

Г.Г. Півняк, М.М. Табаченко, Р.О. Дичковський

ПРО ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНИХ УМОВ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ РЕАКЦІЙ ВІДНОВЛЕННЯ ПРИ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЬНИХ ПЛАСТІВ

Проведений аналіз можливості активації процесу газифікації для покращення якості вихідних газів із газогенератора. Розглянуто способи підвищення швидкості протікання реакцій відновлення вуглекислого газу (CO_2) до монооксиду вуглецю (CO), а також збільшення виходу водню (H_2) шляхом варіації температурним режимом у відновлювальній зоні газифікації. Зроблені відповідні висновки та рекомендації щодо реалізації запропонованих заходів.

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Проведен анализ возможности активации процесса газификации для улучшения качества исходных газов с газогенератора. Рассмотрены способы повышения скорости протекания реакций восстановления углекислого газа (CO_2) до монооксида углерода (CO), а также увеличение выхода водорода (H_2) путем вариации температурным режимом в восстановительной зоне газификации. Сделаны соответствующие выводы и рекомендации по реализации предложенных мероприятий.

TEMPERATURE INFLUENCE ON THE EFFECTIVENESS OF THE RECOVERY REACTION AT GASIFICATION OF COAL SEAMS

The analysis of activation possibility for the gasification process to improve the quality of outlet gases from the gas generator was analyzed. The methods of increasing the speed of recovery reactions for carbon dioxide (CO_2) to carbon monoxide (CO) and increase the yield of hydrogen (H_2) by variation of the temperature control in the recovery zone of the gasification were done. Corresponding conclusions and recommendations for the implementation the measures were proposed.

ВСТУП

Збитковість роботи багатьох вугільних підприємств, зниження безпеки виконання технологічних процесів гірничого виробництва, що приводить до травматизму та летальних випадків вимагає перегляду ефективності існуючих механічних технологій відбивання вугілля від масиву та існування у наявному вигляді самих шахт.

Сьогодні ведеться переорієнтація підприємств на: «шахта-лава», «газовугільна шахта», чи ін.; розробляються технології використання теплової енергії порід, перепадів температури вхідного і вихідного струменів повітря тощо. Нажаль дані перетворення лише вносять доповнення до існуючих способів отримання енергетичних джерел, руйнації, транспортування та переробки сировини.

До якісної зміни технологій видобування вугілля спонукають багато інших факторів. Основними серед них є: збільшення середньої глибини виконання гірничих робіт, зниження потужності пластів, наявність тектонічних та природних зон підвищеного гірського тиску, геодинамічних та динамічних проявів у масиві тощо. Однією із радикально нових технологій розробки та переробки вугілля є свердловинна підземна газифікація (СПГВ). Дана технологія полягає у бурінні похилогоризонтальних свердловин по вугільному пласту із з'єднанням їх між собою. Далі провадиться розпалювання вугілля та створюється керований вогневий вибій із збалансованим дотриманням окислювальної та відновлювальної зон. Це дає можливість отримувати суміш горючих газів із подальшим їх використанням як джерела електричної енергії та хімічних продуктів.

Найточніші та найближчі до істинних кінетичні характеристики можливо одержати при строгому дотриманні температурних (ізотермічних) умов процесу газифікації, а для цього, в першу чергу, слід підтримувати рівність температур газового реагенту і вуглецю пласта у момент їх реагування.

У основу методів газифікації вугілля, застосованих у традиційних технологіях СПГВ, що були впроваджені на терені бувшого Радянського Союзу, покладено встановлений принцип компенсації ендотермічного ефекту реакцій вуглецю з діоксидом вуглецю (CO_2) і водяною парою (H_2O) тільки за рахунок фізичного тепла газового потоку з окислювальної зони горіння, що надходить у відновну зону, де відбуваються реакції відновлення ($C+CO_2+H_2O$). В цих умовах вказані реакції, як доведено теоретичними дослідженнями [1] не встигають завершитися через знижену температуру у відновній зоні, що призводить до низького ступеня перетворення CO_2 і H_2O і низькому енергетичному ККД процесу. Це найістотніший недолік цих технологій беззалишкової газифікації вугілля, що не дозволяє одержати з нього

дешеве синтетичне газове паливо.

