

**ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА ГАЗИФИКАЦИИ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

А. Н. Салиев, А. Г. Левченко, Р. Е. Яковенко, Г. Б. Нарочный, Н. Д. Земляков, А. П. Савостьянов

LABORATORY UNIT FOR CARBON-CONTAINING MATERIALS GASIFICATION UNDER PRESSURE

A. N. Saliev, A. G. Levchenko, R. E. Yakovenko, G. B. Narochny, N. D. Zemlyakov, A. P. Savostianov

Предоставленные результаты получены в рамках выполнения научно-исследовательских работ по Государственному контракту № 14.516.11.0052.

Создана лабораторная установка, позволяющая исследовать процесс слоевой газификации угля и углеродсодержащих материалов в широком диапазоне технологических параметров. Дано описание ее основных узлов и элементов, методик проведения эксперимента и анализа продуктов газификации. Приведены данные по исследованию процесса газификации углей различных стадий метаморфизма.

A laboratory unit allowing investigation of the process of layered gasification of coal and carbon-containing materials in the wide range of technological parameters was developed. The description of its major components and nodes, experimental techniques and analysis of gasification products is applied. The data about investigation of the gasification process of different coal ranging are given.

Ключевые слова: углеродсодержащие материалы, газификация, лабораторная установка, методика эксперимента.

Keywords: carbon-containing materials, gasification, laboratory unit, experimental techniques.

Уголь в современном мировом топливно-энергетическом комплексе используется в основном как универсальный энергоноситель, а так же как источник сырья для производства кокса и химических продуктов коксования. Мощности по его добыче в значительной степени опережают спрос энергетического угольного рынка.

Для развития топливно-энергетического комплекса необходим поиск эффективных технологий, обеспечивающих получение не только тепловой энергии, но и широкого спектра продуктов и сырья для промышленности.

Одним из перспективных направлений переработки угля является его газификация для получения синтез-газа, который применяется как сырье в химической промышленности, а так же может использоваться в энергетике для получения электроэнергии в газотурбинных установках.

Исследование процесса газификации в промышленных и полупромышленных условиях является затруднительным, так как требует большого количества энергии и массовых потоков реагентов.

В связи с этим в ЮРГТУ (НПИ) создана лабораторная установка для исследования процесса газификации углеродсодержащих материалов, которая позволяет организовывать процесс в широком диапазоне технологических параметров: состав и расход газифицирующих агентов, скорость подачи угля и удаления золы, использование повышенного давления (до 3 МПа), температуры (до 1100⁰С), катализаторов и активирующих добавок. Основным режимом работы установки является противоток.

Выбор приборов контроля и регулирования осуществлён с учётом возможных пределов изменения технологических параметров процесса.

Основными элементами и системами установки являются:

- газификатор с системой ввода угля и вывода золы;
- узел генерации водяного пара и приготовления газофазного дутья;
- узел охлаждения генераторного газа и выделения конденсированных продуктов;
- система контроля и регулирования технологических параметров.

С учетом имеющегося мирового опыта слоевой газификации в установке реализован процесс со стационарным слоем топлива.

Состав газифицирующих агентов выбирают, прежде всего, в зависимости от требований, предъявляемых к составу газообразных продуктов. В лабораторной установке возможно проведение исследований с использованием различных газифицирующих агентов: пар, кислород, воздух, углекислота, а также использование метана и более высокомолекулярных углеводородов.

Возможность комбинирования окислителей и газовых добавок позволяет исследовать газификацию углей почти всех марок, снизить затраты на получение генераторного газа и получать химические продукты с минимальным количеством стадий.

Основная сложность при проведении эксперимента состоит в поддержании постоянных значений установленных первоначально соотношений твердой (угля) и газообразной фаз. Колебания этого соотношения приводят к существенным изменениям состава генераторного газа.

В лабораторной установке предложен газогенератор шахтного типа. В верхней и нижней части газогенератора имеются устройства для подачи угля, пара, кислорода, водорода и др. газов и отвода продуктов газификации – генераторного газа и золы.

Подача углеродсодержащего материала в газогенератор осуществляется за счет шнекового дозатора.

Редуктор и двигатель установлены на специальной раме, которая с помощью крепежных болтов смонтирована на крышке дозатора. Отвод золы производится через шлюз. Конструктивно предусмотрен запас прочности элементов установки, гарантирующих сохранение прочности до 5 МПа. Горячие поверхности теплоизолированы. Установка помещена за защитный экран. Элементы контроля и управления выведены на щит.

