

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ГЛУБОКОЙ СЕРООЧИСТКИ СИНТЕЗ-ГАЗОВ

Ю.А. Каграманов, В.Г. Тупоногов, А.Ф. Рыжков

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

В ходе экспериментов на термогравиметрическом анализаторе были определены кинетические характеристики чистой окиси цинка ГОСТ 10262–73 и динамические характеристики сорбента Katalco 32-4 Johnson Matthey. Полученные данные позволили рассчитать объем сорбента, достаточный для полной очистки газа от сероводорода; длительность рабочего цикла сорбента; степень конверсии сорбента, а так же основные кинетические характеристики реакции поглощения сероводорода оксидом цинка. Моделирование химических процессов с учетом нестационарной гидродинамики позволило спрогнозировать степень конверсии оксида цинка марки Zn2OSC на разных изотермах, а так же параметры процесса с чистой окисью цинка и с сорбентом Katalco в диапазоне температур 250–950 °С. Расчеты проводились в пакете ANSYS Fluent.

Ключевые слова: сероводород, сероочистка, оксид цинка, кинетика, нестационарная многофазная гидродинамика.

Введение

Разработка парогазовых установок (ПГУ) высокой мощности, порядка 500 МВт, является одним из актуальных направлений стратегии развития отечественной угольной энергетики [1]. На данный момент в мире не существует настолько мощных ПГУ с внутрицикловой газификацией углей. Разработка схемы ПГУ включает в себя исследование и применение инновационных технологий:

- переход от схемы ПГУ с кислородной газификацией к схеме ПГУ с воздушной газификацией;
- использование форсированных спутных потоков в системе сероочистки;
- использование новейшего метода термогравиметрического анализа для определения состава синтез-газа отечественных углей и основных кинетических характеристик взаимодействия синтез-газа с сорбентами.

Разработка горячей сероочистки газов является одним из эффективных способов повышения КПД станции с внутрицикловой газификацией. Горячая сероочистка осуществляется в диапазоне температур 400–800 °С. [2]. Обзор литературных источников показывает растущий интерес к переходу от холодной сероочистки к горячей сухой сероочисткам [3]. Эти решения позволяют снизить долю тепла, которая теряется в процессе охлаждения газа в скрубберах при взаимодействии с сорбентами (MDEA, Rectisol и др.). Варианты различных температур для систем охлаждения синтез-газа прорабатываются в том числе и ведущими энергетическими компаниями [4], такими как МНП, Siemens, GE и Shell. По утверждению ряда разработ-

чиков, применение горячей сероочистки позволяет повысить КПД станции в диапазоне 1,7–2,7 % [5]. Среди зарубежных исследований по среднетемпературной сероочистке следует отметить технологию RTI/Eastman [5]. Применительно к условиям газификации разработчики данной технологии провели большой комплекс исследований на экспериментальном транспортном реакторе с использованием сорбентов на основе оксида цинка и железа. В качестве запатентованного решения был предложен сорбент с увеличенной поверхностью и низкой истираемостью. Результаты исследований показывают, что применение технологии циркулирующего кипящего слоя сорбента является оптимальным решением для горячей сероочистки генераторных газов. Стоит отметить, что сами по себе газификаторы с кипящим слоем известны преимуществом удаления оксидов серы. Хотя эти проекты не получили дальнейшего развития, опыт горячей сероочистки является интересным. В проектах ПГУ «Toms Creek» (технология «U-Gas»), ПГУ «Pinon Pine» (технология KRW) использовалась высокотемпературная сероочистка газов с использованием сорбентов на основе титаната цинка и оксида цинка (Z-Sorb) [6]. Однако минусом вышеизложенных технологий являются ограниченные мощностные характеристики. Сегодня для исследователей представляет интерес направление сжигания и газификации топлив в химических циклах с применением кипящего слоя, когда оксид металла является переносчиком кислорода к топливу [7]. Указанные исследования также могут служить основанием для подтверждения актуаль-

