

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
Кафедра хімічних технологій та інженерії

ГАЗИФІКАЦІЯ ТА ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ
ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

Конспект лекцій

для здобувачів вищої освіти на першому (бакалаврському) рівні за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія денної та заочної форм здобуття вищої освіти

РЕКОМЕНДОВАНО

на засіданні кафедри хімічних технологій та інженерії

(протокол №12 від «24» березня 2025 р.)

ПОГОДЖЕНО

Науково-методичною радою Державного університету економіки і технологій (протокол № 10 від «15» квітня 2025 р.)

м. Кривий Ріг
2025 р.

Конспект лекцій з освітнього компоненту “Газифікація та гідрогенізація твердих горючих копалин” для здобувачів вищої освіти на першому (бакалаврському) рівні за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія денної та заочної форм здобуття вищої освіти / Державний університет економіки і технологій, Навчально-науковий технологічний інститут, кафедра хімічних технологій та інженерії; уклад. Н. ДЕСНА. Кривий Ріг, 2025. 48 с.

Укладач: Наталя ДЕСНА доцент кафедри хімічних технологій та інженерії ННТІ, к.т.н., доцент

Відповідальний за випуск: Катерина ШМЕЛЬЦЕР завідувач кафедри хімічних технологій та інженерії ННТІ, к.т.н., доцент

Конспект лекцій з освітнього компоненту “Газифікація та гідрогенізація твердих горючих копалин” для здобувачів вищої освіти на першому (бакалаврському) рівні за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія денної та заочної форм навчання розроблено у відповідності до навчального плану з метою надання студентам методичної допомоги у поглибленні знань при вивченні таких розділів дисципліни як хімічні основи переробки твердих горючих копалин у рідкі або газоподібні палива, розглянуті технології, що застосовуються в світі та їх апаратурне оформлення.

ЗМІСТ

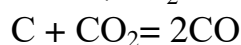
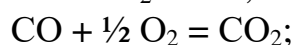
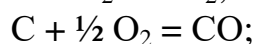
	Вступ. Хімічна технологія газифікації твердих горючих копалин	4
1.	Механізм та хімізм реакцій процесу газифікації	5
1.1	Окислення вуглецю	5
1.2	Відновлення діоксиду вуглецю	7
1.3	Розкладення водяної пари	7
2.	Кінетичні закономірності процесу газифікації	8
2.1	Швидкість взаємодії кисню з вуглецем	12
2.2	Швидкість відновлення діоксиду вуглецю	14
2.3	Швидкість процесу розкладення водяної пари	16
3.	Вплив технологічних чинників на рівновагу хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин	18
3.1	Вплив температури на рівновагу хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин	19
3.2	Вплив тиску на рівновагу хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин	21
3.3	Термодинамічні розрахунки хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин	24
4.	Методи газифікації твердих горючих копалин	26
4.1	Газифікація кускового палива	26
4.1.1	Пряма газифікація	26
4.1.2	Непряма газифікація	28
4.1.3	Комбінована газифікація	30
4.1.4	Поперечна газифікація	31
4.2	Газифікація палива з отриманням високоякісного газу	32
4.2.1	Виробництво водяного газу	32
4.2.2	Виробництво газу на парокисневому дутті	34
4.2.3	Виробництво газу на парокисневому дутті під високим тиском	36
4.2.4	Виробництво газу у камерних печах	38
4.3	Газифікація дрібнозернистого та пилоподібного палива	39
4.3.1	Метод Вінклера	39
4.3.2	Метод ГІАП	40
4.3.3	Метод Копперс-Точка	42
4.4	Підземна газифікація	43
5	Розрахунок процесу отримання генераторного газу з ТГК	45
6	Технологічні схеми газифікації твердих горючих копалин	51
6.1	Технологічна схема переробки кускового палива	51
6.2	Технологічна схема отримання водяного газу	53
	Список використаних джерел	56

Вступ. Хімічна технологія газифікації твердих горючих копалин

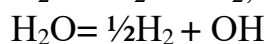
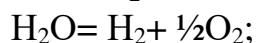
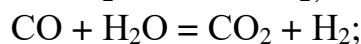
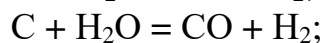
Газифікація твердих горючих копалин є термічний процес, при якому органічна маса палива під впливом окислювачів або відновників чи їх сумішей переходить до хімічної енергії газоподібних продуктів реакцій з додатковим утворенням твердого та рідинного залишків. Твердий залишок складається з мінеральної частини - золи і має назву шлак, а рідинний - являє собою суміш продуктів (смола, оцтова кислота, метиловий спирт та ін.), які виділяються з отриманого газу.

Всі хімічні реакції, які пов'язані з процесом газифікації твердих горючих копалин, можна поділити на три відповідні групи:

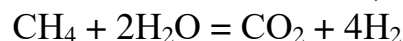
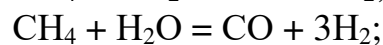
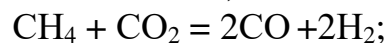
А. Реакції горіння: $C + O_2 = CO_2$;



Б. Реакції окислення: $C + H_2O = CO + H_2$;



В. Реакції дисоціації та конверсії метану: $CH_4 = C + 2H_2$;



Хімічні реакції проходять за складним механізмом, що включає утворення та розпад поверхневих комплексів, радикалів, утворення активних атомів і їх дезактивацію. Прийнято вважати, що хімічні реакції йдуть за інтервалом температур від декілька сот до двох тисяч градусів Цельсію. На проходження газифікації твердих горючих копалин значний вплив надають природа палива, швидкість газоподібного потоку, тепловий режим у шарі палива, технологічне та апаратурне оформлення процесу.

На даний час основним напрямком газифікації твердих горючих копалин є наземна. Наземну газифікацію, яка відбувається у газогенераторах підрозділяють на повну та часткову відповідно до технології процесів газифікації твердих горючих копалин. Ще існує підземна газифікація, яка спрямована на метанізацію органічної маси вугільного пласта, що знаходиться під землею. Перший проект підземної газифікації вугільного пласта було запропоновано робітниками Донецького вуглехімічного інституту. Автори проекту показали, що метан, який утворюється штучно під землею з вугільних пластів, відповідає формам метану процесу вуглеутворення. Такий прорив у технології газифікації твердих горючих копалин надав новий розвиток цього процесу, який розвивається та удосконалюється і на сьогоднішній час.

1. Механізм та хімізм реакцій процесу газифікації

1.1 Окислення вуглецю

Дослідження механізму проходження хімічних реакцій при газифікації твердих горючих копалин породило ряд гіпотетичних моделей. Прихильники однієї з найбільш ранніх моделей припускають, що первинним продуктом взаємодії є тільки діоксид вуглецю, а оксид вуглецю розглядають як продукт вторинної реакції відновлення CO_2 розжареним вуглецем.

Згідно іншої моделі хімізм реакцій ґрунтувався на здібності оксиду вуглецю до взаємодії з вуглецем органічної маси твердих горючих копалин, а діоксид вуглецю вважався вторинним продуктом окислення CO до CO_2 .

Найбільш відповідає результатам сучасних експериментальних досліджень гіпотеза про одночасне утворення (при взаємодії вуглецю з киснем) оксидів вуглецю CO та CO_2 . Модель взаємодії цих речовин базується на проходженні хімічних реакцій:

а) проміжне утворення складного комплексу вуглець - кисень



б) термічне розкладення комплексу вуглець - кисень з одночасним утворенням CO та CO_2

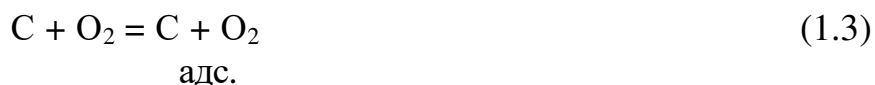


Дослідження Л. Мейера, З.Ф. Чуханова та інших довели, що у дійсності механізм взаємодії є ще більш складним.

Л. Мейер вивчав склад первинних продуктів при взаємодії вуглецю твердих горючих копалин з киснем. Для виключення можливих вторинних процесів, які відбуваються при зштовхуванні молекул кисню і оксиду вуглецю у реакційному середовищі, а також при попаданні їх на розжарену вугільну поверхню їм було застосовані високі швидкості потоку за рахунок дуття та низького тиску. У наслідок дослідів з розжареними графітними нитками Л. Мейер встановив, що реакція горіння вуглецю до 1200°C проходить зі складанням еквімолекулярних кількостей як CO так і CO_2 .

З.Ф. Чухановим на базі цих досліджень та дослідів, які пов'язані з горінням твердих копалин, було запропоновано механізм окислення вуглецю у три етапи:

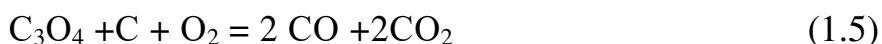
а) адсорбція кисню паливом:



б) хемосорбційна взаємодія, що проходить на поверхні палива:



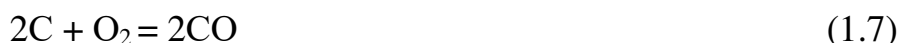
в) розкладення комплексу C_3O_4 з утворенням оксиду вуглецю:



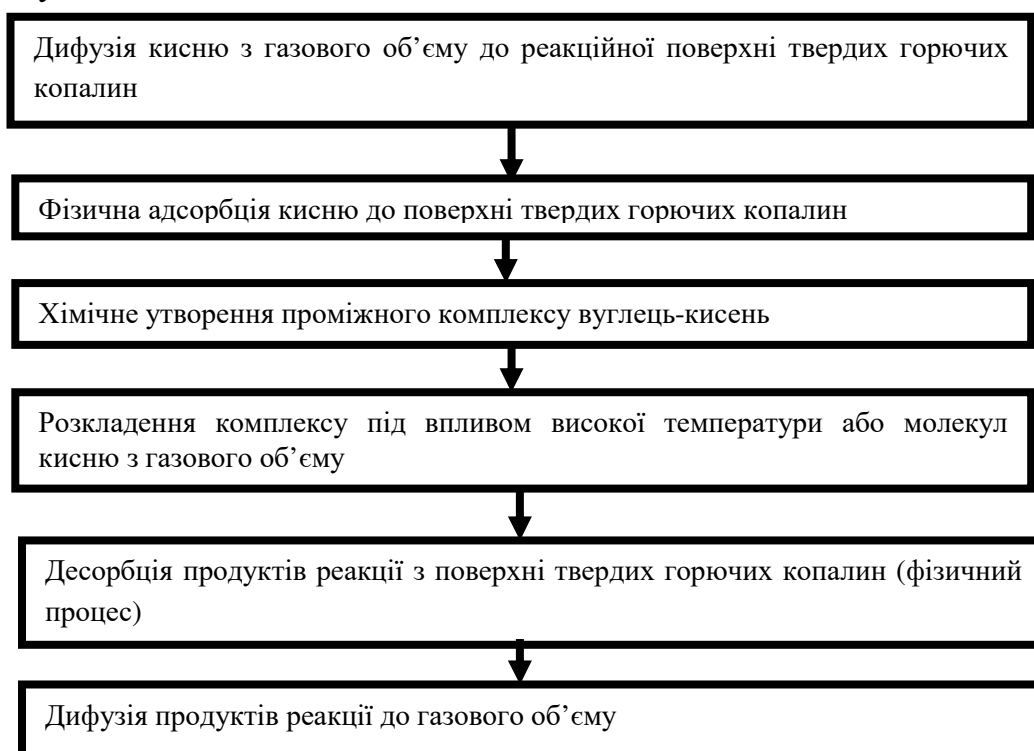
Остання реакція (1.5) при низьких концентраціях кисню (під вакуумом) та високих температурах може йти за іншим хімізмом:



Такий механізм процесу окислення вуглецю справедливий лише при температурах до $700^\circ C$ як для високих, так і для низьких концентрацій кисню. Теорія еквівалентного утворення CO та CO_2 може бути поширена для температур більш ніж $700^\circ C$ тільки з низькими концентраціями кисню. Якщо застосовувати високі концентрації кисню та високі температури, то відношення CO/CO_2 у отриманому газі буде більш ніж одиниця. Для пояснення хімізму процесу при високих температурах З.Ф. Чуханов висунув біреакційну теорію горіння вуглецю. Згідно з якою реакції «горіння» та «окислення» проходять одночасно. Реакція «горіння» є реакція взаємодії вуглецю з киснем, яка приводить до утворення тільки оксиду вуглецю як первинного продукту за рівнянням:

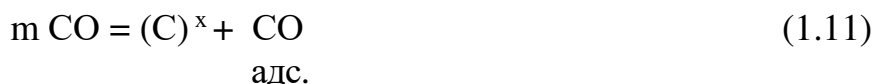
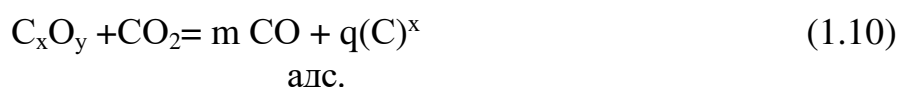


Одночасно з реакцією «горіння» протікає реакція «окислення» за механізмом, що наведено вище. Також припускається, що реакція «горіння» йде зі змінням швидкості при температурах вище $700 - 800^\circ C$. При низьких температурах швидкість реакції відновлення вуглецю незначна, і тому вона в процесі газоутворення не виконує особливої ролі. На підставі висловлених уявлень про механізм та хімізм взаємодії вуглецю з киснем можна припустити таку схему:



1.2 Відновлення діоксиду вуглецю

В процесі газифікації твердих горючих копалин гетерогенна реакція відновлення діоксиду вуглецю CO_2 до оксиду вуглецю CO визначається якістю отриманого газу. Ця реакція має ендотермічний ефект і протікає з помітною швидкістю при високих температурах (більш ніж 800°C) головним чином у зоні відновлення за схемою:



Переважає більшість проведених робіт багатьма дослідниками у цьому напрямку припускає, що хімізм реакції $\text{CO}_2 + \text{C}$ є гетерогенним і йде через процес адсорбції до утворення поверхневого комплексу C_xO_y (1.8, 1.9), який потім розкладається за рахунок термохімічної дії газової фази, що утворюється до подальшої десорбції адсорбованої групи CO (1.10, 1.11).

1.3 Розкладення водяної пари

Розкладення водяної пари - основний процес при виробництві водяного газу. Вивченню хімізму реакції розкладення водяної пари присвячено багато робіт, проте у даний час ще немає достатнього матеріалу для повної її характеристики.

Перш за все, це пов'язано з особливостями проведення процесу, що залежать від ряду чинників і особливо від таких як підтримка ізотермічності процесу стосовно часу та поверхні твердого палива.

Однією з перших була запропонована наступна схема процесу:

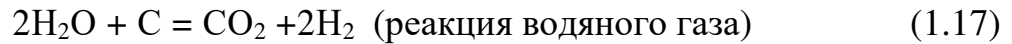


Інша базувалася на проходженні двох реакцій:



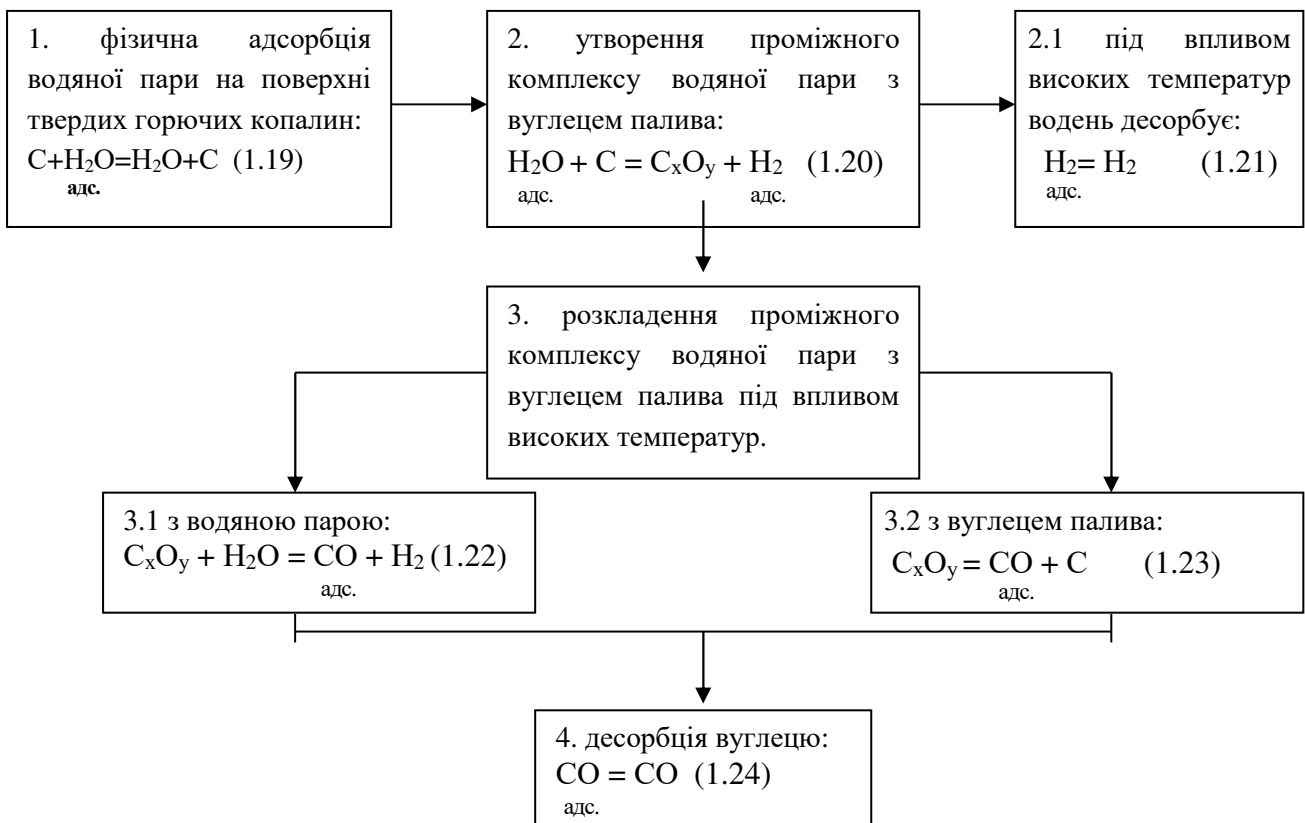


Вважалося також, що реакції протікають одночасно, і що продукти цих реакцій можуть вступати у взаємодію один з одним та з вуглецем палива за рівняннями (1.17, 1.18).



