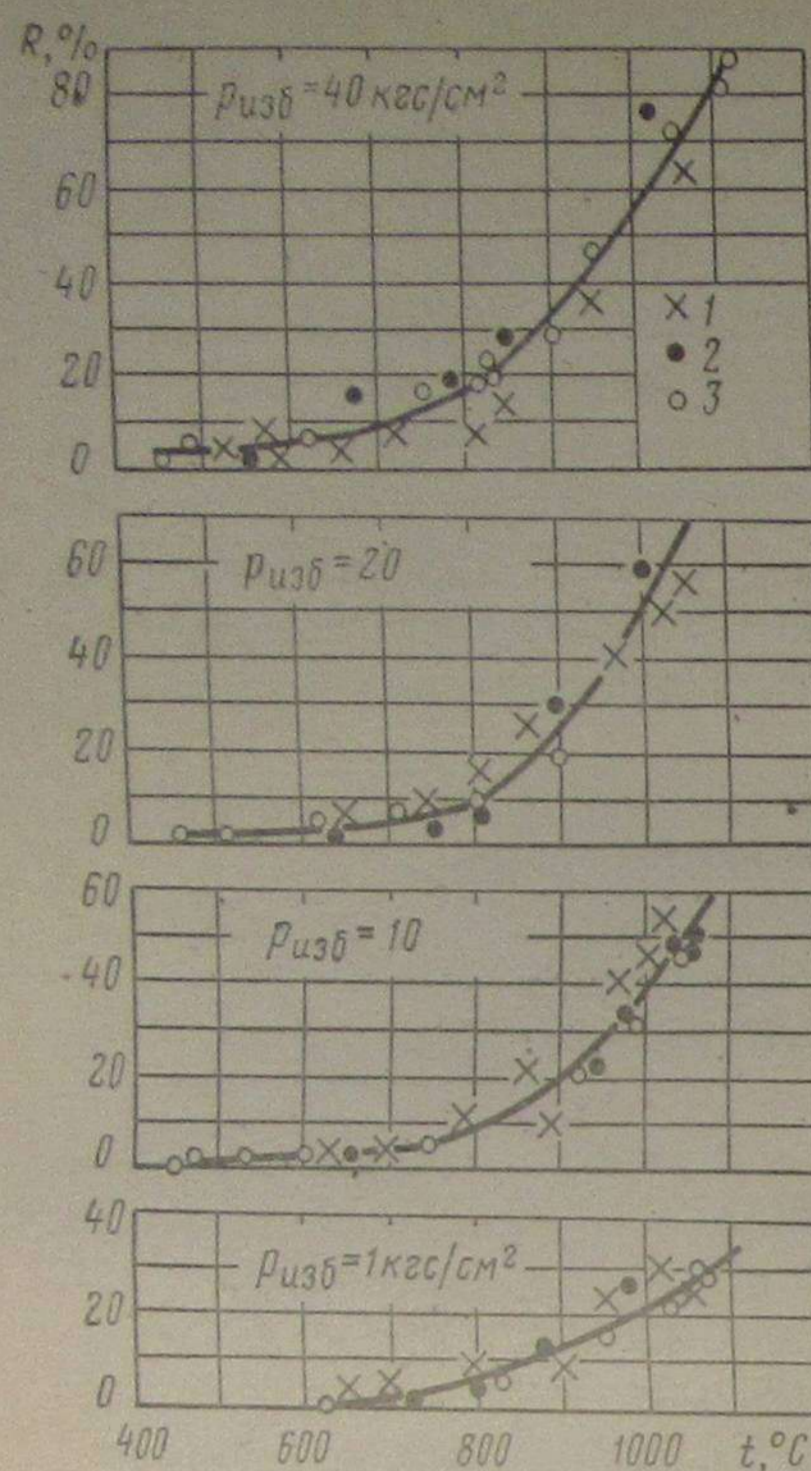


Рис. 88. Влияние давления на степень конверсии метана водяным паром при разных температурах (нейтральная насадка):

1—4 — избыточное давление соответственно 1, 10, 20, 40 кгс/см²

Рис. 87. Влияние температуры и состава дутья на степень конверсии метана водяным паром при разных давлениях (нейтральная насадка):

1 — $H_2O : CH_4 = 1$; 2 — $H_2O : CH_4 = 5$; 3 — $H_2O : CH_4 = 10$

Обнаруженное в опытах влияние давления на степень конверсии метана следует рассматривать как результат изменения двух факторов: времени пребывания газов в аппарате и константы скорости реакции.

С повышением давления увеличивается время пребывания газов в реакционном аппарате и уменьшается видимая константа скорости реакции (диффузионная или близкая к ней область кинетического режима).

Уменьшение видимой константы скорости реакции с повышением давления происходит медленнее, чем увеличение времени пребывания газов, что приводит к наблюдаемому росту степени превращения.

Данные о скорости реакции $CH_4 + H_2O$ в присутствии нейтральной насадки показывают возможность достижения практически полной конверсии метана, например, при избыточном давлении до 20 кгс/см² и температуре около 1100° С. Концентрация метана в исходном газе не влияет на скорость процесса.

Необходимо подчеркнуть, что конверсию метана водяным паром в отдельном аппарате на нейтральной насадке можно совместить с очисткой газов от смол, что позволит упростить газоочистные элементы технологической схемы всего производства.

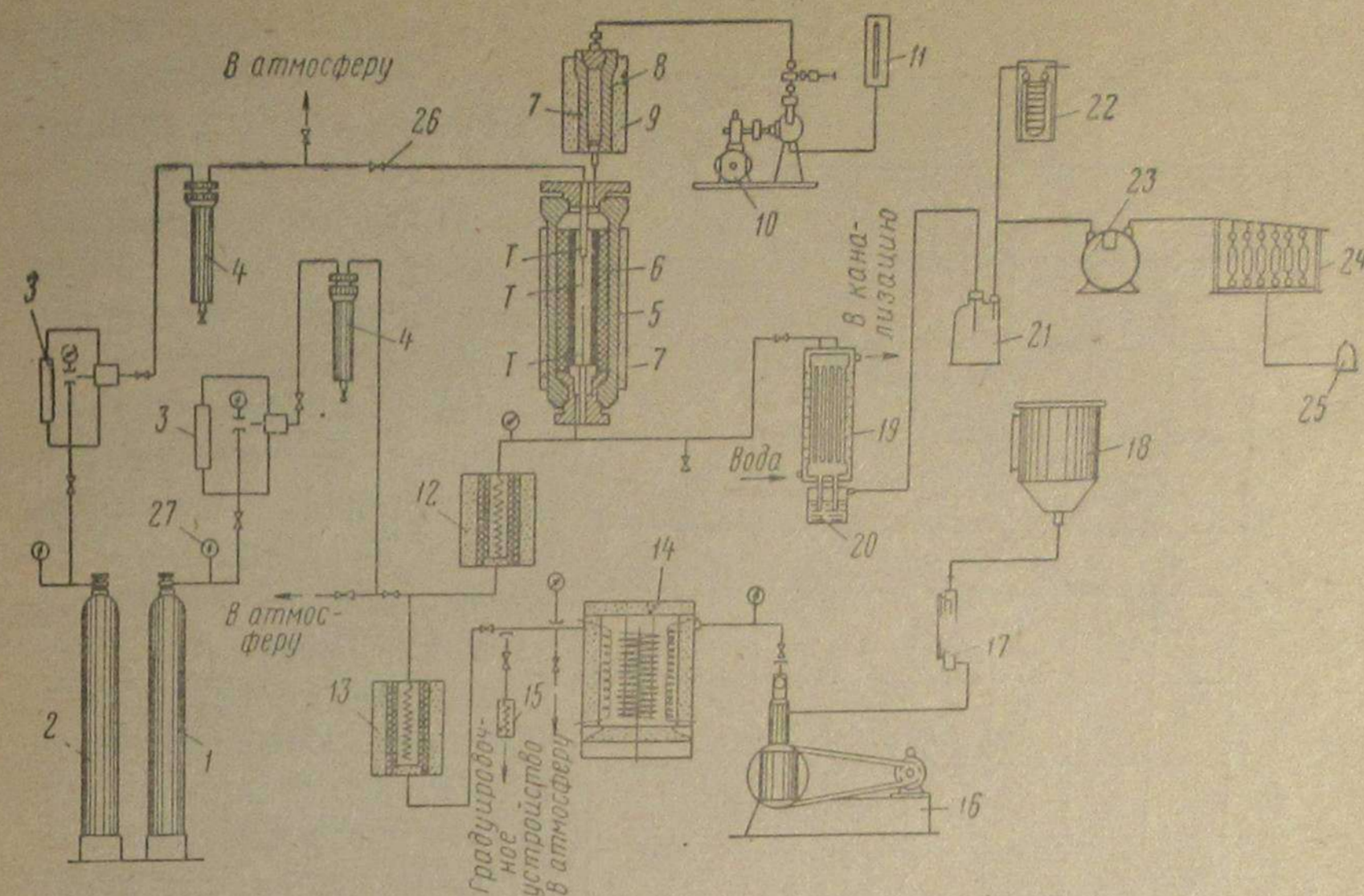


Рис. 89. Технологическая схема установки по изучению процесса парокислородной конверсии углеводородов под высоким давлением:

1, 2 — баллоны; 3 — реометр высокого давления; 4 — буфер; 5 — аппарат высокого давления; 6 — реакционная трубка; 7 — электрическая печь; 8 — испаритель смолы; 9 — электропечь; 10 — смоляной насос; 11 — бюретка; 12 — перегреватель смеси; 13 — пароперегреватель; 14 — паровой котел; 15 — эвсевиковый холодильник; 16 — насос; 17 — мерный цилиндр; 18 — напорный бак; 19 — холодильник; 20 — сборник конденсата; 21 — промежуточная емкость; 22—27 — измерительные приборы

В связи с этим возникла необходимость исследовать процесс совместной конверсии метана и смоляных паров под высоким давлением. Экспериментально была изучена одновременная конверсия метана и смоляных паров под избыточным давлением до 40 кгс/см² без катализатора на нейтральной насадке при температурах 1100—1200° С (рис. 89) [113].

Реакционную трубку загружали частицами огнеупорного шамота крупностью 3—5 мм. Высота слоя составляла 500 мм, избыточные давления 1, 10, 20 и 40 кгс/см².

Были проведены:

конверсия метана водяным паром и двуокисью углерода;
конверсия смоляных паров водяным паром в присутствии кислорода и без него;

одновременная конверсия смеси метана и смоляных паров водяным паром и двуокисью углерода в присутствии кислорода.

