

ИЗ ИНОСТРАННОЙ ТЕХНИКИ

ГАЗИФИКАЦИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Э. В. ЭВАНС *)

Преимущества, представляющиеся с применением кислорода для производства генераторного и водяного газов, давно установлены и нет необходимости возвращаться к их повторному обоснованию. Достаточно сказать, что для газификации с помощью кислорода вполне рентабельно даже для существующих процессов платить по 1,7 коп. за 1 м³ кислорода**).

Ещё несколько лет тому назад представлялось мало вероятным, что удастся достигнуть столь низкой стоимости кислорода, но почти одновременно с появлением описания процесса в газогенераторе Лурги было опубликовано и описание кислородной установки Линде-Френкеля, с помощью которой, как указывалось, производство кислорода должно обходиться около 0,85 коп. за 1 м³. Это последнее сообщение, очевидно, и возбудило особый интерес к процессу Лурги, происходящему в генераторе под давлением в 20 атм.

Перспектива получения важных результатов от применения принципов, положенных в основу процесса Лурги, привела к мысли, что изучение процесса Лурги и последних достижений в области производства кислорода будет вполне оправдано. Перед войной в Германию была направлена делегация для ознакомления с работами фирм Лурги и Линде. Делегация подтвердила, что в отношении стоимости кислорода нет никаких сомнений, что при достаточно больших масштабах производства обогащённого воздуха с содержанием около 90% кислорода, он может быть получен по цене от 0,85 до 1,25 коп. за 1 м³. При небольшом масштабе производства стоимость кислорода, повидимому, будет составлять от 2,9 до 3,5 коп. за 1 м³. Итоги опытов фирмы Лурги подтверждают, что с помощью кислорода, без особых технологических затруднений, из бурого угля может быть получен газ с теп-

лотворной способностью от 3 700 до 4 000 ккал/м³, при термическом коэффициенте полезного действия около 80%.

Преимущества процесса газификации при высоком давлении

У всех, кто наблюдал процесс газификации при высоком давлении в его практическом осуществлении, осталось впечатление, что газификация в этих условиях создаёт значительные преимущества. Мысль о газификации под давлением в 20 атм., — особенно же, если учесть температуры, развивающиеся в генераторе, — вначале кажется слишком смелой. Между тем, следует заметить, что части аппарата, рассчитанные для работы под высоким давлением, никогда не подвергаются действию высоких температур, развивающихся в генераторе. К тому же в практике эксплуатации современных паровых котлов давление в 20 атм. считается весьма умеренным. Практически уже применяются паровые котлы с давлением 80—120 атм. и выше. Химический синтез, осуществляемый в настоящее время, ведётся при давлении 200 атм., а во Франции, где синтез по преимуществу ведётся по Клоду, применяются давления от 1 000 до 3 000 атм.

В этом отношении весьма обнадеживающей представляется аналогия с развитием производства электроэнергии за последние 20 лет. В начале этого периода некоторые электростанции вырабатывали электрический ток при напряжении 550 вольт и это считалось тогда весьма высоким напряжением. В настоящее время электроцентраль поставляют энергию при напряжении в 132 тыс. вольт.

Одним из наиболее значительных преимуществ газификации под давлением является возможность сокращения размеров установки. Лучше всего это, пожалуй, иллюстрируется данными о размерах трубопроводов, необходимых для передачи газа. В газогенераторе, который газифицировал 20 т дингита в сутки и производил за это же время 17 000 м³ газа с теплотворной способностью около 4 000 ккал/м³, внутренний диаметр трубопровода газа, направляемого на очистку, состав-

*) Эта статья — отрывок из доклада Эванса на съезде английского общества инженеров газового дела. (Из сборника: *The Institution of Gas Engineers, Transactions*, vol. 87, 1938.)

***) Цены и стоимости, упоминаемые в переводе, даны в пересчёте с английской на советскую валюту при паритете 9 руб. 50 коп. за фунт стерлингов.

лял всего лишь 50 мм. После охладителей диаметр трубопровода уменьшался до 38 мм.

Легко представить себе те преимущества, которыми обладает газ, выходящий из генератора под давлением хотя бы в несколько атмосфер. В этом случае нет необходимости расходовать значительные средства на его сжатие. Очистка газа от сероводорода и улавливание паров бензина также весьма упрощаются при производстве газа под давлением. Сероводород почти полностью удаляется при промывке водой.

Небезынтересна ещё одна маленькая подробность. Спуск конденсата из охладителей и других аппаратов установки в ямы и нагнетание его оттуда в резервуары отпадают, так как при работе под давлением жидкость направляется по своему назначению самотёком. Эти обстоятельства позволяют запроектировать весь газовый завод значительно более простым и компактным, чем любой из существующих. Чистота и опрятность в производстве обеспечиваются уже одной только физической невозможностью вести работу под давлением на установке, плохо построенной или находящейся в неудовлетворительном состоянии. В силу необходимости соблюдать эти основные требования удаётся избежать также выделения дыма и пыли.

Перечисленные преимущества газификации под давлением обнаруживаются с первого взгляда. Но есть ещё и ряд других важных преимуществ. Нужно отметить, что газогенератор под давлением работает со значительно более высокой производительностью, чем при атмосферном давлении. Производительность генератора смешанного или водяного газов достигает своего предела, когда дутьё начинает увлекать частицы топлива из слоя, нарушая при этом строение и плотность слоя. В условиях работы под давлением в 20 атм. теоретически представляется возможным пропустить через сечение генератора 20-кратное весовое количество воздуха по сравнению с тем его количеством, которое при атмосферном давлении начинает нарушать плотность слоя топлива и выносить его частицы. Однако, это соотношение подвергается некоторому небольшому изменению, так как при увеличении давления меняется и вязкость газа. При работе генератора Лурги на весьма лёгком топливе, содержащем значительное количество пыли, которая в условиях обычного газогенераторного процесса была бы в основной своей массе вынесена газом, практически достигнутое напряжение газификации, превышающее

490 кг/м², считая абсолютно сухое, беззольное топливо. При этом никаких признаков уноса пыли в газоотводящей трубе генератора обнаружено не было.

Следующее преимущество газификации под давлением имеет не меньшее значение. Однако, оно скорее должно быть отнесено к факторам физико-химического, чем механического порядка. Понижение скоростей движения газа в слое, имеющее место даже при увеличенном напряжении газификации, ведёт к значительному удлинению времени пребывания газов в реакционной зоне. В условиях ведения процесса газификации в генераторе при атмосферном давлении и при скоростях, обуславливаемых этим давлением, многие реакции при температурах ниже 1000° Ц протекают столь медленно, что теряют практический интерес. При работе под давлением время соприкосновения газов и топлива значительно увеличивается, а поэтому такие реакции могут приобрести промышленное значение даже в условиях более низких температур. Это — факт большого значения, поскольку он сказывается как на составе конечного газа, так и на коэффициенте полезного действия процесса.

С теоретической точки зрения представляется вполне возможным так вести процесс получения водяного газа в генераторе при атмосферном давлении, чтобы в получающемся газе содержание водорода было значительным, а окись углерода оставалась бы лишь в небольшом количестве. В условиях производства для осуществления этой задачи пришлось бы или вести процесс при умеренном избытке пара, но зато за счёт увеличения времени соприкосновения газа и топлива и при низких температурах, или же при весьма значительном избытке пара, умеренном времени соприкосновения и при высокой температуре. Увеличение давления не только обуславливает значительное увеличение времени соприкосновения, но позволяет также применить и больший избыток пара, что в иных условиях, т. е. при атмосферном давлении привело бы к значительным потерям тепла как в виде физического, так и скрытого тепла неразложившегося пара. Возможность использования этого тепла пара путём любой формы теплообмена в условиях атмосферного давления является весьма ограниченной, так как пять шестых теплоудержания пара являются скрытой теплотой парообразования. Всё это тепло можно было бы использовать лишь в том случае, если бы можно было за его счёт довести 5-кратное (против пара) количество воды до точки

кипения. Таким образом, рассуждая теоретически, следует считать, что количество неразложившегося пара, проходящего сквозь слой топлива, только тогда не приведет к увеличению потерь процесса, если оно не превосходит одной шестой части общего количества поданного пара.

При увеличении давления общее теплосодержание пара остается, примерно, постоянным, но доля скрытого тепла парообразования уменьшается, а физического — повышается. При давлении около 50 атм. теплосодержание насыщенного пара равно примерно 670 ккал/кг; в том числе скрытое тепло парообразования составляет 390 ккал/кг, а физического — 280 ккал/кг. Один фунт пара (0,454 кг), конденсируясь при 50 атм., способен довести 0,616 кг воды до точки кипения. В этом случае, если рассматривать один только пар, представляется возможным использовать тепло неразложившегося пара в количестве, достигающем 74% от общего расхода пара.

Приведенные рассуждения предназначены вовсе не для того, чтобы доказать необходимость ведения процессов именно со значительным количеством неразложившегося пара. Эти соображения показывают реальность получения газа с высоким содержанием водорода и небольшим количеством окиси углерода. Таким образом, переход на работу под давлением выше атмосферного весьма глубоко затрагивает физико-химические стороны процесса газификации.

Результаты опытов и перспективы процесса газификации под давлением

Вначале казалось, что процесс Лурги без существенных изменений вряд ли сможет быть применен в промышленности Англии. В то же время создавалось и представление о том, что можно будет разработать удовлетворительные процессы на основе реакций между углеродом и паром, между углеродом и кислородом и между окисью углерода и водородом под давлением. Объем исследовательских работ в этой области был весьма большим. Научно-исследовательская станция Общества инженеров газового дела работала преимущественно над вопросами замены при производстве водяного газа кокса углями, а также осуществляла опыты по сжиганию пылевидного угля в кислороде. Одновременно газовой компанией Саут Метрополиэн были приняты параллельные опыты по сжиганию пылевидного угля в кислороде и синтезу метана из окиси

углерода и водорода под давлением. В Лидсе доктор Ф. Дж. Дент предпринял исследование реакций в смеси окиси углерода, углекислоты, водорода и водяного пара над коксом, при высокой температуре и под давлением в несколько атмосфер, т. е. в условиях, сходных с таковыми в верхней части шахты генератора Лурги. Указанные работы были предприняты на основе предположений, что в процессе Лурги имеет место синтез метана по реакции:



Опыты сжигания пылевидного угля в смеси кислорода и водяного пара проводились также в надежде, что при ведении процесса под давлением в результирующем газе будут содержаться значительные количества метана.

Следует отметить, что если действительно и удалось добиться удовлетворительного сжигания пылевидного угля в кислороде при атмосферном давлении, то осуществление того же процесса под давлением в несколько атмосфер оказалось значительно более трудной и до сих пор еще окончательно нерешенной задачей. Обнадёживающие результаты, достигнутые на других направлениях исследований, позволяют считать, что в настоящее время уже вряд ли будет необходимым двигаться по упомянутому пути. Сама по себе идея применения пылевидного угля была обоснована представлением о возможности использовать таким путём любое углеродистое топливо, вне зависимости от его способности к спеканию, от содержания летучих или его зольности.

Исследовательская химическая лаборатория в Теддингтоне располагала змеевиком из легированной стали, способной выдерживать давление в 50 атм. при 600° Ц. Этот змеевик применялся ранее в работах по гидрогенизации смол и угля при низких температурах. Было решено использовать указанный змеевик для того, чтобы установить, будет ли происходить образование существенного количества метана в смеси окиси углерода и водорода при нагреве их под давлениями в 50 атм. Опыты эти были проведены и они показали, что не только идёт образование значительного количества метана, но, наряду с этим, имеет место и образование неожиданно большого количества этана. Для того, чтобы предотвратить каталитическое влияние стали, были приняты меры к сульфированию внутренней поверхности трубы.

При повторении опыта с применением трубы, облицованной изнутри кварцем, и при на-

треве даже до 800° Ц, было обнаружено весьма малое количество образовавшегося метана. Это было весьма важным наблюдением, которое показало, что даже и сульфированный металл может играть роль катализатора, а вместе с тем было поставлено под сомнение и само происхождение метана в процессе Лурги, как непосредственного результата течения реакции между водородом и окисью углерода.

Одновременно было сделано открытие в лаборатории в Лидсе, обещавшее более удовлетворительный способ получения метана. Было установлено, что при пропускании водорода над полукоксом при повышении температуры от 550 до 800° Ц наблюдается образование большого количества метана за счёт непосредственной гидрогенизации топлива в процессе его пирогенетического разложения (деструктивная гидрогенизация).

Простота синтеза метана по этому способу и достигаемые при этом весьма высокие выходы позволили принять, что синтез из окиси углерода и водорода представляется значительно менее заманчивым. По новому методу мы газифицируем вещество угля ещё до того момента, когда оно потеряет свою активность вследствие перегревов в процессе газификации.

Результаты работ в Лидсе показывают, что водород реагирует с углеродом угля в такой момент, когда термическая обработка обычно вызывает полимеризацию атомов углерода с образованием менее реакционноспособной комбинации. Из дальнейшего будет ясно, что это открытие являлось недостающим звеном в цепи знаний о влиянии водорода на течение реакций при пирогенетическом разложении угля. Газообразные углеводороды в присутствии водорода менее склонны к разложению на углерод и водород, и этот факт имеет промышленное значение в деле карбюрирования водяного газа. Жидкие углеводороды первичной смолы, будучи подвержены термической обработке, в присутствии водорода склонны скорее к образованию метана и других газообразных углеводородов, чем к образованию углерода. Наконец, теперь установлено, что такому влиянию поддаются не только газы и смола, но также и твёрдый остаток.

Необходимо отметить, что весьма существенным для промышленного использования этих реакций должно было бы быть наличие источника относительно дешёвого водорода или газа, богатого водородом, при давлении в несколько атмосфер. Как известно, промы-

шленными способами производства водорода являются: а) электролиз воды, б) выделение водорода из коксового газа, в) газификация кокса.

За исключением особых обстоятельств, производство водорода путём электролиза является слишком дорогим. Выделение водорода из коксового газа, очевидно, не представляет первостепенного интереса для процесса безостаточной газификации. В случае возможности располагать достаточным количеством этого газа для данных целей, сократилась бы сама необходимость вести процессы газификации. Тем не менее представляется вполне рациональным известное комбинирование обоих процессов. Из кокса водород получается или через посредство водяного газа, путём восстановления этим газом окислов железа с последующим окислением их водяным паром, или же с помощью конверсии окиси углерода водяным паром. Последний процесс в настоящее время является наиболее распространённым. Однако, маловероятно, чтобы можно было получать достаточно дешёвый водород для указанных выше целей по одному из всех этих способов.

Вопрос получает совершенно новое освещение в свете открывающейся возможности производить водород посредством процесса Лурги по цене, которая будет, повидимому, значительно ниже, чем стоимость производства водорода существующими способами. Опытами фирмы Лурги доказано, что при работе генератора с более высоким отношением пара к кислороду в дутье и при большем напряжении газификации, чем то, при котором ведётся процесс на получение газа высокой калорийности, получающийся газ содержит около 80% водорода. Более того, такого же содержания водорода в газе можно добиться при ведении процесса газификации при любом давлении. Сжигание водорода, полученного при атмосферном давлении, до рабочего давления 50 атм. является дорогой операцией. Если бы углерод можно было газифицировать паром, полученным при указанном давлении, то необходимо было бы сжимать лишь один-кислород, объём которого, по сравнению с получаемым за его счёт водородом, весьма мал. Например, при полной газификации одной тонны угля возникла бы необходимость в получении 1 125 м³ водорода. При получении этого количества при атмосферном давлении методом конверсии, оно сопровождалось бы, примерно, равным количеством углекислоты. Далее, необходимо было бы сжать общее количество 2 250 м³ га-

зов, примерно, до 10 атм. для удаления углекислоты. При коэффициенте полезного действия сжатия, равном 70%, расход энергии составил бы 280 л. с. и, наконец, 40 л.с. потребовалось бы для сжатия очищенного водорода до 50 атм. В сумме это составило бы 320 л. с. на тонну угля.

При газификации тонны углерода на парокислородном дутье потребовалось бы израсходовать около 350 м³ кислорода, а выход водорода составил бы около 3230 м³. Таким образом, на 1 125 м³ водорода требуется лишь около 100 м³ кислорода. Получение этого количества кислорода путём разделения воздуха при глубоком охлаждении потребовало бы расхода 50 л. с., а сжатие его до 50 атм. — ещё 24 л. с., т. е. всего около 80 л. с.

Производство водорода под давлением позволяет также использовать преимущества, уже освещённые в обзоре, в особенности же те из них, которые касаются ведения процесса на основе относительно медленно идущих реакций в присутствии большого избытка пара. Углекислому, получающемуся при этом одновременно с водородом, можно выделить посредством промывки водой под давлением.

Раньше ожидалась значительные затруднения для обработки битуминозного угля водородом под давлением, но теперь имеется уже ряд доказательств, позволяющих заключить, что этих затруднений можно будет избежать. В свете достижений газовой техники сегодняшнего дня можно представить себе следующий процесс: уголь загружается в аппарат, в котором он должен быть подвергнут воздействию водорода под давлением с тем, чтобы был получен газ высокой калорийности, а наряду с этим и значительное количество первичной смолы. Возможно, что в результате этой операции отойдёт около половины веса угля. Другая его половина могла бы быть подана в другой аппарат — генератор — и прогазифицирована в нём с применением парокислородного дутья под давлением на водород, потребный для операции в первом аппарате. Этот водород выйдет из генератора со значительным содержанием неразложенного пара и равным водороду объёмом углекислоты. Большую часть тепла горячих газов и неразложенного пара можно использовать и возвратит в генератор в виде кислорода и пара. Нет собственно никаких оснований к сомнениям в

том, что эту часть процесса можно осуществить с термическим коэффициентом полезного действия около 80%, тем более, что такой коэффициент полезного действия был установлен при эксплуатации промышленной установки Лурги, работающей без теплообменника на производство высококалорийного газа. Напряжение газификации в таком генераторе будет, повидимому, раз в десять выше, чем обычное напряжение газификации кокса в генераторе при атмосферном давлении. Водород, после удаления из него углекислоты, может быть направлен для метанирования.

Интересно отметить, что скорость, с которой газ может получаться при газификации полукокса в водороде под давлением, примерно в 10—20 раз больше, чем скорость образования эквивалентного ему количества газа при коксовании при высокой температуре.

Образование метана непосредственно из водорода и окиси углерода является реакцией экзотермической, при которой освобождается от 8 до 9% потенциального тепла реагирующих газов. Предполагается, что этого количества тепла будет достаточно для того, чтобы сделать процесс автотермичным. Тогда возможно достижение термического коэффициента полезного действия, приближающегося к 90% и для этой части процесса.

Приведённые цифры должны рассматриваться, как весьма осторожные, принятые со значительным запасом, так как они только частично обоснованы опытными данными. Они приводятся в доказательство того, что хотя процесс газификации под давлением и требует для своего осуществления более сложной и дорогой аппаратуры и установки, чем обычно применяемые, но возможности достижения более высоких термических коэффициентов полезного действия и более высокой производительности, повидимому, способны компенсировать это увеличение расходов.

Отметим, что с 1 т угля по этому способу можно получить от 4,0 до 4,5 млн. калорий в виде газа с теплоотворной способностью около 4 500—5 000 ккал/м³, а одновременно и около 120 л смолы, не отличающейся по своим свойствам от смолы полукоксования. Наряду с этим получается ещё и такое количество водорода с концентрацией 80% и при давлении 50 атм., которое требуется для гидрогенизации смолы полукоксования в моторное топливо.