Оскільки реакції (1.15) та (1.16) протікають одночасно, то важко вивчити кожен з них окремо і судити про значення кожної з них в загальному процесі газоутворення. Таким чином, дослідження їх роздільно можливе лише розрахунковим шляхом. Деякі дослідники припускають, що швидкості первинних реакцій розкладення водяної пари залежать від температурних умов. При високих температурах йде головним чином реакція (1.15), а при низьких температурах з більшою швидкістю проходить реакція (1.16).

Відповідно роботам, що проведено останнім часом, можна судити о взаємодії водяної пари як о хемосорбційному процесі, який відбувається таким чином:



2. Кінетичні закономірності процесу газифікації

Швидкість протікання гетерогенних реакцій між газами і вуглецем твердих горючих копалин залежить як від швидкості самої хімічної взаємодії, так і від швидкості перенесення реагуючих газів до поверхні вуглецю за

допомогою молекулярної або турбулентної дифузії. Кількість вуглецю, що реагує за одиницю часу, залежить від температури і концентрації газоподібного реагенту, що надходить до поверхні твердих горючих копалин (рис.2.1).

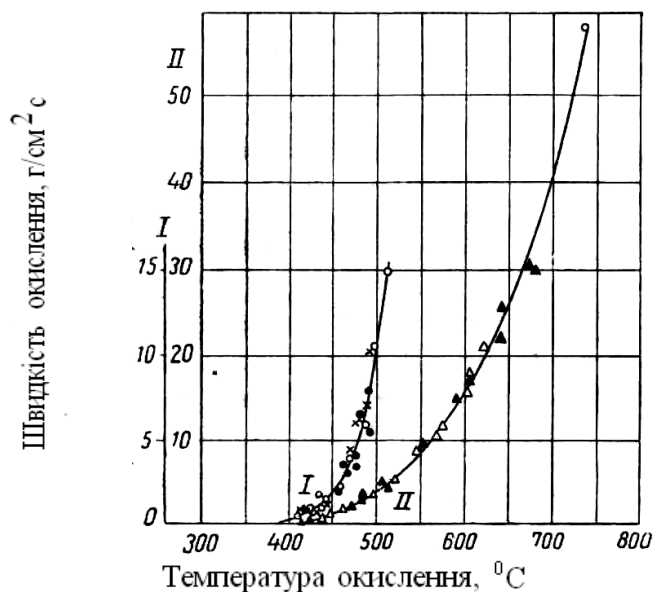


Рис. 2.1 Залежність швидкості окислення бурого вугілля I та антрациту II від температури при різноманітних швидкостях потоку кисню: ○-0,5 л/хв, ●-2л/хв, ×- 3л/хв, △ -10л/хв, ▲-20л/хв

Кінетичні характеристики гетерогенної реакції взаємодії вуглецю палива з газоподібним реагентом практично з достатньою точністю експериментально можна досліджувати лише в чисто кінетичній області, коли:

$$C_o = C_n = C_c , \quad (2.1)$$

де C_o – концентрація реагента в газовому об'ємі;

C_n – концентрація на поверхності ТГК;

C_c – концентрація в центрі ТГК.

Проте при підвищенні температури сумарна швидкість процесу починає гальмуватися підведенням газоподібного реагенту у глиб часток твердого палива. У зв'язку з цим концентрація газоподібного реагенту у центрі часток відрізняється від концентрації на поверхні паливної частки і відповідно це буде відображено у газовому об'ємі, за такими умовами:

$$C_o = C_n \neq C_c \quad (2.2)$$

Виходячи з умов (2.2) у кінетичній зоні концентрація газу на поверхні вуглецю прагне до концентрації у газовому потоці, але не рівна їй, оскільки при $C_o = C_n$ швидкість підведення газоподібного реагенту буде рівна нулю і тоді підведення його до поверхні вуглецю припиняється.

За наявності таких умов уявляють, що процес гетерогенного реагування протікає у зовнішній кінетичній зоні. При цьому швидкість хімічної реакції буде змінюватися за законом Арреніуса (2.3):

$$K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (2.3)$$

де K - константа швидкості реакції;

K_0 - характеристика максимальної швидкості реакції, коли всі молекули

мають необхідну енергію для вступу до хімічної взаємодії;

E - енергія активації молекул;

R - газова постійна;

T - температура у $^{\circ}\text{K}$.

Подальше підвищення температури сприяє зростанню швидкості хімічного гетерогенного реагування, тоді як швидкість дифузії поволі зменшується. Тобто, на поверхні часток твердого палива створюються такі умови, при яких $C_0 = C_{\text{п}}$ або $C_{\text{п}} = 0$. Це характеризує, що сумарна швидкість процесу реагування визначається швидкістю дифузії газоподібного реагенту з газового простору до контурної поверхні часток твердого палива. Область міжфазного реагування має назву дифузійна зона.

Швидкість хімічної реакції у цьому випадку йде за законом Арреніуса лише тоді, коли процес протікає у кінетичній зоні (рис. 2.2).

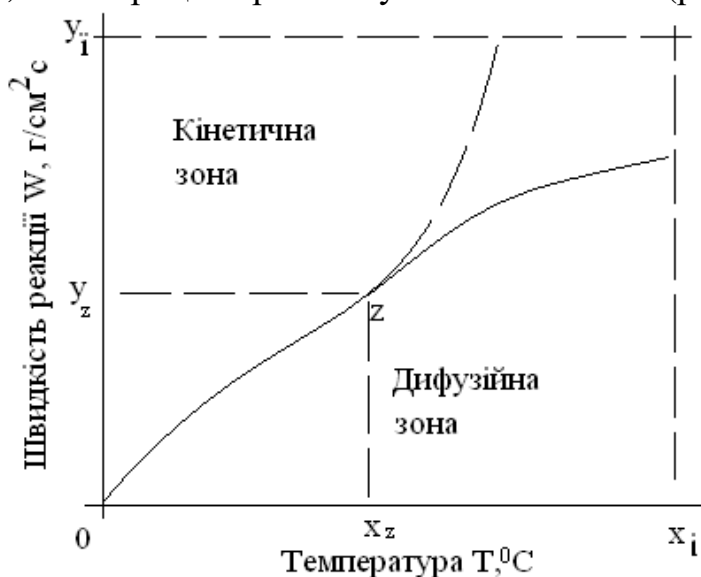


Рис. 2.2 Перехід процесу горіння з кінетичної до дифузійної зони: x_i , y_i - відповідні координати переходу; z - крапка переходу

З рис. 2.2 помітно, що під час переходу процесу горіння з кінетичної зони до дифузійної збільшення швидкості процесу не йде за законом Арреніуса. Пунктирною лінією наведено, як збільшуватиметься швидкість процесу горіння, якщо б вона протікала у кінетичній зоні.

У дифузійній зоні хімічна взаємодія газоподібного реагенту з вуглецем палива відбувається по зовнішній (контурній) реакційній поверхні палива, а швидкість дифузії проходить за законом Фіка (2.4):

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{C_0 - C_n}{\delta}, \quad (2.4)$$

де m - кількість продифундованого газоподібного реагенту (кисню);

τ - час;

D - коефіцієнт дифузії;

S - величина поверхні твердого тіла;

C_0 - концентрація кисню у газовому просторі;

C_n - концентрація кисню на поверхні твердого тіла;

δ - товщина міжфазного шару біля твердого тіла, через яке газоподібний

реагент може дійти до твердої поверхні тільки за допомогою дифузії.

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^m, \quad (2.5)$$

де $m = 1,5 \div 2$.

$$\delta = ad Re^{-n}, \quad (2.6)$$

де a – постійна;

d – діаметр циліндра;

Re – число Рейнольдса, величина яка вказує на ламінарний або турбулентний характер газового струму;

n – порядок реакції, приймаємо 0,8.

$$Re = \frac{\omega d \rho}{\mu}, \quad (2.7)$$

де ω - швидкість газового струму;

ρ, μ - відповідно густина та в'язкість газу.

Кінетична та дифузійна зони - це міжфазні граничні області реагування. Тобто їх сумарний процес протікає у деякій проміжній області, яка залежно від зовнішніх умов відповідно наближається до тієї або іншої граничної області. Швидкість сумарного процесу в проміжній області реагування в тому або іншому ступені залежить від хімічних і фізичних чинників. Проміжна область характеризується наступною умовою:

$$C_0 \neq C_n > C_n \quad (2.8)$$

Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючої речовини визначається ступенем реакції.

Для гетерогенних хімічних реакцій, що протікають в процесі газифікації твердих горючих копалин за першим ступенем, по основному реагенту (кисень, діоксид вуглецю, водяна пара), що газифікується, тобто коли швидкість хімічної реакції прямо пропорційна концентрації газоподібного реагенту на твердоді поверхні, рівняння буде мати такий вигляд:

$$-\frac{dC}{d\tau} = KC_n, \quad (2.9)$$

де C_n - концентрація реагуючих речовин на поверхні вуглецю;

τ - час;

K - константа швидкості реакції, яку знаходять з рівняння 2.10.

$$K = \frac{1}{\tau} \times \ln \frac{C_0}{C_n} \quad (2.10)$$

2.1 Швидкість взаємодії кисню з вуглецем

Згідно прийнятому механізму окислення вуглецю киснем при атмосферному тиску через утворення поверхневого комплексу і розкладання його З. Ф. Чуханов пропонує диференціальне рівняння швидкості утворення поверхневого комплексу наступного вигляду:

$$-\frac{dC_p}{d\tau} = K_1 \times \ln(S - \beta_x), \quad (2.11)$$

де K_1 - константа швидкості утворення комплексу;

S - реакційна поверхня вугілля;

β_x - поверхня вугілля, що зайнята комплексом.

З рівняння помітно, що швидкість витрачання кисню прямо пропорційна поверхні вуглецю, який вільний від комплексу. Диференційне рівняння швидкості розкладання комплексу за реакцією, в якій бере участь кисень з газового об'єму, наступне:

$$-\frac{dx}{d\tau} = \frac{K_2 \times S \times C_p}{1 + \frac{K_2}{K_1} \times C_p}, \quad (2.12)$$

де K_2 - константа швидкості розкладання поверхневого комплексу.

Звідси витікає, що швидкість зменшення ваги коксу, не зв'язаного у комплекс, характеризуватиметься:

$$-\frac{dg}{d\tau} = K_1 \times g, \quad (2.13)$$

де K_1 - константа швидкості утворення комплексу;
 g - вага вільного вуглецю.

Тоді змінення кількісного відношення комплексу щодо окислення визначається так:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_3 \times g - K_2 \times x, \quad (2.14)$$

де K_3' - коефіцієнт перерахунку;
 K_2 - константа швидкості розкладення комплексу;
 x - вага комплексу стосовно часу τ .

Зміна ваги зразка у процесі його окислення буде характеризуватися:

$$\nabla Z = g_0 + x_0 - (g + x), \quad (2.15)$$

де x_0, x - вага компоненту у початковий та кінцевий період часу;
 g_0, g - вага вуглецю у початковий та кінцевий період часу.

Тобто, швидкість реакції окислення вуглецю у чисто кінетичній області матиме вигляд:

$$\nabla Z = Z_\infty + \gamma e^{-K_1\tau} - (Z_\infty + \gamma) \times e^{-K_2\tau}, \quad (2.16)$$

де

$$Z_\infty = g_0 + x_0; \quad (2.17)$$

$$\nabla Z = \frac{K_1 \times K_3 \times g_0}{K_1 - K_2} - g_0 \quad (2.18)$$

$$K_3 = \frac{K_3'}{K_1} \quad (2.19)$$

У міру взаємодії вуглецю палива з киснем повітря обумовлюється його зменшення розмірів. Якщо форму часток палива прийняти у вигляді кулі, тоді кількість його вуглецю, що прореагувало за якийсь відомий інтервал часу на всій зовнішній поверхні сферичної частинки, можна описати:

$$dG = 4 \times \pi \times r^2 \times \gamma_T \quad (2.20)$$

де r - радіус частинок палива;
 γ_T - питома вага палива.

Таким чином, витрати вуглецю за одиницю часу можна виразити:

а) до ваги вуглецю, що згоряє:

$$\frac{dG}{d\tau} = -4 \times \pi \times r^2 \times \gamma_T \times \frac{dr}{d\tau}; \quad (2.21)$$

б) до одиниці зовнішній поверхні часток:

$$\frac{dG}{d\tau} \times \frac{1}{S} = -\gamma_T \times \frac{dr}{d\tau}. \quad (2.22)$$

де S - поверхня сферичної частки радіусу (r) палива.

Величина $\gamma_T \times \frac{dr}{d\tau}$ має назву питомої поверхні швидкості горіння і чисельно виражає вагу вуглецю K_S^C , який згоряє за одиницю часу до одиниці поверхні часток.

Оскільки швидкості хімічного реагування має кінцеві значення, то швидкість сумарного кінцевого процесу визначається деякою константою K' . Ця константа швидкості сумарного процесу залежить від фізичних чинників (гідродинаміки потоку, коефіцієнта дифузії і ін.) і також від кінетики хімічної реакції, що має вигляд:

$$K' = \frac{K}{1 + \frac{K}{K'_{PRED}}} \quad (2.23)$$

де K - константа швидкості хімічної реакції;

$K'_{PRED} = K'$ при $K = \infty$ - нескінченно великій швидкості хімічної реакції.

Відповідно дослідженням Б. В. Канторовича залежність граничної величини константи швидкості від гідродинамічних чинників у сфері частинок може мати вигляд:

$$K'_{PRED} = A \times \frac{D}{d} \times Re^j. \quad (2.24)$$

де D - коефіцієнт дифузії;

d - діаметр реагуючої частки;

A - чисельний коефіцієнт;

Re - число Рейнольдса;

j - табличний коефіцієнт, який дорівнюють $0,64 \div 0,66$.

2.2 Швидкість відновлення діоксиду вуглецю

Якщо при сталому процесі відновлення діоксиду вуглецю його швидкість має сумарне значення, тоді цей процес в кінетичній області має вигляд (за методом Альтшулера):

$$-\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = \frac{K_2 \times C_{CO_2} \times S}{1 + \frac{K_2}{K_1} \times C_{CO_2}}, \quad (2.25)$$

де C_{CO_2} - концентрація CO_2 у поверхні вуглецю;

S - поверхня реагування вуглецю за одиницю об'єму палива;

K_1 - константа швидкості утворення поверхневого комплексу;

K_2 - константа швидкості руйнування поверхневого комплексу та утворення газоподібного CO_2 .

Б. В. Канторович встановив, що на явний порядок реакції у шарі палива впливає зміна його об'єму та об'єму продуктів реакції. Якщо реакція проходить без змін об'єму газу, то швидкість руху газу (v) та його концентрація (C) не залежать один від одного. Тоді розподіл концентрації газоподібного реагенту у висоті шару (x) від початку зони реагування (без зміни температури по довжині зони) характеризується:

$$-\frac{v dC_{CO_2}}{dx} = K' S C, \quad (2.26)$$

де K' - сумарна константа швидкості реакції;

S - реагуюча поверхня вуглецю за одиницю об'єму палива.

Інтегруючи рівняння отримуємо:

$$C = C_0 \times e^{-\frac{K' S x}{v}}, \quad (2.26)$$

де C_0 - початкова концентрація газу.

Якщо реакція протікає зі зміною об'єму газу, то швидкість руху газу буде функцією його концентрації.

Тоді користуючись стехіометричними співвідношеннями для реакції відновлення CO_2 швидкість руху газу можна виразити так:

$$v = v_0 \times \frac{1 + \nu_0}{1 + \nu}, \quad (2.27)$$

де v_0 - початкова швидкість руху газу;

$\nu_0 = \frac{C_0}{\gamma}$ - об'ємна концентрація у початковій зоні реагування;

$\nu = \frac{C}{\gamma}$ - об'ємна концентрація на відстані x ;

γ - питома вага газу.

З урахуванням зміни об'єму газу розподіл концентрації газоподібного реагенту у висоті шару (x) можна виразити диференційною величиною:

$$\frac{d(vC)}{dx} = -K' S C, \quad (2.28)$$

Підставляючи значення v з формули 2.27 з урахуванням об'ємної концентрації ($C = \nu \times \gamma$) отримуємо після інтегрування наступне значення:

$$\ln \frac{v_0}{1+v_0} - \ln \frac{v}{1+v} + \ln \frac{1}{1+v_0} - \ln \frac{1}{1+v} = \frac{a}{1+v_0}, \quad (2.29)$$

де a - величина, що характеризує інтенсивність взаємодії палива з CO_2 та має назву реакційна здатність палива.

