

На правах рукописи

А. А. ГАВРИЛОВА

ИЗУЧЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ЖЕЛЕЗО-ПАРОВОГО
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМ
ВОССТАНОВИТЕЛЕМ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители:
доктор технических наук Н. В. ШИШАКОВ
кандидат технических наук В. В. ЛЕБЕДЕВ

Аз

В Советском Союзе созданы мощные химическая и нефтеперерабатывающая промышленности, дальнейшее развитие которых предусматривается историческими решениями XXI съезда КПСС.

Большой удельный вес водорода в различных технологических процессах указанных отраслей промышленности определяет экономику производства многих ценных химических продуктов (аммиака, метанола и др.). В то же время широко распространенные в промышленности методы производства водорода (конверсия водяного газа, глубокое охлаждение коксового газа и др.) не позволяют получать его по невысокой стоимости. Это в основном объясняется существующими ценами на сырье для производства газов (кокс, антрацит), сложностью и малой производительностью этих процессов получения водорода.

В связи с вышесказанным, разработка новых методов получения водорода на основе дешевого сырья (природный газ, отбросные промышленные газы, угли открытых разработок, отходы угледобычи и пр.) имеет большое народнохозяйственное значение

Рассмотрение теоретических основ различных методов получения водорода показало, что одним из перспективных способов получения водорода может быть железо-паровой процесс. Существенным недостатком общеизвестного железо-парового метода получения водорода является его малая производительность, обусловленная периодичностью процесса, применением крупнокусковой руды и малой степенью использования дорогого водяного газа и пара.

Создание непрерывного железо-парового метода получения водорода с применением мелкозернистых руд или контактов и дешевых восстановителей увеличит производительность процесса и значительно улучшит его экономику.

Возможность эффективного использования газовых восстановителей в непрерывном железо-паровом процессе получения

944540.
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

водорода показана в ИГИ АН СССР, Институте нефти АН СССР, Лен. НИИ и др.

Применение в качестве восстановителя в железо-паровом процессе непосредственно твердого топлива изучено еще совершенно недостаточно.

В то же время организация железо-парового процесса с твердым восстановителем позволит значительно улучшить экономику производства водорода, так как при этом исключается предварительная газификация топлива для получения восстановительного газа и появляется возможность использования в процессе дешевых низкосортных топлив. Указанное направление организации железо-парового процесса получения водорода разрабатывалось в ГИАП и ВНИИ НП. Сотрудниками ГИАП была показана возможность получения водорода в железо-паровом процессе с твердым восстановителем и изучена окислительная стадия процесса. Однако отсутствие работ по изучению кинетики восстановительной стадии процесса и кинетики попеременного восстановления и окисления окислов железа с использованием натуральных топлив не позволяет до настоящего времени оценить и организовать технологический процесс получения водорода с твердым восстановителем.

Проведенный литературный обзор исследований по изучению кинетики реакций восстановления окислов железа углеродом и окисления железа водяным паром показал:

1. Имеющиеся работы по восстановлению окислов железа углеродом проведены в вакууме и полученные в них результаты не могут быть использованы для оценки кинетики процесса, протекающего при атмосферном давлении; не имеется исследований по изучению кинетики восстановления окислов железа натуральными низкосортными топливами.

В выводах различных авторов имеются противоречивые суждения о кинетике процесса восстановления и его определяющей стадии.

2. Имеющиеся исследования по изучению кинетики окисления железа массивных образцов и частично восстановленных мелко-зернистых образцов железа содержат противоречивые выводы и приводимые в них результаты не могут быть сопоставлены в виду различия применяемых методик. До настоящего времени не изучена кинетика окисления водяным паром мелкозернистых пористых образцов чистого железа и образцов окислов железа предварительно восстановленных углем (с зольно-углеродным остатком) и имеющих различные степени восстановления.

Таким образом задачи исследования сводятся к следующему:

1. Изучение кинетики восстановления окислов железа различными твердыми восстановителями (углерод, натуральные топлива).

2. Исследование кинетики окисления мелкозернистых высокопористых образцов железа водяным паром.

3. Нахождение основных кинетических закономерностей процесса получения водорода при попеременном восстановлении и окислении одной загрузки Fe_3O_4 с использованием в качестве восстановителей натуральных топлив.