ности решаемой проблемы [8, 9]. Все описанные выше зарубежные установки используют дорогостоящее оборудование разделения воздуха. Более того, мощности зарубежных ПГУ не превышают 300 МВт [9]. Установки кислородной газификации вынуждены стремиться использовать горячую сероочистку, так как температура синтез газа на входе в систему составляет порядка 1400 °С, что требует дополнительных затрат на термостойкие материалы и сорбенты, способные работать при таких высоких температурах. При уменьшении температуры сероочистки до 500 °С возрастают эксергетические потери [10]. Паровоздушная газификация, находящаяся на стадии освоения, позволяет снизить температуру синтез газа до 1100 °С и использовать горячую сероочистку с минимальной бинарностью цикла. Среди отечественных разработок в области горячей сероочистки необходимо выделить работы ОАО «ВТИ» [11, 12]. Как отмечено в указанных работах, при горновой газификации углей с низким содержанием серы добавка дробленой извести позволяет снизить выбросы SO₂. Для высокосернистых углей и нефтекокса предложена аппаратная ступень сероочистки с применением железомарганцевых поглотителей. Исследованный диапазон температур генераторного газа составлял 470–520 °С. Однако горновая газификация углей, работающая на аппаратах с плотным слоем, не способна обеспечить работу мощной газовой турбины. Более того, газ, содержащий в своем составе углеводороды, может негативно сказаться на работе газовой турбины [13].

Разрабатываемая сероочистка в форсированных спутных слоях способна обеспечить большую производительность, а, следовательно, может быть применима в составе мощной ПГУ. Тенденция

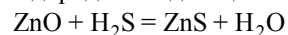
перехода от кислородной газификации к воздушной заметна на примере японской ПГУ «Накосо». Хотя в ее составе продолжается использование воздухоразделительной установки, азот играет роль пневмотранспорта и соединяется с кислородом в газификаторе. На сегодняшний день мощность завода составляет 250 МВт, но к 2020-му году планируется увеличение мощности до 500 МВт.

1. Постановка задачи

На основе обзоров по горячей сероочистке для проведения исследований были выбраны сорбенты на основе оксида цинка, так как они имеют наибольшую сероемкость и доступную цену. Предполагается применение технологии ПГУ с воздушной внутрицикловой газификацией углей и системой сухой горячей сероочистки. Исследования направлены на определение кинетических характеристик сорбентов, разработку расчетной модели и проверку ее работоспособности.

2. Методика термогравиметрического анализа (ТГА)

Для определения кинетических характеристик химических реакций сорбентов с сероводородом используется метод термогравиметрического анализа. Исследования проводились на мелкодисперсных сорбентах на основе оксида цинка. В работах [14, 15] показано, что реакция поглощения сероводорода оксидом цинка



является реакцией первого порядка. Общее уравнение кинетики реакции выглядит, как

$$\frac{dX}{d\tau} = k_{co} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(X), \quad (1)$$

где X – степень конверсии сорбента; τ – время;

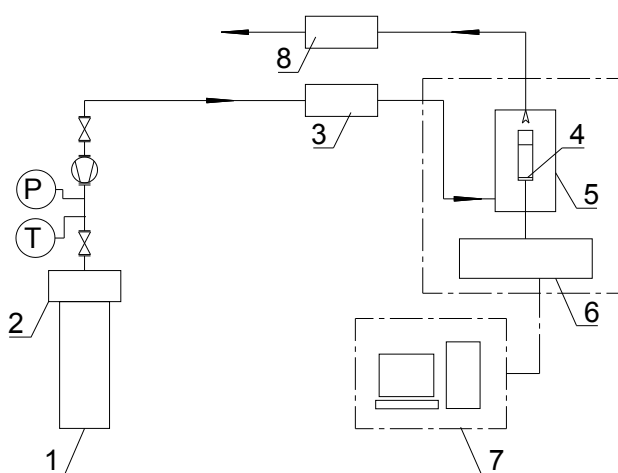


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментального стенда термогравиметрического анализа: 1 – баллон со смесью аргона и сероводорода; 2 – редуктор; 3 – газоанализатор на входе в реактор; 4 – навеска с образцом; 5 – корпус реактора; 6 – весы; 7 – расчетный блок; 8 – газоанализатор на выходе из реактора

k_{co} – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура реакции; $X_i = \frac{m_0 - m_t}{m_0}$;