Її фізичне значення можна виразити рівнянням:

$$a = \frac{-K'Sx}{v_0}, \quad (2.30)$$

Звичайно, чим менш геологічний вік палива і чим нижча температура його термічної обробки, тим більше реакційна здатність цього палива.

У зв'язку з чим тверді горючі копалини істотно відрізняються своєю реакційною здатністю за відношенням до відновлення CO_2 при одній і тій же температурі (Рис. 2.3).

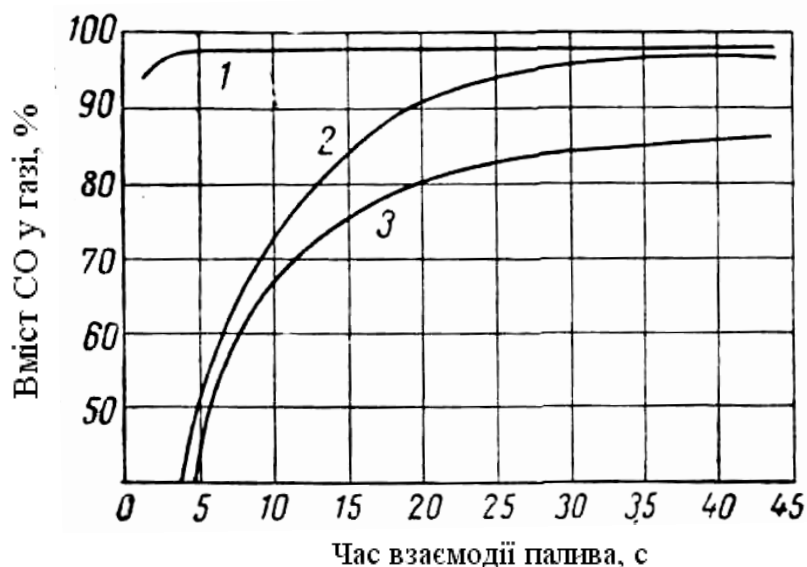


Рис.2.3 Реакційна здатність твердих горючих копалин щодо відновлення CO_2 при температурі 1100°C : 1 – деревинне вугілля; 2 – газове вугілля; 3 – антрацит.

2.3 Швидкість процесу розкладення водяної пари

Кінетичний характер процесу взаємодії водяної пари проходить у об'ємі часток палива, а поверхня реагування вуглецю при цьому пропорційна до його ваги або об'єму. Федосейовим запропоновано рівняння (2.31) стосовно визначення швидкості реагування вуглецю з водяною парою, яке застосовано при умовах постійної температури та концентрації водяної пари на всій довжині шару палива:

$$g_g = g_n + (a - g_n) \times e^{-K_1\tau} - a e^{-K_2\tau}, \quad (2.31)$$

$$a = \frac{g_n \times K_1}{K_1 - K_2}; \quad (2.32)$$

де g_n - вага вуглецю у паливі на початку дослідження;

K_1 - константа швидкості утворення поверхневого комплексу;
 K_2 - константа швидкості розкладення поверхневого комплексу;
 g_g - кількість вуглецю, що перейшла до газу.

Оскільки концентрація водяної пари приймається постійною величиною, то вона входить до константи швидкості процесу. За швидкість процесу приймається кількість вуглецю, що перейшло до газу за одиницю часу. На рис. 2.4 відображена залежність кількості вуглецю, яка перейшла у газ під час газифікації при різних температурах.

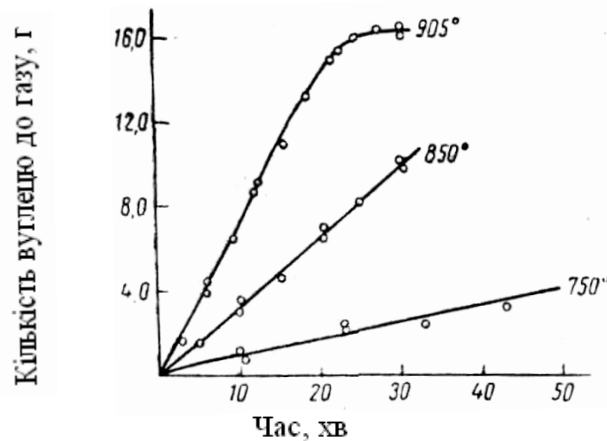


Рис. 2.4 Залежність кількості вуглецю, що переходить до газу, від часу газифікації

Годсбі з співробітниками, використовуючи рівняння адсорбції Ленгмюра, запропонував кінетичне рівняння щодо визначення швидкості хімічної реакції, яка у деякій мірі характеризує взаємодію водяної пари з вуглецем палива:

$$\omega = \frac{K_1 \times P_{H_2O}}{1 + K_2 \times P_{H_2} + K_3 \times P_{H_2O}} \quad (2.33)$$

де ω - швидкість процесу, що виражено у % від ваги вуглецю, який прореагував за одиницю часу;

P_{H_2O} та P_{H_2} - парціальний тиск пари та водню;

K_1' - константа швидкості адсорбції водяної пари на поверхні вуглецю;

K_2' - константа рівноваги адсорбції-десорбції водню;

K_3' - константа швидкості реакції між адсорбованими молекулами водяної

пари та вуглецю, яка залежить від значення K_1' .

Вікке і Розберг вивели та запропонували таке кінетичне рівняння:

$$-\frac{dn_{H_2O}}{d\tau} = K_1' \times \theta_{H_2O} \times n_s \times \left(1 + \frac{K_1' \times P_{H_2O}}{K_2' + K_3' \times P_{H_2O}}\right); \quad (2.34)$$

або

$$\frac{K_1'' \times P_{H_2O}}{K_2'' + K_3'' \times P_{H_2O}} = \frac{1}{1 + \frac{[CO]}{[CO_2]}} ; \quad (2.35)$$

де K_1'' - константа швидкості утворення поверхневої групи [CO];

K_2'' - константа швидкості десорбції поверхневої групи [CO]
до газового об'єму;

K_3'' - константа швидкості реагування поверхневої групи [CO]
з водяною парою із утворенням CO_2 та H_2 ;

P_{H_2O} - парціальний тиск пари води;

n_s - концентрація насичення H_2O на поверхні палива;

θ_{H_2O} - щільність насичення водяної пари на поверхні палива.

Останнє рівняння використовується, коли треба визначити швидкість газифікації $(-\frac{dn_{H_2O}}{d\tau})$ у молях вуглецю за секунду до поверхні дослідного палива (1cm^2).

3. Вплив технологічних чинників на рівновагу хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин

Якщо уявити, що процес газифікації йде за наступною схемою:



тоді швидкість прямої реакції буде:

$$\omega_1 = K_1 \times C_A^m \times C_B^n ; \quad (3.2)$$

де K_1 - константа швидкості реакції;

C_A^m та C_B^n - концентрації речовин А та В.

За законом діючих мас швидкість зворотної реакції показує, що

$$\omega_2 = K_2 \times C_c^p \times C_D^g ; \quad (3.3)$$

А у стані рівноваги ці швидкості дорівнюються:

$$\omega_1 = \omega_2 ; \quad (3.4)$$

або

$$K_1 \times C_A^m \times C_B^n = K_2 \times C_c^p \times C_D^g ; \quad (3.5)$$

Тоді,

$$\frac{C_A^m \times C_B^n}{C_c^p \times C_D^g} = \frac{K_2}{K_1} = K_c ; \quad (3.6)$$

де K_c - константа рівноваги, що виражено до об'ємних концентрацій реагуючих компонентів.

У газовій техніці при розрахунках звичайно користуються константами рівноваги, що виражено через парціальні тиски:

$$K_p = \frac{P_A^m \times P_B^n}{P_C^p \times P_D^g}; \quad (3.7)$$

де P_A^m , P_B^n , P_C^p , P_D^g - парціальні тиски компонентів А, В, С, D.

або через відносні молярні концентрації:

$$K_\gamma = \frac{[\gamma]_A^m \times [\gamma]_B^n}{[\gamma]_C^p \times [\gamma]_D^g}; \quad (3.8)$$

де $[\gamma]_A^m$, $[\gamma]_B^n$, $[\gamma]_C^p$, $[\gamma]_D^g$ - відносні молярні концентрації відповідних компонентів, тобто відношення кількості молей даного компоненту до загальної кількості молей у дослідній системі.

Оскільки склад отриманого газу зазвичай виражають у об'ємних відсотках, то використання констант K_γ не викликає ніяких ускладнень.

Між константами рівноваги K_c , K_p и K_γ існує наступна залежність:

$$K_p = K_c \times (RT)^{\nabla n}; \quad (3.9)$$

$$K_\gamma = K_c \times \left(\frac{RT}{P}\right)^{\nabla n}; \quad (3.10)$$

де ∇n - зміна кількості молей у разі проходження хімічної реакції.

Якщо реакція проходить без зміни об'єму, тоді $\nabla n = 0$ при умовах, що константа K_γ залежить від величини загального тиску P .

Тоді отримуємо, що

$$K_\gamma = K_c = K_p; \quad (3.11)$$

Знаючи всі три константи рівноваги реакцій, можна визначити максимальний вихід продуктів процесу газифікації у необхідних умовах, що має велике практичне значення для технологічних розрахунків.

3.1 Вплив температури на рівновагу хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин

Вплив температури на хімічну рівновагу визначається:

а) ізохорними процесами

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_{\text{в}}}{RT^2}; \quad (3.12)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2}; \quad (3.13)$$

б) ізобарними процесами

де Q_v, Q_p - теплові ефекти реакцій, при постійному об'ємі та тиску.

З рівнянь (3.12) та (3.13) виходить, що підвищення температури обумовлює поглинання вільної теплоти, а її зниження сприяє виділення останньої.

Це правило є частковим випадком загального принципу Ле-Шательє, який формулюється так: «Зовнішня дія на систему порушує її рівновагу, що викликає у системі зміни, які направлені до зменшення зовнішньої дії».

Дійсно, якщо реакція протікає за ендотермічним процесом, тоді $Q < 0$ і $\frac{d \ln K}{dT} > 0$ при цьому константа рівноваги зростає з підвищенням температури.

Якщо реакція йде за екзотермічним процесом, тоді $Q > 0$ та $\frac{d \ln K}{dT} < 0$ і константа рівноваги зменшується з підвищенням температури.

Нижче (Табл. 3.1) наведено формули, які використовують щодо визначення констант рівноваги хімічних реакцій процесу газифікації твердого палива - графіту.

Таблиця 3.1 – Деякі константи рівноваги хімічних реакцій процесу газифікації графіту

Хімічна реакція	Константа рівноваги, K_γ	Формула розрахунку
$C + O_2 = CO_2$	$K_\gamma = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$	$K_\gamma = \frac{20582}{T} - 0,302 \lg T + 1,43 \times 10^{-4} T - 2,4 \times 10^{-8} T^2 + 0,622$
$2C + O_2 = 2CO$	$K_\gamma = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$	$K_\gamma = \frac{11635,1}{T} + 2,1656 \lg T - 9,4 \times 10^{-4} T + 8,76 \times 10^{-7} T^2 + 3,394$
$C + CO_2 = 2CO$	$K_\gamma = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$	$K_\gamma = -\frac{8947,7}{T} + 2,4673 \lg T - 1,082 \times 10^{-3} T - 1,16 \times 10^{-7} T^2 + 2,772$
$C + H_2O = CO + H_2$	$K_\gamma = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]}$	$K_\gamma = -\frac{674}{T} + 1,5561 \lg T - 1,092 \times 10^{-4} T - 3,7 \times 10^{-8} T^2 + 2,554$
$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	$K_\gamma = \frac{[CO_2][H_2]^2}{[H_2O]^2}$	$K_\gamma = -\frac{4533,3}{T} + 0,6446 \lg T + 8,646 \times 10^{-4} T - 1,85 \times 10^{-7} T^2 + 2,336$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$K_\gamma = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$	$K_\gamma = -\frac{2207,2}{T} + 0,9115 \lg T - 9,738 \times 10^{-4} T + 1,48 \times 10^{-7} T^2 + 0,098$
$C + 2H_2 = CH_4$	$K_\gamma = \frac{[CH_4]}{[H_2]^2}$	$K_\gamma = \frac{3348}{T} - 5,5971 \lg T + 1,86 \times 10^{-3} T - 1,095 \times 10^{-7} T^2 + 11,79$

3.2 Вплив тиску на рівновагу хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин

Якщо хімічна реакція йде з підвищенням або зменшенням об'єму газової фази, то зміна тиску, що при цьому виникає, буде обумовлювати і зміну рівноважного складу газу при даній температурі. Так, наприклад реакція $C + CO_2 = 2CO$ при зниженому тиску буде направлена на утворення оксиду вуглецю (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Зміна складу рівноважної газової суміші CO та CO₂ від тиску

Температура, °C	Вміст CO ₂ у суміші, % (об.)			
	9,80665x10 ⁴ Па	9,80665x10 ³ Па	9,80665x10 ² Па	9,80665x10 ¹ Па
500	93,7	81,4	54,3	6,6
600	75,2	54,3	8,9	0,2
700	38,6	8,6	0,1	0,1

Рівноважний склад газу щодо CO₂ та CO визначається відповідною формулою:

$$P_{CO_2} = P \times \frac{1 - \alpha}{4,76 + \alpha} \quad (3.14)$$

$$P_{CO} = P \times \frac{2\alpha}{4,76 + \alpha} \quad (3.15)$$

де α - кількість молей CO₂, що прореагувало з вуглецем за схемою $C + CO_2 = 2CO$.

Величина α визначається за рівнянням:

$$\left(1 + \frac{4}{K_p}\right) \times \alpha^2 + 3,76\alpha - 4,76 = 0 ; \quad (3.16)$$

При роботі газогенератора на повітряному дутті разом з киснем до шахти потрапляє і азот. Тоді отриманий газ складатиметься з CO, CO₂ та N₂.

Розбавлення CO та CO₂ азотом викликає пониження парціального тиску газоподібних оксидів вуглецю, що зсуває рівновагу хімічної реакції $C + CO_2 = 2CO$ у бік утворення оксиду вуглецю.

При підвищенні тиску відповідно до принципу Ле-Шательє буде спостерігатися зворотні явища – збільшення вмісту CO₂ за рівноважним складом газу. На рис. 3.1 наведені криві, що показують змінення рівноважного складу газової суміші CO та CO₂ стосовно тиску, який штучно підвищують від 9,80665x10² Па до 9,80665x10⁶ Па. Криві відповідають

термодинамічним співвідношенням, що виведені стосовно законів ідеальних газів, які відповідають стану $PV = RT$.

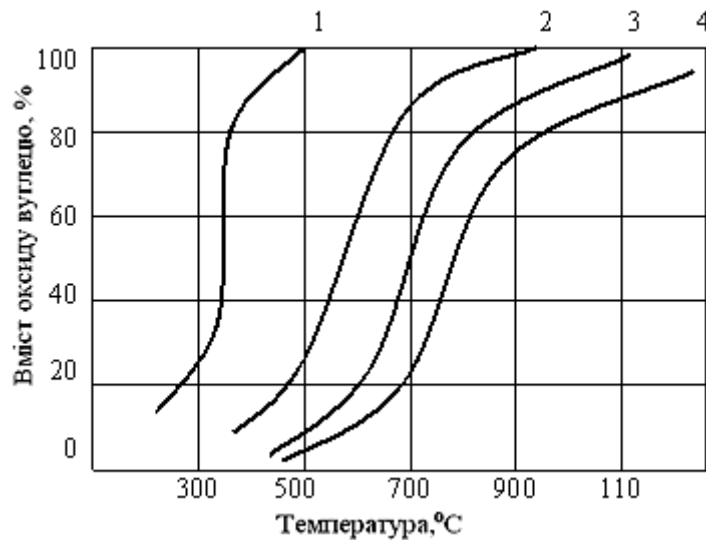


Рис. 3.1 Змінення рівноваги у складі суміші CO та CO₂ від тиску:
1- $9,80665 \times 10^2$ Па; 2- $9,80665 \times 10^4$ Па; 3- $9,80665 \times 10^5$ Па; 4- $9,80665 \times 10^6$ Па

Але при газифікації твердих горючих копалин мають діло з реальними газами, поведінка яких при високому тиску значно відрізняється від законів щодо ідеальних газів. В цьому випадку більшість наведених термодинамічних співвідношень не буде вірно відображати процес газифікації дослідної системи, а константа рівноваги K_p перестане уявляти собою функцію температури, тому що вона залежить також від загального тиску, що утворює система.

Практичне рішення виниклої проблеми було надано Льюїсом, який запропонував використовувати існуючі термодинамічні співвідношення ідеальних газів, але з заміною у них парціальних тисків на летючості компонентів, а їх концентрації на відповідні величини - активності.

Виходячи з цього рішення константа рівновага визначається, як функція летючості компонентів дослідної системи A→D:

$$K_f = \frac{f_A^m \times f_B^n}{f_C^p \times f_D^s}; \quad (3.17)$$

де $f_A^m, f_B^n, f_C^p, f_D^s$ - парціальні летючості компонентів дослідної системи A,B,C,D.

Стосовно ідеальних газів летючості співпадають з їх тиском, але для реальних їх можна використовувати при незначному тиску.

Так у загальному випадку летючості матимуть вигляд:

$$f = \gamma \times P; \quad (3.18)$$

де P – тиск; γ - коефіцієнт активності.

Для компонентів газової суміші цей вигляд буде відповідний:

$$f_i = \gamma_i \times P_i ; \quad (3.19)$$

де γ_i - коефіцієнт активності даного компоненту;

P_i - парціальний тиск даного компоненту.

