

УДК 536.24:697.326

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА ГАЗАМИ РЕЦИРКУЛЯЦИИ

Демченко В.Г.

Институт технической теплофизики НАН Украины, Киев, Украина

АННОТАЦИЯ

Предложена и разработана новая концепция модернизации топочных камер котельных установок, которая включает теоретическое обоснование комплексного использования принудительной рециркуляции продуктов сгорания для предварительной

конверсии природного газа и интенсификации топочных процессов. Рассмотрены теплотехнические и экономические аспекты использования предлагаемого метода модернизации в реальных условиях работы.

ВВЕДЕНИЕ

За последние 30 лет природный газ стал основным видом топлива. В топках котельных агрегатов в основном используют кинетический и смешанный способы сжигания топлива. Однако природный газ при этом используется недостаточно эффективно. Одной из причин неэффективного использования газа является способ прямого факельного сжигания, которое сопровождается повышенным содержанием вредных выбросов с уходящими газами и не позволяет полностью утилизировать теплоту, получаемую от реакции горения.

Известны различные способы и устройства интенсификации сжигания топлива путем его предварительного подогрева (термического за счет тепла отходящих газов или электротермического), лучшего распыления и смешивания и завихрения смеси путем использования в качестве окислителя кислорода [1].

Применение всех этих способов и устройств позволяет экономить до 20% топлива, улучшает экологические показатели сжигания топлива, однако не обеспечивает полного сгорания топлива и экологической чистоты отходящих газов. Это связано с неполным взаимодействием топлива с окислителем, из-за двойного электрического слоя на границе фронта пламени, недостаточной интенсивностью протекания разветвленных цепных реакций горения, особенно низкокалорийных топлив.

Анализируя современные, широко распространённые способы сжигания нами сделано предположение о возможности интенсификации процесса горения путём использования газов топочной рециркуляции для предварительной конверсии метана с последующим сжиганием при необходимых для устойчивого горения избытках воздуха в топочных камерах водогрейных котлов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Целью работы является разработка способа сжигания топлива, при котором достигаются высокие технико-экономические показатели работы котла при условии обеспечения высокого качества нагрева теплоносителя. Он основан на использовании распространённых в термохимии методов каталитической конверсии углеводородов, которую предлагается проводить топочными газами рециркуляции в сочетании со способами беспламенного сжигания топлива.

Из известных новых способов сжигания интерес представляет объёмно-регенеративный способ сжигания топлива, реализация которого позволяет получить равномерное температурное поле в рабочем пространстве топки.

Известно, что благодаря объёмному сжиганию топлива, реверсу и рециркуляции газов отсутствует

перепад температур по высоте и длине камеры сгорания, характерный для широко распространённого факельного сжигания по центральной оси топки. При этом за счёт высокотемпературного подогрева реагентов горения экономия топлива достигает величины, характерной для традиционных регенеративных горелок – до 50%. Отсутствие высокотемпературных зон горения, присущих факельному способу сжигания, при данном способе сжигания топлива кроме того приводит к снижению количества образовавшихся в процессе горения оксидов азота на 20 – 50%. [2]

На рисунке 1 представлены области, соответствующие различным процессам горения в зависимости от температуры и концентрации кислорода, где А – традиционное сжигание (20% рециркуляции), В – традиционное высокотемпературное сжигание, С

– беспламенное сжигание (до 400% рециркуляции),
D – горение не происходит.

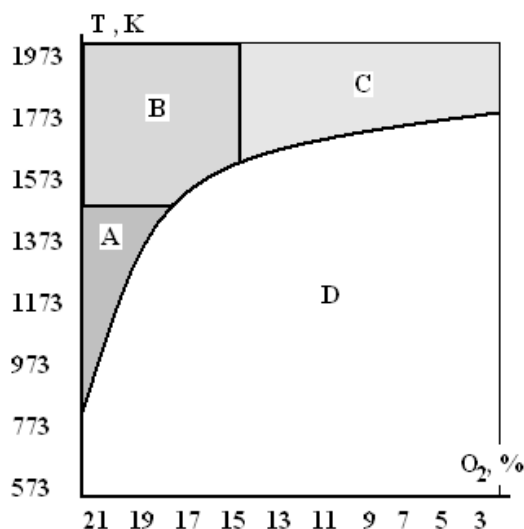


Рис.1. Зависимость области горения от температуры и концентрации кислорода.