$f(X) = (1 - X)^{n_1}$, где m_0 – масса в начальный момент времени, m_t – масса в текущий момент времени. Для объемной модели и модели стягивающегося ядра порядок реакции $n_1 = 1$, $n_1 = 2/3$ соответственно.

В общем случае кинетика крупных (2–3 мм) сорбентов на основе оксида цинка может быть описана моделью сжимающегося ядра, что было показано в работах [14, 15]. Однако при исследованиях на ТГА использовался мелкодисперсный порошок 100 мкм. Кинетика мелкодисперсного (50–100 мкм) порошка окиси цинка описывается объемной моделью, в которой отсутствует неваздействующее ядро, частицы порошка настолько малы, что газ равномерно заполняет их объем. На рис. 1 представлена принципиальная схема экспериментального стенда ТГА.

В ходе экспериментов определяли степень конверсии, предэкспоненциальный множитель, энергию активации.

3. Исследование кинетических и динамических характеристик сорбентов

На рис. 2 представлен образец порошка окиси цинка (ГОСТ 10262–73. Реактивы. Цинка окись. Технические условия), помещенный на навеску термогравиметрического анализатора перед нагревом в реакторе. Массовая доля окиси цинка (ZnO) не менее 99,5 %.

В качестве газа использовалась смесь с однопроцентным содержанием сероводорода в аргоне. Нормальный расход газа составлял 0,2–0,3 л/мин. Навеска заполнялась окисью цинка с размером частиц 0,05–0,1 мм и начальной массой 16,99 мг (при комнатной температуре). При температуре 250 °C в реактор была пущена смесь сероводорода и аргона, вес показал значение в 19,1 мг. Исследования проводились при изменении температуры от 250 до 950 °C со скоростью 20 °C/мин.

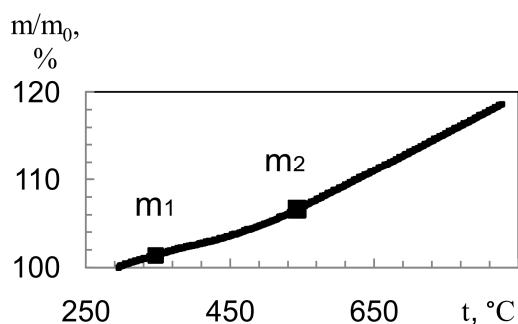


Рис. 3. Прирост массы по температуре



Рис. 2. Навеска термогравиметрического анализатора с чистой окисью цинка

Кинетика мелких частиц окиси цинка может быть описана объемной моделью не на всем временном участке. При комнатной температуре частицам свойственно слипание в комки диаметром 1 мм. При механическом воздействии окись цинка прилипает к алюминиевым стенкам и с трудом поддается очистке. После опытов равномерно рассыпанный по держателю (диаметр держателя 15 мм) порошок окиси цинка превратился в расплавленную, а затем – затвердевшую массу. После анализа зависимости константы скорости реакции от обратной температуры был выявлен участок, заключенный между точками m_1 и m_2 , на котором кинетика реакции соответствует объемной модели (рис. 3).

После преодоления температурной отметки в 511 °C угол наклона прямой увеличился, что говорит о более интенсивном прохождении реакции.

Температурная отметка в 511 °C была достигнута на 10-й минуте, после чего заметно незначительное увеличение скорости реакции (рис. 4).