Узел генерации водяного пара и приготовления газофазного дутья состоит из напорного бака и парогенератора. Напорный бак состоит из герметичной ёмкости для воды объёмом $9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ из расчёта суточной непрерывной работы газогенератора. В верхней части ёмкости расположены заливная горловина для воды и штуцер для ввода азота. Азот предназначен для создания избыточного давления в ёмкости и перекачивания воды в парогенератор. Регулирование и контроль расхода воды осуществляется по расходу, расположенному между ёмкостью и парогенератором. Парогенератор представляет собой замкнутый объём, заполненный металлическими пластинами для увеличения поверхности тепло-массообмена. Верхняя часть снабжена штуцером для вывода генерируемого пара и карманом для термодары. В нижней части расположен штуцер для подвода воды. Подача генерируемого водяного пара и других окислителей (кислород, воздух, диоксид углерода и т. д.) происходит через смеситель, расположенный перед входом в газификатор.

Узел охлаждения генераторного газа и выделения конденсированных продуктов состоит из сепаратора – холодильника, который представляет собой охлаждаемый цилиндрический сосуд, в который поступает горячий генераторный газ. Ввод газа предусмотрен в верхней части сборника и выполнен тангенциально к обечайке цилиндра с целью равномерного распределения его вдоль охлаждаемой стенки. В верхней части сборника имеется штуцер для отвода газовой фазы. К нижнему отверстию штуцера приварена отводная газовая трубка на 2/3 высоты сборника. Нижняя часть сборника конусообразная, имеет штуцер для удаления конденсированных продуктов газификации. Объём сборника равен $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Лабораторная установка характеризуется следующими параметрами: температура в реакторе до 1100°C , рабочее давление до 3 МПа; температура в парогенераторе – $150 - 200^\circ\text{C}$. Сепаратор-холодильник обеспечивает охлаждение парогазовых продуктов газификации до комнатной температуры, а также отделение влаги и других низкокипящих жидких веществ. Интервал дозирования реагентов: угля от 0,5 до 2,5 кг/ч; кислорода от 100 до 700 л/ч; пара от 100 до 1000 г/ч.

При выборе гранулометрического состава исследуемых углей учитывали, что при проведении процесса газификации в плотном слое топлива соотношение максимальных и минимальных размеров частиц должны быть не более 2:1. Рекомендуемый размер частиц для антрацита составляет 6 мм, для

малопрочных углей – 25 мм. Гранулометрический состав исследуемых образцов углей изменяли в пределах от 1 до 3 мм. Соотношение частиц размера 2 – 3 мм и 1 – 2 мм составляло 2:1.

Для контроля температуры используются термодары. Вторичными приборами (терморегуляторы «Термодат») являются потенциометры с цифровой индикацией и возможностью преобразования аналогового сигнала в цифровой. Регулировка температуры происходит в основном за счёт электронагревательных элементов. Давление в установке поддерживается с помощью редукторов давления газов и регулятора давления, позволяющего обеспечить постоянство давления во всём диапазоне расходов газов. Контроль давления производится манометром образцовым. Регулирование и контроль расхода газов ведется с помощью регулятора массового расхода компании Bronkhorst.

Процесс дозирования угля ведется при помощи блока управления, на котором расположены: счетчик оборотов шнека, задатчик числа оборотов и таймер автоматического прекращения процесса дозирования.

Качественный и количественный анализ газовой фазы проводится в соответствии с ГОСТ 23781-87, горючих природных газов, содержащих углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_6$ и сухого газа, содержащего углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_5$ и неуглеводородные компоненты – по ГОСТ 14920-79 на хроматографе Кристалл-5000. Отбор проб и хроматографический анализ синхронизирован во времени. Измерения и отбор проб производится после выхода установки в стационарный режим, что фиксируется по отсутствию изменения температуры. Конденсированные продукты (надсмольная вода) с помощью экстракции растворителем разделяются на органическую и неорганическую часть, состав которых определяется на хромато-масс-спектрометре Agilent 7890 с масс-детектором 5975С и титрованием при использовании стандартных методов определения карбонатов, аммиака и сероводорода соответственно. Твердые продукты (зола) исследуются с помощью рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на рентгеновском спектрометре ARLQUANTX.

В надсмольной воде, образующейся в процессе газификации, определяли состав неорганической и органической составляющих. По химическому составу в надсмольной воде имеются соли, в которых аммиак связан со слабыми кислотами. К таким солям относятся $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 . Эти соли образуются в результате поглощения аммиака из продуктов газификации конденсатом и последующей нейтрализации растворенного аммиака диоксидом углерода, входящим в состав продуктов газификации. Кроме аммиачных солей, в надсмольной воде содержатся н-алканы, легкие масла, фенолы, пиридин, нафталин.

Для определения связанного аммиака использовали разложение его солей более сильным основанием – гидроксидом натрия.

На рисунке 1 представлена технологическая схема лабораторной установки по исследованию процесса газификации углеродсодержащих материалов.

