

Исследование установок с термохимической регенерацией теплоты на основе пароуглекислотной конверсии

Попов С. К., доктор техн. наук, Свистунов И. Н., бакалавр
НИУ “МЭИ”, Москва

Представлены разработки высокотемпературных установок с термохимической регенерацией (ТХР) теплоты газовых отходов на основе паровой и пароуглекислотной конверсии первичного топлива – природного газа. Изложен метод определения теоретического минимума расхода окислителя при пароуглекислотной конверсии природного газа с использованием в качестве окислителя газовых отходов теплотехнологического процесса. Приведены данные, подтверждающие целесообразность рассмотрения тепловых схем с ТХР на основе пароуглекислотной конверсии при решении задачи энергосбережения в высокотемпературных установках.

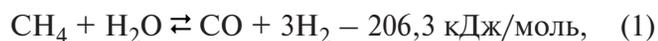
Ключевые слова: высокотемпературные теплотехнологические установки, термохимическая регенерация, энергосбережение, паровая конверсия, пароуглекислотная конверсия природного газа.

Теплота газовых отходов $Q_{г.о}$ высокотемпературных теплотехнологических установок (ВТУ) может занимать существенную долю в структуре теплового баланса теплотехнологического реактора (ТТР) — основного элемента ВТУ. Термохимическая регенерация теплоты газовых отходов ВТУ, работающих на природном газе, является одним из эффективных направлений энергосбережения.

Газовые отходы в общем случае — это смесь продуктов горения топлива (газовых отходов топочного процесса) и шихтовых газов (газовых отходов технологического процесса). На выходе из ТТР газовые отходы принято называть отходящими газами, а на выходе за пределы ВТУ в окружающую среду — уходящими газами.

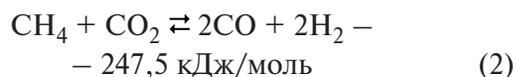
Термохимическая регенерация теплоты отходящих газов, основанная на эндотермической переработке природного газа в синтез-газ — вторичное топливо, может обеспечить высокую степень регенерации $Q_{г.о}$, поскольку при этом тепловой отход используется для повышения не только физической, но и химически связанной теплоты регенерирующих теплоносителей. В ряде случаев ТХР способна дать существенно больший энергосберегающий эффект, чем термическая регенерация.

Для осуществления ТХР могут быть использованы различные варианты конверсии природного газа, в частности паровая и пароуглекислотная. Паровая конверсия природного газа, протекающая (на примере метана — основного компонента природного газа) по реакции



составляет основу многих технических решений по термохимической регенерации в ВТУ, разработанных как в нашей стране, так и за рубежом [1 – 11].

Пароуглекислотная конверсия природного газа, протекающая по реакции



и по реакции (1), может быть организована в ВТУ с использованием в качестве окислителя части уходящих газов, которые содержат CO_2 и H_2O . Вариант тепловой схемы ВТУ с пароуглекислотной конверсией приведен на рис. 1.

Результаты исследования ТХР на основе пароуглекислотной конверсии и сопоставительный анализ ее энергетической эффективности и паровой конверсии для регенерации $Q_{г.о}$ представлены в [10, 12 – 14].

Реакция (2) отличается большим эндотермическим эффектом по сравнению с реакцией (1), поэтому процесс углекислотной конверсии характеризуется большими энергозатратами [15]. Следовательно, при организации ТХР на основе пароуглекислотной конверсии имеется возможность увеличить количество химически связанной теплоты синтез-газа (на единицу природного газа) по сравнению с ТХР на основе паровой конверсии, что может составить базу повышения эффективности ТХР.

Представляется актуальной задача выявления области предпочтительного применения того или иного варианта ТХР теплоты газовых отходов ВТУ для получения наибольшего энергосберегающего эффекта. В рамках реше-

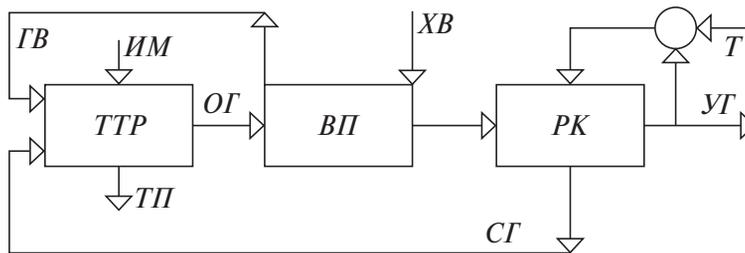


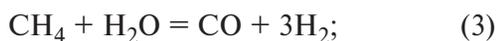
Рис. 1. Тепловая схема установки с ТХР на основе пароуглекислотной конверсии:

ТТР — теплотехнологический реактор; *ВП* — воздухоподогреватель; *ПК* — реактор конверсии; *ИМ* — исходный материал; *ТП* — технологический продукт; *ОГ* — отходящие газы; *УГ* — уходящие газы; *ХВ* — холодный воздух; *ГВ* — горячий воздух; *Т* — топливо (природный газ), *СГ* — синтез-газ

ния данной задачи необходимы исследования энергосберегающих тепловых схем ВТУ с ТХР на основе пароуглекислотной конверсии.

При анализе указанных тепловых схем требуется определять $(V_{г.о}^{конв})^0$ — теоретический минимум удельного расхода газовых отходов (уходящих газов) ВТУ для полного проведения пароуглекислотной конверсии природного газа, $м^3/м^3$. Частный случай определения $(V_{г.о}^{конв})^0$ без учета шихтовых газов рассмотрен в [13]. Ниже изложен более общий способ нахождения искомой величины.

Основная доля состава природного газа приходится на предельные углеводороды: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} . Паровая конверсия этих углеводородов (на примере трех веществ из представленного ряда) описывается уравнениями:



а углекислотная конверсия — уравнениями:



Пусть $V_{CH_4}^T$, $V_{C_2H_6}^T$, $V_{C_3H_8}^T$, $V_{C_4H_{10}}^T$, $V_{C_5H_{12}}^T$ — удельные объемы соответствующих углеводородов в составе топлива — природного газа, $м^3/м^3$. Из анализа стехиометрических коэффициентов в уравнениях (3) — (5) следует, что $(V_{H_2O}^{ок})^0$ — теоретический минимум удельного расхода водяного пара как окислителя для полного проведения паровой кон-

версии углеводородов — можно определить из выражения

$$(V_{H_2O}^{ок})^0 = V_{CH_4}^T + 2V_{C_2H_6}^T + 3V_{C_3H_8}^T + 4V_{C_4H_{10}}^T + 5V_{C_5H_{12}}^T. \quad (9)$$

Пусть $V_C^{т.уб}$ — удельный объем атомарного углерода в углеводородах топлива, $м^3/м^3$. Поясним физический смысл данной величины. Примем, что топливо — идеальный газ. Представим, что углеводороды топлива диссоциированы на атомы, также образующие идеальный газ. Например, при диссоциации $1 м^3$ метана CH_4 получится газовая смесь, состоящая из $1 м^3$ атомарного углерода и $4 м^3$ атомарного водорода. Если топливо состоит только из метана, то $V_C^{т.уб} = 1 м^3/м^3$. В более общем случае

$$V_C^{т.уб} = V_{CH_4}^T + 2V_{C_2H_6}^T + 3V_{C_3H_8}^T + 4V_{C_4H_{10}}^T + 5V_{C_5H_{12}}^T. \quad (10)$$

Из сопоставления уравнений (9) и (10) следует, что

$$(V_{H_2O}^{ок})^0 = V_C^{т.уб}. \quad (11)$$

В уравнениях углекислотной конверсии (6) — (8) стехиометрические коэффициенты перед CO_2 такие же, как и перед H_2O в соответствующих уравнениях (3) — (5). Следовательно, теоретический минимум удельного расхода CO_2 как окислителя для полного проведения углекислотной конверсии углеводородов по уравнениям (6) — (8)

$$(V_{CO_2}^{ок})^0 = (V_{H_2O}^{ок})^0. \quad (12)$$

Положим, что $1 м^3$ природного газа подвергается пароуглекислотной конверсии, причем его доля β участвует в паровой конвер-