У зв'язку з цим формування реакторів газифікації твердого палива за принципом старої радянської технології, при широкому застосуванні сучасних технічних засобів газогенерації з метою отримання енергетичних, технологічних газів за технічними і економічними міркуваннями є недоцільним.

Підвищення ефективності технології СПГВ. Газифікація вугільних пластів у великих масштабах повинна бути організована на принципово новій основі – з високою інтенсивністю і високим енергетичним ККД. Розробка нових методів газифікації вугільних пластів повинна проводитися на основі сучасних теоретичних досліджень термодинаміки, механізму та кінетики реакцій вуглецю з газами.

У Національному гірничому університеті (НГУ) проводяться дослідження теоретичних і прикладних основ газифікації вугільних пластів. Результати досліджень механізму кінетики і термодинаміки реакцій вуглецю з газами, виконані в НГУ, показали [1-3], що організація процесу газифікації вугілля з високою інтенсивністю і високим енергетичним ККД можлива лише при підводі в зону відновлення підземного газогенератора додаткового тепла, окрім фізичного тепла газового потоку, що надходить з окислювальної зони.

Результати активації процесу газифікації. Важливим резервом інтенсифікації є активація вуглецю у відновній зоні, оскільки процес газифікації протікає в кінематичній області. Крім того, в реагуванні вуглецю з газами в традиційній технології бере участь тільки 25 – 35% геометричної поверхні частинок вугілля. Інтенсифікація процесу в цьому випадку може бути здійснена за рахунок активації процесу хемосорбції CO_2 і H_2O і зниження гальмівної дії продуктів реакції.

Для активації вказаних процесів, зокрема, нами запропоновано спосіб реверсування газодуттєвих потоків з примусовим підвищенням температури (розжарюванням) вугільного масиву у відновній зоні [4,

5]. Відбувається це таким чином. Після утворення розжареного вогневого вибою в окислювальній зоні (біля нагнітальних свердловин) проводять реверсування дуття: газівідвідна свердловина змінює свої функції і стає нагнітальною, а нагнітальні свердловини – газівідвідними. Реверс дозволяє колишню розжарену окислювальну зону перетворити потім в розжарену відновну зону. Така маніпуляція газодуттєвими потоками дозволяє значно підвищити тем-

пературу у відновній зоні.

Реакція $C+CO_2+H_2O$ є основною в процесі отримання газу на повітряному дутті. Проведені стендові випробування показали, що при отриманні вугільного газу суміш CO і CO_2 розбавляється азотом (N_2), що знаходиться в повітряному дутті. Це приводить до зниження парціального тиску суми CO і CO_2 і створює умови сприяючі відновленню CO_2 і H_2O . Відповідні дані приведені в табл. 1.

РІВНОВАЖНИЙ СКЛАД ГАЗІВ НА ПОВІТРЯНОМУ ДУТТІ ПРИ ПІДВИЩЕННІ
ТЕМПЕРАТУРИ ГАЗИФІКАЦІЇ

Таблиця 1

Температура, °С	Склад одержаного газу на повітряному дутті, %		
	CO	CO_2	N_2
400	0,9	20,6	78,5
500	6,4	17,1	76,5
600	18,1	10,1	71,8
700	29,1	3,1	67,5
800	35,0	1,6	63,4
900	37,3	1,1	61,6
1000	39,0	0,6	60,4

Таким чином, підвищення температури газифікації у відновній зоні сприяє збільшенню виходу CO і H_2 у процесі реакцій $C+CO_2$ і $C+H_2O$. У процесі газифікації слід зважати і на швидкість відновлення, яка в значною мірою залежить від температури і різко зростає з підвищенням останньої. Це добре ілюструється кривими відновлення CO_2 у CO , наведеними на рис. 1