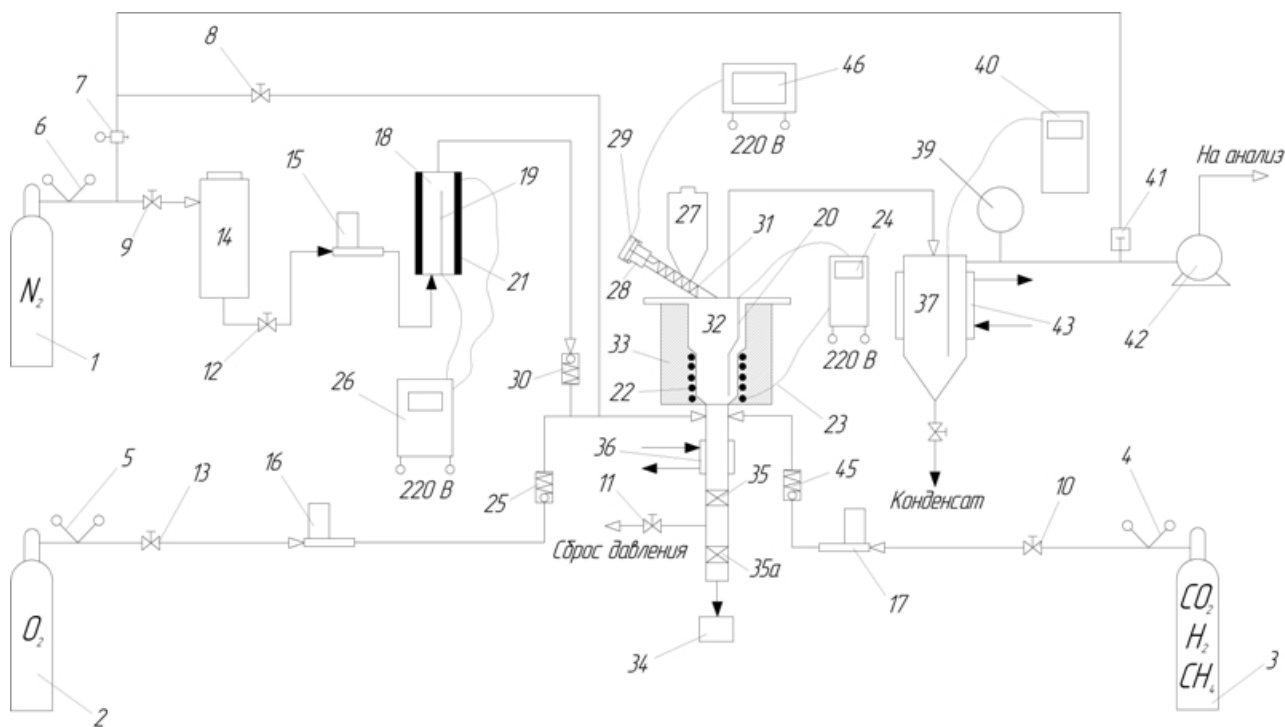


Рис. 1. Схема лабораторной установки газификации углеродсодержащих материалов: 1 – 3 – газовые баллоны; 4 – 6 – редукторы; 7, 41 – регуляторы давления; 8 – 13, 38, 44 – запорные вентили; 14 – напорный бак; 15 – 17 – ротаметры; 18 – испаритель; 19, 20 – термопары; 21, 22 – нагревательные элементы; 23, 40 – регуляторы температуры; 24, 26 – блоки контроля и регулирования температуры; 25, 30, 45 – обратные клапаны; 27 – бункер загрузки угля; 28, 36, 43 – холодильники; 29 – редуктор; 31 – шнековое загрузочное устройство; 32 – газогенератор; 33 – изоляция; 34 – бункер золы; 35, 35а – краны; 37 – сепаратор-холодильник; 39 – манометр; 41 – регулятор давления; 42 – газовый счетчик; 46 – блок управления

Технологическая схема лабораторной установки газификации углеродсодержащих материалов состоит из блока подготовки реагентов, газификатора и блока выделения конденсированных продуктов.

Блок подготовки газа включает баллоны, содержащие азот, кислород, диоксид углерода и газофазные углеводороды, а также узел приготовления газофазного дутья. Каждый баллон имеет регулировочный редуктор. Азот используется для создания давления в системе и газовой подушки в напорном баке воды для подачи в парогенератор. Вода через расходомер поступает в парогенератор, где генерируется пар, который через обратный клапан смешивается с другими газами, которые также проходят через расходомер и обратный клапан. Испаритель помещен в электропечь, с помощью которой устанавливается температура, необходимая для получения водяного пара требуемых параметров.

Блок газификации состоит из шнекового дозатора, холодильников, а также шлюза выгрузки золы из реактора. Реактор-газификатор конструктивно имеет две зоны, реакционную и сепарационную, и выполнен из жаропрочной нержавеющей стали Х18Н9Т.