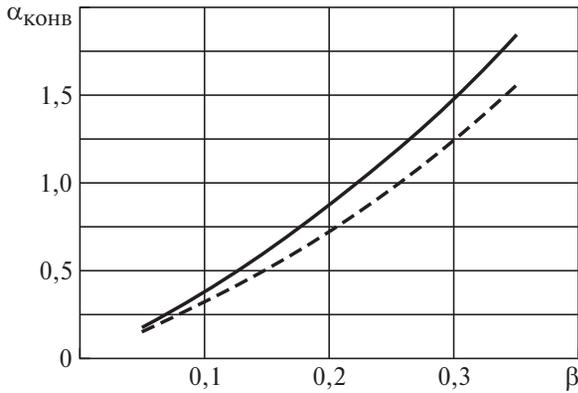


Рис. 2. Зависимости коэффициента расхода окислителя в процессе конверсии $\alpha_{\text{конв}}$ от доли природного газа β

сии по реакциям (3) – (5), а доля $(1 - \beta)$ – в углекислотной конверсии по реакциям (6) – (8). Тогда для полной конверсии 1 м^3 природного газа теоретический минимум расхода водяного пара составит $\beta(V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок}})^0$, а диоксида углерода – $(1 - \beta)(V_{\text{CO}_2}^{\text{ок}})^0$. Следовательно, $(V_{\text{ок}}^{\text{конв}})^0$ – теоретический минимум расхода окислителя (смеси H_2O и CO_2) для конверсии природного газа – определяется как сумма:

$$(V_{\text{ок}}^{\text{конв}})^0 = \beta(V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ок}})^0 + (1 - \beta)(V_{\text{CO}_2}^{\text{ок}})^0, \quad (13)$$

которая с учетом равенств (11), (12) преобразуется к виду

$$(V_{\text{ок}}^{\text{конв}})^0 = V_{\text{C}}^{\text{т.уб}}. \quad (14)$$

Пусть $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.о}}$ и $V_{\text{CO}_2}^{\text{г.о}}$ – удельные выходы H_2O и CO_2 в составе газовых отходов ВТУ, отнесенные к 1 м^3 топлива – природного газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$, $V_{\Sigma}^{\text{г.о}}$ – удельный выход газовых отходов ВТУ (в тех же единицах). Тогда объемная доля окислителя (для пароуглекислотной конверсии) в составе газовых отходов ВТУ

$$k = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.о}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{г.о}}}{V_{\Sigma}^{\text{г.о}}}. \quad (15)$$

Теоретический минимум расхода газовых отходов ВТУ для полного проведения пароуглекислотной конверсии природного газа

$$(V_{\text{г.о}}^{\text{конв}})^0 = (V_{\text{ок}}^{\text{конв}})^0 / k = V_{\text{C}}^{\text{т.уб}} \frac{V_{\Sigma}^{\text{г.о}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.о}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{г.о}}}. \quad (16)$$

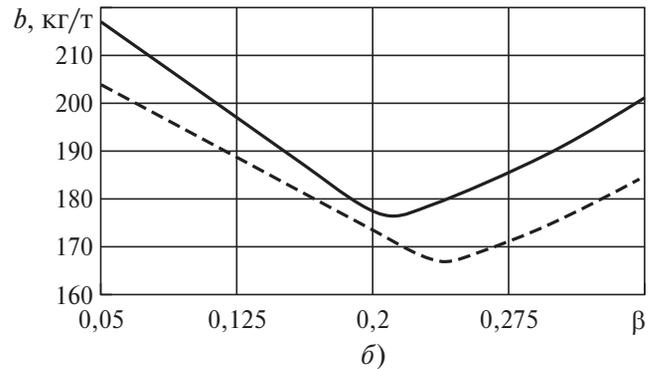
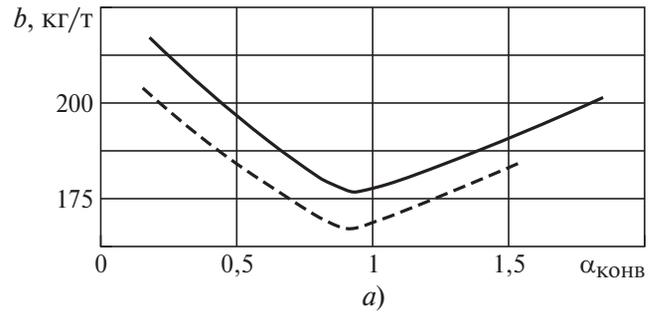


Рис. 3. Зависимости удельного видимого расхода топлива b от $\alpha_{\text{конв}}$ (а) и от β (б)