Предэкспоненциальный множитель и энергия активации определяются при линеаризации зависимости константы скорости реакции от температуры:

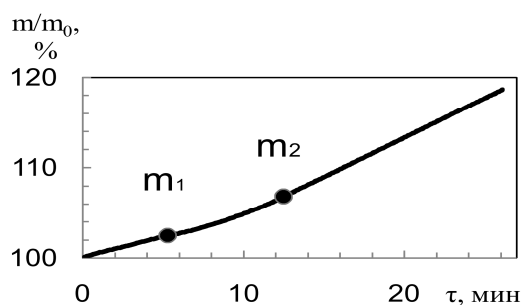


Рис. 4. Прирост массы во времени

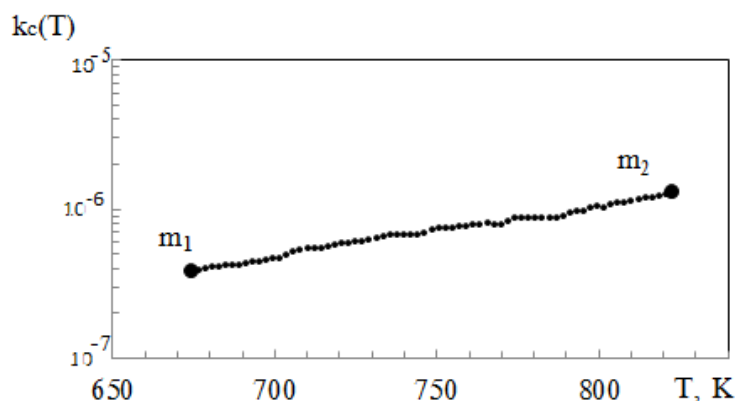


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции от температуры

Кинетические константы

Средние константы в интервале температур (300–510 °С)		
E_a , кДж/моль	k_{co} , 1/с	n_1
35,7	0,00023	1

$$\ln k_c(T) = \ln(k_{co}) + \left(-\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T}, \quad (2)$$

где $k_c(T)$ – константа скорости реакции (рис. 5).

Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации приведены в таблице.

В качестве образца был взят промышленный сорбент крупного гранулометрического состава Katalco 32-4 Johnson Matthey, плотностью 2900 кг/м³. Химический состав сорбента: 60–90 % чистой окиси цинка, 3–7 % оксида алюминия, 3–7 % оксида

кальция. В качестве навески был взят один шарик сорбента диаметром 3 мм массой 92,55 мг. В реактор подавался аргон с содержанием сероводорода 1 % в количестве 0,2 л/мин. Температура в реакторе поднималась с 250 до 475 °С в течение 20 мин со скоростью 20 °С/мин.

В ходе опыта была получена линейная зависимость прироста массы от времени (рис. 6).

Зависимость прироста массы от температуры (рис. 7) была так же линейной на выбранном интервале температур. Прирост массы составил 0,86 мг

