

УДК 669.1:504.06:662.75

А.Б. Юрьев, М.Б. Школлер, Е.В. Протопопов, Л.А. Ганзер

Сибирский государственный индустриальный университет

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ КОКС – ЧУГУН – СТАЛЬ. СООБЩЕНИЕ 1*

Актуальность проблемы производства синтетических жидких топлив в последние годы значительно возросла. Мировое энергопотребление свидетельствует, что в настоящее время нефть, уровень добычи которой снижается, является основным и наиболее востребованным энергоресурсом. При этом заметно выражена нефтяная зависимость транспортного комплекса, который быстро развивается, увеличивается количество технических средств, использующих моторное топливо. Именно поэтому вопросы повышения энергоэффективности и энергосбережения (в том числе разработки новых видов топлива) привлекают большое внимание исследователей.

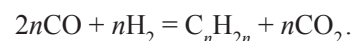
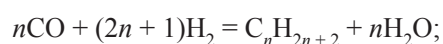
Постановка проблемы и анализ необходимых предпосылок для организации производства синтетического жидкого топлива (СЖТ) уже сформированы, имеется определенный научный задел и промышленный опыт, а сама история проблемы насчитывает около ста лет [1 – 3]. В настоящее время мировое производство СЖТ составляет более 20 млн. т/год, при этом в стадии проектирования и строительства находится еще целый ряд производств с суммарной производительностью по СЖТ около 300 млн. т/год. Лидерами в этой области являются такие страны, как ЮАР, США и Германия, активно занимаются развитием данного направления и производством СЖТ Япония, Китай и Индия.

Все технологически реализованные процессы производства СЖТ основаны на синтезе углеводородов из оксида углерода и водорода (процесс Фишера-Тропша). Смесь газов CO и H₂, называемая синтез-газом, может быть получена практически из любого углеродсодержащего сырья (природного газа, угля и т.д.). Для российской экономики предпочтение очевидно следует отдавать углю как самому распространенному виду горючих ископаемых.

Критерием качества синтез-газа в такой постановке задачи является объемное (молярное) соотношение содержаний газов H₂ и CO, равное 1,5 – 2,4 (оптимум 1,8 – 2,2), и наличие примесей (азота, уголекислоты, сернистых соединений и т.д.).

Синтез Фишера-Тропша необходимо рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода в результате сложной комбинации химических

реакций, которые в общем виде могут быть представлены следующим образом [4]:



При этом состав конечных продуктов процесса зависит от катализатора, температуры и соотношения содержаний водорода и оксида углерода.

Широкое распространение в мировой практике получил способ производства синтетического жидкого топлива на основе синтез-газа из угля [5, 6], разработанный фирмой «Лурги» («Сасол») ЮАР.

В общем виде газогенератор «Лурги» представляет собой вертикальную шахту из листовой стали, футерованную огнеупорным кирпичом. В верхней части газогенератора имеется загрузочный люк, снабженный затвором. В нижней части газогенератора установлена колосниковая решетка, через которую в шахту непрерывно подается газ (воздух, кислород или смесь кислорода с водяным паром). Сверху непрерывно поступает уголь. Газификация угля осуществляется в перемещающемся слое в потоке: кусковый неспекающийся уголь (крупностью 6 – 40 мм), загружаемый в верхнюю часть агрегата, при сходе вниз реагирует со встречным потоком газифицирующего агента (воздуха, кислорода или парокислородного дутья). Температура газов к выходу из слоя снижается на столько, что в них могут оставаться неразложившиеся конденсирующиеся углеводороды, смолы и масла.

Метод газификации «Лурги» характеризуется простотой аппаратного оформления и эксплуатации, высоким термическим КПД, относительно невысокой температурой процесса. Однако этот метод требует применения угля определенной крупности, который не должен спекаться, чтобы обеспечить газопроницаемость слоя. Поскольку при современных методах добычи в угле содержится до 50 % мелочи, а при транспортировке и перегрузке ее содержание еще более увеличивается, очевидно требуется дополнительная подготовка материала путем окомкования или брикетирования мелочи. Современные газогенераторы с вращающейся колосниковой решеткой и сухим золоудалением работают под давлением 3,0 – 3,2 МПа, производство синтез-газа составляет до 60 тыс. м³/ч.

* Работа выполнена в рамках государственного задания вузу № 7.4828.2011.

На основе газогенератора «Лурги» разработан слоевой горновой газификатор BGL (British Gas Lurgi, Англия) для получения синтез-газа при высоких температурах с удалением шлака в жидком виде [6]. Следует отметить, что при создании и освоении такого агрегата в первую очередь использовался опыт конструирования и эксплуатации доменных печей.

Несмотря на значительный интерес в мире к освоенному в ЮАР способу производства СЖТ на основе синтез-газа из угля, отмечается, что именно стадия газификации является наиболее трудоемкой, энергозатратной и требует до 60 % общих капитальных затрат и эксплуатационных расходов со сроком окупаемости промышленных установок около 8 лет.

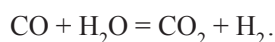
В этой связи представляет интерес использование в качестве газогенератора для газификации кусковых углей с жидким шлакоудалением существующих доменных печей, выводимых из эксплуатации на металлургических предприятиях при реструктуризации производства.

Современная доменная печь по конструктивным решениям и технологии является многоцелевым агрегатом и может быть перестроена на режим работы, в котором доминируют те или иные ее основные функции: выплавка чугуна, получение шлака или газа требуемого состава путем газификации твердого топлива [7 – 9]. Следует также отметить, что в практике эксплуатации доменных печей накоплен значительный опыт по работе агрегата с заменой части (до 100 кг/т чугуна) кокса кусковыми углями.

Для осуществления указанных режимов в комплексе доменной печи имеются:

- тракт подачи шихты с емкостями и специальными транспортирующими устройствами;
- загрузочное устройство шихты в печь;
- воздуходувные машины и устройства (фурмы) для подачи воздуха или комбинированного дутья (воздуха с добавкой кислорода и пара), а также горячего дутья;
- воздухонагреватель для нагрева дутья до температуры 1000 – 1200 °С перед подачей его в печь;
- накопитель жидкого шлака и чугуна с периодической выдачей их из печи в специальные ковши;
- тракт отвода образующегося в печи газа и установки очистки его от пыли;
- соответствующие ресурсы технического кислорода.

Возможность проведения плавки на дутье, обогащенном кислородом до 50 – 55 %, впервые была показана в 30-х гг. прошлого века в России на доменной печи объемом 28 м³ [10]. В этих же экспериментах был успешно осуществлен процесс так называемой конверсии оксида углерода при подаче в шахту печи перегретого пара



Эти технические решения значительно расширяют возможности получения в доменной печи синтез-газа с использованием парокислородного дутья.

Для обоснования технологических параметров процесса в настоящей работе выполнен расчет материального и теплового балансов процесса газификации кускового угля марки ТПМ (крупностью 25 – 50 мм) на парокислородном дутье при характерном температурном профиле доменной печи.

Выбор угля марки ТПМ, ресурсы которого в значительной степени сосредоточены на юге Кузбасса, обусловлен повышенными показателями механической прочности и термической стойкости, а также практическим отсутствием смолистых веществ в продуктах высокотемпературной деструкции, что позволяет эксплуатировать газоочистку доменной печи без каких-либо существенных конструктивных изменений.

Характеристики угля в соответствии с сертификатом качества ОАО «Разрез Краснобродский» приведены ниже: влажность и зольность 4,5/8,0 и 5,3/9,6 % соответственно (через косую приведены среднее и максимальное значения); выход летучих веществ 9,9 %; содержание серы в рабочем топливе 0,3 %.

Состав сухого беззольного топлива: 90,8 % С; 3,8 % Н₂; 2,3 % N; 2,8 % O₂. Теплота сгорания сухого беззольного и рабочего топлива составляет 35,4 и 31,0 МДж/кг соответственно.

Состав золы: 52,5 % SiO₂; 26,4 % Al₂O₃; 6,8 % Fe₂O₃; 5,0 % CaO; 1,0 % MgO; 0,9 % Na₂O; 1,8 % K₂O; 0,7 % TiO₂; 0,3 % P₂O₅; 4,2 % SO₃.

Температура деформации золы 1260 °С; температура полусферы 1370 °С; температура растекания 1400 °С. Индекс Хардгров (размолоспособность) – 70. Выход класса 25 – 50 мм составляет 82,5 %.

Температура газификации с жидким шлакоудалением по аналогии с температурным режимом горна доменной печи в расчете принята равной 2073 К; потери тепла в окружающее пространство нижней частью газогенератора 20 %; температура в верхней части газогенератора 1273 К.

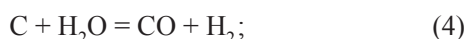
В основу выполненных расчетов положена методика Грум-Гржимайло [11]. В соответствии с этой методикой принимается, что от 1/10 до 1/4 количества углерода сгорает до диоксида углерода CO₂, от 1/30 до 1/15 количества углерода образует CH₄, а остальная часть углерода горит до оксида углерода CO. Вся сера переходит в H₂S, причем 50 % ее в верхней части газогенератора, а оставшаяся часть – в нижней. При этом вводится поправка Дюлонга, которая учитывает, что весь кислород угля связан с водородом.

В нижней части газогенератора (температура 2073 К) можно выделить химические реакции:

- горения твердого углерода



– газификации твердого углерода



– восстановления водородом



В верхней части газогенератора при температуре 1273 К возможно протекание реакции газификации твердого углерода



и перераспределения серы



Значения термодинамических функций $\Delta G_i^0 = \Delta H_i^0 - T\Delta S_i^0$ и $\lg k_p = -\frac{\Delta G_i^0}{19,155T}$ химических реакций (1) – (10) приведены ниже:

Реакция	T, К	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\lg k_p$
1	2073	-110,50	-482,43	12,0
2	2073	-393,50	-399,53	10,0
3	2073	172,50	-180,92	4,0
4	2073	131,30	-146,93	4,0
5	2073	89,50	-100,53	3,0
6	2073	80,23	-6,58	0,2
7	1273	172,50	-52,90	2,0
8	1273	62,80	-13,20	0,5
9	1273	57,23	-35,10	1,5
10	1273	-20,17	-75,40	3,0

Совершенно очевидно, что для практического применения особое значение имеет тепловая сторона процесса, однако константы равновесия реакций (1) и (2) достаточно велики, при этом обеспечивается поступление необходимого количества тепла для парокислородной газификации угля.

Расчет показал, что без предварительного нагрева дутья при соотношении содержаний пара и кислорода 1,01 может быть получен газ следующего состава:

53,057 % CO; 8,037 % CO₂; 30,867 % H₂; 3,244 % CH₄; 0,07 % H₂S; 4,72 % H₂O (по объему).

Объем влажного газа в расчете на 100 кг угля составляет 237,7 м³, объем сухого газа – 226,5 м³. Расход угля составляет 0,441 кг/м³ сухого газа, расход кислорода и водяного пара 0,348 и 0,198 кг/м³ сухого газа соответственно; это достаточно хорошо согласуется с опубликованными данными о работе промышленных установок парокислородной газификации [6].

Однако молярное соотношение содержаний водорода и оксида углерода, которого можно достигнуть в газогенераторе, 0,58; это существенно ниже, чем требуется при получении синтетического жидкого топлива. Следовательно, в этом случае необходимо проведение процесса сдвига (конверсии) оксида углерода водяным паром, для чего возможно использование газоочистной аппаратуры или пространства для газоотвода в верхней части колошника.

Выполненные расчеты показывают, что при расходе пара на конверсию в условиях доменной печи 0,41 м³/м³ влажного колошникового газа, сухой конвертированный газ будет иметь следующий состав: 24,90 % CO; 26,53 % CO₂; 45,81 % H₂; 2,68 % CH₄; 0,07 % H₂S; соотношение содержаний водорода и оксида углерода составляет 1,84.

Таким образом, при переводе доменной печи в режим газификации кускового угля возможно получение синтез-газа, для чего необходимо выполнение следующих условий:

- применение парокислородного дутья с соотношением содержаний пара и кислорода не менее 1,0;
- подача парокислородной смеси по линии холодного дутья;
- на выходе генераторного газа необходимо организовывать при температуре не выше 250 °С его взаимодействие с водяным паром для конверсии оксида углерода и получения требуемого в синтез-газе соотношения содержаний водорода и оксида углерода 1,8 – 2,2;
- зола применяемого угля в отсутствие офлюсованного агломерата будет иметь ярко выраженный кислый характер. Для получения более подвижного, легкоплавкого и пригодного для утилизации шлака в шихту необходимо добавлять некоторое количество известняка;
- отсутствие железорудных материалов в составе шихты в целом уменьшает массу ее столба, поэтому для обеспечения требуемого опускания необходимо соответствующее регулирование режима подачи дутья.

Необходимо отметить, что при работе доменной печи в режиме газогенератора с использованием парокислородного дутья может быть получено некоторое (до 0,1 кг/кг угля) количество литейного чугуна за счет восстановления оксидов железа, находящихся в составе минеральной части угля. Учитывая ее кислотный состав, для получения имеющего повышенную коммер-

ческую ценность шлака основностью $\text{CaO/SiO}_2 = 1,1$ к углю следует присаживать расчетное количество кусковой известки.

По данным работы [9] перевод доменной печи объемом 2000 м^3 на технологию производства газа позволит газифицировать не менее 1500 т/сут. угля и, следовательно, получить на парокислородном дутье около $150 \text{ тыс. м}^3/\text{ч}$ синтез-газа.

Выполненный расчет затрат на проведение процесса газификации угля в доменной печи показывает, что себестоимость 1 тыс. м^3 синтез-газа из угля марки ТПМ для получения высокооктанового бензина не превысит 350 руб. [7].

Выводы. Рассмотрены особенности работы доменной печи в режиме газификации углей. Рассчитаны состав парокислородного дутья и расходные коэффициенты сырья и материалов на получение синтез-газа. Выполненные расчеты подтвердили технологическую возможность и экономическую целесообразность использования выводимых из эксплуатации доменных печей в качестве газогенераторов для получения на парокислородном дутье восстановительного газа, а также синтез-газа для производства синтетического жидкого топлива из Кузнецкого угля марки ТПМ.

УДК 621.7:539.52:539.374.004.021.51.72

В.Р. Ганиева, А.С. Любимов, Ф.У. Еникеев

Уфимский государственный нефтяной технический университет

МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ О.М. СМИРНОВА

Способность поликристаллических материалов при определенных температурно-скоростных условиях испытания проявлять аномально высокое (в сотни и тысячи процентов) удлинение при относительно низких напряжениях течения принято называть сверхпластичностью (СП) [1]. Использование СП при обработке металлов давлением во многих случаях обеспечивает снижение деформирующих усилий, повышение коэффициента использования металла, уменьшение числа технологических переходов и улучшение качества деформируемых полуфабрикатов, что и обуславливает значительный интерес к изучению этого явления. В этой связи актуальной задачей становится разработка математических моделей технологических процессов обработки давлением микрокристаллических материалов, основанных на постановке и решении краевых задач механики сверхпластичности.

Ключевым звеном в постановке краевой задачи являются определяющие соотношения – законы связи между напряжениями и деформациями, которые замыкают систему уравнений, составляющих начально-краевую

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Электроэнергетика России: экономика и реформирование. – М.: Изд-во ИНП, 2011. – 77 с.
2. Гнездилов Е.А., Жуков А.В., Яковлев А.Д. // Фундаментальные исследования. 2007. № 12. С. 342 – 344.
3. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982. – 271 с.
4. Макаров Г.Н., Харлампович Г.Д. Химическая технология твердых горючих ископаемых. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
5. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. – М.: Недра, 1978. – 215 с.
6. Шиллинг Г.Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля / Пер. с нем. – М.: Недра, 1986. – 175 с.
7. Школлер М.Б., Кустов Б.А., Михеев Н.И., Валов Н.Н. Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии: Материалы 2-ой международной научно-практической конференции. – М.: изд. МИСиС, 2002. С. 354, 355.
8. Курунов И.Ф., Тихонов Д.Н., Свитко С.В. // Черная металлургия. 2002. № 10. С. 28 – 31.
9. Товаровский И.Т., Меркулов А.Е., Вышинская Е.Д. // Черные металлы. 2006. № 2. С. 22 – 29.
10. Курунов И.Ф., Аншелес В.Р., Свитко С.В. // Металлург. 1999. № 12. С. 27 – 39.
11. Бесков С.Д. Технохимические расчеты. – М.: Высшая школа, 1966. – 520 с.

© 2012 г. А.Б. Юрьев, М.Б. Школлер,
Е.В. Протопопов, Л.А. Ганзер
Поступила 20 декабря 2011 г.

задачу механики. Как отметил в своем докладе А. Барнс [2], в настоящее время все большую роль приобретает применение методов компьютерного моделирования при проектировании технологической оснастки и оптимизации режимов технологических процессов. Построение эффективных компьютерных моделей технологических процессов ОМД в состоянии сверхпластичности требует решения двух взаимосвязанных проблем: необходимо выбрать конкретный вариант постановки краевой задачи механики СП и осуществить рациональный выбор модели материала и методов ее идентификации.

При описании реологического поведения материалов, находящихся в состоянии СП, используется множество самых разнообразных моделей материалов. Наиболее эффективной из них является модель упруговязкопластической среды (EVP-среды), предложенная О.М. Смирновым [1], основное соотношение которой имеет следующий вид:

$$\sigma = \sigma_s \frac{\sigma_0 + K_v \xi^{m_v}}{\sigma_s + K_v \xi^{m_v}}, \quad \xi \neq 0, \quad (1)$$