Как показали наши исследования - путём оптимизации геометрических размеров камеры сгорания и организации внутритопочной рециркуляции можно получить устойчивое горение, при котором до 80% дымовых газов возвращаются в топочную камеру [3]. Реализация процесса внутритопочной рециркуляции осуществляется промежуточным излучателем, который в процессе работы горелочного устройства нагревается до температуры 1173 К и в широком диапазоне излучает на водоохлаждаемую поверхность камеры сгорания электромагнитные волны в диапазоне 40-400 мкм.

Лабораторные исследования, проведенные нами на водогрейном котле мощностью 100 кВт, показали, что за счёт внутренней рециркуляции можно повысить КПД топочной камеры на 9,5%.

РЕАЛИЗАЦИЯ ПРЕДЛАГАЕМОГО СПОСОБА

Состав природного газа в зависимости от месторождения изменяется следующим образом: метан - 55-99%, этан - 1-10 (пропан + бутан) - до 10, C5-углеводороды и выше - 1-5%, остальное - азот, углекислый газ, сернистые соединения, гелий.

В настоящее время конверсия метана является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака, спиртов и других продуктов. Каталитическая конверсия метана водяным паром является основным методом производства водорода и синтезгаза. Новые нетрадиционные методы получения синтезгаза из метана, такие, как электрохимическое окисление или конверсия с углекислым газом в термодиффузионном реакторе, находятся в стадии исследовательской проработки.

При этом значительно на 15-20% снижается количество дутьевого воздуха необходимого для горения, что положительно сказывается на снижении объёма вредных выбросов, в частности оксидов азота до 50%. В процессе горения образуется H₂O и её свободные радикалы.

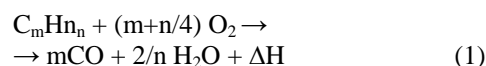
В ходе проведения лабораторных исследований было установлено, что при наличии рециркуляционной вставки в топке котла происходит снижение влажности дымовых газов за котлом на 15-17 % [4]. Это свидетельствует о том, что в реакции между топливом и окислителем принимают участие более активные с энергетической точки зрения радикалы и повышение их концентрации в корне факела компенсирует недостаток кислорода, необходимый для полноты протекания реакции. Учитывая, что газы рециркуляции имеют повышенное содержание H₂O, это также положительно сказывается на процессе стабилизации горения, за счёт образования дополнительных центров водорода, дающих начало новым цепным реакциям.

Интерес также представляет химический состав дымовых газов рециркуляции, определённый при проведении лабораторных исследований: O₂ = 4,6%; CO = 60...150 ppm, NO = 65 ppm; CO₂ = 12%.

Продукты сгорания (газы рециркуляции) по своим термодинамическим характеристикам (внутренняя энергия и энергия диссоциации) являются более совершенным видом топлива и окислителя, чем традиционные виды топлива и воздух.

Таким образом, использование промежуточно-излучающих рециркуляционных вставок создаёт условия сжигания природного газа приближенные к объёмно-регенеративному (беспламенному) способу сжигания, зона C на Рис.1. Одновременно с этим появляется возможность использовать газы рециркуляции для абсолютно безопасной предварительной конверсии метана, содержащегося в природном газе, т.к. она будет проходить в зоне D (Рис.1).

Основная химическая реакция окисления любого углеводорода C_mH_n имеет вид:



где: O₂ – молекулярный кислород, CO – оксид углерода, m и n – целые числа. Выделяющаяся теплота ΔH является теплотой реакции (1).

Согласно второму закону термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

где: ΔG – изменение энергии Гиббса, ΔS – изменение энтропии; T – абсолютная температура.

При отрицательных значениях ΔG реакция возможна, при ΔG > 42·10³ Дж/кмоль самопроизволь-

ная реакция горения невозможна, в области $0 < \Delta G < 42 \cdot 10^3$ Дж/кмоль ее вероятность невелика.

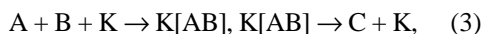
В промышленной практике получили распространение следующие методы конверсии метана: каталитическая конверсия и высокотемпературная (некаталитическая) конверсия.

Разработка процесса прямого каталитического окисления метана в кислородсодержащие продукты началась еще в начале XX столетия. Несмотря на то, что этот процесс термодинамически возможен при атмосферном давлении и комнатной температуре, до сих пор не удалось подобрать эффективные катализаторы.