Тоді залежність між K_p та K_f можна відобразити таким чином:

$$K_f = K_p \times \frac{\gamma_A^m \times \gamma_B^n}{\gamma_C^p \times \gamma_D^q} \quad (3.19a)$$

З рівняння 3.19a витікає, що його рішення зводиться до знаходження такої величини як коефіцієнт активності відповідного компоненту дослідної системи А→D.

Ньютон та Додж запропонували простий і достатньо точний для технологічних розрахунків емпіричний метод знаходження коефіцієнтів активності γ . Вони встановили, що при однаковому приведеному тиску $\pi = P/P_c$ та приведеній температурі $\tau = T/T_c$ (де P_c та T_c - критичний тиск та температура щодо отриманого газу) значення γ для всіх компонентів, що складатимуть газ у системі А→D, однакові. Виключенням є тільки водень, гелій і неон, для них треба використовувати формули перерахунку:

$$\pi = \frac{P}{P_c + 8} ; \quad (3.20)$$

$$\tau = \frac{T}{T_c + 8} \quad (3.21)$$

На рис. 3.2 наведено номограма для визначення коефіцієнтів активності стосовно газів і парів у залежності від величин приведенного тиску та температури.

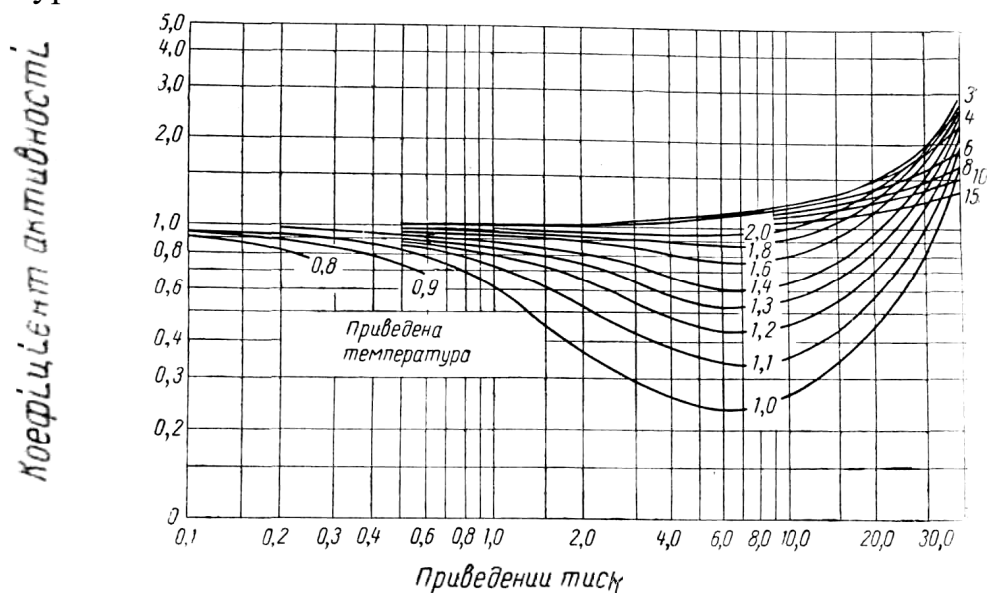
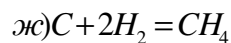
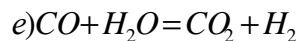
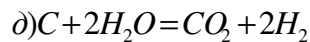
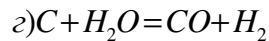
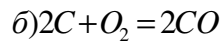
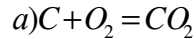


Рис. 3.2 Номограма Ньютона – Доджа

3.3 Термодинамічні розрахунки хімічних процесів газифікації твердих горючих копалин

Газифікація твердих горючих копалин при парокисневому дутті йде за такими хімічними реакціями:



Якщо застосувати до вищенаведених реакцій правило Ле-Шательє, то можна побачити, що склад газу визначається рівноважним станом реакцій (в), (д) та (ж). Теоретичний склад газу визначають шляхом рішення системи рівнянь з шістьма невідомими, тому що у склад газу входять CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O. Оскільки технічний кисень, що використано у процесі містить близько 5% N₂, тоді:

$$1) K_{p_1} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$$

$$2) K_{p_2} = \frac{P_{CO_2} \times P_{H_2}}{P_{CO} \times P_{H_2O}}$$

$$3) K_{p_3} = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}$$

де K_{p_1} , K_{p_2} , K_{p_3} - константи рівноваги реакцій (в), (д) та (ж);

P_{CO} , P_{CO_2} , P_{H_2} , P_{H_2O} , P_{CH_4} - парціальний тиск щодо відповідних компонентів у вологому газі.

Використовуючи закон Дальтона знаходимо, що

$$P_{N_2} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{H_2} + P_{CH_4} + P_{H_2O} = P \quad (3.22)$$

де P_{N_2} - парціальний тиск азоту у газі;

P - загальний тиск газу.

Співвідношення ваги водню до ваги кисню у отриманому газі можна виразити так:

$$A = \frac{P'_{H_2O}}{2P'_{O_2} \times P'_{H_2O}} = \frac{2P_{CH_4} + P_{H_2O} + P_{H_2}}{2P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{CO}} \quad (3.23)$$

При проведенні розрахунків необхідно звернути увагу на азот, який одночасно вдувається з киснем повітря. Для цього відображаємо кисень та азот як співвідношення парціальних тисків:

$$B = \frac{P'_{N_2}}{2P'_{O_2} \times P'_{H_2O}} = \frac{P_{N_2}}{2P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{CO}} \quad (3.24)$$

де P'_{H_2O} , P'_{O_2} , P'_{N_2} - парціальний тиск H_2O , O_2 та N_2 .

Використовуючи отримані рівняння (3.23) та (3.24), можна визначити чисельне значення компонентів А та В:

$$\beta = \frac{P'_{H_2O}}{2P'_{O_2}} \quad (3.25)$$

$$\alpha = \frac{P'_{N_2}}{2P'_{O_2}} \quad (3.26)$$

Маючи на увазі, що

$$P'_{N_2} + P'_{O_2} + P'_{H_2O} = P \quad (3.27)$$

Визначаємо парціальний тиск водяної пари, кисню та азоту:

$$P'_{O_2} = \frac{P}{1 + \beta + \alpha} \quad (3.28)$$

$$P'_{H_2O} = \frac{\beta \times P}{1 + \beta + \alpha} \quad (3.29)$$

$$P'_{N_2} = \frac{\alpha \times P}{1 + \beta + \alpha} \quad (3.30)$$

Підставляючи значення до рівнянь (3.23) і (3.24) отримуємо:

$$A = \frac{\beta}{2 + \beta} \quad (3.31)$$

$$B = \frac{\alpha}{2 + \beta} \quad (3.32)$$

Якщо відобразити через парціальний тиск:

$$\alpha = \frac{P_{N_2}}{P_{CO_2} + \frac{1}{2}P_{CO} - P_{CH_4} + \frac{1}{2}P_{H_2}} \quad (3.33)$$

З рівнянь 1 та 2 знаходимо, що:

$$P_{H_2O} = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}}{K_{P1} \times K_{P2}} \quad (3.34)$$

У разі сумісного рішення рівнянь ми маємо:

$$\beta \times P_{CO} + (3\beta + 2\alpha + 2) \times P_{H_2} + \frac{2\beta + 2\alpha + 2}{K_{P1} \times K_{P2}} \times P_{CO} \times P_{H_2} + (4\beta + 4\alpha + 4) \times K_{P3} \times P \quad (3.35)$$

Задаючись величиною P_{H_2} , знаходимо з останнього рівняння P_{CO} та далі визначаємо загальний склад газу.

Для перевірки вірності знаходження кожного елементу, необхідно щоб їх загальна сума парціальних тисків дорівнювала (P) тиску дослідної системи (3.22).

4. Методи газифікації твердих горючих копалин

4.1 Газифікація кускового палива

4.1.1 Пряма газифікація

Газогенератор для прямого процесу газифікації уявляє собою вертикальну шахту з листового заліза, яку обмуровують з внутрішньої сторони вогнетривкою цеглою. Тверді горючі копалини у шахту газогенератора потрапляють зверху. Повітря, водяна пара або інші газоподібні реагенти дуття подають знизу газогенератора (колосникові ґрати). Газ, що отримано при цьому, відводиться з верхньої частини над шаром палива. Шлак вивантажується з колосникових ґрат у нижній частині газогенератора.

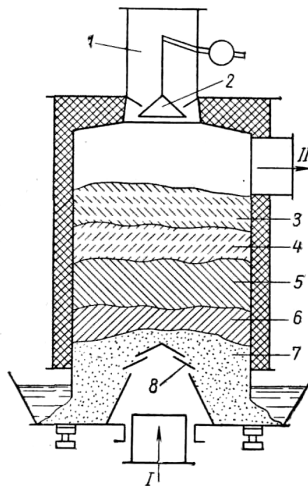


Рис. 4.1 Схема газогенератора прямої газифікації:

I – дуття; II – вихід газу.

Схема роботи газогенератора при прямому процесі газифікації наведено на рис. 4.1. Кускове паливо подають до шахти газогенератора через завантажувальну коробку 1 і далі по спеціальному затину 2 воно потрапляє у зону сушіння 3, де матеріал поступово надходить до зони сухої перегонки 4. У міру того, як паливо знижується до шахти печі відбувається процес його горіння (окислення) зона 6, при одночасному відновленні діоксиду вуглецю до оксиду

вуглецю у зоні 5, так що утворений CO_2 з зони окислення, рухається вище і відновлюється розпаленим вуглецем коксу до CO .

Окислювальна зона та зона відновлення у технології прямої газифікації об'єднуються під загальною назвою зона газифікації.

Під зоною окислення знаходиться зона шлаку 7 та зона колосникових грат - 8. Разом зони мають назву - зони виробітки палива.

На рис. 4.2 наведені криві газоутворення щодо висоти шару коксу. У окислювальній зоні вміст оксиду вуглецю незначний, у той час як вміст діоксиду вуглецю максимальний. Така наявність діоксиду вуглецю в окислювальній зоні наводить, що утворення оксиду вуглецю обумовлюється догоранням палива. Тобто оксид вуглецю у газі з'являється тільки при кінці окислювальної зони, коли концентрація вільного кисню становить незначну міру. Чим більше швидкість газового струму, тим вище вміст CO у суміші.

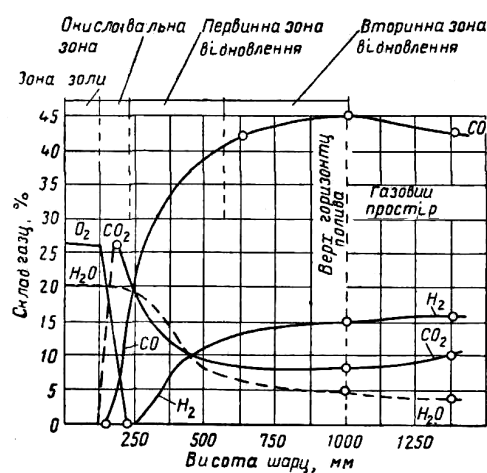


Рис. 4.2 Зміна складу газу щодо висоти завантаження палива

Проте на практиці це пояснюється не винесенням «первинного» CO , а прискоренням процесу відновлення CO_2 до CO у наслідок підвищення температури шару за рахунок збільшення швидкості струму повітря (дуття).

Частина шару палива від місця появи помітних кількостей CO до межі кипіння кисню іноді має назву проміжної зони. Оскільки хімічна реакція протікає найбільш інтенсивно у зоні високих температур (окислювальна зона), коли відсутність вільного водню вказує на його догорання за рахунок реагування з вільним киснем, то водень, що виділяється у разі розкладення водяної пари розпеченим вуглецем, знаходиться тільки за її межами. Зважаючи на це при додаванні до газогенератора парокисневої або пароповітряної сумішей реакція розкладення водяної пари розпаленим вуглецем коксу має практичне значення тільки у зоні відновлення. З наведеної схеми роботи газогенератора можна побачити, що незалежно від характеру первинних процесів, які протікають при взаємодії вуглецю палива з киснем та водяною парою (окислювальна зона), визначальним продуктом хімічної реакції є CO_2 . Для отримання газу, що багатий оксидом вуглецю та воднем, необхідно забезпечити умови для інтенсивного проходження реакцій відновлення CO_2 до CO та розкладення водяної пари розпеченим вуглецем коксу у зоні відновлення.

Напівкоксний газ має більшу теплоту згоряння, чим газ, що утворюється з полукоксу у зоні газифікації. Тому збільшення вмісту напівкоксного газу у кінцевому генераторному газі сприяє підвищенню його теплоти згоряння.

При газифікації палива з більшим виходом летких речовин (торф) теплота згоряння генераторного газу за рахунок значного вмісту напівкоксного газу підвищується з 1256 до 1675 кДж/м³.

У таблиці 4.1 наведені данні стосовно генераторних газів, що отримано з різноманітних видів твердих горючих копалин (ТГК) при прямому процесі газифікації.

Таблиця 4.1 – Характеристика генераторних газів отриманих з ТГК

Показники	Паливо			
	Антрацит	Вугілля марки «Г»	Вугілля марки «Д»	Торф
Робоча волога, %	5	6	12	30
Вміст золи, %	11	10	11	5
Вихід газу, м ³ /кг	4,2	3,3	2,8	1,5
Склад сухого газу, %				
CO ₂	5,5	5,0	7,0	8,0
H ₂ S	0,2	0,3	1,0	-
O ₂	0,2	0,2	0,2	0,2
C _m H _n	-	0,3	0,3	0,4
CO	27,5	26,5	25,0	28,0
CH ₄	0,5	2,3	2,5	3,0
H ₂	13,5	13,5	15,0	15,0
N ₂	52,6	51,9	49,0	45,4
Теплота згоряння, Дж/м ³				
вища	5442,8	6196,5	6531,4	6908,2
нижча	5146,8	5819,7	6112,7	6489,5
Коефіцієнт корисної дії газифікації, % об.	78	73	74	71

4.1.2 Непряма газифікація

При непрямій газифікації твердих горючих копалин процес дугтя відбувається у шахті газогенератора зверху, а газ, що утворився відбирають знизу. Процес відбувається так щоб паливо та газ у шахті газогенератора рухалися за принципом протитотечі (рис. 4.3).

З рисунка можна побачити, що верхня частина шахти має зону підготовки, де кускові тверді горючі копалини підсушуються, а потім піддаються термічному розкладенню. З зони підготовки паливо потрапляє до зони газифікації, де відбуваються реакції газоутворення. На відміну від прямого процесу при непрямому з зони підготовки паливо надходить з початку до зони окислення, а потім до зони відновлення.

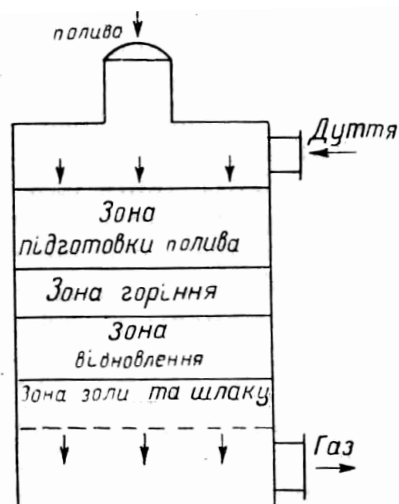


Рис. 4.3 Схема газогенератора непрямої газифікації

Отже, розташування зон окислення та відновлення у цьому випадку зворотне, якщо порівнювати з розташуванням зон у прямому процесі (див. рис. 4.1).

При непрямому процесі підготовка твердих горючих копалин відбувається за рахунок випромінювання і тепловіддачі. Конвекційний перенос тепла відсутній, тому що газовий струм не проходить через зону підготовки. Тому при непрямому процесі до зони газифікації паливо потрапляє звичайно менш підготовленим, чим ніж при прямому.

Волога, палива та леткі продукти термічної переробки на відміну від прямого процесу потрапляють до зони газифікації.

Леткі продукти термічного розкладення палива, що надходять до зони газифікації, зазнають на собі великі зміни: пари смоли та газоподібні продукти напівкоксування у зоні окислювання частково згоряють; вуглеводні, що не встигають згоріти за рахунок високих температур піддаються крекінгу, а потім у зоні відновлення переходять до CO та H₂.

Оскільки до зони відновлення потрапляє напівкокс, то хімічна реакція перетворення CO₂ до CO та розкладення водяної пари йде частково, а при прямому процесі газифікації вона відбувається повністю. Отже, непрямий процес газифікації істотно залежить від високої реакційної здатності та низької зольності використаного палива. Звичайний вміст золи у паливі при непрямому процесі газифікації обмежують до 8 - 10%.

Газогенератори за непрямым процесом газифікації застосовують виключно для отримання силового газу - для двигунів внутрішнього згорання. Тому до такого газу пред'являються дуже високі вимоги відносно вмісту у ньому пилу та смоли.

При прямому процесі газифікації твердих горючих копалин з великим виходом летких речовин, у газі міститься значна кількість смоли (30 - 40 г/м³), а як відомо для газів, що використовуються як пальне для двигунів кількість смоли не повинна перевищувати 0,3 - 0,5 г/м³.

Оскільки в промислових умовах такі гази необхідно додатково очищувати, то для цього процесу потрібна вельми складна апаратура. Тим часом генераторний газ як моторне паливо одержав широке застосування на транспорті, особливо у автомобільному споживанні.