4. Разработка принципиальной технологической схемы непрерывного железо-парового процесса получения водорода с твердым восстановителем.

Для изучения восстановительной и окислительной стадий железо-парового процесса были разработаны две методики исследования. Первая методика позволяла изучать скорость восстановления окислов железа углеродом в условиях их наибольшего контакта (прессованные смеси) при атмосферном давлении с автоматической записью кривых изменений веса и температуры со временем.

Смесь окисла железа и сажи, спрессованная в виде шарика диаметром 6—7 мм ($P = 400$ мг), помещалась в платиновую корзиночку, подвешенную к платина-платинородиевой термопаре, прикрепленной к одному плечу крутильных весов (чувствительность 0,003 г на 1 мм шкалы).

Опыты проводились в атмосфере азота. Изменение веса и температуры записывалось на фотобумаге.

Образующийся в процессе восстановления газ улавливался в два поочередно включаемых газометра и определялся его состав.

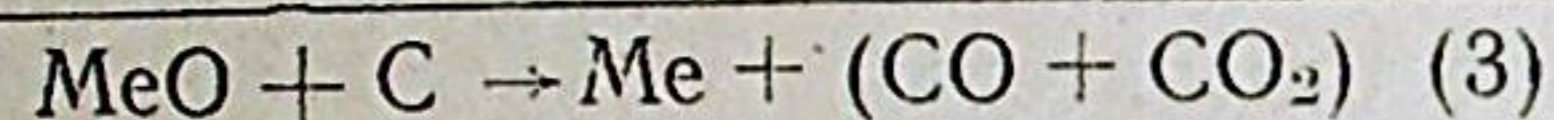
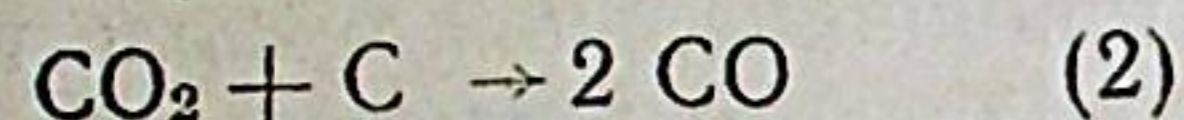
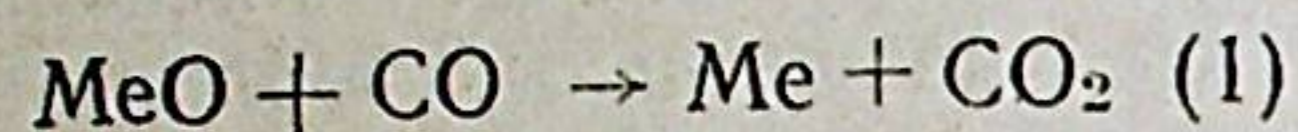
Вторая методика была создана для восстановления мелкозернистых окислов железа натуральными топливами в слое с последующим окислением их водяным паром.

В бункер помещалась смесь окиси железа и восстановителя необходимых фракций. Кварцевый реактор нагревался съемной электропечью до заданной температуры, после чего смесь из бункера сыпалась на сетку реактора. Выделяющийся газ в заданные промежутки времени отбирался в пипетки, а его количество записывалось автоматическим поплавковым самописцем. После восстановления Fe_3O_4 в слой подавался пар из парообразователя. Количество выделившегося водорода во времени записывалось самописцем.

Разработанные методики отличались от существующих визуальных методов исследования автоматической регистрацией протекания процессов, что позволяло с большой точностью

изучить кинетику восстановления окислов железа и окисления железа.

Наиболее распространенная и подтвержденная многими исследователями теория механизма прямого восстановления окислов металлов твердым углеродом сводится к следующей схеме:



Для оценки скорости суммарного процесса, протекающего по вышеуказанному механизму, необходимо знать кинетическое соотношение двух последовательно протекающих реакций (1) и (2).

Изучение температурной зависимости скорости восстановления Fe_2O_3 сажей ($t = 1000\text{—}1100^\circ\text{C}$) при различном содержании углерода в смеси (15% и 37,5%) показало изменение величины кажущейся энергии активации с увеличением степени восстановления окисла железа.