Исследования отдельно протекающих процессов взаимодействия метана с водяным паром и метана с двуокисью углерода были проведены под избыточным давлением до 40 кгс/см² и температурах 800—1200° С без катализаторов. Результаты этих исследований подробно изложены в литературе [114, 115]. Они сводятся к следующему: порядок реакции $CH_4 + H_2O$ и $CH_4 + CO_2$ приближается к первому по концентрации метана.

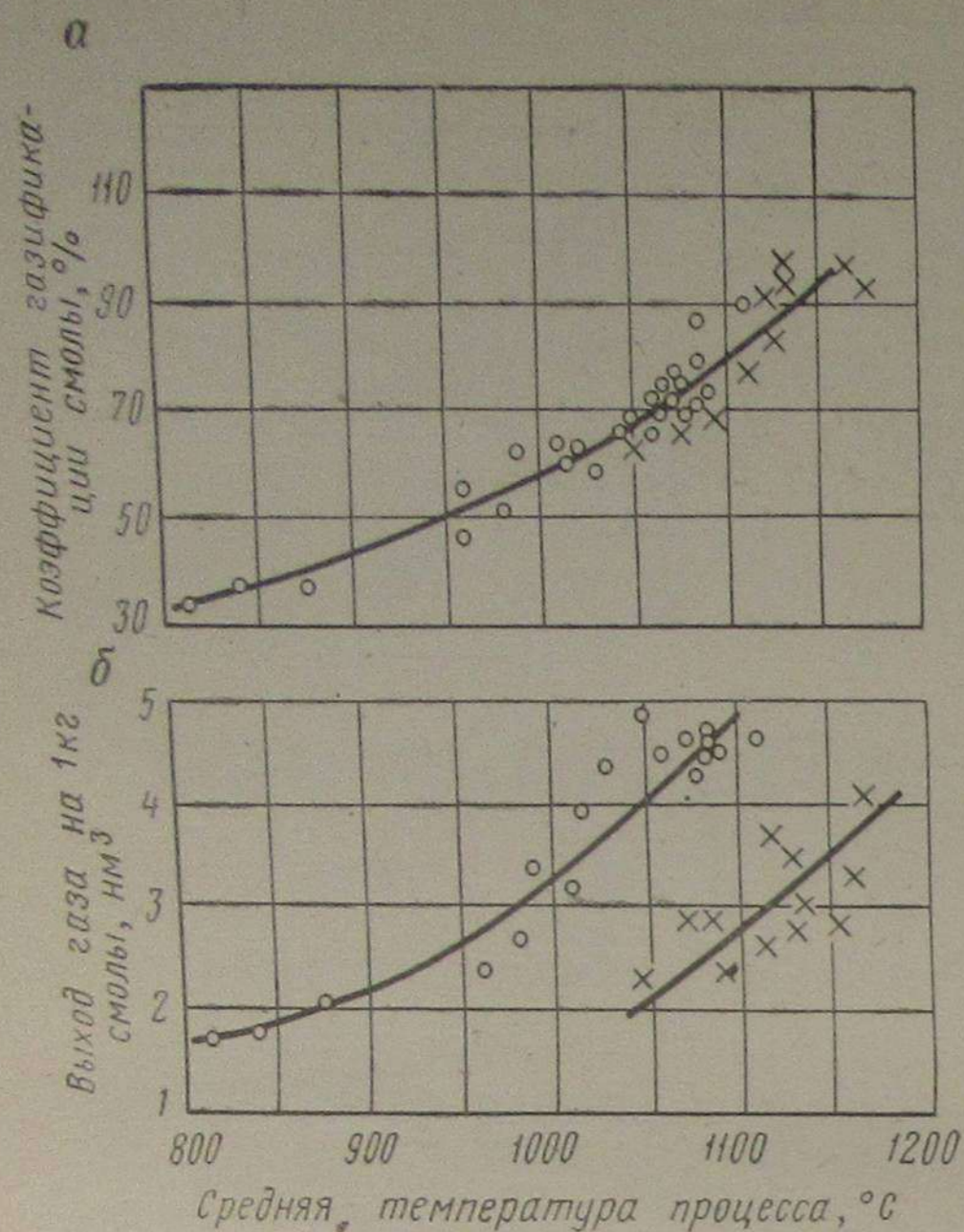


Рис. 90. Зависимость коэффициента газификации смолы (а) и удельного выхода газа (б) от температуры процесса:

○ — без кислорода; × — в присутствии кислорода

область кинетического режима). Уменьшение видимой константы скорости реакции с повышением давления происходит медленнее, чем увеличение времени пребывания газов в аппарате, что приводит к возрастанию степени превращения метана при всех температурах.

Состав исходной дутьевой смеси (отношения $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$) значительно влияет на качество получаемого газа. С увеличением содержания в смеси двуокиси углерода уменьшается отношение $\text{H}_2 : \text{CO}$. При увеличении в смеси содержания водяного пара отношение $\text{H}_2 : \text{CO}$ в газе также увеличивается.

В опытах по конверсии метана водяным паром и двуокисью углерода под давлением не наблюдалось высаждения сажи на нейтральной насадке. Полученные опытные данные о скорости взаимодействия метана с водяным паром и двуокисью углерода в присутствии нейтральной насадки показали возможность достижения полной конверсии метана, например, при избыточном давлении, равном 20 кгс/см^2 , и температурах $1100\text{--}1200^\circ \text{C}$.

Процесс конверсии смоляных паров водяным паром в присутствии кислорода и без него изучался с целью выяснения влияния отдельных факторов на пиролиз смолы в присутствии водяного пара при высоких давлениях, а также с целью оценки распределения кислорода на сжигание разных компонентов газа

С увеличением давления, при прочих равных условиях, степень превращения метана увеличивается. При термодинамическом равновесии достигаемая степень конверсии метана с повышением давления падает. Обнаруженное в опытах увеличение степени конверсии метана с повышением давления следует рассматривать как результат изменения двух факторов — времени пребывания газов в аппарате и видимой константы скорости реакции.

С повышением давления увеличивается время пребывания газов в аппарате. При высоких температурах может уменьшаться видимая константа скорости реакции (диффузионная или близкая к ней

в этих условиях. Опыты проводились при $p_{\text{изб}} = 20 \text{ кгс/см}^2$ и температурах $800\text{--}1200^\circ \text{C}$. Количество подаваемых водяного пара было равно 10 л/мин , смоляных паров — $0,8\text{--}1,0 \text{ г/мин}$, кислорода — $1,0\text{--}1,5 \text{ л/мин}$, т. е. не превышало 50% количества, потребного на полное сжигание всей смолы.

Результаты опытов (рис. 90, 91) показывают, что выход сухого газа и видимая степень разложения водяного пара в присутствии кислорода понижаются по сравнению с показателями их без кислорода. Сказанное свидетельствует о сгорании водорода и водородсодержащих газовых компонентов, что приводит к появлению дополнительного количества водяного пара и уменьшению количества сухого газа.

Следовательно, в интересующих нас условиях (избыток водяного пара и небольшое количество смоляных паров) скорость расходования смоляных паров при непосредственном взаимодействии с кислородом меньше скорости их расходования при конверсии с водяным паром и последующем сгорании образующихся компонентов.

Смола расходуется в основном вследствие ее конверсии с водяным паром. С повышением температуры степень разложения водяного пара и удельный выход сухого газа повышаются.

Для выяснения характера влияния давления на процесс конверсии смоляных паров водяным паром были проведены опыты при избыточных давлениях 1, 20, 40 кгс/см^2 . Результаты опытов даны в табл. 51.

С повышением давления, при прочих равных условиях, уменьшаются степень разложения водяного пара и коэффициент газификации смолы. Поэтому для достижения одинаковых результатов процесса при его осуществлении под давлением требуются более высокие температуры.

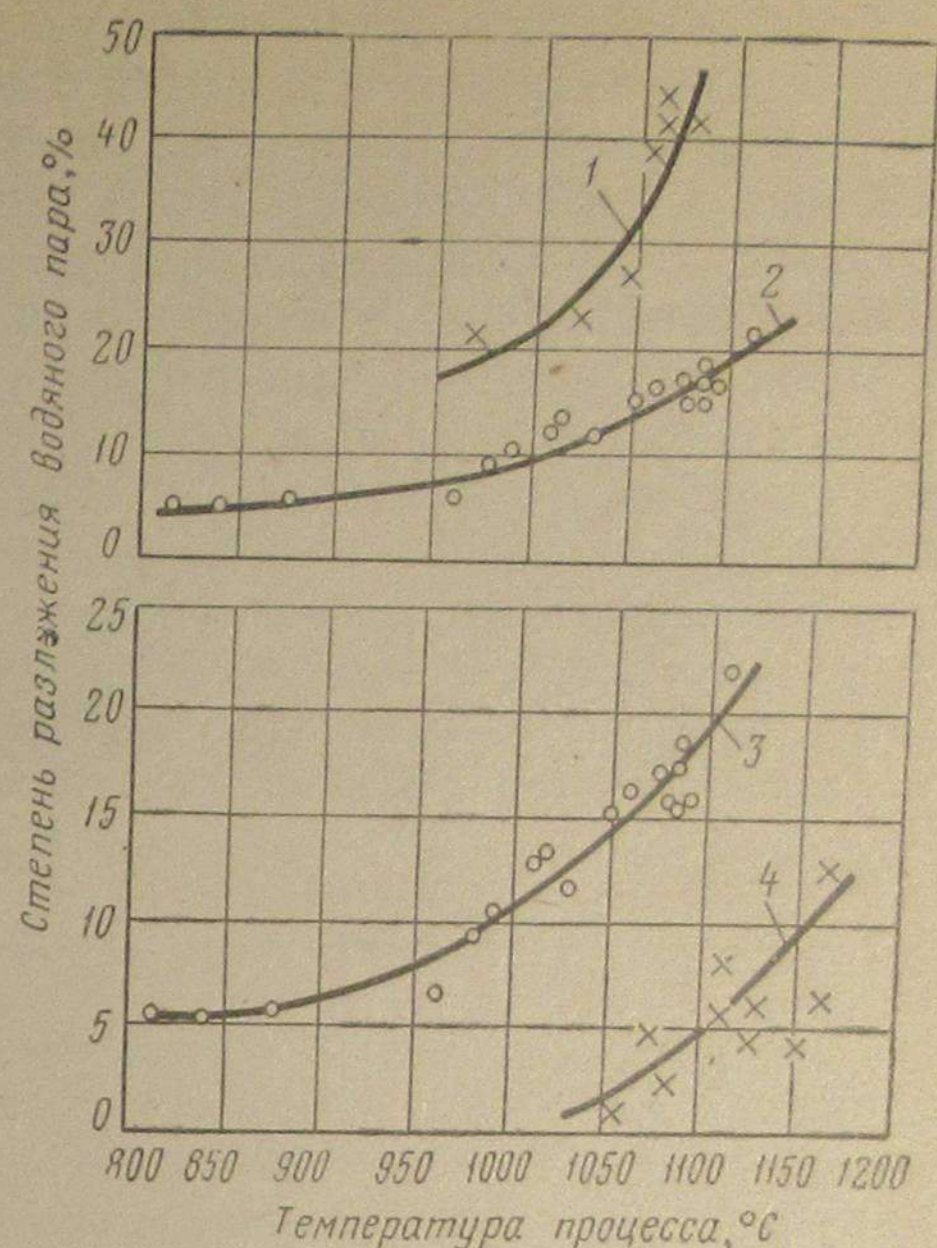


Рис. 91. Зависимость степени разложения водяного пара от температуры при конверсии смоляных паров водяным паром ($p_{\text{изб}} = 20 \text{ кгс/см}^2$):