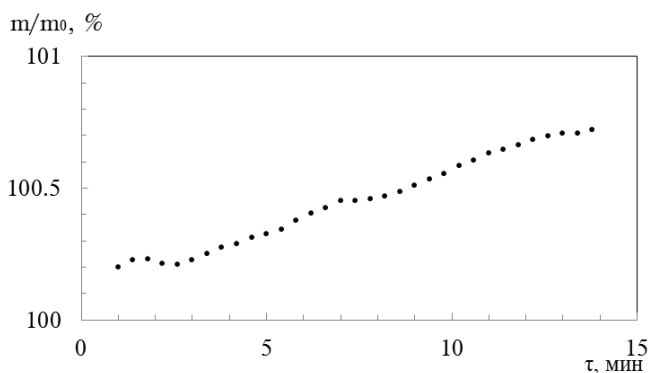


Рис. 6. Прирост массы во времени

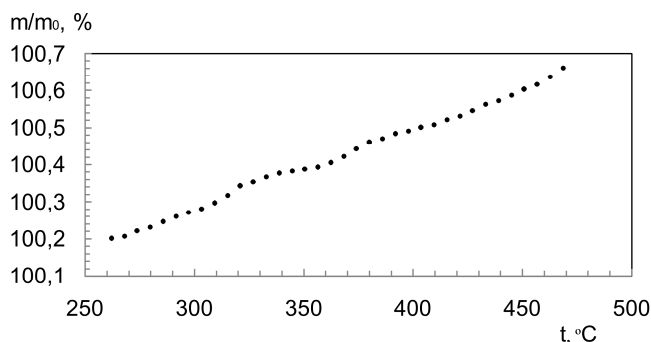


Рис. 7. Прирост массы по температуре

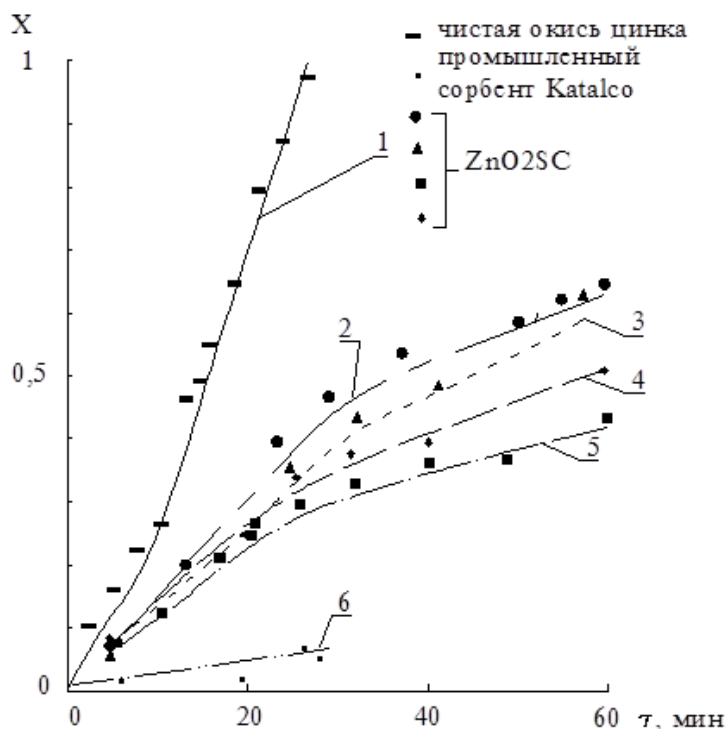


Рис. 8. Сравнение расчетной степени конверсии (точки) с экспериментом (линии) для чистой окиси цинка в интервале температур 250–950 °С (1), промышленного сорбента Katalco в интервале температур 250–475 °С (6) и сорбента ZnO2SC по данным [67] для изотерм 600, 500, 400, 300 °С (кривые 2–5 соответственно)

за 14 мин. Расход оксида цинка на реакцию с сероводородом, приведенный к массе навески, составляет:

$$G_{\text{ZnO}}^p = \frac{m_{14} - m_1}{60(\tau_{14} - \tau_1)m_0}; \quad (3)$$

$$G_{\text{ZnO}}^p = \frac{0,86 \cdot 10^{-6}}{60 \cdot 14 \cdot 92,55 \cdot 10^{-6}} = 1,11 \frac{\text{кг ZnO}}{\text{кг сорбента} \cdot \text{с}}.$$

Расход сероводорода, идущего на реакцию с оксидом цинка, в пересчете на 1 кг сорбента составляет:

$$G_{\text{H}_2\text{S}}^p = G_{\text{ZnO}}^p \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{ZnO}}}; \quad (4)$$

$$G_{\text{H}_2\text{S}}^p = 0,04 \cdot \frac{34}{81} = 4,72 \cdot 10^{-6} \frac{\text{кг H}_2\text{S}}{\text{кг сорбента} \cdot \text{с}},$$

где G_{ZnO}^p – массовый расход оксида цинка на реакцию; m_{14} – масса навески в момент времени 14 мин; m_1 – масса навески в момент времени 1 мин; M_{ZnO} – молярная масса оксида цинка, кг/моль; $G_{\text{H}_2\text{S}}^p$ – массовый расход сероводорода на реакцию; $M_{\text{H}_2\text{S}}$ – молярная масса сероводорода, кг/моль.

Расчет для окиси цинка проводился в интервале температур 250–950 °С со скоростью изменения температуры 20 °С/мин. Нормальный расход однопроцентной смеси сероводорода в аргоне был

принят равным 0,2 л/мин. Масса засыпки окиси цинка 16,9 мг. Диаметр частиц 50 мкм.

Моделирование поведения промышленного сорбента Katalco так же проходило при изменяющейся температуре в интервале 250–475 °С со скоростью 20 °С/мин. В качестве навески брался шарик диаметром 3 мм массой 92 мг. Нормальный расход однопроцентной смеси сероводорода в аргоне был принят равным 0,2 л/мин. Температура газа на входе в реактор принималась 27 °С как для расчета конверсии окиси цинка, так и для расчета конверсии промышленного сорбента.

Численные исследования конверсии сорбента на основе оксида цинка марки ZnO2SC проводились при постоянных температурах 300, 400, 500 и 600 °С. Расчет велся в программе ANSYS Fluent. Средний диаметр частиц составлял 125 мкм. Масса навески не превышала 500 мг. Расход газ-имитатора равнялся 500 мл/мин с содержанием сероводорода в азоте 500 ppmv. В результате моделирования были получены 4 графика конверсии сорбента с течением времени (рис. 8).

Заключение

В целом, расчетная модель показала свою работоспособность как для динамических, так и для изотермических условий, для частиц разного диаметра и состава, для разных навесок 16–500 мг, что делает ее пригодной для дальнейших расчетов

более сложных систем. Данные экспериментов и расчетная модель могут стать частью технических рекомендаций и нормативов для проектной разработки системы глубокой сухой высокотемпературной сероочистки с использованием сорбентов на основе оксида цинка в составе парогазовой ус-

тановки с внутрицикловой газификацией твердых топлив.

Исследование выполнено в Уральском федеральном университете за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-19-00524).

Литература/References

1. Проект Энергетической стратегии России на период до 2035 года. – М.: Изд-во Министерства энергетики РФ, 2014. – 100 с. [*Proekt Energeticheskoy strategii Rossii na period do 2035 goda* (Project of Energy Strategy of Russia for the Period Until 2035). Moscow, Publ. House of Energy Department of the Russian Federation, 2014. 100 p.]
2. Higman, C. *Gasification*. New York, Elsevier, 2003. 320 p.
3. Ashok D. *Combined cycle systems for near zero emission power generation*. New York, Elsevier, 2012. 250 p.
4. Ubel K., Guenther U., Hannemann F., Schiffers U., Yilmaz H. Development and Engineering of a Synthetic Gas Cooler Concept Integrated in a Siemens Gasifer Design. *Fuel*, 2014. pp. 879–888. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.03.020
5. Gupta R., Turk B., Lesemann M. Status of RTI/Eastman Warm Gas Clean-Up Technology and Commercialization Plans. *Gasification Technologies Conference*. Washington, 2008. pp. 50–62.
6. Aysel T. *Desulfurization of Hot Coal Gas*. Berlin, Springer-Verlag, 1998. 340 p. DOI: 10.1007/978-3-642-58977-5
7. Рябов Г.А., Санкин Д.А., Фоломеев О.М. Сжигание и газификация топлив в химических циклах – новое применение технологии циркулирующего кипящего слоя для улавливания CO₂. Известия Российской академии наук. Энергетика. 2014. № 5. С. 27–36. [Ryabov G.A., Sankin D.A., Folomeev O.M. (Combustion and Gasification of Fuels in Chemical Cycles – Modern Application of Circulated Fluidized Bed Technology for CO₂ Capture). *Bulletin of Russian Academy of Sciences. Power Engineering*, 2014. pp. 27–36. (in Russ.)]
8. Xiao Y., Li Z., Wang B., Zhao L. Thermodynamic Performance Assessment of IGCC Power Plants with Various Syngas Cleanup Processes. *Journal of Thermal Science*. 2012. pp. 391–403. DOI: 10.1007/s11630-012-0560-3
9. Low Emission Gas Turbine Technology for Hydrogen-Rich Gas. Department of Mech.&Structural Eng. And Material Science University of Stavanger, Stavanger, 2010.
10. Giuffrida A., Romano M., Lozza G. Thermodynamic Analysis of Air-Blown Gasification for IGCC Applications. *Applied Energy*, 2011. pp. 3949–3958. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.04.009
11. Епихин А.Н., Крылов И.О., Сомов А.А. Перспективы использования природных железомарганцевых сорбентов сероводорода для высокотемпературной очистки синтез-газ. Электрические станции. 2012. № 2. С. 29–34. [Epikhin A.N., Krylov I.O., Somov A.A. (Prospects of Application of Natural Iron Manganese Hydrogen Sulfide Sorbents for High Temperature Syngas Desulfurization). *Electrical Stations*, 2012, pp. 29–34. (in Russ.)]
12. Ольховский Г.Г., Сучков С.И., Епихин А.Н. Исследование системы газификации углей с высокотемпературной очисткой генераторного газа. Теплоэнергетика. 2006. № 7. С. 67–73. [Ol'khovskiy G.G., Suchkov S.I., Epikhin A.N. (Research of Coal Gasification System with Hot Gas Desulfurization). *Steam Power Industry*, 2006, pp. 67–73. (in Russ.)]
13. Hasegawa T. Gas Turbine Combustion and Ammonia Removal Technology of Gasified Fuels. *Energies*, 2010, pp. 335–449. DOI: 10.3390/en3030335
14. Levenspiel O. *Chemical reaction engineering*. New York, John Wiley&Sons, 1999. 350 p.
15. Ma Z., Zheng X., Chang L., He R., Bao W. Desulfurization Kinetics of ZnO Sorbent Loaded on Semi-Coke Support for Hot Coal Gas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012. pp. 556–562 DOI: 10.1016/S1003-9953(11)60404-0

Каграманов Юрий Александрович, аспирант кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; KagramanovYA@yandex.ru.

Тупоногов Владимир Геннадьевич, д-р техн. наук, профессор кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; v.g.tuponogov@urfu.ru.

Рыжков Александр Филиппович, д-р техн. наук, профессор кафедры «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; af.ryzhkov@mail.ru.

Поступила в редакцию 26 октября 2016 г.

DESIGN OF SYNTHESIS GAS DEEP DESULFURIZATION SYSTEM

Yu.A. Kagramanov, *KagramanovYA@yandex.ru*,
V.G. Tuponogov, *v.g.tuponogov@urfu.ru*,
A.F. Ryzhkov, *af.ryzhkov@mail.ru*

*Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russian Federation*

Experiments with thermogravimetric analyzer determined kinetic characteristics of clean zinc oxide (GOST 10262–73) and dynamic characteristics of Katalco 32-4 Johnson Matthey sorbent. Obtained data enable calculation of the sorbent volume required for a complete synthesis gas desulfurization, duration of sorbent working cycle, sorbent conversion rate and general kinetic characteristics of hydrogen sulfide absorption by zinc oxide. Chemical process simulation considering transient multiphase hydrodynamics resulted in the conversion rate of ZnO/SC oxide zinc with different isotherms and parameters of process involving pure zinc oxide and Katalco sorbent within 250 – 950 °C temperatures range.

Keywords: hydrogen sulfide, desulfurization, zinc oxide, kinetics, transient multiphase hydrodynamics.

Received 26 October 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Каграманов, Ю.А. Разработка системы глубокой сероочистки синтез-газов / Ю.А. Каграманов, В.Г. Тупоногов, А.Ф. Рыжков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Энергетика». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 5–11. DOI: 10.14529/power160401

FOR CITATION

Kagramanov Yu.A., Tuponogov V.G., Ryzhkov A.F. Design of Synthesis Gas Deep Desulfurization System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Power Engineering*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 5–11. (in Russ.) DOI: 10.14529/power160401