Блок для сбора продуктов газификации представлен сепаратором, снабженным водяной рубашкой, температура внутри которого контролируется с помощью термопары и потенциометра. Тангенциальный ввод продуктов газификации в сепаратор позволяет эффективно отделять конденсируемые продукты. Газ из сепаратора проходит через регулятор давления и

поступает в газовый счетчик. Перед газовым счетчиком производится отбор проб газа для хроматографического анализа.

Один цикл исследования занимает от 1 до 5 часов с момента выхода установки на стационарный режим, причем его продолжительность зависит от объема загруженного угля и выбранных технологических режимов. Подготовка установки к пуску занимает 2 часа, в целом длительность одного цикла исследования длится до 7 часов. Изменения технологических параметров позволяет снимать за один эксперимент несколько технологических точек, количество которых будет зависеть от продолжительности самого цикла исследования.

Целью исследования процесса газификации угля является получение данных:

- для материального баланса в стационарном установившемся процессе, протекающем в непрерывном режиме;
- о влиянии количественных и качественных характеристик углеродсодержащих материалов на процесс газификации (для отдельных видов топлив, комбинаций топлив, разного фракционного состава, влажности, зольности, активирующих добавок и катализаторов);
- о влиянии видагазифицирующего агента (кислород, воздух, диоксид углерода, оксиды азота, водяной пар, комбинация окислителей) на состав продуктов газификации;

– о технологических параметрах газификации: состав получаемого газа (в об. %), интенсивность процесса (в кг топлива на м² сечения газогенератора в час; м³ дутья на м² сечения газогенератора в час; м³ сухого газа или смеси CO + H₂ на 1 кг углеродсодержащего материала), тепловое напряжение процесса (в кДж на м³ объема газогенератора).

В качестве примера ниже приведены данные по исследованию процесса газификации углей марки А Гуково-Грязновского месторождения Восточного Донбасса и уголь марки Б2 Харанорского месторождения Южно-Якутского угленосного бассейна. Исследования выполнены при температуре 950^oC, давлении 0,1 МПа и отношении H₂O/O₂/C=2:1:3. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Анализ данных процесса газификации показывает, что степень газификации угля марки Б2 значительно выше, чем для угля марки А. Соотношение H₂:CO возрастает от 0,9 для угля марки А до 1,6 для угля марки Б2.

Высокая степень газификации угля марки Б2 вызвана различным строением кристаллической решетки и составом органической и неорганической части углей, которые определяются стадией метаморфизма. Угли последней стадии метаморфизма (марка А) характеризуются жесткой кристаллической решеткой, большим содержанием углерода в органической части и малым содержанием примесей. В таблице 2 приведен материальный баланс процесса газификации для угля марки А.

Таблица 1

Экспериментальные данные

Марка угля	Состав генераторного газа, %					Показатели процесса газификации		
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	Выход газа, м ³ /кг	Степень газификации, %	Интенсивность, кг/м ² ч
А	38,2	39	18,2	1,4	3,1	2,2	87,1	670,0
Б2	43,4	27,2	21,1	5,2	3,1	1,5	99,0	761,0

Таблица 2

Материальный баланс

Приход			Расход		
№ п/п	Наименование	Масса, г	№ п/п	Наименование	Масса, г
1.	Уголь, в т. ч.: – минеральная часть, – летучие, – углерод (связанный), – вода.	1000 100 60 780 60	1.	Генераторный газ в т. ч.: – H ₂ – CO – CO ₂ – CH ₄ – N ₂	2010 73,8 1055 774,4 22,4 85,2
2.	Кислород техн., в т. ч.: – кислород, – азот.	662 582,3 80	2.	Зола	100
3.	Вода.	976,8	3.	Непрореагировавший углерод.	101
			4.	Надсмольная вода.	420
	Итого	2629,8		Итого	2631

Информация об авторах:

Салиев Алексей Николаевич – аспирант кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), Anex1988@mail.ru.

Alexey N. Saliev – post-graduate student at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Левченко Александр Геннадьевич – ведущий инженер кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), 8-951-507-53-05, alexleva@mail.ru.

Alexander G. Levchenko – Chief Engineer at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Яковенко Роман Евгеньевич – аспирант кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), jakovenko@lenta.ru.

Roman E. Yakovenko – post-graduate student at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Нарочный Григорий Борисович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), narochgb@bk.ru.

Grigory B. Narochny – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Земляков Николай Дмитриевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института).

Nikolay D. Zemlyakov – Candidate of Technical Science, Assistant Professor at the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).

Савостьянов Александр Петрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии Южно-Российского государственного технического университета (Новочеркасского политехнического института), savost@hotmail.ru.

Alexander P. Savostianov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds, Organics, Physical and Colloid Chemistry, South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute).