

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 621.762.3:661.96

**Кожан А.П., Богомолов В.А.,
Ховавко А.И., Бондаренко Б.И., Семейко К.В.**
Институт газа НАН Украины, Киев

Исследование процесса получения водорода пиролизом углеводородов в аппарате с электротермическим псевдооживленным слоем

Изучена возможность получения водорода термическим крекингом газообразных углеводородов в аппаратах с электротермическим кипящим слоем. Исследованы электрофизические свойства кипящего слоя электропроводящих частиц. На лабораторной установке при температуре 1500 °С из метана получен газ с содержанием водорода 98 %. В качестве побочного продукта получается сверхчистый пироуглерод.

Ключевые слова: водород, электротермический кипящий слой, пироуглерод.

Вивчено можливість отримання водню термічним крекінгом газоподібних вуглеводнів у апаратах з електротермічним псевдооживленим шаром. Досліджено електрофізичні властивості киплячого шару з частинок, що проводять струм. На лабораторній установці при температурі 1500 °С з метану отримано газ зі вмістом водню 98 %. Як побічний продукт отримується надчистий піровуглець.

Ключові слова: водень, електротермічний псевдооживлений шар, піровуглець.

Водород является энергетически выгодным (теплота сгорания 285,75 МДж/моль) и экологически чистым энергоносителем, так как при его сжигании образуется вода. В связи с этим важной составляющей современных энергетических проектов становится водородная энергетика. Объем мирового рынка водорода составляет 50 млрд долл. и, согласно информации Национальной водородной ассоциации США, будет увеличиваться ежегодно на 5–10 %. Наряду с традиционными способами получения водорода (конверсия метана, электролиз, газификация угля) разрабатываются новые методы [1].

Широко применяемый электролизный метод производства водорода требует значительных энергос затрат. Так, на получение 1 м³

водорода теоретически необходимо израсходовать около 3 кВт·ч электроэнергии, а практически (с учетом производительности электролизеров) 4–5 кВт·ч. Известные плазменные методы не позволяют работать непрерывно, и на практике их работа довольно нестабильна. Наиболее эффективными являются окислительно-конверсионные технологии переработки углеводородов. Однако, газ получаемый данными способами, всегда содержит примеси окислителей (Н₂О и СО₂), что не всегда приемлемо или требуется дорогая доочистка водорода.

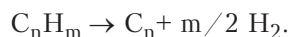
Авторы исследовали процесс получения технического водорода методом разложения углеводородов в электротермическом псевдооживленном слое (ЭТПС), представляющем собой

псевдооживленный слой электропроводящих частиц, обогреваемый непосредственным пропуском через него электрического тока. Указанный способ подвода тепла объединяет преимущества псевдооживленного слоя и электрического нагрева.

Для аппаратов с ЭТПС характерно отсутствие в рабочей зоне электронагревателей, поскольку элементом, который отдает тепло, является сам псевдооживленный слой [2, 3]. Другая особенность — возможность изменения в реакционной зоне технологических параметров: температуры, напряженности электрического поля и состава газовой фазы. Напряженность поля регулируется подбором материала слоя и изменением геометрии электродной системы.

Такие особенности ЭТПС, как высокая и достаточно равномерная температура по всему объему и возможность подвода к слою большого объема тепла, делают его привлекательным для организации многих технологических процессов, основанных на эндотермических реакциях. К таким процессам можно отнести химические процессы переработки различных видов топлива для получения водорода, в частности, природного газа, которые идут при высокой температуре или со значительным теплопоглощением.

Конверсия метана водяным паром, углекислотой или воздухом, а также термическое разложение метана (пиролиз) в условиях ЭТПС могут быть реализованы при $T = 1300\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет избежать использования катализаторов. Термическое разложение углеводородов осуществляется по следующей реакции, которая имеет отрицательный тепловой эффект:



Для расщепления метана при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ необходимо затратить $4796,46\text{ кДж/кг}$, для пропана при той же температуре — $3908,79\text{ кДж/кг}$. Поэтому для непрерывного проведения термического расщепления углеводородов в зону реакции необходимо подводить значительное количество тепла. Скорость реакции достигает больших значений, начиная от температуры выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Характерно, что разложение метана при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ идет вдвое быстрее на поверхности насадки, чем в объеме [4]. Реакция разложения метана на насадке идет по первому порядку с энергией активации $174,5\text{ кДж/моль}$, которая ниже энергии активации этой же реакции в объеме. При достаточных температуре и времени реакции конечными продуктами расщепления являются водород и углерод. Структура выделяющегося углерода зависит от условий

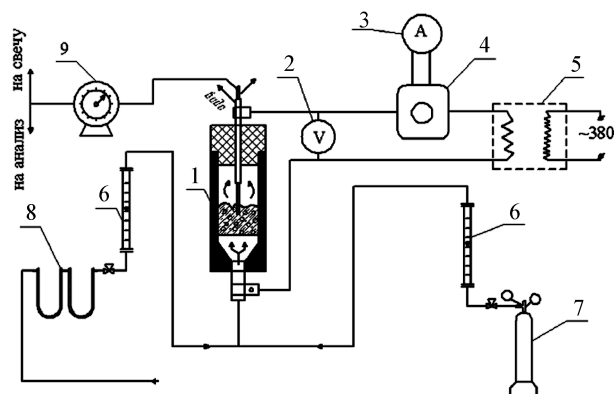


Рис.1. Технологическая схема экспериментальной установки термического крекинга углеводородов в аппарате с электротермическим слоем: 1 — реактор; 2 — вольтметр; 3 — амперметр; 4 — измерительный трансформатор тока; 5 — силовой трансформатор; 6 — ротаметр; 7 — баллон; 8 — осушитель; 9 — газовые часы.

проведения процесса, прежде всего от температуры и наличия поверхности контактирования.

Созданию аппаратов с ЭТПС предшествовали исследования электрических свойств псевдооживленного слоя. Изучалась зависимость удельного электросопротивления слоя (УЭС) от скорости газа, высоты псевдооживленного слоя и размера его зерен. Увеличение размеров частичек слоя сопровождается уменьшением УЭС. Это можно объяснить тем, что более крупные частички, имея большую кинетическую энергию, при столкновении лучше контактируют одна с другой и с электродами. Опыты показали, что основную причину падения величины УЭС с ростом высоты слоя, по-видимому, можно объяснить уменьшением однородности псевдооживления. По мере возрастания высоты исходного слоя однородность псевдооживления заметно ухудшается, что выражается увеличением размеров газовых пузырей и амплитуды пульсаций давления в слое, а также уменьшением частоты этих пульсаций.

Увеличение высоты засыпки для всех фракций приводит к уменьшению УЭС. Эта зависимость описывается эмпирическим уравнением, которое имеет вид:

$$\rho_{\text{сл}} = A H^n,$$

где A — постоянный коэффициент; H — высота неподвижного слоя; n — показатель степени.

Например, при постоянной скорости газа $w = 0,49\text{ м/с}$ зависимость УЭС от высоты слоя фракции графита $0,25\text{--}0,50\text{ мм}$ имеет такой вид:

$$\rho_{\text{сл}} = 18000 H^{-1,3},$$

где $\rho_{\text{сл}}$ — УЭС псевдооживленного слоя; H — удельная высота слоя в спокойном состоянии.

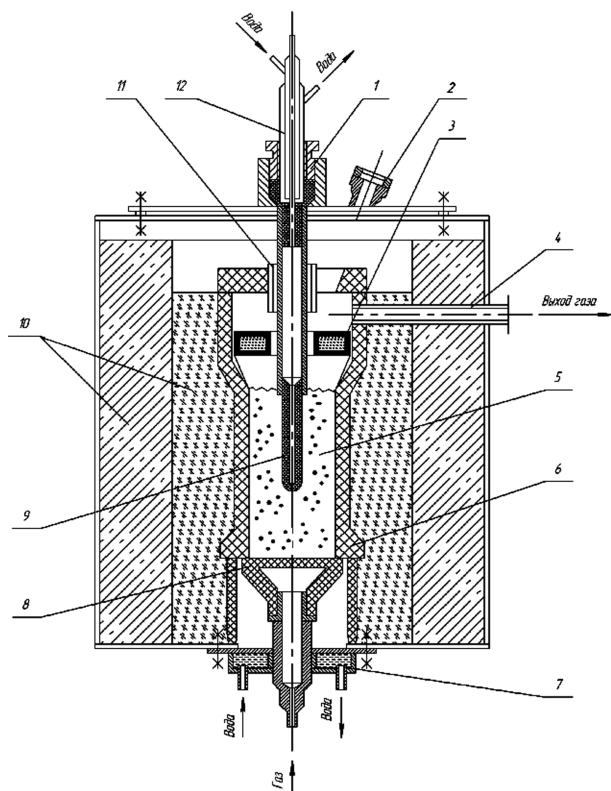


Рис.2. Реактор с ЭТПС для проведения высокотемпературных процессов (до 2000 °С): 1 – уплотнитель электрода; 2 – смотровое окно; 3 – тепловой экран; 4 – патрубок выхода газа; 5 – псевдооживленный слой; 6 – графитовый корпус; 7 – нижняя крышка; 8 – газораспределительная решетка; 9 – графитовый электрод; 10 – теплоизоляция; 11 – электроизоляционная втулка; 12 – электрододержатель.

Для других фракций при относительной скорости псевдооживления $N = 1,3$ получены следующие эмпирические зависимости: 0,075–0,14 мм – $\rho_{\text{сл}} = 48000 N^{-1,35}$; 0,7–1,2 мм – $\rho_{\text{сл}} = 585 N^{-0,62}$; 1,2–2 мм – $\rho_{\text{сл}} = 58 N^{-0,32}$; 2–3 мм – $\rho_{\text{сл}} = 13,5 N^{-0,142}$.

Лабораторные эксперименты по разложению метана в ЭТПС были проведены на специально созданной установке, которая состояла из реактора, систем подачи газа и электроэнергии, а также контрольно-измерительных приборов (рис.1). Рабочие узлы реактора с центральным электродом были выполнены из графита (рис.2).

В опытах исследовалась зависимость глубины разложения углеводородов природного газа от температуры процесса и времени пребывания реагентов в слое. Изменение температуры проводилось при постоянной подаче сырья в реактор. Время контакта определялось с учетом увеличения действительной скорости при увеличении температуры псевдооживленного слоя, а

также увеличению объема смеси в результате реакции. Формула для расчета времени контакта для конкретных условий имеет такой вид:

$$\tau = (982800 v / Q_{\Gamma}) (273 + T) (x + 1),$$

где v – объем псевдооживленного слоя, м³; Q_{Γ} – объемный расход природного газа, м³/ч; T – температура слоя, °С; x – степень разложения метана.

В реактор подавался природный газ следующего состава, % (об.): CH₄ – 92,48; C₂H₆ – 4,29; C₃H₈ – 0,73; C₄H₁₀ – 0,37; N₂ – 1,27; CO₂ – 0,86. Из сети низкого давления газ в количестве 1,5–3 л/мин поступал в осушитель, а затем в реактор. Для продувки системы использовался азот из баллонов. Реактор установки был выполнен по схеме с центральным электродом, погруженным в кипящий слой сверху. Корпус реактора представлял собой цилиндрическую трубу с внутренним диаметром 60 мм. Нижняя конусная часть реактора заполнялась зернами графита, размером 0,5–3,0 мм, выполняющими роль газораспределительного устройства. В качестве материала кипящего слоя применялись две фракции графитовых частиц: 0,07–0,14 и 0,14–0,25 мм.

Опыты показали, что в пирогазе, кроме водорода, содержатся непрореагировавший метан, примеси этана и этилена, оксид углерода и азот. Состав газа при разных условиях проведения процесса приведен в таблице.

Относительно низкий выход водорода при использовании частиц фракции 0,14–0,25 мм объясняется меньшим временем контакта в этом случае. При оценке результатов опытов необходимо иметь в виду, что часть газа, подаваемого на псевдооживление, проходит через слой в газовых пузырях. И несмотря на то, что между газовым пузырем и слоем имеется газообмен, некоторое количество метана может пройти через реактор, не вступив в контакт с частичками слоя. Эта часть сырья нагревается до более низкой температуры, чем средняя температура слоя. Кроме того, разложение метана в газовой фазе идет хуже, чем на поверхности насадки. Углерод, выделяющийся при крекинге, при 1400–1500 °С почти весь откладывается на частицах слоя в виде серебристо-серого плотного пирографита. Другая его часть выносятся газом из слоя в виде мелкодисперсной сажи.

Как видно из приведенных данных, содержание водорода в пирогазе достаточно высокое. Очевидно, такой газ, имеющий вдобавок высокую температуру, может быть использован в качестве восстановителя в металлургии. В виде побочного, но не менее ценного продукта выде-

Результаты экспериментов по пиролизу природного газа в электротермическом псевдооживленном слое

Параметры процесса конверсии		Содержание компонентов в газе, % (об.)					Степень пре- вращения x
T, °C	время контакта, с	H ₂	CH ₄	ΣC ₂ +	CO	N ₂	
Фракция 0,14–0,25 мм, высота слоя 100 мм							
800	1,045	31,0	64,17	2,35	0,73	1,75	0,19
900	0,855	49,3	47,05	1,45	0,65	1,55	0,34
1000	0,716	64,4	32,6	0,99	0,59	1,42	0,49
1100	0,641	72,16	25,52	0,40	0,57	1,35	0,58
1200	0,577	77,6	20,24	0,30	0,55	1,31	0,65
1300	0,525	82,82	15,13	0,25	0,53	1,27	0,73
1400	0,488	85,0	13,01	0,22	0,52	1,25	0,76
1500	0,453	87,05	11,0	0,20	0,52	1,23	0,79
Фракция 0,07–0,14 мм, высота слоя 80 мм							
800	2,035	40,3	53,07	1,61	1,16	0,86	0,27
900	1,64	61,6	35,41	1,20	1,03	0,76	0,46
1000	1,40	75,0	22,5	0,83	0,96	0,71	0,62
1100	1,285	77,2	20,53	0,65	0,93	0,69	0,65
1200	1,15	83,74	14,14	0,52	0,92	0,68	0,74
1300	1,063	88,5	9,45	0,48	0,91	0,67	0,82
1400	0,976	94,42	3,7	0,32	0,9	0,66	0,92
1500	0,898	98,0	0,5	0,10	0,8	0,6	0,98

ляется значительное количество сверхчистого пирографита, использование которого улучшит экономические показатели процесса. Но и без этого затратные показатели у этого процесса не хуже, чем при получении водорода электролизом воды. Преимуществом процесса является одностадийность получения водорода и низкие капиталовложения.

Нами была проведена приблизительная оценка энергозатрат на получение 1000 м³ водорода при разложении в реакторе ЭТПС метана и пропана. Так, на разложение CH₄ при T = 1500 °C только физическое тепло необходимо затратить 1224 кВт·ч, а C₃H₈ — 1176 кВт·ч. При этом выделится пироуглерода соответственно около 267 и 490 кг. Если принять, что КПД реактора 50 %, то расход электроэнергии на получение 1000 м³ водорода в случае конверсии метана составит 1836 кВт·ч, а пропана — 1764 кВт·ч. Для получения сверхчистого водорода полученный газ можно очищать при помощи мембранной сепарации.

Выводы

Пиролиз углеводородов в электротермическом псевдооживленном слое может рассматриваться как один из перспективных способов получения водорода. Энергозатраты при данном способе ниже, чем при способе получения водо-

рода электролизом воды. Побочный продукт процесса — высокочистый пироуглерод — является не менее ценным продуктом, чем водород. Водородсодержащий газ с содержанием водорода до 90–96 %, имеющий высокую температуру, может быть использован в металлургии в качестве восстановительного газа. В случае, когда необходим высокочистый водород, может быть использована мембранная технология его очистки.

Список литературы

1. Фундаментальні проблеми водневої енергетики // Наук. звіт. сесія : Тези доп., Київ, 24–25 лист. 2010 р. — Київ, 2010. — 98 с.
2. Goldberger W.M., Hanway J.E., Langston B.G. The electrothermal fluidized bed // Chem. Eng. Prog. — 1965. — Vol. 61, № 2. — P. 63–67.
3. Бородуля В.А. Высокотемпературные процессы в электротермическом кипящем слое. — Минск : Наука и техника, 1973. — 176 с.
4. Богомолов В.А. Исследование осаждения пироуглерода на частицах в реакторе с электротермическим псевдооживленным слоем // Каталит. конверсия углеводородов. — 1981. — № 6. — С. 28–33.
5. Кожан А.П., Махорин К.Е., Гориславец С.П. Электросопротивление кипящего слоя графитовых частиц // Инж.-физ. журн. — 1968. — Т. 15, № 4.

Поступила в редакцию 28.11.11

**Kozhan A.P., Bogomolov V.A.,
Khovavko A.I., Bondarenko B.I., Simeyko K.V.**

The Gas Institute of NASU, Kiev

The Investigation of Hydrogen Production by Hydrocarbons Pyrolysis in Electrothermal Fluidized Bed Apparatus

The possibility of hydrogen production by thermal cracking of fluid hydrocarbon in electrothermal fluidized bed apparatus is explored. The electrophysical properties of fluidized bed with conductive particles are investigated. By the laboratory installation at 1500 °C the gas with hydrogen content of 98 % from the methane raw is obtained. The superpure pyrocarbon as by-product is co-obtained.

Key words: hydrogen, electrothermal fluidized bed, pyrocarbon.

Received November 28, 2011

УДК 620.197

**Мищенко Н.В.¹, Сизая О.И.²,
Королев А.А.², Мищенко А.Н.¹**

¹ Черниговский государственный институт экономики и управления

² Черниговский государственный технологический университет

Влияние эксплуатационных факторов на коррозионные разрушения свинцовых пластин аккумуляторов

Исследовано взаимное влияние эксплуатационных факторов на коррозионные процессы, происходящие в свинцовых аккумуляторах: высокая агрессивность рабочего раствора, перепад температур в широких пределах, режим движения электролита. С изменением температуры и времени на поверхности свинцовой пластины происходят процессы формирования и разрушения пленки соединений свинца, которая создает диффузионный барьер для агрессивной среды электролита. Установлено, что при экспозиции 3 ч наблюдается экстремально низкая скорость коррозии при 60 °C для всех режимов движения электролита.

Ключевые слова: коррозия, кислотные аккумуляторы, свинцовые пластины.

Досліджено взаємний вплив експлуатаційних факторів на корозійні процеси, що відбуваються у свинцевих акумуляторах: висока агресивність робочого розчину, зміна температур у широких межах, режим руху електроліту. Зі зміною температури та часу на поверхні свинцевої пластини відбуваються процеси формування та руйнування плівки сполук свинцю, що створює дифузійний бар'єр для агресивного середовища електроліту. Встановлено, що при експозиції 3 год спостерігається екстремально низька швидкість корозії при 60 °C для всіх режимів руху електроліту.

Ключові слова: корозія, кислотні акумулятори, свинцеві пластини.

Большое количество свинца используется в производстве аккумуляторов. Первый работоспособный свинцово-кислотный аккумулятор был изобретен в 1859 г. французским ученым Гастоном Планте. С тех пор он получил очень

много конструктивных изменений, но его основа осталась неизменной — две пластины, погруженные в кислотный раствор электролита. Анализ работы стартерных аккумуляторов показал, что одной из основных причин выхода