При степенях восстановления Fe_2O_3 и Fe_3O_4 до 60—65% значение кажущейся энергии активации составляло 52700 — 60800 кал/моль, что характерно для реакции $\text{CO}_2 + \text{C}$. При степенях восстановления Fe_2O_3 , Fe_3O_4 выше 70% значение кажущейся энергии активации растет до 65500—84000 кал/моль. Увеличение значения кажущейся энергии активации говорит о возрастающей роли диффузионных процессов при этих условиях.

Для подтверждения указанного факта необходимо проследить характер изменения степени восстановления окисла от времени при различных температурах.

Если скорость восстановления определяется реакцией газификации $\text{CO}_2 + \text{C}$, то будет иметь место линейная зависимость степени превращения от времени, если же она лимитируется диффузионными процессами, то изменение степени восстановления будет подчиняться параболическому закону.

Исследование зависимости степени восстановления Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (y), выраженной в долях единицы от времени (τ), показывает, что до степени восстановления 62—70% имеется линейная зависимость y от τ и процесс описывается уравнением $y = K_1 \tau$.

Вычисленный по этому уравнению коэффициент K_1 имеет постоянное значение для каждой температуры и с ростом ее увеличивается.

Дальнейшее изменение степени восстановления со временем подчиняется параболическому уравнению: $y^n = K_2 \tau$, n — показатель параболической зависимости.

Показатель параболической зависимости « n » меняет свое значение от 1,7 до 3,6.

Рассчитанный по этому уравнению коэффициент пропорциональности имеет постоянное значение и растет с температурой.

Приведенные уравнения применимы для описания и расчета процессов прямого восстановления окислов железа углеродом.

Сопоставление и анализ полученных данных показывает, что при восстановлении Fe_2O_3 углеродом до 60—65% определяющей стадией процесса является реакция газификации $\text{CO}_2 + \text{C}$, протекающая по первому порядку. При больших степенях восстановления, по мере роста пленки низшего окисла и железа, процесс подчиняется параболическому уравнению, что говорит о том, что в этом случае более медленной лимитирующей стадией является диффузия газообразных веществ через образующийся покровный слой.

Состав газа, полученный при восстановлении Fe_2O_3 и Fe_3O_4 сажей, также свидетельствует об определяющей роли реакции $\text{CO}_2 + \text{C}$ в первый период восстановления. При малых степенях восстановления Fe_2O_3 до 25% в газе содержится 85—100% двуокиси углерода. С увеличением степени восстановления от 30 до 60% содержание двуокиси углерода снижается $\text{CO}_2 = 22\text{—}30\%$, а при степенях восстановления выше 60% газ состоит в основном из окиси углерода: $\text{CO} = 80\text{—}89\%$, $\text{CO}_2 = 20\text{—}11\%$.

Повышение содержания CO в газе не обеспечивает достаточно быстрого протекания реакции восстановления окисла металла, так как в этот период (степень восстановления выше 60%) скорость процесса лимитируется диффузией окиси углерода через слой образовавшегося железа.

Следующим этапом исследования было изучение возможности использования в качестве восстановителей окислов железа различных низкосортных топлив.

В качестве восстановителей применялись итатский и черемховский угли, запланированные к широкому использованию в народном хозяйстве.

Восстановление итатским полукоксом протекает более активно и сравнительно при более низких температурах (800—1000°C), чем черемховским полукоксом (1000—1100°C).

Наблюдаемое различие в восстановительной способности указанных топлив объясняется их различной активностью в реакции $\text{CO}_2 + \text{C}$.

Итатский полукокс является более реакционноспособным топливом, поэтому восстанавливает CO_2 при более низких температурах. Такое различие в активности итатского и черемховского углей зависит не только от природы, но и от состава минеральной части золы.

В золе итатского кокса содержится больше окислов щелочноземельных металлов, которые, как известно, катализируют реакцию $\text{CO}_2 + \text{C}$. Ввиду большей активности итатского полукокса последующие эксперименты по изучению кинетики восстановления окислов железа в слое проводились с коксом итатского угля.

Изучение восстановления Fe_3O_4 (фракция 0,25—0,5 мм) разными фракциями итатского кокса при 900°C показало, что скорость восстановления резко падает при переходе от прессованного образца к смеси Fe_3O_4 и итатского кокса фракции 0,25—0,5 мм.

Таким образом, роль диффузионных факторов значительно возрастает, если процесс восстановления проводится не со спрессованными, а со смесью мелкозернистых окислов и натуральных топлив.

Изучение зависимости степени превращения магнитной окиси железа, выраженной в долях единицы «у», от времени « τ » при восстановлении различными фракциями итатского кокса (900°C) подтверждает вышеуказанные выводы и показывает резкое возрастание влияния диффузионных факторов на скорость процесса при переходе от прессованной смеси к фракции итатского кокса 3 мм.

Изменение степени восстановления со временем (для прессованных образцов) подчиняется линейной зависимости до 61,9%.

С увеличением размера частиц линейный участок кривой $u-\tau$ сокращается. Для фракции 0,25—0,5 мм и 1—2 мм линейная зависимость сохраняется до степени восстановления 12,5%, а для фракции 2—3 мм до 8%.

Далее при больших степенях восстановления процесс подчиняется параболической зависимости. Показатель параболической зависимости в этом случае равен 2.

Экспериментальное исследование показало, что при увеличении фракции итатского кокса от 0,25—0,5 мм до 2—3 мм скорость восстановления уменьшается незначительно и имеет достаточно большое значение.

Следовательно, при практической реализации железо-парового процесса можно использовать в качестве восстановителя широкую фракцию кокса от 0,25 до 3 мм.

При восстановлении Fe_3O_4 итатским коксом (фр. 0,25—0,5 мм, $t = 980^\circ\text{C}$) установлено, что скорость ее восстановления со временем резко падает и после 15 минут становится незначительной. Поэтому увеличение времени восстановительной фазы железо-парового процесса сверх 15 минут нецелесообразно. За это время магнитная окись железа восстанавливается на 25% (от первоначальной степени восстановления 40—45%).

Изучение кинетики окисления железа водяным паром проводилось на частично и полностью восстановленных образцах магнитной окиси железа. Методическими опытами было установлено, что при скорости подачи пара 650 см/мин и размере зерна 0,1—0,5 мм создаются условия, когда процесс протекает в чисто кинетическом режиме. При этих условиях осуществлялись все последующие опыты.

В результате изучения температурной зависимости скорости окисления железа ($t = 590—678^\circ\text{C}$) установлено, что кажущаяся энергия активности реакции при степенях окисления до 55% изменяется незначительно и составляет 1200—1850 кал/моль.

При больших степенях окисления (выше 55%) по мере роста окисной пленки растет диффузионное сопротивление и значение энергии активации увеличивается до 4050 кал/моль.

Следовательно, кажущаяся энергия активации процесса окисления железа является величиной переменной и меняется (возрастает) с ростом окисной пленки.

Исследование зависимости степени окисления железа (y') от времени (τ') для различных температур показывает, что до степени окисления 55% имеется линейная зависимость y' от τ' и процесс описывается уравнением: $y' = K_1'\tau'$.

K_1' — коэффициент пропорциональный константе скорости химической реакции.

По мере образования окисной пленки скорость окисления уменьшается и изменение степени окисления со временем подчиняется параболическому закону: $y^n = K_2'\tau'$, K_2' — постоянная пропорциональная коэффициенту диффузии. Показатель степени параболической зависимости определяется по котангенсу угла наклона прямых $\lg y' - \lg \tau'$ к оси абсцисс. Для изученных условий его значение изменяется от 1,43 до 2,46.

На основании экспериментальных данных были вычислены величины K_1' и K_2' , имеющие постоянные значения для каждой температуры.

Так как скорость и степень окисления мелкозернистого железа определялись по количеству образовавшегося водорода, то приведенные выше уравнения и вычисленные значения

«К'» и «п» позволяют рассчитать процесс образования водорода для различных температур и интервалов времени.

Полученные экспериментальные данные показывают, что скорость образования водорода с течением времени резко падает и к концу второй минуты имеет малую величину, поэтому увеличение времени окисления образцов железа сверх двух минут нецелесообразно (малая степень разложения пара и пр.). При нахождении оптимальных условий окислительной стадии процесса для сравнения брались средние скорости образования водорода и разложения пара за 2 минуты. Опыты проводились на восстановленных стехиометрическим количеством итатского кокса образцах Fe_3O_4 фракции 0,25—0,5 мм.

Изучение средней скорости образования водорода и степени разложения пара при различных температурах (550—850°C) показало, что до 750°C происходит увеличение скорости окисления железа при одновременном увеличении степени разложения пара. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к повышению степени разложения пара и увеличению скорости процесса, поэтому оптимальной температурой для осуществления окислительной фазы будет температура 760°C.

Этот температурный оптимум объясняется тем, что при более высоких температурах происходит спекание образцов железа и уменьшение их активной поверхности. Изучение при указанной температуре средней скорости образования водорода при различных расходах пара (124—434 см/мин) показало, что увеличение скорости подачи пара сверх 291 см/мин не приводит к повышению средней скорости образования водорода (за 2 минуты), а степень разложения пара снижается с 53% до 32%. На основании этих данных можно считать, что оптимальный расход пара при $t = 760^\circ$ будет при скорости его подачи 291 см/мин.

Кинетическое исследование восстановительной и окислительной фаз железо-парового процесса позволили организовать и изучить стационарный процесс получения водорода при многократном попеременном восстановлении и окислении одной загрузки Fe_3O_4 (фр. 0,25—0,5 мм) с использованием в качестве восстановителя итатского кокса (фр. 0,25—0,5 мм).

Магнитная окись железа после каждого цикла (восстановление и окисление) отделялась магнитом от зольного остатка и снова направлялась в процесс с новой порцией кокса. При исследовании изменения степени восстановления Fe_3O_4 со временем при ее многократном восстановлении и окислении установлено, что устойчивый процесс протекает между степенями восстановления Fe_3O_4 40—65%, если стадия

восстановления продолжается 15 минут ($t = 960^\circ\text{C}$), а стадия окисления 1,2 минуты ($t = 760^\circ\text{C}$).

Для организации стационарного процесса получения водорода необходимо, чтобы загрузка магнитной окиси железа поступала в восстановительный аппарат, имея степень восстановления 40%, и в нем дополнительно восстанавливалась на 25% (до степени восстановления 65%). Поступая затем в окислительный аппарат, она должна в нем окислиться на 25% и при выходе из него иметь снова степень восстановления, равную 40%.

Так как по времени определяющей стадией является восстановительная фаза, то изменяя время ее протекания, можно гибко управлять процессом, проводя его в необходимом интервале степеней восстановления Fe_3O_4 .

В результате изучения стационарного процесса установлены расходные показатели и производительность железо-парового процесса получения водорода с твердым восстановителем.

Сокращение времени окислительной фазы до 1,2 минуты (большие скорости образования водорода) позволило получить достаточно высокую для данных условий степень разложения пара — 50,5%, и большую производительность по водороду — 5,57 м³ в час с 1 кг Fe_3O_4 . На получение 1 м³ водорода требуется израсходовать 1,6 кг кокса, степень использования которого в процессе составляет 44,8%. При восстановлении Fe_3O_4 выделяется 0,58 м³ газа с 1 кг кокса. В газе содержится $\text{CO} = 71,25\%$, $\text{H}_2 = 7,75\%$, $\text{CO}_2 = 20,9\%$.

Исследование состава газа, получаемого в окислительной фазе процесса, показало, что в нем содержится в среднем не более 0,3% = CO , 0,4% = CO_2 и $\text{H}_2 = 99,3\%$.

Проведенное исследование позволило разработать принципиальную технологическую схему нового непрерывного железо-парового процесса получения водорода с твердым восстановителем.

Установка состоит из следующих основных узлов: 1) восстановительного аппарата, 2) генератора водорода с теплообменником и электромагнитным сепаратором, 3) промежуточных бункеров для магнитной окиси железа и топлива, 4) газовой линии, включающей в себя теплообменник, камеру сгорания и газодувку, которая обеспечивает циркуляцию газового теплоносителя, 5) циркуляционной линии с газодувкой, обеспечивающей пневмотранспорт контакта, 6) пароперегревателя.

Мелкозернистые окись железа (или руда) и топливо поступают из бункеров в восстановительный аппарат. Во время восстановления выделяется газ, который отдает часть своего

тепла в бункерах, теплообменнике и через газодувку направляется в камеру сгорания, расположенную перед восстановительным аппаратом. Далее газ проходит через слой контакта и угля и поддерживает в нем необходимую температуру. Избыточное количество газа, обогащенного углекислотой, непрерывно отводится из средней части восстановительного аппарата и сбрасывается в атмосферу.