1 — в присутствии метана; 2 — без метана; 3 — без кислорода; 4 — в присутствии кислорода

Следует обратить внимание на увеличенное содержание кислорода в газе, полученном в опытах с подачей кислорода при более высоких давлениях. Количество кислорода тем больше, чем выше давление. Следовательно, скорость расходования кислорода в этом случае с повышением давления уменьшается. Это объясняется установленным ранее фактом, что смола расходуется в процессе ее конверсии водяным паром в присутствии кислорода не вследствие взаимодействия ее с кислородом, а в основном вследствие непосредственного реагирования с водяным паром. С увеличением давления (при прочих равных условиях) коэффициент газификации смолы снижается, уменьшается количество получаемого газа, а, следовательно, и количество кислорода, расходуемого на сжигание части этого газа. При подаче в аппарат дополнительного количества метана содержание кислорода в газе уменьшается.

Таблица 51

Наименование показателя	Давление $p_{изб}$, кгс/см ²					
	40	20	1	1	1	1
<i>Без кислорода</i>						
Средняя температура, °C	985	1000	980	990	970	975
Состав сухого газа, %:						
CO ₂	17,60	16,54	13,66	14,25	9,69	8,52
C _n H _m	0,76	0,23	0,31	0,20	4,22	3,90
O ₂	0,30	0,24	0,23	0,30	0,95	0,21
CO	4,54	5,23	4,70	5,27	17,90	18,80
H ₂	73,25	62,02	76,62	74,97	55,98	57,63
CH ₄	3,35	6,54	3,47	4,01	9,35	9,31
N ₂	0,20	2,20	1,00	1,00	1,91	1,63
Выход газа на 1 кг смолы, нм ³ /кг	1,80	2,25	2,70	3,40	2,90	2,94
Степень разложения водяного пара, %	5,6	8,8	9,7	10,45	10,60	11,20
Коэффициент газификации, %	28	41	50,5	58,4	59,1	62,3
<i>В присутствии кислорода</i>						
Средняя температура, °C	1100	1140	1110	1130	1040	1070
Состав сухого газа, %:						
CO ₂	21,65	24,50	33,54	35,72	14,10	21,24
C _n H _m	0,28	0,30	0,14	0,03	0,98	1,04
O ₂	24,50	13,00	7,10	5,01	0,20	0,28
CO	6,25	7,55	8,28	7,05	19,32	19,72
H ₂	45,03	52,60	47,23	49,60	58,10	50,93
CH ₄	2,06	0,50	1,06	1,67	6,35	5,90
N ₂	0,23	1,55	2,35	0,92	0,95	0,89
Выход газа на 1 кг смолы, нм ³ /кг	2,4	2,8	2,6	3,0	3,1	3,3
Степень разложения водяного пара, %	5,30	5,60	5,85	4,56	6,40	6,60
Коэффициент газификации, %	67,0	81,5	77,0	93,5	86,2	91,3

Снижение содержания кислорода в газе достигается также увеличением количества подаваемых в процесс смоляных паров.

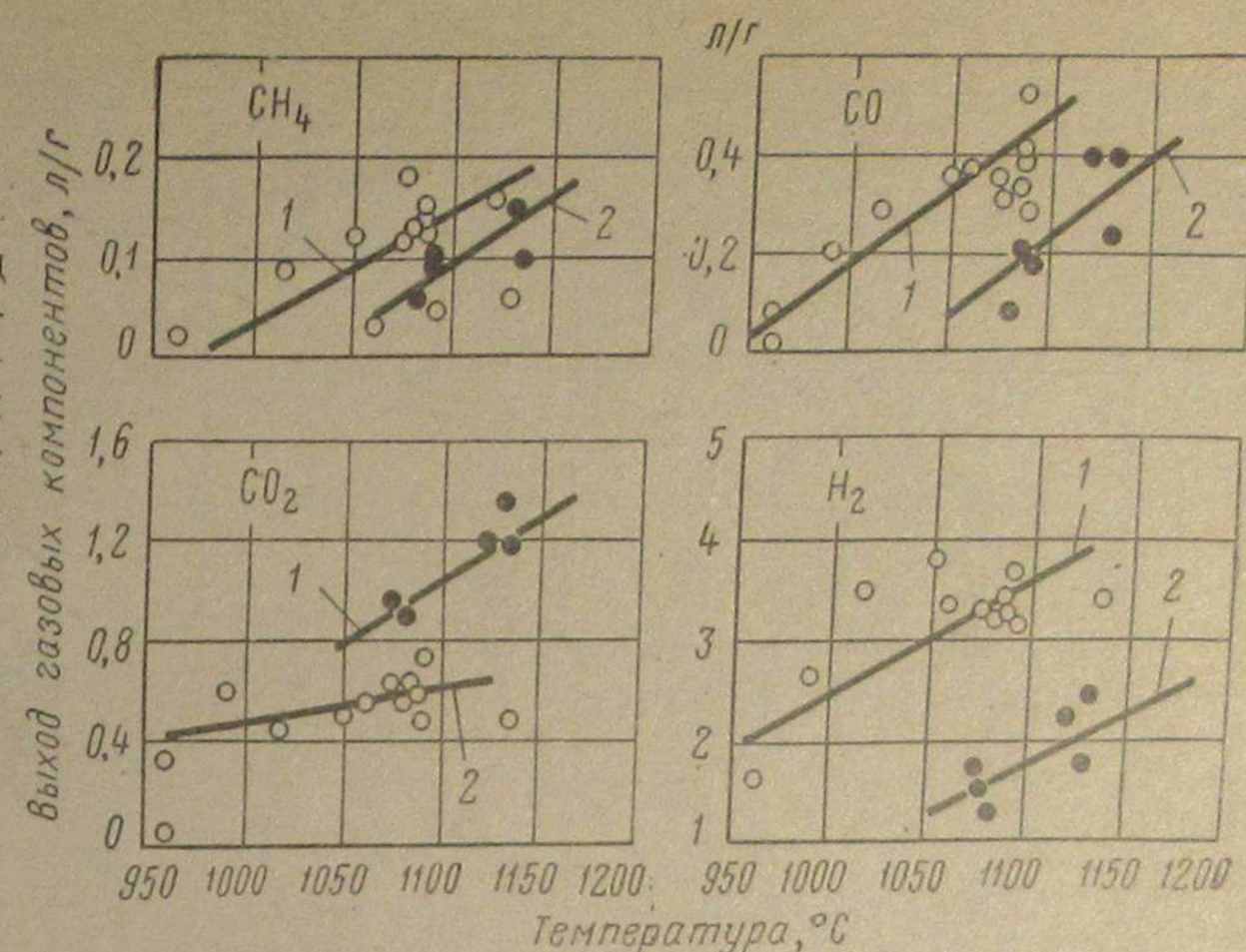


Рис. 92. Выход газовых компонентов при конверсии смоляных паров водяным паром в зависимости от температуры ($p_{изб} = 20$ кгс/см²):
1 — без кислорода;
2 — с кислородом

Анализ результатов опытов, проведенных при $p_{изб} = 20$ кгс/см², показал, что при конверсии смоляных паров водяным паром в присутствии кислорода (по сравнению с процессом без кислорода) уменьшается количество полученного водорода, окиси углерода, метана и одновременно увеличивается количество двуокиси углерода (рис. 92). Сопоставлением выходов CO, H₂ и CH₄ при одной и той же температуре в присутствии кислорода и без него был определен расход на горение каждого компонента, полученного при конверсии смоляных паров. На горение водорода расходуется в 7—8 раз больше O₂, чем на горение CH₄ и CO.

Результаты опытов по отдельным процессам конверсии метана водяным паром и двуокисью углерода и конверсии смоляных паров водяным паром показали возможность достижения высокой степени конверсии на нейтральной насадке при температурах 1100—1200° C и $p_{изб} = 20$ кгс/см². Можно предполагать, что в указанных условиях может быть осуществлен также процесс конверсии сложной смеси метана и смоляных паров.

Были проведены опыты одновременной конверсии смоляных паров и метана водяным паром в присутствии кислорода при средних температурах насадки 1000—1200° C и давлении $p_{изб} = 20$ кгс/см². Соотношение метана и водяного пара в исходной смеси было следующее: H₂O : CH₄ = 10 и H₂O : CH₄ = 3,7; расход дутьевой смеси: 10 л/мин — H₂O; 1 г/мин смоляных паров; 1 и 2,7 л/мин — CH₄; 1—2 л/мин O₂.

По результатам опытов (рис. 93) видно, что степень конверсии метана не зависит от концентрации метана в исходной дутьевой смеси, что соответствует результатам изучения процесса конверсии метана водяным паром.

Степень конверсии метана, равная примерно 95%, достигается при температурах 1175—1200° C. Содержание CH₄ в получаемом сухом газе при этом меньше 1%.