Якщо розглядати непрямий процес газифікації, то у ньому смола частково згоряє і частково піддається крекінгу, а потім перетворюється у «постійні» складові генераторного газу. Вміст смоли у газі за непрямим методом газифікації складає $\sim 2 \text{ г/м}^3$, а пилу $0,5 \text{ г/м}^3$, що значно спрощує процес очищення газу від шкідливих компонентів та обумовлює його перспективу у якості моторного палива.

Для непрямого процесу газифікації найбільш придатні такі матеріали: деревина, торф та буре вугілля з низьким вмістом золи.

4.1.3 Комбінована газифікація

При непрямому процесі газифікації з окислювальної зони до зони відновлення поступає збіднений вуглецем напівкокс, який ще містить золу. Якщо вміст золи значний, тоді реакція відновлення CO_2 до CO протікає неповно, ніж при прямому процесі, у наслідок зменшення активної поверхні вуглецю. Також значно зростає вміст залишкового вуглецю у шлаку, що обумовлює зменшення коефіцієнта корисної дії (к.к.д.) газифікації.

Для зменшення витрат вуглецю та підвищення к.к.д. газифікації при отриманні силового газу з твердих горючих копалин використовують комбінований або двозонний процес газифікації. Цей метод засновано на загальних принципах двох процесів газифікації: непрямого та прямого. Непрямий процес газифікації відбувається у верхній частині шахти газогенератора, а прямий у нижній частині шахти (Рис. 4.4).

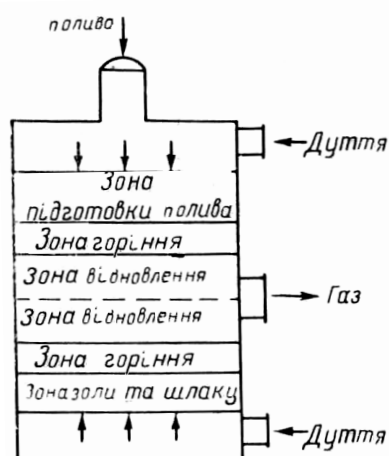


Рис. 4.4 Схема газогенератора комбінованої газифікації

Тверді горючі копалини, що потрапляють у газогенератор зверху проходять зону підготовки. Газ, що утворюється, відводиться з шахти газогенератора на межі двох зон відновлення. Основна кількість повітря (дуття) надходить через фурми і бере участь у непрямому процесі газифікації, а

додаткове повітря (дуття), що підводиться з низу необхідне для випалювання залишкового вуглецю з утвореного напівкоксу.

Комбінований або двозонний процес газифікації можна застосовувати для отримання силового газу з твердих горючих копалин із значним вмістом золи. Але значною трудністю при експлуатації двозонного газогенератора є регулювання кількості повітря, що надходить у обидві зони окислення. Так при регулюванні повітря у газогенераторі треба передбачати наступні випадки:

- якщо буде зайве повітря, що подається знизу, то погіршується склад газу у наслідок часткового згоряння CO_2 та CO з надлишковим киснем;
- якщо повітря знизу буде бракувати, то зростає вміст вуглецю у відпрацьованому шлаку.

4.1.4 Поперечна газифікація

При поперечному процесі газифікації твердих горючих копалин завантаження рухається у шахті газогенератора зверху до низу, а струм повітря та газу йде у поперек шару завантаженого палива відповідно до горизонтальноту (Рис. 4.5).

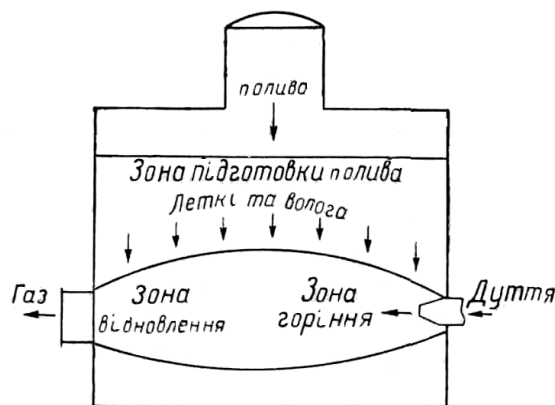


Рис. 4.5 Схема газогенератора з поперечною газифікацією

Повітря надходить до шару палива через сопло (фурму). Сопло входе до середини газогенератора від стінки приблизно на одну третину діаметру шахти. З діаметрально протилежної сторони розташовано патрубок для відведення газу, який захищений від попадання у нього палива спеціальними газовідбірними ґратами. Швидкість повітря на виході з фурми досягає 25 – 50 м/с.

При цих умовах температура в зоні окислення досягає 1600 – 1800 °С. Процес газифікації палива йде інтенсивно і концентрується у невеликому об'ємі завантаження. Зона окислення має «грушову» форму і звичайно закінчується приблизно 40 - 80 мм, щодо осі струму повітря (дуття). Навколо зони окислення розташована зона відновлення.

Довжина зони газифікації залежить від реакційної здатності і розміру шматків палива. Так з підвищенням реакційної здатності і зменшенням розміру шматків палива довжина зони газифікації декілька скорочується.

Температура шару палива до стінок газогенератора знижується, оскільки утворений шар має низьку теплотворну спроможність. Біля стінок газогенератора температура шару палива складає десь 300 – 400 °С.

Підготовка палива у верхній частині газогенератора відбувається за рахунок випромінювання та тепловіддачі у утвореному тепловому шарі.

4.2 Газифікація палива з отриманням високоякісного газу

4.2.1 Виробництво водяного газу

Реакції утворення водяного газу уявляють собою ендотермічні процеси, які здійснюються за рахунок взаємодії розпеченого вуглецю палива з водяною парою, що забезпечує підведення тепла до шахти газогенератора.

Тепло до шахти газогенератора водяного газу підводять різними методами: періодичним розігрівом шару палива з подачею у газогенератор повітря (дуття); подачею у газогенератор нагрітої до високих температур парогазової суміші; нагрівом шару палива у шахті газогенератора електричним струмом. Залежно від характеру підведення теплоти до шахти газогенератора методи виробництва водяного газу поділяються відповідно на періодичні та на безперервні. Безперервні методи відокремлюються друг від друга способом підведення тепла (пар або електронагрів).

Серед існуючих способів інтерес викликає безперервний метод з циркуляцією теплоносія. Сутність метода полягає у тому, що втрата тепла на ендотермічні реакції водяного газу компенсується фізичним теплом нагрітої парогазової суміші, яка додається до шахти газогенератора.

Метод направлено на переробку кускового палива (рис. 4.6). У загальній кладці печі знаходиться дві камери, шахти яких за поперечним розрізом складають 2×4,3 м та робочою висотою - 12 м.

Тверді горючі копалини надходять до печі з верху бункера. Верхня половина шахти за даним методом необхідна для підготовки палива до сушіння та відгону летких речовин. У середній частині печі розташована зона газифікації, що складає за висотою 2 м. Нижня частина шахти використовується у якості охолоджувача отриманого в процесі газифікації напівкоксу.

При взаємодії водяної пари з розпеченого вуглецем палива утворюється водяний газ – синтез-газ.

Синтез-газ відводять з печі при кінці газифікації з температурою 750 – 780°С. Останній надходить до апаратів для охолодження, очищення від пилу і рідинних продуктів та сірки.

Газ-теплоносій, що циркулює та леткі речовини термічного піролізу, які мають температуру 100 – 120°С відводять у верхню частину шахти. Там їх уловлюють і направляють у цех видалення смоли, а після цього процесу газу транспортують по трубопроводам до регенераторів печі. У регенераторах газу змішуються з водяною парою і підігріваються до температури 1100 – 1200°С та знов надходять у цикл.

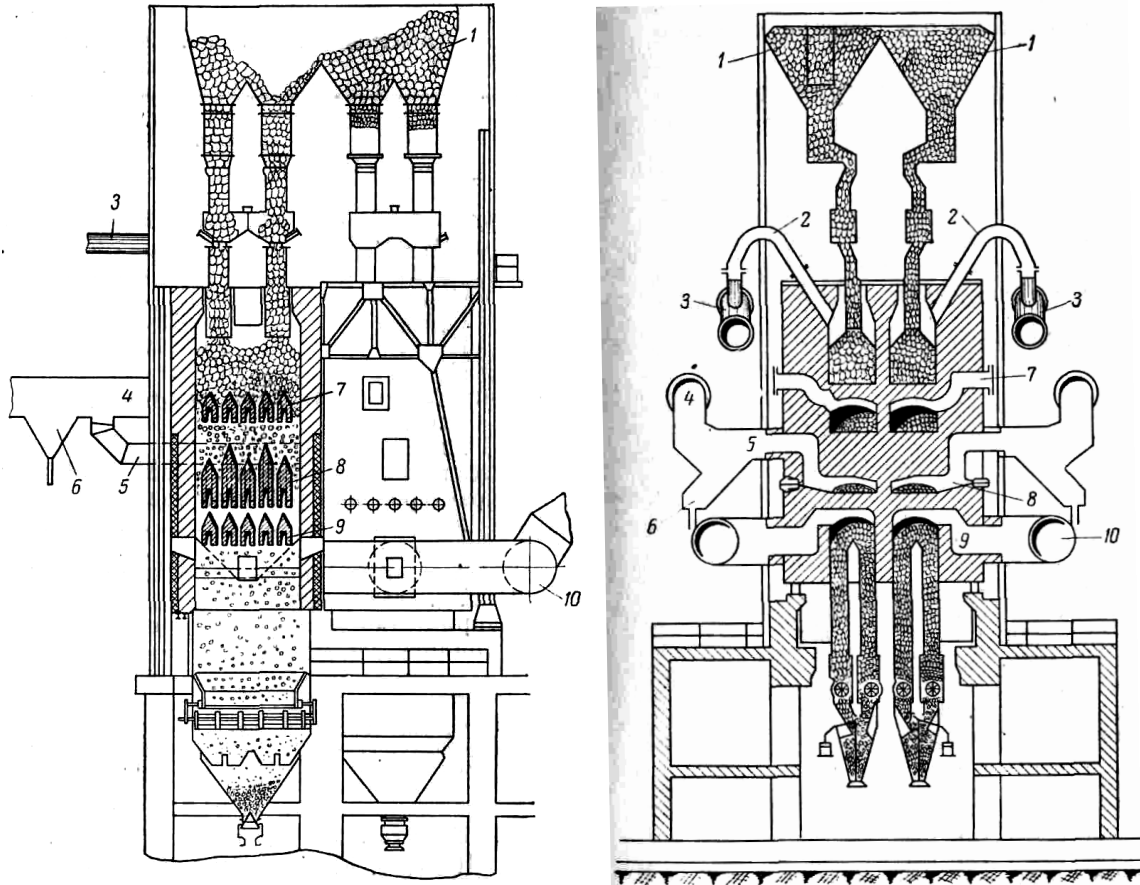


Рис. 4.6 Схема шахтної печі Копперс: 1 – люки завантаження; 2 – отвір для відводу продуктів напівкоксування; 3 – колектор продуктів піролізу; 4 – колектор синтез-газу; 5 – отвір відводу синтез-газу; 6 – віддільник пилу; 7 – канали верхнього ряду; 8 – середній ряд відводу синтез-газу; 9 – нижня частина ряду каналів для відводу дуття; 10 – колектор дуття

Для отримання високоякісного синтез-газу використовують тільки корисний об'єм напівкоксу, який визначається його реакційною здатністю у зоні газифікації печі.

Шлам з напівкоксу, що залишається вивантажують, охолоджують і транспортують до газогенератору печі. Тут напівкокс спалюють для отримання обпалювального газу.

Кожна піч (див. рис. 4.6) має два регенератора з вогнетривкою насадкою (типу Каупера), які виконують відповідну роль у процесі газифікації. Так через один регенератор пропускають парогазову суміш, а у цей час другий розжарюють до високих температур.

Кожні 20 хв регенератори переключають таким чином: перший ставлять на розігрів, а через другий пропускають парогазову суміш для підвищення його температури до 1100 – 1200°C.

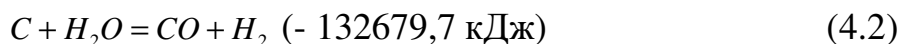
Основні показники роботи типової установки при газифікації брикетів з бурого вугілля (60×40 мм) наведено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Показники роботи типової установки з використанням шахтної печі Копперс

Найменування показника	Середнє значення отриманої величини
Паливо – брикети бурого вугілля	
Розмір, мм	60×40
Вміст вологи, %	15,0
Вміст золи, %	5,5
Висша теплота згорання, кДж/кг	21771
Синтез-газ (% за об'ємом):	
CO ₂	13,4
H ₂	56,1
CO	27,9
CH ₄	1,6
N ₂	1,0
Висша теплота згорання, кДж/нм ³	2710
Відношення H ₂ : CO, % за об'ємом	~2,0
Вихід синтез-газу, нм ³ /кг	1,15
Вихід смоли, % за вагою	4,5
Коксовий залишок щодо 1 кг начального палива, кг/кг	0,23
Вміст вуглецю у коксовому залишку, % за вагою	60
К.К.Д. газифікації, %	60
Втрати водяної пари, кг/м ³	0,19
Продуктивність печі, м ³ /час	25000

4.2.2 Виробництво газу на парокисневому дутті

Виробництво газу на парокисневому дутті полягає за принципом використання теплових ефектів реакцій (4.1 та 4.2) утворення водяного газу за рахунок теплоти, яка виникає при взаємодії вуглецю розпеченого коксу з киснем газу, що подається.



Теоретичний склад парокисневого газу можна розрахувати за хімічними реакціями (4.1 та 4.2) як ідеального. Так на 2 кг/мол вуглецю, який вступає у реакцію з киснем, ще необхідно $218906,9/132679,7 = 1,65$ кг/мол вуглецю, щоб прореагувати з водяною парою. У цьому випадку до $3,65$ кг/мол вуглецю треба $3,65CO + 1,65H_2O = 5,3$ кг/мол парокисневого газу. Звідси розраховують склад парокисневого газу:

$$CO = \frac{3,65}{5,3} \times 100 = 68,9 \text{ (\% об)} \quad (4.1)$$

$$H_2 = \frac{1,65}{5,3} \times 100 = 31,1 \text{ (\% об)} \quad (4.2)$$

Виходячи з отриманих результатів цей газ відрізняється від водяного підвищеним вмістом оксиду вуглецю (CO). Особливістю проведення парокисневого дуття є те, що будь-яку діючу газогенераторну станцію, яка працює за іншим напрямком можна перевести на технологічний регламент отримання парокисневого газу. При цьому технологічна схема газостанції залишиться без істотних змін. З практичних результатів (Табл. 4.3) можна побачити, що з підвищенням концентрації кисню при парокисневому дутті співвідношення (CO + H₂) : N₂ у газі зростає та досягає необхідної кількості при концентрації O₂ близько 45 – 50%.

Таблиця 4.3 – Показники процесу газифікації коксу на парокисневому дутті

Показники	Концентрація кисню, % (об.)					
	20,8	30,2	40,0	49,9	59,9	70,6
Склад газу, % (об.):						
CO ₂ + H ₂ S	6,0	13,2	14,7	15,4	16,4	17,4
CO	26,0	28,8	30,9	34,0	34,7	35,2
H ₂	13,0	23,9	28,3	31,7	34,7	37,5
CH ₄	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N ₂	54,5	33,6	25,6	18,4	13,7	9,4
Висша теплота згорання, кДж/нм ³	4856,7	6447,7	7180,4	7954,9	8331,7	8708,5
Відношення (CO + H ₂) : N ₂	0,72	1,57	2,31	3,56	5,06	7,8
Продуктивність по газу, %	850	860	990	1120	1000	860
К.К.Д. газифікації, %	76,0	76,4	79,0	81,0	82,6	84,0

На цих принципах засновано метод отримання з синтез-газу високоякісного аміаку.

Також парокисневий газ використовують для отримання синтетичного рідинного палива. Проте, при проведенні такого процесу, сам газ, треба підвергнути частковій конверсії на 35 – 40% від всього використаного об'єму.

За минулий час значного поширення у розвитку отримання високоякісного газу набули газогенератори з віддаленням шлаку у розплавленому стані (Рис. 4.7). Тому що у цих газогенераторах можна переробляти незалежно від плавкості золи таке паливо: кокс кам'яного вугілля, пісне кам'яне вугілля, антрацити і напівкокс кам'яного та бурого вугілля.

Для забезпечення безперервної і стійкої роботи газогенератора до палива додають флюси, які сприяють пониженню температури переходу шлаку до пластичного стану, а також обумовлюють використання шматків палива від фракції 5мм.

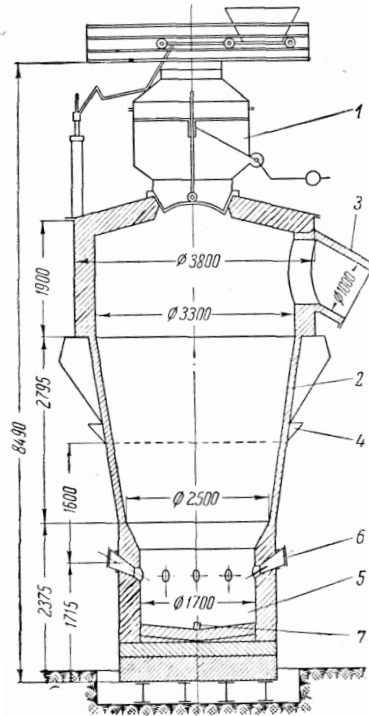


Рис. 4.7 Газогенератор з виведенням шлаку у розплавленому стані: 1 – короб для завантаження; 2 – поверх шахти; 3 – газовідвід; 4 – система водяного охолодження; 5 – горн; 6 – фурми; 7 – летка.