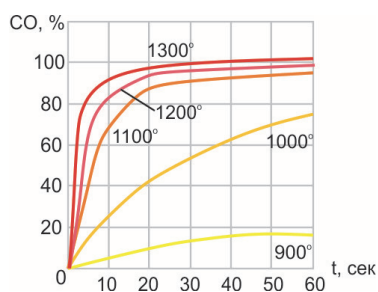


Рис. 1. Швидкість відновлення діоксиду вуглецю (CO_2) в монооксид вуглецю (CO) залежно від температури

Рівноважний склад штучного газу обчислюється за допомогою константи рівноваги відповідних реакцій. При взаємодії вуглецю з діоксидом вуглецю кінцевий склад газу складатиметься з наступних газів: CO_2 , CO і N_2 . Об'ємна частка перетворення CO_2 при рівноважному стані визначається за допомогою наступного рівняння:

$$\epsilon = \frac{\pm \sqrt{(1-A_o)^2 + 4A_o \left(1 + \frac{4N}{K_{n1}}\right)} - (1-A_o)}{2 \left(\frac{4N}{K_{n1}} + 1\right)}, \quad (1)$$

де A_o – початкова концентрація CO_2 у газовому потоці, об'ємні частки;
 N – тиск газової суміші, МПа;
 K – константа рівноваги.

$$K_{N1} = \frac{N_{co}^2}{N_{co2}}. \quad (2)$$

Парціальний тиск C , CO_2 і N_2 з урахуванням зміни об'єму газової фази рівні:

$$N_{CO_2} = \frac{A_o - b}{1 + bN}; \quad N_{CO} = \frac{2b}{1 + b} N;$$

$$N_{N_2} = \frac{1 - A_o}{1 - b} N. \quad (3)$$

Результати розрахунку рівноважного складу газової суміші, що отримується у процесі взаємодії вуглецю з CO_2 при $N = 1$, наведені в табл. 2.

Температурна залежність швидкості реакції визначається рівнянням Арреніуса

$$\varphi = \varphi_o l^{E/RT}, \quad (4)$$

де φ_o – множник, який у низці найпростіших випадків може бути передрозрахований виходячи з молекулярно-кінетичних уявлень про механізм елементарної події;

l – основа натуральних алгоритмів;

E – енергія активації реакцій;

R – універсальна газова постійна;

T – абсолютна температура.

РІВНОВАЖНИЙ СКЛАД ГАЗУ РЕАКЦІЇ $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Таблиця 2

T, °K	700	800	900	1000	1100
K_{N1}	$2,669 \cdot 10^{-4}$	$1,098 \cdot 10^{-4}$	0,1926	1,90	12,20
$N_{CO_2} = 0,21$					
ϵ	0,0037169	0,0229196	0,0817357	0,1622924	0,1991555
N_{CO}	0,0074063	0,0448120	0,1511195	0,2792626	0,3321596
N_{CO_2}	0,2055192	0,1828887	0,1185727	0,0410461	0,0090434
N_{N_2}	0,7870745	0,7722992	0,7303078	0,6796930	0,6587970
$N_{CO_2} = 1,0$					
ϵ	0,0081683	0,0523210	0,2143317	0,5674803	0,8678055
N_{CO}	0,0162042	0,0994392	0,3530035	0,7240669	0,9292247
N_{CO_2}	0,9837958	0,9005608	0,6469964	0,2759331	0,0707753

Продовження таблиці 2

T, °K	1200	1300	1400	1500
K_{N1}	57,09	208,3	528,60	1629,0
$N_{CO_2} = 0,21$				
ϵ	0,2075016	0,2093043	0,2097249	0,2099102
N_{CO}	0,3436875	0,3461566	0,3467315	0,3469848
N_{CO_2}	0,0020690	0,0005752	0,0002274	0,0000742
N_{N_2}	0,6542434	0,6532681	0,6530411	0,6529410
$N_{CO_2} = 1,0$				
ϵ	0,9667072	0,9905346	0,9962378	0,9987700
N_{CO}	0,9830718	0,9952448	0,9981153	0,9993846
N_{CO_2}	0,0169282	0,0047552	0,0018847	0,0006154

Термодинамічний аналіз реакцій, що протікають у відновній зоні, показує, що при температурі, яка спостерігається на початку відновної зони підземного газогенератора, CO_2 і H_2O практично можуть повністю перетворюватися в CO і H_2 до поча-

тку першого реверсування. Проте, далі ступінь перетворення газоподібних реагентів (CO_2 і H_2O) у звичайних газогенераторах не перевищує 30-40% у зв'язку з подальшим охолодженням вугілля у відновній зоні.

Проведення процесу відновлення CO_2 і H_2O в умовах близьких до рівноваги після реверсу, дозволить значно інтенсифікувати процес газифікації та збільшити продуктивність підземного газогенератора в 2-4 рази за рахунок активації процесу хемосорбції CO_2 і H_2O і зниження гальмівної дії. Для цього необхідно підвести додаткове тепло у відновну зону шляхом реверсу газодуттєвих потоків і створення розжареної поверхні в цій зоні.

ВИСНОВКИ

Експериментально встановлено, що в ізотермічних умовах при 1200-1300 °С рівноваги реакції CO_2 і H_2O з вуглецем встановлюється через декілька хвилин після реверсу, коли окислювальна (розжарена) зона стає відновною. На подальших етапах дослідження буде провадитися: детальне вивчення властивостей будови поверхні вугілля (вуглецю) та її активації, де відбуваються реакції процесу взаємодії вуглецю з газами; визначення достовірних кінетичних характеристик реакцій газифікації з урахуванням їх неізотермічності.

Авторами розроблені основні положення методики розрахунку основних параметрів реакційної зони, в якій здійснюється процес відновлення. При складанні повної системи рівнянь для розрахунку враховано перенесення речовини і тепла (для екзо- і ендотермічних реакцій) у подовжньому і радіальному напрямках, перепад тиску у напрямку газового потоку.

Ми вважаємо, що при обґрунтуванні технологічних параметрів газифікації необхідно також враховувати: можливість виконання газифікації із додатковим підведенням тепла у відновлювальну зону газогенератора іншими способами (окрім реверсу); впровадження високотемпературних способів газифікації на парокисневому дутті та інших процесів направлених на активацію протікання реакцій відновлення. Дані рішення є особливо актуальними при газифікації бурого вугілля з метою отримання енергетичного газу та застосування каталітичних способів газифікації твердого палива для отримання хімічних продуктів, технічного водню, вуглеводнів та інших продуктів.



СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Колоколов, О.В. Теория и практика термохимической технологии добычи и переработки угля [Текст] / О.В. Колоколов, Н.М. Табаченко, А.М. Эйшинский. – Днепропетровск: НГА Украины, 2000. – 281 с.
2. Табаченко, Н.М. Образование зон в канале подземной газификации угольного пласта [Текст] / Н.М. Табаченко // Науковий вісник НГАУ. – 2000. – № 1. – С. 10-11.
3. Табаченко, Н.М. Пути интенсификации гетерогенных процессов при подземной газификации угля [Текст] / Н.М. Табаченко, Р.Е. Дычковский, В.С. Фальштынський // Науковий вісник НГАУ. – 1998. – № 1. – С. 20-22.
4. Табаченко, Н.М. Реверсивный эффект дутья при подземной газификации угля [Текст] / Н.М. Табаченко // Уголь Украины. – 2009. – № 10. – С. 8-11.

5. Фальштынський, В.С. Новітня технологія розробки вугільних пластів на базі свердловинної газифікації [Текст] / В.С. Фальштынський, Р.О. Дичковський, М.М. Табаченко // Уголь України. – 2010. – № 1. – С. 10-13.

ПРО АВТОРІВ

- Півняк Геннадій Григорович – д.т.н., професор, академік НАН України, зав. кафедрою систем електропостачання, ректор Національного гірничого університету.
- Табаченко Микола Михайлович – д.т.н., професор кафедри підземної розробки родовищ Національного гірничого університету.
- Дичковський Роман Омелянович – к.т.н., доцент кафедри підземної розробки родовищ, заступник проректора з наукової роботи Національного гірничого університету.