Восстановленная Fe_3O_4 с остатком топлива перетекает в окислительный аппарат, куда подается пар. Образовавшийся водород через пароперегреватель поступает в газгольдер. Смесь Fe_3O_4 и зольного остатка через теплообменник направляется на электромагнитный сепаратор, где происходит их разделение. Затем магнитная окись железа циркулирующим газом транспортируется в промежуточный бункер и снова возвращается в процесс.

Расчет теплового баланса процесса показал, что выделяющийся газ при восстановлении и неиспользованное топливо (55,2%) полностью обеспечивают получение водорода по разработанной технологической схеме.

Преимуществом нового непрерывного железо-парового метода получения водорода является его высокая производительность и использование в качестве восстановителей вместо газов, получаемых газификацией высокосортных топлив, различных низкосортных углей.

При использовании в качестве восстановителей углей открытых разработок стоимость получаемого предложенным методом водорода может конкурировать со стоимостью водорода, производимого конверсией природного газа.

Выводы

1. Разработаны новые методики для изучения восстановительной и окислительной стадий железо-парового процесса с автоматической записью кинетических кривых.

2. Изучена кинетика восстановления окислов железа сажей и коксом натуральных топлив.

Установлены определяющие стадии процесса прямого восстановления окислов при различных условиях.

Показано, что при восстановлении Fe_2O_3 и Fe_3O_4 сажей в первый период до степени восстановления 62,7—70% определяющей стадией является реакция $CO_2 + C$ и процесс описывается линейным уравнением $y = K_1\tau$.

При больших степенях восстановления окислов железа скорость процесса лимитируется диффузионными факторами и он подчиняется параболическому уравнению $y^n = K_2\tau$.

Рассчитаны величины, пропорциональные константам скорости реакции на линейном и параболическом участках кривой окисления. Определены показатели параболической зависимости.

Установлено, что в первый период восстановления кажущаяся энергия активации процесса составляет 53500—60500 кал/моль, а далее ее значение повышается и составляет 71400—80500 кал/моль.

3. Показана возможность достаточно эффективной организации процесса восстановления мелкозернистых окислов железа (фракции 0—3 мм) коксом итатского угля при температуре 900—1000°C.

4. Изучена кинетика окисления мелкозернистых образцов Fe_3O_4 , имеющих степень восстановления от 30 до 100%, водяным паром. Опыты проведены в чисто кинетической области.

Установлено, что в первый период окисления скорость реакции описывается линейным уравнением, а далее, по мере роста окисной пленки и увеличения диффузионного сопротивления, подчиняется параболическому уравнению. Найдено, что в первый период кажущаяся энергия активации реакции окисления составляет 1200—2000 кал/моль, а затем, во второй период, возрастает до 4000 кал/моль.

5. Определены оптимальные условия протекания окислительной фазы железо-парового процесса получения водорода.

Показано, что для эффективной организации процесса получения водорода его окислительная фаза должна осуществляться при наибольших скоростях образования водорода и продолжаться не более 2 минут.

6. Изучено попеременное восстановление и окисление одной загрузки мелкозернистой магнитной окиси железа с использованием в качестве восстановителя кокса итатского угля. Устойчивый процесс получения водорода протекает между степенями восстановления Fe_3O_4 40—65%, если стадия восстановления продолжается 15 минут ($t = 960^\circ C$), а стадия окисления 1,2 минуты ($t = 760^\circ C$). Получаемый водород содержит не более 0,3% CO.

7. Получены расходные показатели непрерывного железо-парового процесса получения водорода с твердым восстановителем, которые могут служить исходными данными для проектирования укрупненной опытной установки.

Производительность процесса по водороду составляет 5,57 м³ водорода в час с 1 кг загрузки.

8. Разработана принципиальная схема нового непрерывного железо-парового метода получения водорода с твердым восстановителем.

Преимуществом разработанного метода являются его простота, высокая производительность и использование в качестве восстановителей вместо газов, получаемых кислородной газификацией высокосортных топлив, различных низкосортных углей.

Результаты работы опубликованы в статье:

1. Химия и технология топлив и масел, № 3, 1958 г.
2. Комитет по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР.
Удостоверение о регистрации № 12035.
«Непрерывный железо-паровой метод получения водорода с твердым восстановителем».