4.2.3 Виробництво газу на парокисневому дутті під високим тиском

Процес газифікації твердих горючих копалин під високим тиском на парокисневому дутті у даній час є єдиним методом отримання газу з низькосортних палив, які містять у своєму складі значну кількість вологи та золи. У зв'язку з розвитком реакцій метаноутворення і конверсії CO, які протікають з виділенням тепла, знижується витрата кисню щодо процесу газифікації. Так при тиску 196×10^4 Па витрати кисню зменшується у 2 – 3 рази, ніж при тиску $9,8 \times 10^4$ Па.

Газифікація на парокисневому дутті під високим тиском спрямована на отримання синтез-газу. На рис. 4.8 наведено схема генератора високого тиску з діаметром шахти 3,7 м.

Вихід цінних рідинних продуктів з газогенератора, що працює під високим тиском практично такий як і при напівкоксуванні, але вихід бензину значно вищий.

Газ, що утворився в газогенераторі, можна транспортувати на відстань до 200 – 300 км без додаткових витрат на його компресію.

Такий технологічний підхід сприяє скороченню витрат на транспортування газу та дає можливість будувати газостанції на місцях видобутку твердих горючих копалин, що є актуальним.

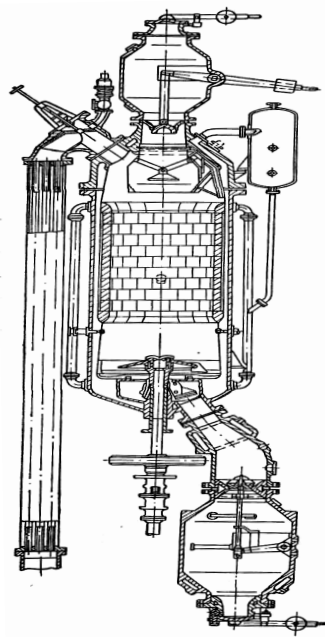


Рис. 4.8 Розріз газогенератора високого тиску

До недоліків методу газифікації під високим тиском слід зазначити необхідність застосування дорогої апаратури, а також сам процес вважається енергоємним.

Так, наприклад, при виробництві парокисневого газу на 1 м³ технічного кисню витрачається приблизно 0,5 Квт/ч енергій, тому вартість його досить висока, але у міру вдосконалення виробництва кисню і здешевлення його вартості процес може отримати значно широкое застосування у народному господарстві.

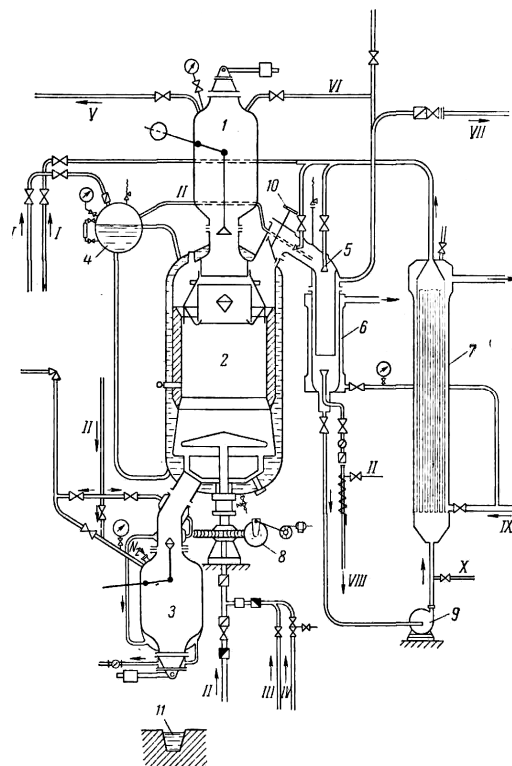


Рис. 4.9 Газогенератор високого тиску

Технологічна схема газогенератора високого тиску складається (Рис.4.9): 1– вугільний шлюз; 2 – шахта газогенератора; 3 – шлюз для золи; 4 – збірник

пари; 5 – газовідвід; 6 – холодильник; 7-теплообмінник; 8 – колосникові ґрати; 9 – водяний насос; 10 – скребковий прилад; 11 – стічний канал для віддалення шлаку; I – вода; II – водяна пара; III – повітря; IV – кисень; V – кисень до газгольдеру; VI – лінія високого тиску; VII – синтез-газ на конденсацію; VIII – лінія відводу смоли до збірника; IX – вода для охолодження; X – лінія спуску води.

4.2.4 Виробництво газу у камерних печах

Сутність процесу переробки сланцю за безперервним методом у камерних печах полягає у два етапи: I – утворення летких продуктів термічної переробки з органічної речовини сланцю (первинний піроліз); II – взаємодія летких продуктів у зоні високих температур з розпеченим вуглецем напівкоксу (вторинний піроліз).

Схема камерної печі зображена на рис. 4.10. Розміри камери: довжина 3,6 - 4м, ширина 0,465 м, висота 10 м. Камери розділені між собою простінками з обпалювальними каналами - вертикалами. Камери вироблені з вогнетривкої цеглини та об'єднані у батареї. Верхня частина камери обпалюється газами, що отримують при спаленні сланцевого газогенераторного газу, який має теплоту згоряння 3977 – 4396 кДж/м³. Продуктивність однієї такої камери 11 - 12 т/добу.

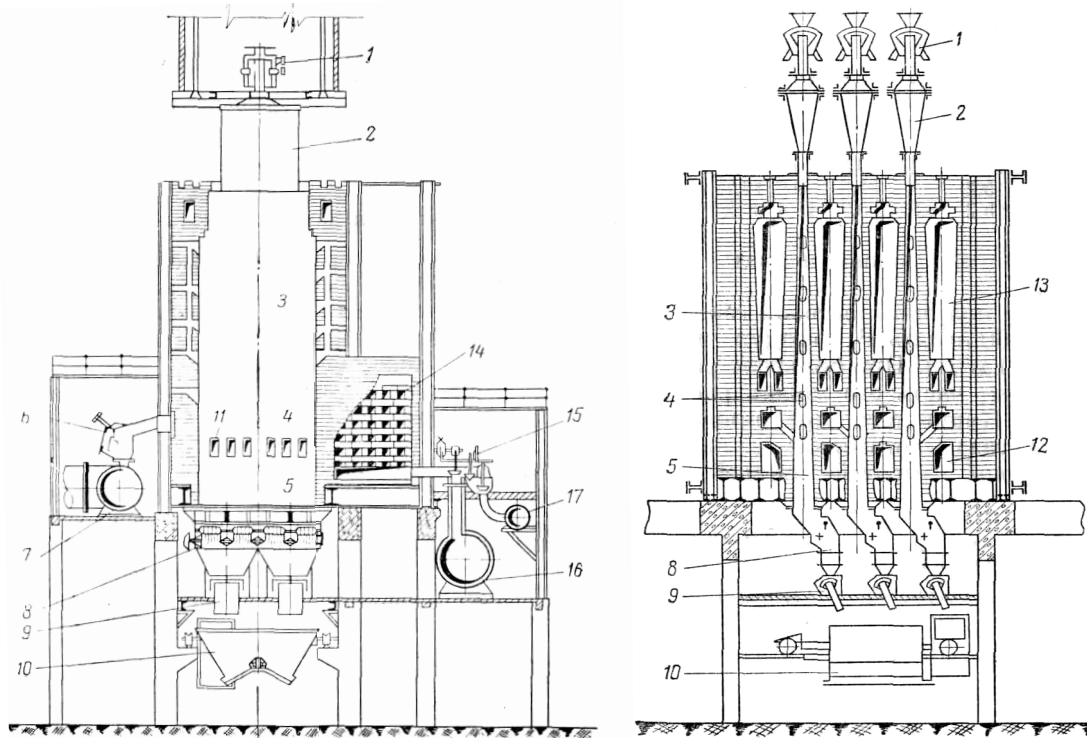


Рис. 4.10 Схема камерної печі: 1 – завантажувальний пристрій; 2 – завантажувальний короб; 3 – зона коксування; 4 – зона крекінгу; 5 – зона охолодження; 6 – газовідвід; 7 – газозбірник; 8 – екстрактор; 9 – гідрозатиск; 10 – коксовий вагон; 11 – газові віконця; 12 – газовий канал; 13 – обпалювальні простінки; 14 – регенератори; 15 – вольвер; 16 – боров; 17 – газопровід обпалювального газу.

Температура типової печі визначається властивостями вогнетривкого матеріалу та обумовлюється її конструкцією. Обпалювання – регенеративне, період кантовки 30хв., температура верхньої частини регенераторів 1000°C, температура відхідного газового потоку 300°C. Температура знизу підтримується у середньому 1120 – 1250 °С.

Переробку горючих сланців у камерних печах проводять таким чином: паливо з розміром шматків від 25 до 125 мм періодично завантажують у бункери кожної камери. За рахунок гравітаційних сил паливо поступово рухається до низу камери проходячи всі зони піролізу.

Леткі речовини, що утворюються при цьому процесі, йдуть паралельно руху палива і збираються у спеціальні газовідвідні канали через віконця, які розташовані знизу камери. Твердий залишок сланцю – напівкокс з зони високих температур потрапляє до зони охолодження і далі надходить у пристрій розвантаження. Де він гаситься технічною водою, а потім розвантажується у спеціальні вагонетки.

Водяні пари від процесу гасіння напівкоксу підіймаються до зони охолодження. Там вони інтенсивно реагують з розпеченою поверхнею напівкоксу та відводяться з камери до газозбірника з температурою 600 - 650°C. Суміш летких речовин, що виходить з газозбірника, поступає до відповідних цехів. Склад газу і вихід продуктів з 1т завантаженого сланцю наведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 - Вихід продуктів термічного піролізу сланцю

Показники	Газ, м ³ /т	Вища теплота згорання газу, кДж/нм ³	Склад газу, % (об.)							
			H ₂ S	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Вихід смоли 24кг/т; газового бензину 6 кг/т	490	17814,8	0,3	14,7	2,7	0,2	16,6	39,1	22,4	4,2

4.3 Газифікація дрібнозернистого та пилоподібного палива

4.3.1 Метод Вінклера

На даний час газифікація дрібнозернистого бурого вугілля у «киплячому» шарі є одним з найбільш ефективних методів отримання обпалювального та технологічного газів. Газогенератор Вінклера з «киплячим» шаром зображено на рис. 4.11.

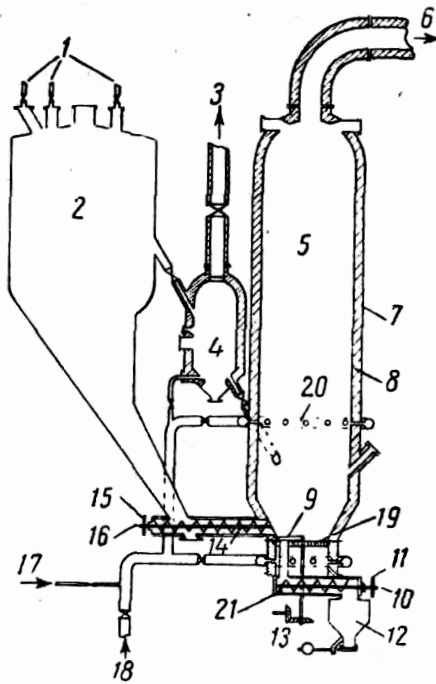


Рис. 4.11 Газогенератор Вінклера: 1 – підвід газу; 2 – бункер для палива; 3 – свіча; 4 – пусковий генератор; 5 – газогенератор; 6 – вихід газу; 7 – кожух газогенератора; 8 – футеровка; 9 – брус; 10 – вал шнеку; 11 – привід шнеку; 12 – гаманець для золи; 13 – привід бруса; 14 – шнековий живильник; 15 – ланцюговий привід шнеку; 16 – вал охолодження живильника; 17 – подача водяної пари; 18 – подача кисню або повітря; 19 – ґрати; 20 – кільце; 21 – шнек для видачі золи.

Нижня частина газогенератора конічна, а площа колосників складає 2,6 м. Конічна частина шахти у гору має циліндричну форму з внутрішнім діаметром 4,6 м. Загальна висота шахти від колосників до патрубку для газу дорівнюється 20м. Колосники газогенератора плоскі складені з поставлених на ребро нерухомих пластин.

Колосники мають скребковий прилад, який обертається для видалення рідинного шлаку. Продуктивність одного типового агрегату 20 000 - 25 000 м³/час парокисневого газу.

До недоліків даного методу слід віднести високі витратні показники і знижену якість генераторного газу при роботі на повітряному дутті.

4.3.2 Метод ГІАП

Газифікації дрібнозернистого бурого і кам'яного вугілля у «киплячому» шарі розроблено ГІАП для отримання газу, придатного для синтезу аміаку. Дуття припускається пароповітряне збагачене киснем. На рис. 4.12 зображено схематично газогенератор ГІАП.

Такий генератор дає можливість виробляти газ, який можна використовувати для хімічного синтезу з низькосортного бурого вугілля. Для забезпечення нормальної безперебійної та стійкої дії процесу газифікації

твердого палива у «киплячому» шарі, необхідно зберегти сипучість часток палива і не допускати спікання їх золи.

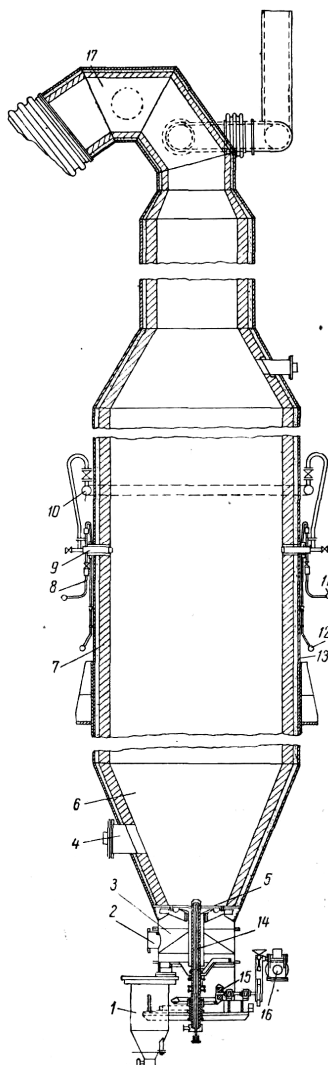


Рис. 4.12 Схема газогенератора ГІАП

Технологічна схема газогенератора ГІАП складає: 1 – бункер для золи; 2 – фурма первинного дуття; 3 – повітряна камера; 4 – люк; 5 – колосники; 6 – шахта; 7 – футеровка; 8 – трубопровід для охолодження води; 9 – фурма вторинного дуття; 10, 11, 12 – колектори; 13 – кожух; 14 – шуровочний вал; 15 – привід; 16 – електродвигун; 17 – газопровід.

Якщо організувати швидкий перенос теплоти твердої фази з окислювальної зони у відновлювальну (що може здобути тільки інтенсивним перемішуванням шару палива), то можна досягнути більш рівномірної температури у всьому шарі палива. Завдяки цьому обумовлюється необхідний температурний рівень у шарі палива для утворення шлакових відходів у робочій зоні.

Підвищення температури у всьому об'ємі шахти газогенератора до 1050–1100 °С можна досягнути збільшенням кількості вторинного дуття та розосередженням його по висоті шахти. Зменшення небезпеки шлакування у газогенераторі можна також досягти екрануванням зверху шахти випарною поверхнею котла-утилізатора. Все це та ще вдала конструкція колосникового

пристрою генератора дає можливість підвищити температуру шару у газогенераторах типу ГІАП на 60 - 100°C (930 - 980°C) щодо газогенераторів типу Вінклера (830 - 900°C).

4.3.3 Метод Копперс-Точка

На рис. 4.13 зображена схема газогенератора Копперс-Точка. Процес газифікації пилоподібного палива за цим методом відбувається у пилогазовому струмі. Вугільний пил з завантажувального бункера подається до струму кисню та перегрітої водяної пари. Отриману суміш направляють до пиловугільних газифікаційних горілок, що знаходяться у газогенераторі, де вугільний пил реагує з киснем та водяною парою. Утворений у газогенераторі газ відходить з нього по екранованому газоходу до котла – утилізатора, а далі йде на очищення. Отриманий газ використовують для синтезу аміаку.

У газогенератор Копперс - Точка подається пиловидне паливо не тільки бурого, але і кам'яного вугілля. Застосовуючи різні склади парокисневого дуття та використовуючи низькосортне буре і кам'яне вугілля, можна одержувати гази, які придатні для різних хімічних синтезів. Віднесений та не прореагований вугільний пил за технологією газифікації можна повертати знов до газогенератора. Характеристика палива, що переробляється та склад отриманого з нього газу наведено у таблицях 4.5, 4.6.