Современные качественные катализаторы позволяют осуществлять сжигание при 523К. При 573К достигается 90% эффективность процесса, а при 623 – 673⁰С эта величина составляет 99%. Однако возможен кратковременный подъем температуры при 373К без разрушения катализатора [5]. Термокаталитический метод в результате снижения температуры процесса в 2 – 2,3 раза дешевле по сравнению с термическим сжиганием. Этот метод применяется, например, для очистки газов, содержащих СО, органические соединения, и обеспечивает более полное удаление примесей, чем термическое сжигание [6].

Брутто - схема этого для газовой реакции -

$A + B = C$ в присутствии катализатора К может быть представлена следующим образом:



где: К[АВ] – активированное промежуточное соединение на поверхности катализатора.

Скорость каталитических реакций выражают уравнением w:

$$w = k \cdot C_1^a \cdot C_2^b, \quad (4)$$

где: C_1, C_2 – концентрации веществ, участвующих в реакции; k – константа скорости лимитирующей химической реакции; a, b – порядки реакции по соответствующему компоненту. Изменение реакционного пути химического взаимодействия в присутствии катализатора в соответствии с указанным выше механизмом приводит к понижению его энергии активации, что и следует из уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/RT), \quad (5)$$

где: k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации; R – газовая постоянная.

Активность катализатора обычно определяется совокупностью физико-химических свойств, как самого катализатора, так и конвертируемого газового потока. В наибольшей степени она зависит от температуры каталитического превращения, структуры катализатора, содержания в нем промоторов, давления, объемного расхода и продуктов конверсии в газовой смеси.

Особенно эффективен катализатор неоднородной структуры с крупными порами, превышающими длину свободного пробега, к стенкам которых примыкают короткие тонкие капилляры, отличающиеся большой поверхностью. В условиях промышленной эксплуатации катализатора чаще всего используется не более 20–40% объема катализатора. Из этого следует, что для снижения влияния внутридиффузионного торможения необходимо увеличивать геометрическую поверхность катализаторов. [6].

В производственных условиях конверсия метана должна протекать в течение долей секунды, что достигается путем применения катализаторов.

Как установлено многочисленными исследованиями лучшим для процесса конверсии метана является никелевый катализатор. Содержание никеля в катализаторе может колебаться в широких пределах — от 4 до 35% (масс.). Наиболее стабильными катализаторами для широкого диапазона температур конверсии и работы в экстремальных условиях являются катализаторы, носители для которых не содержат SiO₂, главной их основой является α -Al₂O₃. В качестве активаторов в них могут содержаться оксиды кальция, титана, магния.

Эффективность работы катализатора определяется остаточным содержанием метана в конвертированном газе при определенном количестве подаваемого исходного газа. Нагрузка на катализатор характеризуется объемной скоростью.

В отсутствие катализатора образование углерода по реакции (1) начинается при нагревании метана до температуры 1073К, а на восстановленном никелевом катализаторе эта реакция протекает с заметной скоростью уже при 673К. Воспламенение в объеме (без катализатора) смеси метана с водяным паром и кислородом, применяемой в процессе конверсии природного газа, всегда сопровождается образованием углерода вследствие частичного разложения метана при температуре около 1373К, развиваемой в пламени. На никелевом катализаторе при достаточном количестве окислителей выделения свободного углерода не происходит. Из сказанного следует, что на нагретый катализатор нельзя подавать природный газ, не смешав его предварительно с водяным паром и кислородом. [7]

Воспламенение и дальнейшее самопроизвольное горение газовой смеси, возможно, только при определенных соотношениях газа и воздуха, называемых пределами воспламеняемости.

Нижний предел воспламеняемости, об. %: для ацетилена — 2,5, водорода — 4, метана — 5, пропана — 2,3, бутана — 1,9; верхний для ацетилена — 80, водорода — 75, метана — 15, бутана — 8,5, пропана — 9,5. Если содержание газа в смеси меньше нижнего предела воспламенения, то такая смесь самостоятельно гореть не может. При содержании газа, большем верхнего предела воспламенения, количества воздуха в смеси недостаточно для полного сгорания газа. Газовоздушная смесь,

содержание газа в которой находится между нижним и верхним пределами воспламенения,— взрывоопасна.