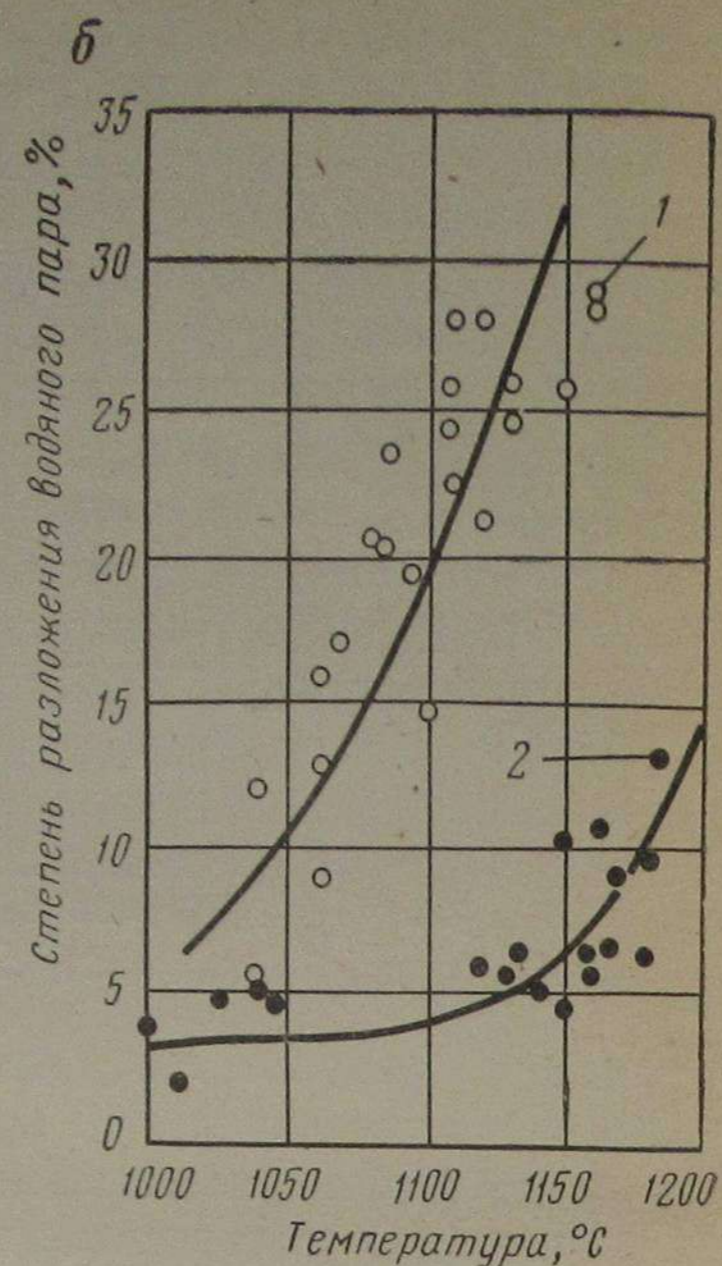
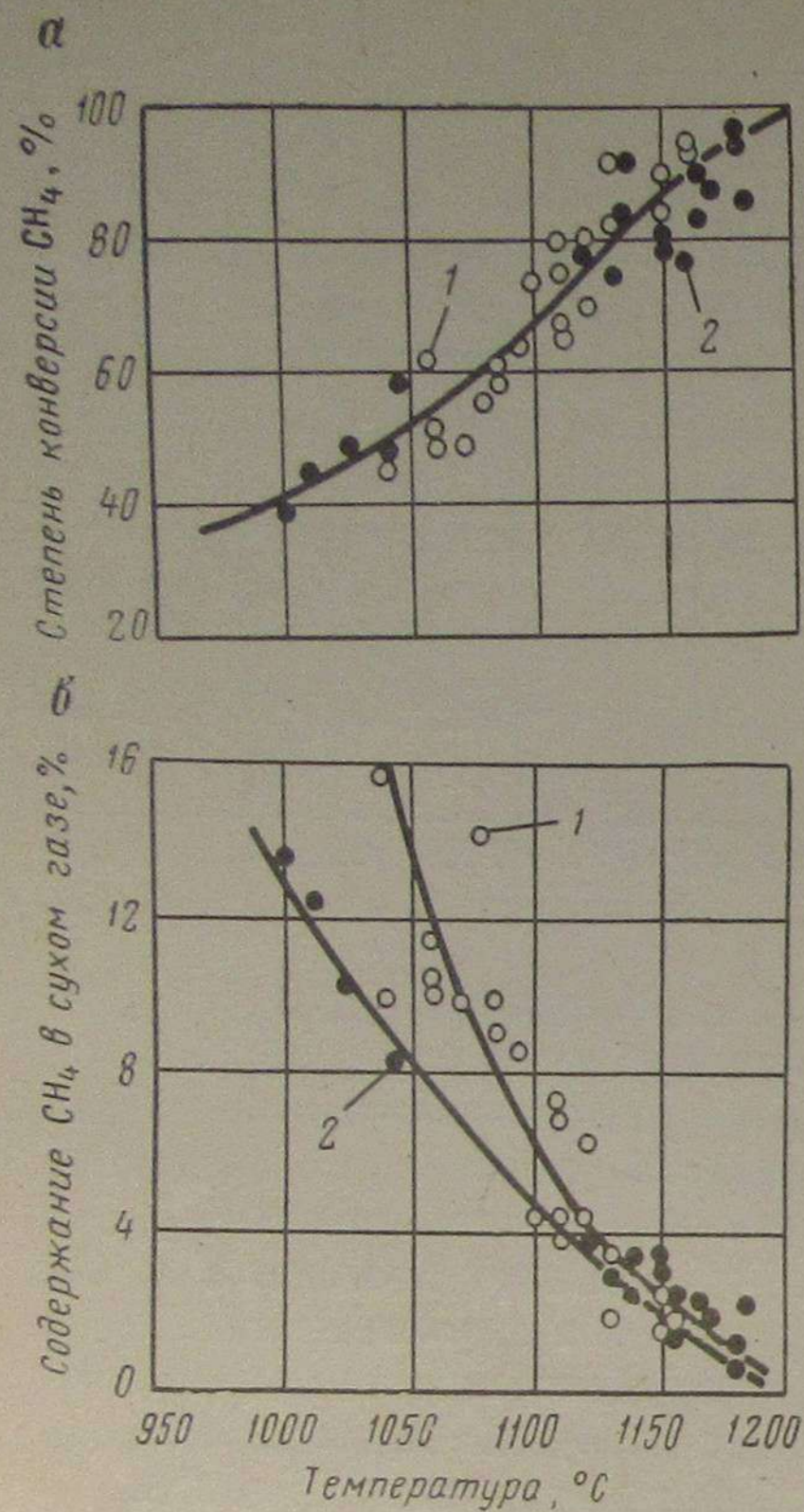


Рис. 93. Зависимость степени конверсии метана (а), степени разложения водяного пара (б) и содержания метана в сухом газе (в) от температуры ($p_{изб} = 20 \text{ кгс/см}^2$):
1 — $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 3,7$; 2 — $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 10$

Необходимо отметить, что в опытах при температурах выше 1100°C была установлена полная газификация подаваемых смоляных паров. После каждого опыта в аппаратах не обнаруживалось следов коксообразования. Потери смолы не превышали 3—5%. Торможение коксообразования достигалось введением в систему водяного пара и кислорода, которые уменьшали парциальное давление осколков молекул, способных к реакциям глубокого уплотнения, а также высокими температурами, при которых ускоряется реакция взаимодействия уже образовавшегося кокса с водяным паром.

Были проведены также опыты для выяснения роли двуокиси углерода в суммарном процессе конверсии метана и смоляных паров. Температура опытов составляла $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$; $p_{изб} = 20 \text{ кгс/см}^2$. Состав дутьевой смеси был следующий: $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 10 : 1$, $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 3,5 : 1$, 1—2 л/мин — O_2 .

Степень превращения метана при добавлении в дутьевую смесь двуокиси углерода не изменяется (рис. 94). При добавлении в дутье двуокиси углерода степень разложения водяного пара падает.

Уменьшение степени разложения водяного пара при добавлении в дутье двуокиси углерода и постоянство степени

конверсии метана свидетельствуют о достаточной скорости конверсии его с помощью двуокиси углерода, что находится в соответствии с результатами изучения процесса конверсии метана двуокисью углерода на нейтральной насадке.

В опытах по совместной конверсии смеси метана и смоляных паров водяным паром и двуокисью углерода в присутствии кислорода, так же как и в опытах без добавки двуокиси углерода, коксообразования не наблюдалось. Газификация смоляных паров протекала полно.

Одновременно было выявлено влияние давления на процесс. С увеличением давления степень конверсии метана падает (см. рис. 94), что отличает этот сложный процесс от отдельных реакций конверсии метана водяным паром и двуокисью углерода, при которых наблюдается увеличение степени конверсии с повышением давления. По-видимому, в данном случае имеют место снижение коэффициента газификации смолы с повышением давления и недостаток времени пребывания продуктов газификации смолы, в частности метана, в аппарате для достижения полной конверсии.

Степень разложения водяного пара при рассмотренных давлениях в присутствии двуокиси углерода стремится к снижению. Чем выше давление, тем при более высоких температурах наблюдается уменьшение степени разложения.

Таким образом, проведенные опыты показали, что при пропускании через аппарат с нейтральной насадкой сложной парогазовой смеси, состоящей из смоляных паров, метана, водяного пара, двуокиси углерода и кислорода, может быть достигнута полная газификация смолы и конверсия 95% метана при $p_{изб} = 20 \text{ кгс/см}^2$ и температуре 1200°C .

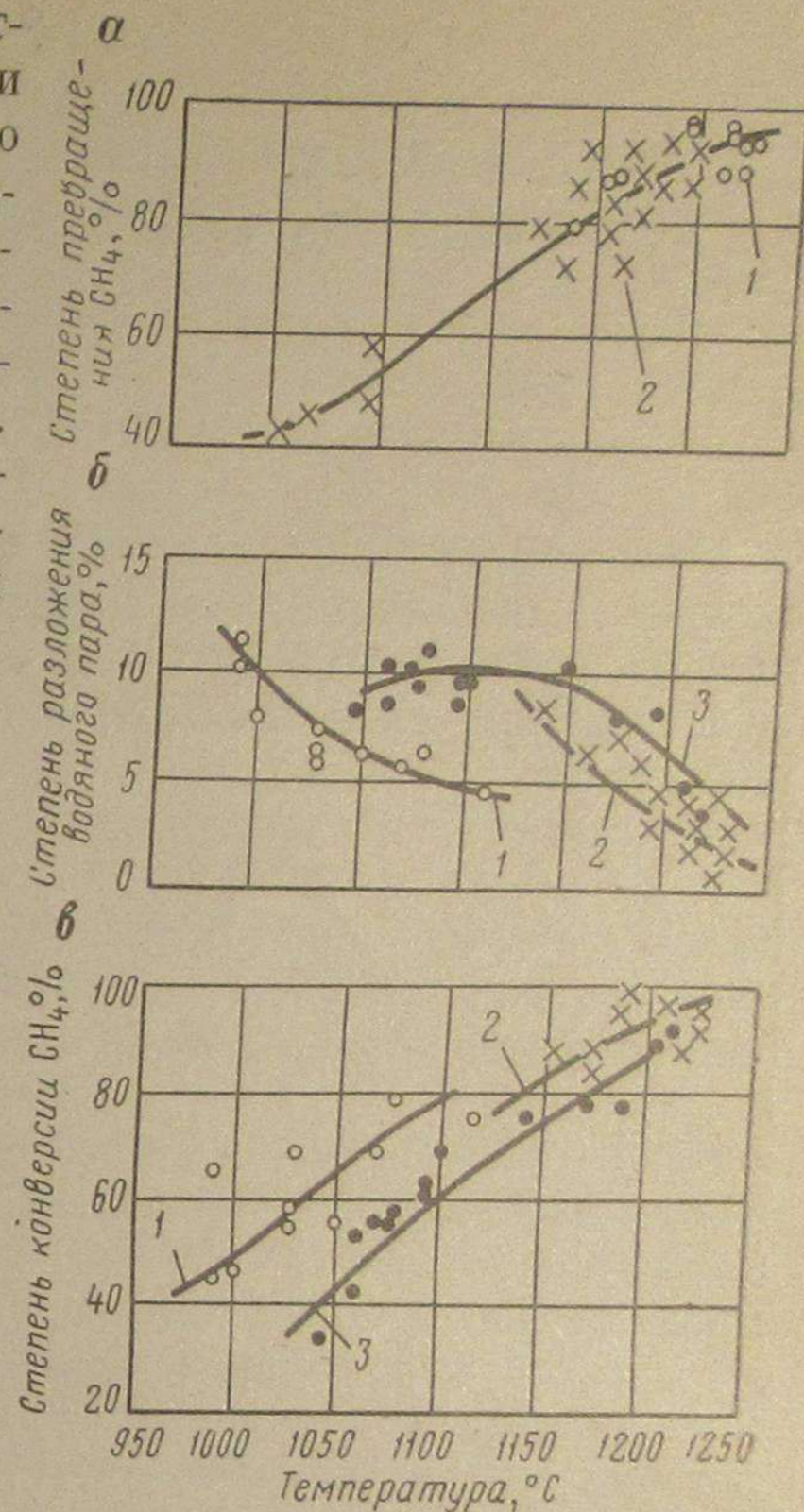


Рис. 94. Результаты процесса конверсии водяным паром и двуокисью углерода смеси метана и смоляных паров в присутствии кислорода:

а — влияние состава дутья на степень превращения метана $p_{изб} = 20 \text{ кгс/см}^2$; 1 — $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 10$; 2 — $\text{CO}_2 : \text{CH}_4 = 3,5$; б — степень разложения водяного пара при разных давлениях; 1—3 — избыточное давление: соответственно 1, 20, 40 кгс/см^2 ; в — влияние давления на степень конверсии метана; 1—3 — избыточное давление 1, 20, 40 кгс/см^2

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ В СССР ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОВ ИЗ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Масштабы использования в СССР твердого топлива будут определяться потребностью в топливе после максимального применения нефти и природного газа.

Предварительная газификация твердого топлива является наилучшим способом подготовки его для использования, отвечающим современным технологическим и санитарным требованиям. Появляющаяся при этом возможность применять «чистое» топливо вместо твердых горючих ископаемых, дающих при сжигании выбросы, загрязняющие атмосферу (сернистые соединения, пыль, окислы азота, канцерогенные вещества), особенно важна в настоящее время. В связи с этим газификация может иметь большое значение для современной теплоэнергетики, где сжигают огромные количества твердого топлива. Наряду с этим для развития газификации твердого топлива имеются и другие обоснованные предпосылки. Укажем основные из них.

В восточных районах Советского Союза имеются угольные месторождения, технико-экономические показатели разработки которых соизмеримы с показателями добычи нефти и газа.

К углям таких месторождений относятся, например, угли Канско-Ачинского бассейна и Экибастузского месторождения. Перспективные приведенные расчетные затраты [116] на добычу, включающие стоимость добычи и удельные капитальные вложения, умноженные на коэффициент эффективности, составляют 0,9 руб/т для канско-ачинских и 2 руб/т для экибастузских углей. Приведенные затраты на 1000 м³ природного газа [116] составляют для самого дешевого тюменского газа 2,6 руб, для газов Якутской АССР — 6,2 руб, Узбекской ССР — 6,6 руб, Томской области — 7,7 руб. Так как доля расходов на твердое топливо при его газификации составляет от 40 до 70% общих затрат на производство газа, представляется целесообразным с помощью газификации перерабатывать дешевые виды твердого топлива, в транспортабельные — высококалорийный газ, искусственное жидкое топливо, метанол, жидкий водород и др. Такой путь может рассматриваться как одно из эффективных решений снабжения топливом Европейской части СССР и Урала, не обеспеченных полностью собственными ресурсами.

Для ликвидации дефицита в европейских районах в перспективе резко увеличится количество транспортируемого топлива (а в дальнейшем и количество передаваемой электроэнергии)

в направлениях с востока и юго-востока на запад и северо-запад на расстояния до 3—5 тыс. км [4]. Соответственно этому увеличатся и удельные затраты на топливо и электроэнергию. Газификация твердого топлива может способствовать экономичному решению этой задачи.

Несмотря на то что экономические преимущества природного газа бесспорны, в некоторых случаях экономически целесообразно обеспечивать потребителей газом, полученным в результате газификации твердого топлива. Это связано с тем, что при дальнем транспорте природного газа повышается конкурентоспособность искусственных газов, производимых вблизи потребителя и угольных месторождений. Особенно резко это выявляется при передаче природного газа на большие расстояния для обеспечения относительно мелких потребителей. Транспорт газа по малым газопроводам большой протяженности характеризуется значительными удельными капиталовложениями и удорожанием стоимости газа. В этом аспекте газификация твердого топлива приобретает важное значение как экономически оправданное решение задачи газоснабжения районов, удаленных от месторождений природного газа и магистральных газопроводов.

Следует также учитывать, что в перспективе экономические показатели добычи природного газа ухудшатся по мере выработки месторождений и необходимости освоения добычи его на глубоких горизонтах и в неудобных районах (север, прибрежная полоса, пустыни и др.) [117].

Технический прогресс основных отраслей промышленности, в которых потребляется твердое топливо (крупная теплоэнергетика и металлургия), требует максимального использования газа взамен твердого топлива. Так, технико-экономические показатели производства электроэнергии значительно улучшаются на тепловых электростанциях с газовыми и парогазовыми энергетическими установками, а в перспективе улучшатся и на МГД-электростанциях. Для этих потребителей требуется «чистое» топливо не только по соображениям охраны окружающей среды, но и по условиям основной технологии производства электроэнергии.

Во многих странах широким фронтом ведутся работы по объединению газотурбинных и парогазовых установок с системами газификации угля [118].

В металлургии технический прогресс связывается с широким применением газов-восстановителей, используемых как для непосредственного вдувания в доменную печь, так и для прямого восстановления железных руд. Большая потребность металлургии в газовом сырье не всегда может быть удовлетворена за счет природного газа по условиям топливного баланса. Кроме этого, производство из природного газа газов-восстановителей достаточно сложно и требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Эти затраты сопоставимы с затратами на производство газов-восстановителей из твердого топлива. Поэтому целесо-

образно и экономически оправдано в ряде случаев осуществлять получение газов-восстановителей газификацией твердого топлива.

Аналогичная картина имеет место и при получении синтез-газа и водорода для химических отраслей промышленности.

Известно, что потенциальные геологические ресурсы природного газа и нефти ограничены по сравнению с ресурсами твердого топлива. Рассматривая перспективы потребления разных видов горючих ископаемых, Н. В. Мельников [116] делает следующие выводы: каменные и бурые угли являются наиболее распространенными видами топлива, обеспечивающего надежное развитие энергетики; ограниченные запасы нефти, вероятно, приведут к тому, что через 20—30 лет расходование этого ценного топлива сократят и его будут использовать только в транспортной энергетике и химии, очевидно, к концу столетия будет признано целесообразным использовать природный газ в основном в химической промышленности, технологической и бытовой энергетике.

Рассмотренные предпосылки применения газификации твердого топлива показывают, что в перспективе у нас в стране она может развиваться в двух направлениях:

газификация сернистого твердого топлива как стадия его сжигания на тепловых электростанциях. Это направление полностью отвечает поставленным задачам борьбы за чистоту окружающей среды при осуществлении производственных процессов;

газификация дешевого твердого топлива, экономические показатели добычи которого близки к показателям добычи природного газа, с получением газов различного назначения. Это относится к углям открытой добычи восточных районов СССР и в первую очередь к углям Канско-Ачинского бассейна.

Указанные направления развития газификации твердого топлива могут быть реализованы, если будут созданы соответствующие технологические процессы и оборудование. В предшествующие периоды техника газификации твердого топлива была сосредоточена главным образом на решении задач производства искусственных газов невысокой теплоты сгорания для относительно мелких потребителей.

В современных условиях, как было показано, необходимо создание мощных газогенераторов и процессов получения газов с теплотой сгорания 8000—9000 ккал/м³.

С точки зрения создания мощных газогенераторов, наиболее перспективными процессами являются газификация мелкозернистого топлива в кипящем слое под давлением и высокотемпературная газификация пылевидного топлива под давлением.

Газификация мелкозернистого топлива в кипящем слое при атмосферном давлении имеет ряд ограничений, которые, по видимому, не позволят на этой основе создавать газогенераторы необходимой мощности.

Получение газов высокой теплоты сгорания достигается, кроме применения парокислородной газификации под давлением с от-

мывкой газов от двуокиси углерода, усилением метанообразования путем гидрогазификации летучих и углерода топлива и дополнительного каталитического синтеза метана из остаточных водорода и окиси углерода.

Оптимальным условием ведения процессов термического разложения и гидрогазификации топлива, обеспечивающим высокий выход метана, является режим среднетемпературного нагрева топлива (800° С) в активной газовой среде (водород, водяной пар) при высоких давлениях: $p_{изб}$ не менее 50 кгс/см².

Новая технология газового производства требует также совершенствования процессов обработки сырого газа для доведения его до требуемых кондиций.

Разработаны процессы одновременной очистки газов от двуокиси углерода и сероводорода, осуществляемые по циклической технологии с регенерацией поглотителя. В них используются новые химические реагенты и физические растворители с повышенной поглотительной способностью. Практический интерес представляют также высокотемпературные (1000° С) процессы очистки газов от механических примесей и сероводорода, особенно пригодные в новых способах газификации сернистого топлива.

1

ГАЗИФИКАЦИЯ СЕРНИСТОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА КАК СТАДИЯ ИХ СЖИГАНИЯ НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

Газификация твердого топлива как стадия его сжигания на тепловых электростанциях является перспективным процессом в связи с необходимостью использования сернистого топлива на современных электростанциях и в новых экономичных энергетических установках.

Известно, что непосредственное использование сернистого топлива в топках электростанций связано со сложностью и дорогостоящей сооружений по сероочистке дымовых газов в соответствии с требованиями санитарного надзора, а также с недостаточной надежностью работы современных мощных котлоагрегатов. Осуществляя предварительную газификацию сернистых углей, можно обеспечить работу основного энергетического оборудования без его коррозии и предотвратить загрязнение воздушного бассейна сернистыми дымовыми газами, выбрасываемыми в атмосферу.

По приближенной оценке допускаемое содержание серы в топливе с учетом предельных санитарных норм для SO₂ и масштабов современных электростанций, а также с учетом условий рассеивания дымовых газов через высокие дымовые трубы должно составлять 0,08—0,10% на 1000 ккал потенциального тепла в топливе, т. е. ориентировочно 0,5—0,8% по массе топлива. Указанное предельное содержание серы в топливе в несколько раз меньше

фактического содержания серы в углях, предназначенных для сжигания на тепловых электростанциях Советского Союза. Это обусловлено тем, что месторождения европейской части СССР, где до сих пор сосредоточена основная промышленная добыча энергетических углей, характеризуются повышенной сернистостью. Больше половины добываемых в европейской части СССР углей содержат более 2,5% серы.

Радикальным решением задачи применения сернистых углей в теплоэнергетике является их предварительная газификация в мощных газогенераторах (производительностью около 100 т/ч) с очисткой газов позволяющей сохранить высокий энергетический к. п. д. Котлоагрегат при этом не подвергается воздействию сернистых газов, а перевод его на сжигание очищенного газа позволяет повысить к. п. д. использования тепла, увеличить межремонтный срок службы и достигнуть большей выработки электроэнергии.

Нами совместно с сотрудниками ИГИ разработан процесс газификации сернистых углей в кипящем слое под давлением с высокотемпературной очисткой газов.

Технико-экономическая оценка этого метода (см. главу VI) показывает ощутимый народнохозяйственный эффект от его использования. Экономия приведенных затрат на производство электроэнергии по предложенной схеме (с учетом затрат на добычу топлива и смежные производства) по сравнению с затратами при производстве электроэнергии электростанциями, имеющими сероочистку дымовых газов, и электростанциями, имеющими высокие дымовые трубы, составляет 0,5—1,5 млн. руб. на 1 млн. т каменных, или 1 млн. т бурых, углей.

Масштабы применения у нас в стране газификации сернистого топлива как стадии его сжигания на тепловых электростанциях будут определяться масштабами потребления этого топлива для производства электроэнергии.

2

ГАЗИФИКАЦИЯ ДЕШЕВОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ВОСТОЧНЫХ РАЙОНОВ

Газификация твердого топлива для получения искусственных газов различного состава может иметь перспективы развития лишь при достаточно удовлетворительных конечных технико-экономических показателях. Анализ народнохозяйственной целесообразности развития газификации в этом направлении показал, что она может быть экономически эффективной при использовании дешевых углей и применении комплексных газохимических схем превращения твердого топлива в газ, а также при организации газового производства вблизи потребителя.

Развитие газификации твердого топлива имеет большое значение для газоснабжения районов, удаленных от газовых месторождений и магистральных газопроводов. Таким районом является Красноярский край.

По опубликованным данным, в Красноярском крае прогнозные запасы природного газа невелики, а промышленные запасы крайне ограничены, что не позволяет использовать их для газоснабжения.

Тюменский природный газ намечено транспортировать в европейскую часть СССР и Урал, где имеется дефицит топлива и энергии. В сферу использования Тюменского газа попадают Северо-Запад, Центр, Прибалтика и Белорусская ССР, Волго-Вятский район и Северный Урал. В дальнейшем возможна его подача в Центрально-черноземный район и на Украину [119]. Природный газ из месторождений Томской области экономически нецелесообразно подавать в Красноярский край в связи с ограниченной его добычей и большим потреблением в самой Западной Сибири.

Поэтому основным источником природного газа для Красноярского края может служить Якутская ССР.

Расчетные приведенные затраты на добычу якутского газа, включающие стоимость добычи и удельные капиталовложения, умноженные на коэффициент эффективности, равный 0,12, составят 6,2 руб./1000 м³ газа [116, 120].

Приведенные расчетные затраты на транспорт якутского газа на расстояние 3000 км по магистральному газопроводу диаметром 1020 мм при удельных капиталовложениях на транспорт 1,8 коп. (1000 м³·км) и эксплуатационных затратах 0,15 коп. (1000 м³·км) будут равны 11 руб./1000 м³. Следовательно, суммарные приведенные затраты на якутский газ (в случае его использования в Красноярском крае) будут около 17—18 руб./1000 м³.

Если исходить из того, что расчетные затраты на 1 т канско-ачинских углей равны 0,9 руб., а их расход на 1000 м³ газа-заменителя природного газа составляет 4 т и что 50% стоимости газа приходится на топливо, то себестоимость газа будет равна 7—8 руб./1000 м³. Тогда экономически приемлемые удельные капиталовложения на газификацию канско-ачинских углей, при условии равенства расчетных приведенных затрат на природный и искусственный газы, должны составить 85—95 руб./1000 м³. Был выполнен ряд ориентировочных технико-экономических расчетов показателей производства газов высокой теплоты сгорания из сибирских бурых углей. Из этих расчетов вытекает, что экономические показатели получения искусственных газов из дешевых канско-ачинских углей близки к показателям якутского газа, поданного по магистральным газопроводам на расстояние около 3000 км.

Производство из углей газов-заменителей природного газа может быть значительно экономичнее при комбинировании газо-

вого и химического производств, например, с синтезом аммиака, а также при применении высокотемпературной очистки газов и улучшении расходных показателей по кислороду и водяному пару.

Определенное улучшение экономики газового производства достигается при получении высококалорийных газов методами гидрогазификации.

Таким образом, приведенные данные показывают целесообразность организации газоснабжения Восточной Сибири и в первую очередь Красноярского края на основе газификации дешевых углей Канско-Ачинского бассейна. Следует подчеркнуть, что в условиях больших расстояний между городами и сравнительно невысокой их населенности мощность газовых предприятий должна определяться потребностью газа у потребителей, находящихся от газового завода на расстояниях, экономически приемлемых для транспорта искусственных газов. По-видимому, расстояние 200—250 км следует считать оптимальным, так как в этом случае могут быть использованы преимущества газификации под давлением, обеспечивающие передачу газа потребителям без дополнительной компрессии.

Если считать, что среднее расстояние между городами Восточной Сибири равно 200 км, то один газовый завод высокого давления сможет обеспечить газом 6—7 городов, подавая в год 500 млн. нм^3 газа.

Учитывая экономические преимущества газохимических предприятий и то, что около 50% вырабатываемого на них газа должно быть использовано для производства химической продукции, оптимальной мощностью такого завода можно считать, по-видимому, 1 млрд. $\text{нм}^3/\text{год}$ газа. Если ориентироваться на перспективную потребность в газе около 10 млрд. нм^3 в год, то потребуются сооружение 10—15 газовых заводов с суммарным потреблением около 40 млн. т углей в год.

Общие капиталовложения на сооружение этих заводов, отнесенные к производству высококалорийного газа, будут одного порядка с капиталовложениями на строительство магистрального газопровода в Восточной Сибири протяженностью 3000 км.

Месторасположение указанных заводов и их технико-экономические характеристики должны быть выявлены в результате уточнения потребности в газе и детального технико-экономического исследования всех аспектов газоснабжения.

Благоприятные технико-экономические показатели могут быть получены при газификации дешевого твердого топлива с получением газов-восстановителей и синтез-газов.

Известно, что для получения указанных газов из природных необходима переработка последних, требующая больших затрат, в то время как при газификации углей газы заданного состава могут быть получены в основном процессе. Приведенные затраты только на переработку природного газа с получением 1000 нм^3 смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ по проектным данным в настоящее время соста-

вляют 12—14 руб. В этом случае при расходе 350 нм^3 смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ на 1000 нм^3 природного газа суммарные приведенные затраты на производство 1000 нм^3 технологического газа в Красноярском крае будут включать затраты на добычу этого количества природного газа в Якутии — 2 руб., транспорт в Красноярском крае — около 4 руб. и переработку — 12—14 руб. (всего 18—20 руб.).

Таким образом, если получение газов-заменителей природного газа из дешевых канско-ачинских углей экономично по сравнению с природным газом только при передаче последнего по магистральным газопроводам на расстояние 2500—3000 км, то получение газов-восстановителей и синтез-газов экономически эффективно уже при передаче на расстояние примерно 1500 км.

В целом анализ предпосылок к развитию газификации твердого топлива в СССР показывает перспективность применения для этой цели сернистых энергетических углей европейской части и дешевых углей открытой добычи восточных районов СССР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менделеев Д. И. Сочинения, т. XI, Изд-во АН СССР, 1949, с. 66.
2. Ленин В. И. Одна из великих побед техники. Полн. собр. соч., т. 23, с. 93—95.
3. Альтшулер В. С. Методы интенсификации работы промышленных газогенераторов. — Изв. АН СССР ОТН, 1943, № 11, 12, с. 22—36.
4. Макаров А. А., Мелентьев Л. А. Методы исследования и оптимизации энергетического хозяйства. Новосибирск, «Наука», 1973, 274 с.
5. Колодцев Х. И., Кацнельсон Б. Д. Использование твердого топлива в газотурбинных установках. М., ВИНТИ, 86 с. с ил.
6. Колодцев Х. И., Бабий В. И., Кустовский С. П. Газогенератор ВТИ для газотурбинных установок. — «Теплоэнергетика», 1961, № 4, с. 44—48.
7. Чернышев А. Б. Техника газификации бурых углей. — В кн.: Избранные труды. М., 1956, с. 224—243.
8. Илек Я. Новые способы газификации топлива кислородом. М., Гостоптехиздат, 1957, 363 с. с ил.
9. Процесс Винклера для получения низкокалорийного топливного газа. — «Инженер-нефтяник», 1974, № 3, с. 77—78.
10. Шашкин С. А. Газификация фрезерного торфа во взвешенном состоянии. — Бюл. «Кислород», 1944, № 2, с. 29—37.
11. «Coke and Gas», 1957, 19, № 213, p. 54—57.
12. Гамбург Д. Ю. Газификация пылевидного топлива в пульсирующем потоке. — «Газовая промышленность», 1960, № 5, с. 12—16.
13. Скафа П. В. Подземная газификация углей. М., Госгортехиздат, 1960, с. 322 с ил.
14. Полников Н. И. Изготовление газогенераторов. — В кн.: Газификация твердого топлива. М., 1957, с. 198—200.
15. Высокопроизводительные сланцевые газогенераторы. — «Газовая промышленность», 1958, № 7. Авт.: М. М. Баршевский, Э. М. Безмогин, Л. С. Заглодин и др.
16. Ефимов В. М., Росс И. Х., Серебрянников Н. Д. Усовершенствование конструкции газогенераторов на сланцеперерабатывающем комбинате им. В. И. Ленина. — «Газовая промышленность», 1966, № 8, с. 45—46.
17. Ефимов В. М., Роокс И. Х. К 50-летию промышленной переработки сланца в газогенераторах. — «Химия твердого топлива», 1974, № 5, с. 86—91.
18. Письмен М. К. Газификация бурых углей в кипящем слое. — В кн.: Газификация твердого топлива. М., 1957, с. 144—149.
19. Письмен М. К., Ермаков В. Г., Белянин Ю. И. Газификация прибалтийского сланца в кипящем слое. — «Газовая промышленность», 1957, № 3, с. 5—9.
20. Альтшулер В. С., Сеченов Г. П. Процессы в кипящем слое под давлением. М., Изд-во АН СССР, 1963, 214 с. с ил.
21. «Gasification Process shows Promise for Combined Cycle Plants». — «Power Engineering», 1972, v. 76, № 5, p. 90—91.
22. Гвоздь И. Двойной водяной газ. Киев, ОНТИ Украины, 1934, 201 с. с ил.
23. Маликов К. В., Сунцов Г. Н., Мойсеева П. И. Работа газогенераторов горячего газа на обогащенном дутье. — «Газовая промышленность», 1958, № 10, с. 22—26.
24. Материалы 12-го международного газового конгресса в Ницце в 1973 г. «Report of the Committee on production of manufactured gases». IGU/B—373.
25. Paramegcos J. Gas from Coal. — «Power Engineering», 1973, v. 77, № 2, p. 33—39.
26. Толубинский В. И., Рабинович М. И. Газификация землистого бурого угля УССР под давлением с паровоздушным дутьем на полупромышленной установке. — «Газовая промышленность», 1957, № 8, с. 7—11.
27. Хопта Г. Н. Газификация бурых углей Сибири на паровоздушном дутье обогащенным кислородом под давлением. — «Газовая промышленность», 1959, № 1, с. 11—16.
28. Status of Low BTU Gas as a Strategy for Power Station Emission Control. — «Chemical Engineering Progress», 1973, March, p. 65—67. Авт.: Agosta G., Illian H., Lundberg R., Tranly O.
29. Paul F. H. Rudolph. New Fossil — Fueled Power Plant Process based on Lurgi Pressure Gasification of Coal. Lurgi, Frankfurt/Main, 1970.
30. Рябцев И. И. Современные направления в области производства технологических газов из твердых топлив. — «Химическая наука и промышленность», 1956, т. I, № 6, с. 625—637.
31. Процесс газификации угля «Карбайд — Кемико». — «Инженер-нефтяник», 1973, № 9, с. 116—120.
32. Письмен М. К., Ермаков В. Г., Белянин Ю. И. Газификация сланца с твердым теплоносителем. — «Газовая промышленность», 1958, № 9, с. 21—27.
33. Письмен М. К., Ермаков В. Г., Белянин Ю. И. Газификация с твердым теплоносителем. — В кн.: Газоснабжение восточных районов СССР. М., 1959, с. 200—214.
34. Ли Цзя-Цзун. Исследование процесса газификации каменных углей с применением твердого теплоносителя. Дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук, ИГи АН СССР, 1961.
35. Альтшулер В. С. Исследование удельной поверхности каменного угля при его термической переработке с помощью твердого теплоносителя. — В кн.: Обогащение и комплексное использование топлива. М., 1965, с. 221—229.
36. Линден Г. Перспективы синтетических топлив. — «Инженер-нефтяник», 1972, № 4, с. 67—70, № 5, с. 67—71.
37. «Инженер-нефтяник», 1973, № 7—8, с. 5.
38. Тэд Ветт. Проекты заводов по производству синтетического природного газа из угля. — «Ойл энд Гас джорнал», т. 71, № 26, 1973, с. 131—134.
39. Хейл Дин. Газификация угля. — «Инженер-нефтяник», 1974, № 3, с. 67—73.
40. Schora F. C., Lee B. S., Huebler J. The Hugas Process. Доклад на 12-ом Международном газовом конгрессе в Ницце в 1973 г., IGU, 3—73.
41. Bresler S. A., Ireland I. D. Substitute Natural Gas Processes, Equipment, Costs. — «Chemical Engineering», 1972, Oct. 16, p. 94—108.
42. Bodle W. W., Vyas K. C. Clean fuels from Coal. — «Oil and Gas Journal», 1974, v. 72, № 34, p. 73—88.
43. Хигерти В. П., Муди Б. Е. Оценка процесса Бигас для получения из твердого топлива газа-заменителя природного газа. — «Кемикл Энджиниринг Прогресс», 1973, т. 69, № 3, с. 37—42.
44. Cover A. E., Schreiner W. S., Skaperdas G. T. Kellogg's Coal Gasification Process. — «Chemical Engineering Progress», 1973, v. 69, № 3, p. 31—36.
45. Oil and Gas Journal, 1973, v. 71, № 13, p. 97.
46. Martin R. FMC nears Completion of Cogas Consortium. — «Pipeline and Gas Journal», 1972, v. 199, № 5, p. 70—77.

47. Stone and Webster offering Coal — Solution Gasification. — «Oil and Gas Journal», 1971, v. 69, № 42, p. 43.
48. McKee J., Katell S. Possibilities of using nuclear Energy for Gasifying Coal. — Bureau of Mines Inf. Circ., № 7965, 1960.
49. Gas generator research and development. Report L — 156, 1965, — «Bituminous Coal research», Monroeville, Pennsylvania.
50. Справочник азотчика, т. I. М., «Химия», 1967, 491 с.
51. Кархов Н. В. Газификация металлургического кокса на дутье, обогащенном кислородом. — «Кислород», 1944, № 4, с. 51—60.
52. Ермаков В. Г. Получение технологических газов по способу газификации тощих топлив с удалением шлаков в жидком виде. — В кн.: Газификация твердого топлива. М., 1957, с. 122—128.
53. Газогенератор с жидким шлакоудалением высокого давления. — «Energy World», 1974, № 6, с. 14—15.
54. Альтшулер В. С. Современные методы производства газа для синтеза жидкого топлива. — «Вестник инженеров и техников», 1947, № 1, с. 32.
55. Jensen O. A new electric process for the Carbonisation of non-coking bituminous Coal. — «Journal Inst. of Fuel», 1950, № 23 (129), p. 54—56.
56. Ravlick V. J., Lee B. S., Schora F. C. Electrothermal Gasification of Char. — «Chemical Engineering Progress», 1971, v. 67, № 116, p. 228.
57. Кархов Н. В. Газификация мелкозернистых топлив в газогенераторах ГИАП в кипящем слое. — В кн.: «Газификация твердых топлив». М., 1957, с. 128—144.
58. Osthaus K. H., Austen T. W. Production of Gas from a wide range of Solid and liquid feedstock by the Koppers-Totzek process. — «Gas world», 1963, № 157, с. 98—103.
59. Rummel R. Gasification in a Slag bath. — «Coke and Gas», 1959, v. 21, № 247, p. 492—501.
60. Van Heek K. H., Jüntgen H., Peters W. Fundamental Studies on Coal Gasification with Regard to the Utilisation of Thermal Energy from Nuclear High Temperature Reactors. — «Journal Inst. of Fuel», 1973, v. 46, № 387, с. 249—258.
61. Перепелица А. Л. Пирогенетическое окискование углей Иркутского бассейна. М., Изд-во АН СССР, 1963, 219 с.
62. Грязнов Н. С. Пластическое состояние и спекание углей. М., Металлургиздат, 1962, 216 с.
63. Голубцов В. А., Залкинд И. Я. Огнеупоры и шлаки в энергетике. М., Госэнергоиздат, 1953, 167 с.
64. Лебедев А. Н. Подготовка и размол топлива на электростанциях. М., «Энергия», 1969, 519 с. с ил.
65. Кирпичев М. В., Михеев М. А. и Эйгенсон А. С. — «Теплопередача». М., Госэнергоиздат, 1940, с. 292 с ил.
66. Жаворонков Н. М. Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скрубберах. — «Советская наука», М., 1944, 224 с.
67. Каган С. М. Аэродинамика свободнолежащего слоя. — В кн.: Исследования процессов горения натурального топлива. М., Госэнергоиздат, 1948.
68. Горение углерода. М., Изд-во АН СССР, 1949, 407 с. Авт.: А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, М. К. Гродзовский и др.
69. Канторович Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М., Изд-во АН СССР, 1958, 598 с.
70. Хаустович Г. И. Взаимодействие углерода с химически активными газами (CO_2 , O_2 и H_2O) при высоких температурах (1000—2800° С). Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. М., ЭНИН им. Кржижановского, 1964.
71. Альтшулер В. С., Сеченов Г. П. О некоторых условиях нормальной работы газогенераторов с кипящим слоем. — «Тр. ИГИ АН СССР». М., СССР, 1959, т. XI, с. 139—147.

72. Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б. «Основы техники псевдооживления». М., «Химия», 1967, 664 с. с ил.
73. Фридлянд М. И., Скобло А. И. Исследование процесса выноса частиц из кипящего слоя. — «Изв. вузов. Нефть и газ», 1960, № 1, с. 71—78.
74. Сеченов Г. П., Рабинович Л. Б., Альтшулер В. С. Влияние давления на массообмен в условиях протекания гетерогенных химических процессов в кипящем слое. — «Инженерно-физический журнал», 1966, т. XI, № 5, с. 606—614.
75. Рабинович Л. Б., Сеченов Г. П., Альтшулер В. С. Теплообмен между твердыми частицами и газом в псевдооживленном слое под давлением. — «Химическая промышленность», 1967, № 9, с. 63—65.
76. Фридлянд М. И., Сеченов Г. П., Альтшулер В. С. Исследование влияния давления на процесс выноса мелкозернистых частиц из аппаратов с кипящим слоем. — «Тр. ИГИ АН СССР», 1961, т. XVI, с. 204—210.
77. Сеченов Г. П., Альтшулер В. С. Газификация красноярских бурых углей в кипящем слое под давлением 20 ат. — «Газовая промышленность», 1962, № 9, с. 15—20.
78. Чернышев А. Б., Альтшулер В. С., Шафир Г. С. Термодинамические характеристики процесса газификации твердого топлива под высоким давлением. — «Тр. ИГИ АН СССР», 1954, т. III, с. 86—95.
79. Кнорре Г. Ф. Топочные процессы. М., Госэнергоиздат, 1951, 328 с.
80. Аронов С. Г., Нестеренко Л. А. Химия твердых горючих ископаемых. Изд-во Харьковского госуниверситета, 1960, 371 с.
81. Зикеев Т. А. Справочник по качеству ископаемых углей и горючих сланцев Советского Союза. М., Углетехиздат, 1967, 144 с.
82. Альтшулер В. С., Шафир Г. С. Особенности процесса полукоксования твердого топлива под высоким давлением. — В кн.: Химическая переработка топлива. М., 1957, с. 76—86.
83. Дент Ф. Гидрогенизация угля для получения газообразных углеводородов. — Материалы Международной конференции по безостаточной газификации углей в Льеже (Бельгия), май 1954.
84. Moseley F., Paterson D. Rapid high temperature high pressure hydrogenation of bituminous Coal. — «Journal Inst. of Fuel», 1967, v. XL, № 322, p. 30—523.
85. Ужов В. Н. Очистка отходящих промышленных газов. М., Госхимиздат, 1959, 167 с. с ил.
86. Сеченов Г. П. Получение энергетического газа из сернистых углей Западного Донбасса путем их газификации в кипящем слое под давлением. — «Химия твердого топлива», 1971, № 5, с. 59—66.
87. Очистка технологических газов. — «Химия», М., 1969, 392 с. с ил. Авт.: М. А. Семенова, И. Л. Лейтес, И. Л. Аксельрод и др.
88. Зельвенский Я. Д. Исследования в области очистки горючих газов от сернистых соединений и двуокиси углерода. Дис. на соискание уч. степ. докт. техн. наук. М., ИГИ, 1963.
89. Коробейничев О. П. Кинетика реакций сернистых соединений с железом и его окислами. Дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. Новосибирск, СО АН СССР, 1966.
90. Wickett K. Versuche zur Entschwefelung vor und hinter dem Brenner zur verringering SO_2 des Auswurfs. — «Mitt. Verein. Grosskesselbesiger», 1963, № 88.
91. Альтшулер В. С., Гаврилова А. А. Высокотемпературная очистка газов от сернистых соединений. М., «Наука», 1969, 148 с. с ил.
92. Современные процессы очистки, осушки и переработки углеводородных газов. — «Инженер-нефтяник», 1973, № 4, с. 81—98.
93. Джабадзе С. А., Рудинский Е. Процесс получения серной кислоты методом мокрого катализа. — «Газовая промышленность», 1958, № 1, с. 16—20.
94. Альтшулер В. С., Лебедев В. В. Метод получения

городского газа путем метанирования водяного газа. — «Газовая промышленность», 1956, № 1.

95. Альтшулер В. С. Очистка газов от сернистого ангидрида. — «Химическая технология», № 4. Киев, 1973.

96. Корнеев М. И., Прутковский Е. Н., Романов А. А. Первые итоги наладки и опытной эксплуатации парогазовой установки с высоконапорным парогенератором производительностью 120 т/ч. — «Теплоэнергетика», 1964, № 9, с. 7—11.

97. Lemezis S., Archer D. Coal gasification for Electric Power generation. — «Combustion», 1973, v. 45, № 5, p. 6—12.

98. Сеченов Г. П. Получение энергетического газа из сернистых углей Западного Донбасса путем их газификации в кипящем слое под давлением. — «Химия твердого топлива», 1971, № 6, с. 59—66.

99. Сеченов Г. П., Альтшулер В. С. Газогенераторы для производства энергетических газов из твердых топлив. — В кн.: Газовые процессы. М., 1967, с. 41—49.

100. Крапчин И. П. Экономика комплексного использования твердого топлива. М., «Наука», 1969, 157 с.

101. Давыдов В. И., Крапчин И. П., Семенов Л. В. Вопросы экономики переработки и использования угольного топлива. — «Тр. ИГИ». М., 1972, т. 28, вып. 2, с. 137—145.

102. Альтшулер В. С., Шишаков Н. В. Комплексное газохимическое использование твердого топлива и газа. — В кн.: Газоснабжение восточных районов СССР. М., 1959, с. 13—21.

103. Paul F. H. Rudolf. The Lurgi Process route makes SNG from Coal. — «Oil and Gas Journal», 1973, v. 71, № 4, p. 90—92.

104. Дербарендикер М. М. Промышленный опыт газификации под давлением бурых углей Восточной Сибири. — «Газовая промышленность», 1960, № 2, с. 14—17.

105. Tsagos L., Jonce T. Comparative Economics of Pipeline Gas from Coal Process. — «Oil and Gas Journal», 1969, v. 67, № 8, p. 80—84.

106. Lee Bernard S. Hugas pilot yields operating date. — «Oil and Gas Journal», 1974, v. 72, № 6, p. 75—76.

107. Menta D. C., Сгунес В. Л. Сравнение показателей газификации углей. — «Oil and Gas Journal», 1974, v. 71, № 6, p. 68—78.

108. Фейгин С. А., Альтшулер В. С., Шишаков Н. В. Экономика производства высококалорийного газа из твердого топлива. — В кн.: Газоснабжение восточных районов СССР. М., 1959, с. 91—110.

109. Кислых В. И. Влияние некоторых катализаторов на процесс газификации углерода водяного пара. Дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. М., ИГИ АН СССР, 1959.

110. О совместном реагировании двуокиси углерода и водяного пара с углеродом при нормальном и повышенном давлении. — В кн.: Третье Всесоюзное совещание по теории горения. М., 1960, т. II, с. 208—214. Авт. В. П. Шевцов, Г. С. Шафир, Г. В. Клириков, В. С. Альтшулер.

111. Альтшулер В. С., Шафир Г. С. Получение газов заданного состава при газификации твердых топлив под высоким давлением. — «Химия и технология топлив и масел». 1959, № 7, с. 1—8.

112. Термодинамика процесса получения газов заданного состава из горючих ископаемых. М., «Наука», 1969, 102 с. Авт.: В. С. Альтшулер, Г. В. Клириков, В. А. Медведев и др.

113. Альтшулер В. С., Шафир Г. С. О совместной конверсии метана и смоляных паров под высоким давлением. — «Тр. ИГИ АН СССР». М., 1961, т. XVI, с. 36—45.

114. Альтшулер В. С., Шафир Г. С. Конверсия метана водяным паром под давлением без катализаторов. — В кн.: Использование горючих газов в народном хозяйстве. М., 1961, с. 159—165.

115. Альтшулер В. С., Шафир Г. С. Кинетика процесса конверсии природного газа двуокиси углерода под высоким давлением. — «Тр. ИГИ АН СССР». М., 1961, т. XVI, с. 24—36.

116. Мельников Н. В. Минеральное топливо. М., «Недра», 1971, 215 с. с ил.

117. Основные технико-экономические показатели развития газовой промышленности за рубежом (обзор). М., ВНИИОЭНГ, 1971.

118. Burke C. Y. Combined cycles face a bright future. — «Energy Lit.», 1974, v. 11, № 4, p. 19—20.

119. Алтулин Е. Н. Газ и газоснабжение Сибири. Доклад на 11-ом Международном газовом Конгрессе (Москва), 1970.

120. Пробст А. Е., Соколов Ю. А., Макарова Т. Е. Сравнительные технико-экономические показатели по добыче и транспорту топлива на перспективный период по районам СССР. М., 1963, 106 с. (Совет по изучению производительных сил при Госплане СССР. Сектор топливных ресурсов и размещения топливной промышленности.)

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
Г л а в а I. Современная техника газификации твердого топлива . . .	9
1. Газы заданной теплоты сгорания	10
Процессы получения газов низкой теплоты сгорания	10
Процессы получения газов средней теплоты сгорания	25
Процессы получения газов высокой теплоты сгорания	37
2. Газы заданного состава	48
Процессы газификации крупнокускового топлива	48
Процессы газификации мелкозернистого топлива	55
Процессы газификации пылевидного топлива	59
Г л а в а II. Твердое топливо как сырье для производства горючих газов	71
1. Спекаемость топлива	71
2. Шлакообразующая способность топлива	79
3. Механическая и термическая прочность топлива	82
4. Гранулометрический состав	85
5. Влажность, зольность и сернистость топлива	92
Г л а в а III. Пути создания мощного газогенератора	94
1. Теоретические предпосылки интенсификации процесса	94
2. Высокотемпературная газификация кускового твердого топлива	99
3. Высокотемпературная газификация пылевидного топлива	105
4. Газификация твердого топлива в стационарном слое под высоким давлением	108
5. Газификация мелкозернистого топлива в кипящем слое	119
6. Газификация мелкозернистого топлива в кипящем слое под давлением	126
Г л а в а IV. Основы процессов получения газов с повышенной теплотой сгорания	135
1. Термическое разложение твердого топлива	136
2. Газификация углеродистого остатка	148
Г л а в а V. Новые способы обработки горючих газов до их подачи к потребителю	158
1. Очистка газов от механических примесей	158
2. Очистка газов от конденсирующихся углеводородов (смола)	161
3. Очистка газов от сернистых соединений и двуокиси углерода	162
4. Конверсия окиси углерода	182
5. Синтез метана из окиси углерода и водорода на катализаторах	184
Г л а в а VI. Решение задач топливоиспользования на основе новых процессов газификации твердого топлива	191
1. Газификация высокосернистого твердого топлива как стадия его подготовки к сжиганию в мощных энергетических установках	191
2. Газификация твердого топлива для крупномасштабного производства газов-заменителей природного газа	213
3. Газификация твердого топлива с получением синтез-газов, газов-восстановителей и водорода	243
Г л а в а VII. Перспективы развития в СССР производства газов из твердого топлива	266
1. Газификация сернистого твердого топлива как стадия сжигания на тепловых электростанциях	269
2. Газификация дешевого твердого топлива восточных районов	271
Список литературы	274