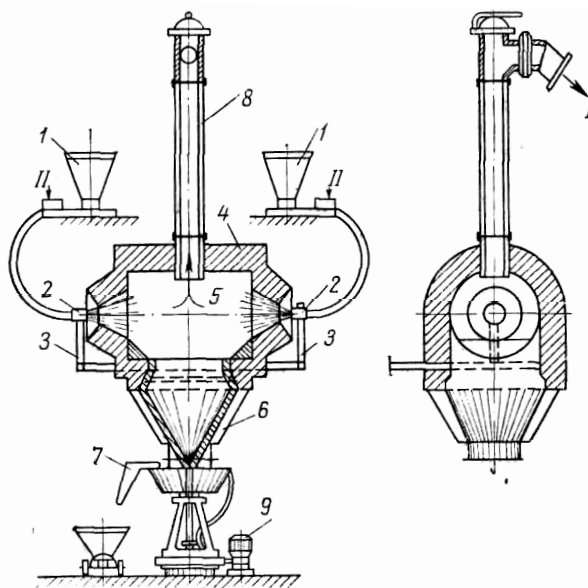


Рис. 4.13 Схема газогенератора Копперс - Точка: 1 – бункер вугільного пилу; 2 – газифікаційна горілка; 3 – паропровід; 4 – газогенератор; 5 – камера газифікації; 6 – скребок; 7 – мокре золівіддалення; 8 – екранований газохід; 9 – привід.

Таблиця 4. 5 – Характеристика палива

Паливо	C	H	S	N	O	A	W
Рядове вугілля	63,8	3,94	0,98	1,14	8,02	14,12	8,0
Вугільний пил	98,57	4,24	1,06	1,23	8,62	15,17	1,11

Таблиця 4. 6 – Характеристика газу за методом Копперс - Точека

CO ₂	H ₂ S	O ₂	CO	H ₂	C H ₄	N ₂
12,6	0,3	0,1	51,0	34,0	0,1	1,9

4.4 Підземна газифікація

Підземна газифікація схематично зображена на рис. 4.14. З якої видно, що до низу падіння вугільного пласта проводять два нахильних вироблення 1. Вздовж пласта (простір пласта) ці вироблення з'єднують горизонтальним каналом, що має назву вогняний штрек. Ділянка вугільного пласта, яка обмежена вогняним штреком і похилими виробленнями має назву - панелі. Похилі вироблення з'єднані з поверхнею землі свердловинами 2.

Розпал вугілля проводять у вогняному штреку. Для цього у вогняний штрек закладають пальне, яке запалюють спеціальним патроном і потім починають процес газифікації.

Процес газифікації відбувається таким чином: по одному виробленню подається вниз дугтя, а через інше вироблення відбирають на поверхню отриманий газ.

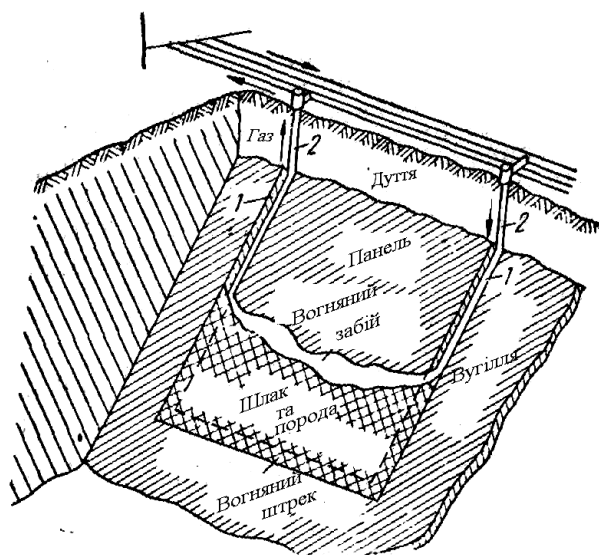


Рис. 4.14 Схема панелі підземної газифікації: 1 – нахильні виробки вугілля; 2 – свердловина.

Частина поверхні вугільного пласта, яка піддається газифікації, має назву вогняного забою. Відгазовування вугільного пласта проходить зверху до низу, при цьому вогняний штрек поступово розширюється, а вогняний забій переміщується до гори.

Порода, що знаходиться над вугільним пластом (крівля), у міру згоряння вугілля періодично обвалюється до згорілого простору.

Дослідження процесу газифікації вугільного пласта показали, що газоутворення відбувається таким же чином, як і у шарі палива. Так газоутворення відбувається у вугільному каналі за схемою: кисень повітря, досягає поверхні вугільного каналу та вступає у взаємодію з розпеченим вуглицем і утворює оксиди CO, CO₂.

Діоксид вуглецю разом з газовим струмом поступає до наступної розпеченої ділянки і відновлюється до оксиду. У зв'язку з тим, що на поверхні вугільного каналу постійно витрачається кисень, його концентрація від осі каналу до поверхні останнього постійно зменшується, а концентрація оксиду вуглецю на поверхні вугільних стінок каналу зростає. За рахунок різниці концентрацій летких газів відбувається дифузія CO до центру каналу, а кисень при цьому виштовхується турбулентним струмом до його поверхні. Такий поступовий механізм взаємозаміни газів сприяє догоранню оксиду вуглецю, що відбувається безпосередньо у всьому об'ємі каналу. Цей процес перешкоджає проникненню кисню на поверхню вугільного каналу та збільшує вміст CO₂ у газі, який з загальним потоком летких речовин досягає поверхні вугільних стінок каналу, де знов відновлюється до оксиду вуглецю. Процес відновлення CO₂ до CO та горіння CO до CO₂ відбувається до тих пір, поки не витратить весь кисень, що знаходиться у газовому потоці. Далі по ходу дуття в каналі відбувається тільки процес відновлення CO₂ до CO.

Отже, вище наведений процес дає можливість уявити що, як по довжині каналу, так і по висоті шару палива, послідовно за напрямом дуття знаходяться зони окислення та відновлення. Розмір таких зон обумовлено діаметром каналу та інтенсивністю переміщення газового потоку. Чим більше діаметр вугільного каналу і менш інтенсивно відбувається переміщення газового потоку, тим довше буде зона газифікації.

Аналогію процесу газифікації як у каналі так і в шарі палива можна пояснити тим, що обидва ці випадки засновані на протіканні однакових реакцій відновлення та окислення оксидів вуглецю. Відмінністю цих двох процесів є те, що в каналі розміри зони газифікації значно перевищують (у десятки разів) розміри її у шарі палива, оскільки при газифікації в шарі за наявності викривлених і звивистих проходів для дуття між шматками палива відбувається більш інтенсивне перемішування газового струму. При газифікації натурального палива у каналі процес газоутворення ускладнюється за рахунок видаленням з нього вологи, летких речовин і золи. На рис. 4.15 відображається зміна складу газу від довжини каналу, у якому одна стінка утворена кам'яним вугіллям, а три інші зроблені з вогнетривкого матеріалу (модель підземного газогенератора).

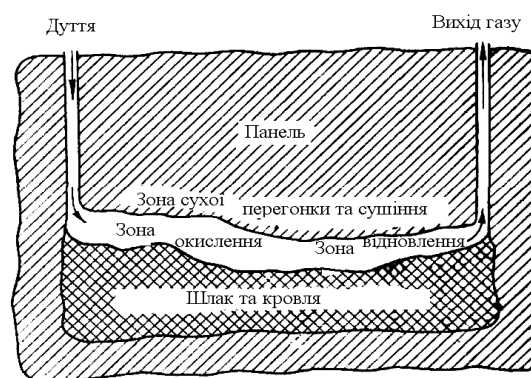


Рис. 4.15 Схема отримання газу в підземному газогенераторі

Максимальні температури процесу в каналі спостерігаються у зоні окислення. Всі зони підземного газогенератора як і шарового визначаються складом утвореного газу, що відбирається з генераторних зон.

В кінці зони окислення у газі виникають оксид вуглецю і водень, а на початку зони привалює CO_2 та H_2O .

У зоні відновлення відбувається розкладення H_2O та CO_2 до H_2 та CO , а хімічні реакції протікають з інтенсивним поглинанням вільної енергії.

Особливий вплив на проходження підземної газифікації вугільного пласта робить зола палива. В процесі газоутворення на поверхні палива з'являється мінеральний шар. Він одночасно перешкоджає дифузії газоподібних реагентів до поверхні вугілля, дифузії продуктів реакції у газовий простір та зольні частини палива надають каталітичну дію щодо проходження самого процесу.

У зв'язку з цим на поверхні палива довжина зон газоутворення може змінюватись хаотично.

Підземним газогенератором називається та частина вугільного пласта, яка бере активну участь у самому процесі газифікації. При підземній газифікації вугілля так само, як і при наземній станція має допоміжні цехи. Для нагнітання у підземний газогенератор дуття на поверхні землі встановлюють компресори. Одержаний в підземних умовах газ піддають охолодженню і очищенню, а потім по трубопроводах направляють споживачу. Підземні газогенератори зі всіма допоміжними цехами називаються станціями.

5. Розрахунок процесу отримання генераторного газу з ТГК

Особливістю розрахунків газогенераторних процесів є визначення складу, теплоти згорання, виходу газу та продуктів термічного піролізу з твердих горючих копалин, що використовується у якості палива.

У газогенераторному процесі використано кускове буре вугілля. Склад якого наведено у таблиці 5.1 (на горючу масу) та 5.2 (на робоче паливо).

Таблиця 5.1 – Склад бурого вугілля на горючу масу

C^r	H^r	O^r	N^r	S^r
73,3	5,2	18,8	1,7	1

Таблиця 5.2 – Склад бурого вугілля на робоче паливо

C^p	H^p	O^p	N^p	S^p	A^p	W^p
47,5	3,35	12,2	1,1	0,65	15,2	20

Теплоти згорання для кожного складу бурого вугілля визначається за формулами 5.1 та 5.2 і зводяться у якості таблиці 5.3.

$$Q_B^p = 4,187 \times [81 \times C^p + 300 \times H^p - 26 \times (O^p - S^p)] \text{ кДж/кг} \quad (5.1)$$

$$Q_H^p = 4,187 \times [81 \times C^p + 300 \times H^p - 26 \times (O^p - S^p) - 6 \times (W^p + 9 \times H^p)] \text{ кДж/кг} \quad (5.2)$$

Таблиця 5.3 – Характеристики бурого вугілля за показниками горючої маси та робочого палива

Q_B^p , кДж/кг	Q_H^p , кДж/кг	Q_B^r , кДж/кг	Q_H^r , кДж/кг	Зола A^c , %	Вміст води W^p , %
19049	17752	29349	28177	19,0	20,0

Розрахунок проводять щодо 100 кг робочого палива. При розрахунках приймають, що віднесення пилу з палива 2%.

Склад газу (кг-моль), який приймає участь у газогенераторному процесі з урахуванням віднесення пилу зведено у таблицю 5.4.

Таблиця 5.4 – Склад палива, що бере участь у газогенераторному процесі

C	H	O	N	S	W
3,88	1,64	0,374	0,038	0,02	1,09

Отримані результати сухої перегонки бурого вугілля розраховуємо за емпіричними коефіцієнтами Н.Н. Доброхотова (табл. 5.5), а отримані результати зводимо до таблиці 5.6.

Таблиця 5.5 – Розрахунку емпіричних коефіцієнтів за методом Н.Н. Доброхотова щодо 100 кг палива

№	Найменування продукту	Емпіричні коефіцієнти, %
1	2	3
1	Водяні пари (H_2O)	~50
2	Діоксид вуглецю (CO_2): з торфу; з деревини; з бурого вугілля; з кам'яного вугілля з антрациту	40 30 20 10 10 - 8
3	Метан (CH_4): з торфу; з деревини; з бурого вугілля; з кам'яного вугілля з антрациту	20 20 30 40 40-45
4	Смола піролізу	до смоли переходить стільки вуглецю, скільки у паливі знаходиться водню за масою
5	Етилен (C_2H_4): з торфу; з деревини; з бурого вугілля; з кам'яного вугілля з антрациту	3,0 3,0 3,5 4,5 5
6	Оцтова кислота та метиловий спирт: з торфу; з деревини;	3,5 – 5,3 1,7 – 3,8

1	2	3
7	Азот (N ₂)	приймається, що взагалі азот палива переходить до газу і знаходиться у вільному стані
8	Сірка (H ₂ S)	сірка на 80% перетворюється у сірководень і 20% залишається в шлаку (% мас. від палива)
9	Водень (H ₂)	розраховується, як різниця водню що пішов на утворення водяної пари, метану, етилену, смоли, кислоти та сірководню
10	Оксид вуглецю (CO)	розраховується, як залишковий кисень палива за різницею кисню, що пішов на утворення водяної пари, діоксиду вуглецю, смоли, кислоти

Таблиця 5.6– Кількість і вміст генераторного газу щодо 100 кг палива

Компоненти газу	Кількість газу, кг-мол			Состав генераторного газу, % об'ємн.	
	Газ сухої перегонки	Газ з зони газифікації	Кінцевий генераторний газ	Вологість	Сухого
CO ₂	0,075	0,394	0,469	4,18	4,97
CO	0,192	2,512	2,704	23,27	27,65
CH ₄	0,246	–	0,246	2,18	2,61
C ₂ H ₄	0,024	–	0,024	0,21	0,25
H ₂	0,545	0,80	1,345	12,0	14,25
H ₂ S	0,016	–	0,016	0,14	0,17
N ₂	0,036	4,69	4,726	42,2	50,1
H ₂ O	1,464	0,31	1,774	15,82	–
Разом:	2,464	8,706	11,774	100,0	100,0

Виходячи з цього вихід смоли буде 4,17 кг (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Кількість і вміст утвореної смоли

Найменування компонентів	Вихід смоли	
	кг	кг-мол
С	3,28	0,273
Н	0,33	0,165
Н	0,50	0,016
О	0,06	0,002
Разом:	4,17	0,456

Таким чином, до зони газифікації надходить тільки 3,046 кг-мол вуглецю. Крім того 10% (мас) від отриманого результату переходить до шлаку. До нього

також переходять зола та 20% сірки палива. Приймаючи опитні данні Н.Н. Доброхотова з урахуванням вмісту золи у нашому вугіллі кількість шлаку з 100кг палива буде 16,7 кг. Тоді витрати вуглецю будуть складати 1,67 кг, але при розрахунках треба мати на увазі, що у зоні газифікації до газу надходить приблизно 2,9 кг-моль вуглецю.

Теоретичний склад газу розраховується виходячи з рівнянь 5.3 – 5.7.

$$CO + CO_2 = C \text{ кг-моль} \quad (5.3)$$

$$H_2 + H_2O_{н.п} = W_d \text{ кг-моль} \quad (5.4)$$

$$\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2} = K \quad (5.5)$$

$$\frac{CO + C_2O}{N_2} = n \quad (5.6)$$

$$2CO_2 + CO = \frac{N_2}{1,88} + H_2 \quad (5.7)$$

Знаходимо значення K та n

$$K = \frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2} = \frac{2,512 \times 0,31}{0,394 \times 0,8} = 2,48 \approx 2,5 \text{ кг-моль.}$$

$$n = \frac{CO + C_2O}{N_2} = \frac{2,512 + 0,394}{4,68} = 0,62 \text{ кг-моль.}$$

При роботі на бурому вугіллі витрати водяної пари приймають 20% за масою палива, тоді $W_d = 20$ кг або 1,11 кг-моль.

Тоді кількість не розкладеного пару буде: $H_2O_{н.п} = \frac{0,31}{1,11} \times 100 = 28\%$

Теплоту згоряння сухого газу знаходимо, як суму теплоти згоряння його компонентів:

$$Q_B^P = Q_B^P(CO) + Q_B^P(CH_4) + Q_B^P(C_2H_4) + Q_B^P(H_2) + Q_B^P(H_2S) \text{ кДж/кг} \quad (5.8)$$

$$Q_H^P = Q_H^P(CO) + Q_H^P(CH_4) + Q_H^P(C_2H_4) + Q_H^P(H_2) + Q_H^P(H_2S) \text{ кДж/кг} \quad (5.9)$$

Використовуючи формули 5.8, 5.9 знаходимо вищу та нижчу теплоти згоряння, які відповідно складають 6573 кДж/кг та 6188 кДж/кг.

Вихід вологого генераторного газу зі 100кг бурого вугілля буде 253м³ і вихід сухого 214м³., а вихід водяної пари 149 г/ м³.

Витрату повітря на дуття можна розрахувати з таких позицій, що в зоні газифікації воно йде на утворення окислів вуглецю. Звідси вміст у газі кисню буде: $O_2 = CO_2 + CO = 0,394 + 0,5 \times 2,512 = 1,65$ кг-моль

Проте у зоні газифікації розкладається 0,8 кг-моль водяної пари та видаляється 0,4 кг-моль кисню. Розрахувавши цю кількість від загального об'єму отримуємо, що витрати кисню, який подається з повітрям складатиме: $O_2 = 1,65 - 0,4 = 1,25$ кг-моль. Нижче за проведеними розрахунками складено матеріальний (табл. 5.8, 5.9) та тепловий (5.10, 5.11) баланси процесу газифікації бурого вугілля за методом Н.Н. Доброхотова.