Скорость распространения пламени — зависит от состава, температуры, давления смеси,

соотношения в ней газа и воздуха, диаметра фронта пламени. Стандартные скорости горения при движении смеси в трубе диаметром 25 мм составляют: водорода 4,8 м/с, метана — 0,67, бутана — 0,82, пропана — 0,83 м/с.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о возможности создании безопасных аппаратов предварительной конверсии природного газа для промышленной эксплуатации.

На рисунке 2 представлена блок-схема предлагаемого способа сжигания природного газа. Предлагается направлять газ и газы рециркуляции в каталитическую конверсионную вставку, расположенную в топке котла. После прохождения конверсионной вставки природный газ попадает в камеру сгорания, из которой часть горячих дымовых газов направляется в конвективную часть котла, а часть дымовых газов возвращается в конверсионную вставку. В камеру сгорания подаётся достаточное для устойчивого горения количество воздуха.



Рис.2. Блок-схема предлагаемого способа сжигания газа с предварительной конверсией.

Предполагается, что процесс горения надёжно контролируется и управляется на различных режимах тепловой нагрузки котла (печи). При этом не потребуется больших площадей конвективной поверхности, т.к. основной теплосъём будет происходить в камере сгорания.

Предлагаемый способ может быть реализован в камере сгорания, представленной на рисунке 3.

Как видим газ попадает в конверсионную вставку 4 через штатное отверстие 1 для горелочного устройства. В топке котла размещена каталитическая конверсионная вставка 4, куда из поворотной камеры 7 подаются газы рециркуляции. Газы рециркуляции вместе с природным газом проходят через конверсионную вставку 4 и попадают в поворотную камеру 6, в которую дутьевым вентилятором подаётся воздух необходимый для горения.

Процесс горения происходит в цилиндрическом щелевом зазоре образованном стенками конверсионной вставки 4 и промежуточно-излучающей рециркуляционной вставкой 3 образующей радиационную часть камеры сгорания. Горячие дымовые газы попадают в поворотную камеру 7, где происходит их разделение на газы рециркуляции, на-

правляемые в конверсионную вставку 4 и транзитные дымовые газы, которые пройдя между стенками водоохлаждаемой топкой 2 и рециркуляционной вставкой 3, направляются в конвективную часть котла 5 и далее в дымовую трубу.

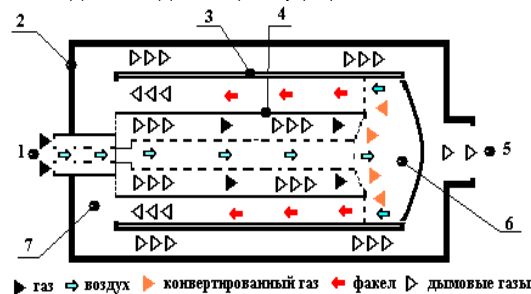


Рис.3. Принципиальная схема работы топki с предварительной конверсией метана газами рециркуляции, где 1 – горелочное устройство, 2 – топка, 3 – радиационная часть, 4 – конверсионная вставка, 5 – конвективная часть, 6,7 – поворотные камеры.

Предполагается, что аэродинамическое сопротивление каталитической конверсионной вставки частично компенсируется разрежением, возникающим в зоне горения, а также дымососом, установленным за котлом. Воздух необходимый для горения подаётся по центральному каналу (каналам) конверсионной вставки дутьевым вентилятором либо за счёт эжекции, способ подачи воздуха определяется исходя из давления газа и расчётного давления в топке.

Первоначальный розжиг газа производится запальным устройством, расположенным на выходе из поворотной камеры 6, там же находится датчик контроля пламени. Контроль и регулирование объёмов подачи воздуха и газа на горение осуществляется датчиком кислорода, в поворотной камере 7, либо в конвективной части 5.

Воздействие высокой температуры на углеводороды, являющиеся целевыми продуктами конверсии метана (в первую очередь ацетилен, этилен, этан), неизбежно приводит к образованию некоторого количества твердого углерода (в виде сажи, кокса или пироуглерода).

Для предотвращения выделения углерода, требуется, чтобы смесь дымового и природного газов находилась в соприкосновении с поверхностью катализатора ничтожно малое время, недостаточное для воспламенения смеси. Это условие соблюдается, если скорость нагретой газовой смеси до ее поступления на катализатор больше скорости распространения пламени и исключена возможность обратного проникновения пламени с раскаленного катализатора в поворотную камеру 7.

В процессе работы никелевый катализатор теряет свою активность. В свежем катализаторе никель находится в виде окислов. Катализатором же ускоряющим реакции конверсии метана, является металлический никель. Поэтому, перед началом процесса конверсии катализатор необходимо восстановить газом, содержащим водород. Катализатор вос-

становивается водородом полностью при температуре 573...673К в течение 2...4 ч. При отсутствии водорода катализатор можно также восстановить рабочей смесью (метан и водяной пар или метан, водяной пар и кислород) при 1023 — 1073К. Учитывая присутствие паров воды и кислорода в смеси газов рециркуляции с метаном восстановление никелевого катализатора может производиться газами рециркуляции. Данное предположение требует проведения дополнительных исследований.

Предварительная конверсия газа, проводимая, в присутствии никелевого катализатора в течение 0,5...3 секунд при температуре до 738К обеспечивает выход водорода до 30%, метана до 60%, CO до 10%. Этого достаточно, чтобы обеспечить безопасную работу котельной установки и обеспечить интенсификацию процесса горения.

Предварительная конверсия метана продуктами сгорания сокращает времена необходимое для разложения молекул природного газа, снижает затраты энергии активацию эндотермических реакций, что

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная концепция предварительной конверсии метана газами рециркуляции требует проведения дополнительных теоретических исследований, лабораторных и промышленных испытаний.

В нашем институте сегодня проводятся соответствующие исследовательские работы, разрабатывается теоретическая база и создан испытательный стенд, на котором получены первые результаты. Предлагаемый способ может найти широкое применение при модернизации существующих и конструировании новых котельных агрегатов. Предварительная конверсия метана газами рециркуляции приводит к интенсификации процесса горения углеводородных топлив и снижению вредных выбросов в атмосферу воздуха. Сжигание природного газа с предварительной конверсией снижает выбросы NO_x на 30-40% при одновременном повышении

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.А.Федорова. "Техника и эффективность использования газа". М.: "Недра", 1975г., с. 235.
2. Горелочные устройства промышленных печей и топков (конструкции и технические характеристики), Справочник. А.А. Винтовкин, М.Г. Ладыгичев, В.Л. Гусоевский, Т.В. Калинова. М: "Интернет Инжиниринг", 1999. — 560 с.
3. Demchenko V., Dolinskiy A., Sigal A. Engine Emission Control Using Optimized Cooling Air Distribution between Combustor and Turbine Hot Section // *Advanced Combustion and Aerothermal Technologies*, Springer-Verlag, 2007.
4. Демченко В.Г., Волошина И.В. К вопросу о моделировании кинетики химических процес-

увеличивает выделение дополнительной химической или тепловой энергии. Нагревательные печи и водогрейные и паровые котлы с инверсивными топками потенциально пригодны для внедрения способа сжигания природного газа с предварительной конверсией, широко применяются во многих отраслях промышленности. Данный способ не всегда применим в котлах и агрегатах, поскольку их конструкция должна допускать установку конверсионных вставок. Кроме того, применение конверсионных вставок может оказаться невозможным в печах, работающих в технологических процессах со значительным содержанием пыли.

Недостатком данного способа является объем капитальных инвестиций, необходимых для внедрения конверсионных вставок. Тем не менее, по нашим расчётам период окупаемости не превышает 3-5 лет. Важными факторами, которые должны учитываться при экономических оценках, являются повышение производительности котла (печи), снижение расхода природного газа и сокращение выбросов CO и оксидов азота.

КПД котла. Суммарный показатель вредных выбросов в 1,5 - 2,0 раза ниже, чем при обычном сжигании природного газа.

Следовательно, сжигание природного газа с предварительной конверсией является наиболее оправданным как с точки зрения экологической чистоты, так и с точки зрения эффективного сжигания топлива. Способ сжигания природного газа с предварительной конверсией является, быстро внедряемым мероприятием и может быть легко реализован.

Для эффективной работы котла с предварительной конверсией природного газа необходима полная информация о завершенности процессов выгорания топлива, для этих целей следует предусмотреть установку на котле измерительных систем для контроля содержания O₂, CO и NO в продуктах сгорания.

5. С.А.Гутченко, Е.А.Демиденко «Обзор современных технологий конверсии природного газа». Материалы III Международной научной студенческой конференции НТИ, г.Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. 278 с.
6. Чикина Г.А., Мякий О.Н. Ионнообменные методы очистки веществ. В.: Химия, 1984, 372с.
7. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991, 175 с.