Таблиця 5.8 – Матеріальний баланс процесу отримання генераторного газу

Приход, кг		Витрата, кг	
Вугіль	100	Генераторний газ (сухий)	236,48
Водяний пар	20	Водяний пар	4,17
Повітря	171,3	Втрати	2
Разом: 291,3		Шлак	16,7
		Разом:	291,25

Таблиця 5.9 – Матеріальний баланс за елементами

Стаття балансу	C	H	O	N	S	A	W	Разом
Приход, кг								
Вугіль	47,50	3,35	12,20	1,10	0,65	15,20	20,0	100,0
Водяний пар	–	2,22	17,78	–	–	–	–	20,0
Повітря	–	–	40,0	131,30	–	–	–	171,3
Всього	47,5	5,57	69,98	132,40	0,65	15,2	20,0	291,3
Витрати, кг								
Генераторний газ (сухий)	41,60	3,81	58,27	132,32	0,48	–	–	236,48
Водяний пар: – гідроскопічна вологість палива	–	–	–	–	–	–	19,6	19,6
– пірогенія вологість, не розкладений водяний пар	–	1,36	10,94	–	–	–	–	12,3
Смола	3,28	0,33	0,50	0,06	–	–	–	4,17
Винесення	0,95	0,07	0,25	0,02	0,01	0,3	0,4	2,0
Шлак	1,67	–	–	–	0,13	14,9	–	16,7
Разом:	47,50	5,57	69,96	132,40	0,62	15,2	20,0	291,25
Нев'язка балансу, %	–	–	–0,02	–	–	–	–	–0,05

Таблиця 5.10 – Тепловий баланс процесу щодо отримання генераторного газу

Приход тепла, кДж		
1.	З вугіллям: хімічно зв'язане тепло фізичне тепло (при $t=15^\circ$ і $c_y=0,83736$ кДж/кг $^\circ\text{C}$)	1904994 1256
2.	З насиченим водяним паром (при парціальному тиску пару в дутті $0,157$ ат та теплоті насиченого пару 2604 кДж/кг)	52083
3.	З повітрям: фізичне тепло (при $t=15^\circ$ і $c_в=1,3$ кДж/кг $^\circ\text{C}$)	2587
Разом:		1960921
Витрати тепла, кДж		
1.	З сухим генераторним газом: хімічно зв'язане тепло фізичне тепло (при температурі газу, що виходить (по практичним даним) $t_2=250^\circ$ і $c_2=1,398$ кДж/кг $^\circ\text{C}$)	1406681 74818
2.	З водяним паром	94831
3.	З смолою: хімічно зв'язане тепло фізичне тепло (при $t_2 = 250^\circ$ і $c_{см} = 2,09$ кДж/кг $^\circ\text{C}$ та скритій теплоті випаровування смоли 335 кДж/кг $^\circ\text{C}$)	145700 3580
4.	З відносом пилу: хімічно зв'язане тепло фізичне тепло (при $t_y = 200^\circ$ і $c_y' = 0,96$ кДж/кг $^\circ\text{C}$)	38100 385
5.	З шлаком: хімічно зв'язане тепло фізичне тепло (при температурі шлаку $t_{ш}=300^\circ$ і $c_{ш} = 0,84$ кДж/кг $^\circ\text{C}$)	54847 4187
6.	Віддача тепла на обігрів та втрати до навколишнього середовища	32911
Разом:		468358

Таблиця 5.11 – Тепловий баланс процесу щодо використаного палива

Стаття балансу	Кількість тепла	
	кДж	%
Входє		
Вугіль	1906250	97,22
Водяний пар	52083	2,65
Повітря	2587	0,13
Разом:	1960921	100,0
Витрати		
Генераторний газ (сухий)	1481499	75,55
Водяний пар	94831	4,84
Смола	149280	7,61
Винесення	38485	1,96
Шлак	59033	3,01
Віддача тепла на обігрів та втрати до навколишнього середовища	137792	7,03
Разом:	1960921	100,0

6. Технологічні схеми газифікації твердих горючих копалин

6.1 Технологічна схема переробки кускового палива

Горючий сланець після збагачення і сортування в залізничних вагонах подають для переробки на сланцевий комбінат. На комбінаті вагони зі сланцем розвантажують до приймальних бункерів. Звіти за допомогою живильників та стрічкових конвеєрів, пройшовши контрольне видалення дрібних часток, що утворилася при транспортуванні, сланець йде до цехових бункерів.

Частина сланцю прямує до резервного складу. Принципіальна технологічна схема переробки горючого сланцю у камерних печах зображено на рис. 6.1. До цеху камерних печей сланець подається у електровагонах, які періодично вивантажують його до коробів-бункерів кожної камери. Рух палива до робочої зони камери відбувається за рахунок видалення з нижньої її частини вуглецевого залишку.

Леткі речовини, які утворюються в умовах термічного піролізу сланцю, проходять через камеру до самого низу і там вони відсмоктуються у газозбірник через нижній газовідвід. Вуглецевий залишок поступово йде до низу та одночасно газифікується. Цей процес відбувається при взаємодії вуглецю палива та летких речовин, що надходять з поду камери.

Вуглецевий залишок після піролізу вивантажується з печних камер екстракторами і прямує до загального бункеру. Звідти вагонетками він транспортується на теплоелектростанцію для переробки у теплову енергію.

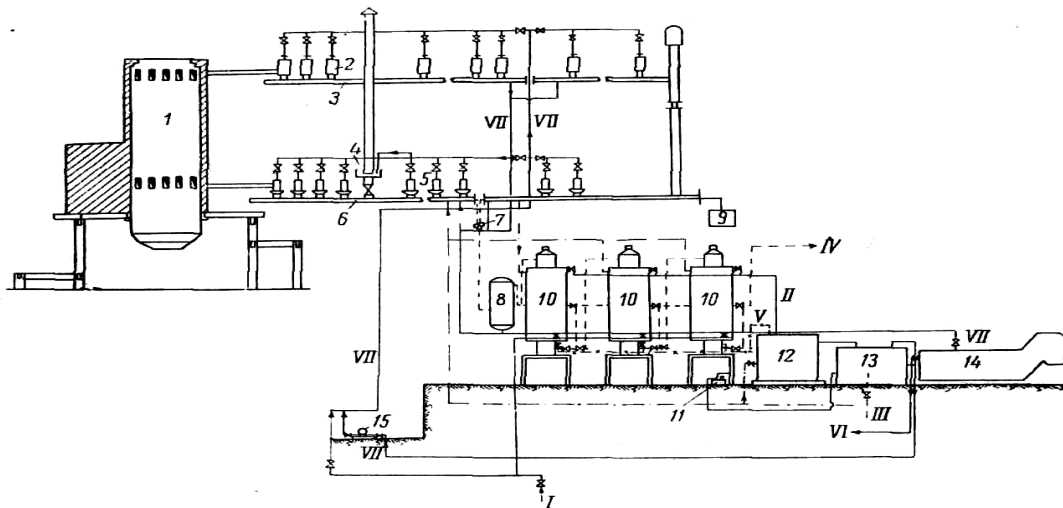


Рис. 6.1 Технологічна схема переробки кускового палива у камерних печах: 1 – камерна піч; 2 – верхній газовідвід; 3 – верхній газозбірник; 4 – газозатор свічки; 5 – нижній газовідвід; 6 – нижній газозбірник; 7 – дросельна затинка; 8 – пиловидаляч; 9 – збірник фусів; 10 – холодильник; 11 – паровий насос; 12 – збірник конденсату з холодильників; 13 – збірник смоли та води; 14 – декантер; 15 – насос; I – пил; II – пар; III – синтез - газ; IV – напівкокс; V – димові гази; VI – повітря; VII – газ; VIII – вода.

Переробку летких продуктів піролізу проводять так: с початку вони охолоджуються в трубчатих холодильниках, а потім сконденсована смола і фенольна води прямують по відповідним ланцюгам. Смола йде на склад, а фенольна вода поступає знов у цикл. Надлишок фенольної води відводять до цеху дефеноляції. Сирий камерний газ, що вміщує сірководень, газовий бензин, пари води, туманоподібну смолу через екстаусти та електрофільтри подається на очищення до цеху уловлювання. Там газ послідовно очищають соляровими олівами у скруберах від газового бензину, а потім оліва регенерується у цеху десорбції. Звільнений від смоли і бензину газ надходить до очищення від сірководню. Очищення газу від сірководню відбувається у баштах шляхом хемосорбції. При цьому сірководень взаємодіє з болотяною рудою, яка входить до складу поглинальної маси. Також поглинач включає деревину тирсу та спеціальне вапно. Установа складається з послідовно з'єднаних чотирьох башт періодичного типу. Отриманий газ може бути використано у побутових цілях.

Шахта напівкоксування з'єднана з камерою газифікації за допомогою стояків. Сланець через завантажувальний пристрій періодично надходить до шахти напівкоксування зверху. Там він нагрівається теплоносієм - гарячим генераторним газом, який поступає з низу камери. Леткі продукти піролізу, що утворюються зі сланцю разом з газом-теплоносієм відсмоктуються з верхньої частини шахти проходячи систему охолодження і конденсації.

Сирий газ з газозбірника виходить з температурою 150 - 180°C, а після трубчатого холодильника він має температуру ~ 75°C.

Продуктивність газогенератора цієї конструкції досягає 130 т/добу, витрата повітря 430 – 450 м³/т.

6.2 Технологічна схема отримання водяного газу

Технологічна схема виробництва водяного газу у шахтних печах (Коперс) зображено на рис. 6.2.

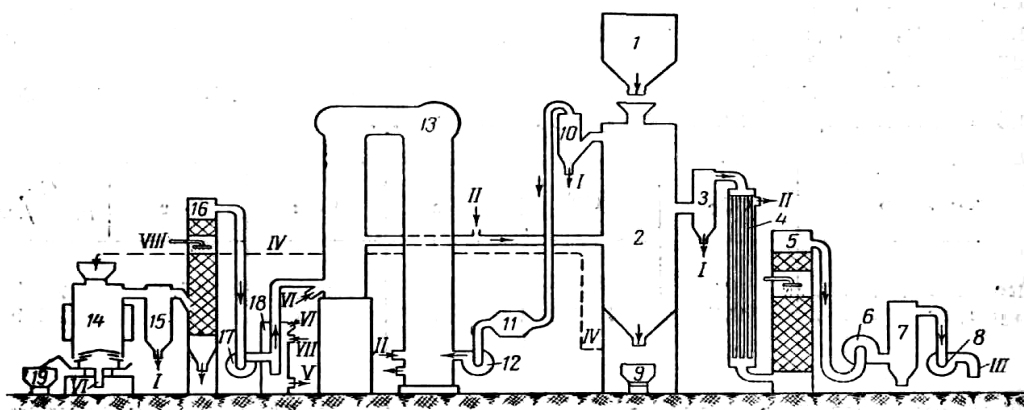


Рис 6.2 Технологічна схема отримання водяного газу: 1 – бункер для завантаження палива; 2 – піч піролізу; 3, 10, 15 – пиловидальч; 4 – котел - утилізатор; 5, 16 – скруббер; 6 – дезінтегратор; 7 – капліуловлювач; 8, 12, 17 – газодувки; 9, 19 – вагонетки; 11 – смоловидальч; 13 – регенератор; 14 – газогенератор; 18 – підігрівач газу; I – пил; II – пар; III – синтез - газ; IV – напівкокс; V – димові гази; VI – повітря; VII – газ; VIII – вода

Піч 2 складається з чотирьох вертикальних шахт, до яких паливо (буровугільні брикети) завантажують через спеціальний пристрій з бункера 1. При цьому буровугільні брикети поступово йдуть через всі чотири зони: I – сушіння (100 – 200 °С), II - напівкоксування (200 – 700 °С), III – газифікації (700 – 1000 °С) та IV – охолодження.

До зони газифікації подається перегріту парогазову суміш. При взаємодії водяної пари з напівкоксом утворюється синтез-газ, який в кінці реакційної зони частково відводять з печі і направляють до конденсаційної системи.

Частина парогазової суміші надходить до верхньої частини печі (вище за відведення синтез-газу), де за рахунок фізичного тепла над сумішшю здійснюється суха перегонка та сушіння палива.

Зверху печі виходить суміш синтез-газу та газу напівкоксування і має температуру близько 110 °С. Ця суміш летких речовин газодувкою 12 через пиловидальч 10 та смоловидальч (електрофільтр) 11 подається до регенератора 13. Туди ж одночасно підводять первинну водяну пару, яка змішується з леткими речовинами напівкоксування і за рахунок цього відбувається процес нагріву до 1150 – 1200°С. Тобто відбувається термічне розкладення. Після регенератора до суміші летких речовин додають вторинну водяну пару. За рахунок масообміну температура суміші, що надходить до печі декілько знижується.

Кожна піч має дві пари регенераторів. Процес розпечення регенераторів у типових печах відбувається таким чином: один регенератор нагрівається і використовується як насадка, а через інший іде обпалювальна суміш.

У печах Копперса частина вуглецю палива безпосередньо витрачається на утворення синтез-газу. Залишок палива після охолодження вивантажується у вагонетку 9 і прямує до газифікації 14.

Для очищення від пилу газ з газогенератора поступає до пиловидалача 15 і скрубера 16, а потім він газодувкою 17 через підігрівач 18 надходить до регенератора.

Сирий водяний газ з печі виходить з температурою $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ і далі прямує на охолодження і очищення від пилу та смоли. Газ очищається від грубого пилу 3, а потім прямує до котла-утилізатора 4 та скрубера 5. У котлі-утилізаторі і у скрубєрі газ охолоджується з початку до $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ та при кінці до $\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після скрубєра охолоджений газ очищається від пилу та смоли у дезінтеграторі 6 і капліуловлювачі 7, а далі газодувкою 8 відводиться до цеху синтезу.

У котлі-утилізаторі за рахунок фізичного тепла газу отримують водяну пару, яка є кондеційним товаром процесу газифікації.

6.3 Технологічна схема переробки пилоподібного палива

Технологічна схема переробки пилоподібного палива за методом Копперс-Точєка зображено на рис.6.3.

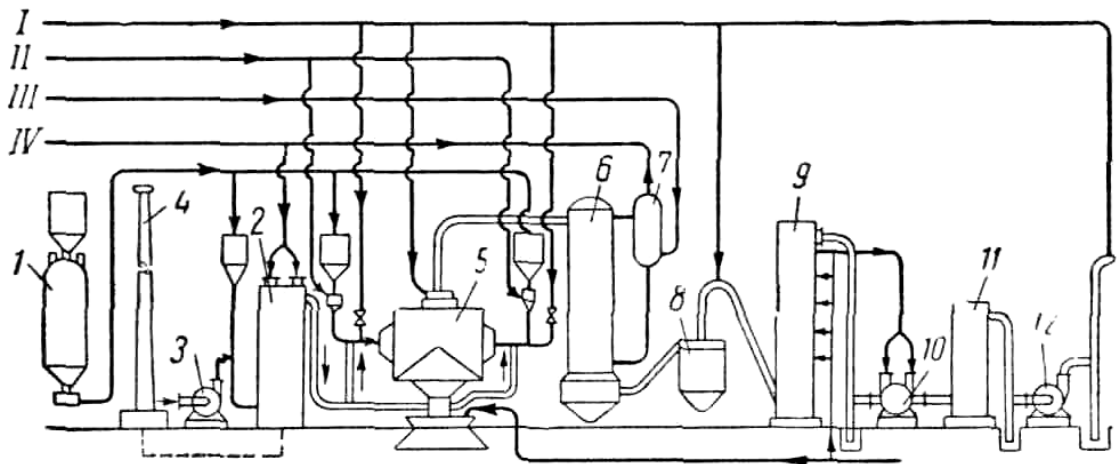


Рис 5.3 Технологічна схема переробки пилоподібного палива за методом Копперс-Точєка: 1 – бункер для пилу; 2 – паропідігрівач; 3 – повітряний компресор; 4 – димова труба; 5 – газогенератор; 6 – котел- утилізатор; 7 – збірник пари; 8 – пилозбірник; 9 – скрубєр; 10 – дезінтегратор; 11 – капліуловлювач; 12 – газодувка; I – азот; II – кисень; III – вода для котла-утилізатора; IV – додаткова водяна пара.

Процес відбувається так: частина вугільного пилу з бункера 1 прямує до збірника паропідігрівача 2, потім до пилу подається перегріта водяна пара і повітря, яке подається компресором 3. Утворена водяна пара має температуру $400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Надлишкові димові гази, що виникають при згорянні палива виводяться до атмосфери через димар 4.

Основна частина вугільного пилу з бункера 1 надходить через два завантажувальних бункера до газогенератора 5, а потім до котла - утилізатора 6.

Охолоджений до 250 °С газ з котла - утилізатора 6 поступає до пилозбірника 8. Там газ очищується від значної кількості пилу. Після цього процесу газ прямує до скрубєрів 9, а потім до дезінтеграторів 10. Охолоджений і повністю очищений газ від пилу через капліуловлювач 11 газодувкою 12 направляють до споживача.

За технологією переробки пилоподібного палива методом Копперс-Точєка невід'ємним компонентом процесу є азот, який необхідно використовувати для продуву всієї системи при зупинках та пусках агрегатів.

Список використаних джерел

1. Саранчук В.І., Ошовський В.В., Власов Г.О. Хімія і фізика горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2003. – 204 с.
2. Довідник коксохіміка. У 6-ти томах. Том 1-3 / Під заг. ред. Л.М. Борисова, Ю.Г. Шаповалова. - Харків: Видавничий Дім «Інжек», 2010. - 536 с.
3. Саранчук В.І., Бутузова Л.Ф., Мінкова В.М. Термохімічна деструкція бурого вугілля. - К.: Наукова думка, 1984.
4. Hennadii Haiko, Victor Stoudenets, Dandan Li, Volodymyr Biletskyi, Natalia Desna. Theoretical Substantiation of “The Variable Phase Turbine – Downhole Recuperator” for Underground Coal Gasification. *Petroleum and Coal* (2023); 65(3): 613-622 p.
5. Haiko H.I., Kasyanov V.A., Semikin S.M. The concept of a mine-power plant, involving the un derground combustion of coal seams. *Coal of Ukraine*, 2006; 7: 3-5 p.
6. Haiko H.I., Zaev V.V., Shulgin P.N. Utilization of thermal energy in the underground thermos chemical processing of coal seams. Alchevsk. DonSTU. 2012. 142 p.