Если в составе топлива содержится 100 % метана, а газовые отходы ВТУ – это только продукты горения топлива при коэффициенте расхода воздуха $\alpha = 1$, то удельные выходы компонентов газовых отходов, $\text{м}^3/\text{м}^3$ природного газа, составят: $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.о}} = 2$, $V_{\text{CO}_2}^{\text{г.о}} = 1$, $V_{\text{N}_2}^{\text{г.о}} = 7,523$. Отсюда $V_{\text{C}}^{\text{т.уб}} = 1$, $V_{\Sigma}^{\text{г.о}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г.о}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{г.о}} + V_{\text{N}_2}^{\text{г.о}} = 10,523$, $(V_{\text{г.о}}^{\text{конв}})^0 = 3,508 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Это совпадает с оценкой, полученной в [13].

Начальный цикл исследования схемы с пароуглекислотной конверсией (см. рис. 1) выполнен для стекловаренной ВТУ в системе производства тарного стекла, отапливаемой природным газом и имеющей следующие параметры: производительность – 250 т/сут.; теплотребление технологического процесса – 7169 кВт; тепловые потери через ограждение теплотехнологического реактора в окружающую среду – 3983 кВт; удельный выход CO_2 в составе шихтовых газов – $6,165 \cdot 10^{-2}$; удельный выход H_2O – $2,755 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кг}$ стекломассы; температура отходящих газов – 1500 °С; температура синтез-газа на выходе из реактора конверсии – 900 °С; температура горячего воздуха – 800 °С. В расчетах использовано допущение, что состав синтез-газа – равновесный.

Коэффициент расхода окислителя, используемого в процессе конверсии,

$$\alpha_{\text{конв}} = V_{\text{г.о}}^{\text{конв}} / (V_{\text{г.о}}^{\text{конв}})^0,$$

где $V_{\text{г.о}}^{\text{конв}}$ — действительный удельный расход газовых отходов (уходящих газов) на процесс конверсии, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Пусть b — удельный видимый расход природного газа в ВТУ (в пересчете на условное топливо), $\text{кг}/\text{т}$ стекломассы; $\beta = V_{\text{г.о}}^{\text{конв}} / V_{\text{г.о}}^{\Sigma}$ — объемная доля уходящих газов, направляемых на конверсию.

Результаты исследования представлены на рис. 2, 3. Сплошными линиями показаны данные, полученные с учетом наличия шихтовых газов, штриховыми линиями — без учета шихтовых газов.

Анализ рассмотренных данных позволяет сделать следующие выводы:

отказ от учета шихтовых газов вносит заметную погрешность в получаемые результаты;

зависимости удельного видимого расхода топлива b от $\alpha_{\text{конв}}$ и β немонотонны, что важно учитывать при решении задачи минимизации b . Следует отметить, что минимум b наблюдается в области $\alpha_{\text{конв}} < 1$. В рассматриваемой ВТУ с учетом шихтовых газов минимальное значение b , равное $177 \text{ кг}/\text{т}$ стекломассы, обеспечивается при $\alpha_{\text{конв}} = 0,938$ и $\beta = 0,211$ (см. рис. 3).

Предложенный метод определения $(V_{\text{г.о}}^{\text{конв}})^0$, реализующая его математическая модель ВТУ и результаты ее исследования могут быть использованы при поиске эффективных энергосберегающих технических решений в высокотемпературных теплотехнологических установках.

Список литературы

1. А.с. 142669 СССР, МКИ³, F 27В 7/02. Методическая рекуперативная печь для нагрева металла / Л. А. Шульц. — Бюллетень изобретений, 1961, № 22.
2. Новосельцев В. Н. К вопросу о химической регенерации тепла промышленных огнетехнических ус-

тановок: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1971.

3. Шопшин М. Ф. Исследование реактора-теплообменника паровой конверсии природного газа в системе регенеративного теплоиспользования топливных печей: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 1979.
4. Химическая регенерация тепловых отходов топливных печей / М. Ф. Шопшин, В. Н. Новосельцев, А. И. Тюрин и др. — М.: НИИТЭХИМ, 1981.
5. Носач В. Г. Энергия топлива. — Киев: Наукова думка, 1989.
6. Beerkens R., Muysendberg H. Comparative Study on Energy-Saving Technologies for Glass Furnaces. — *Glastech. Ber.*, 1992, vol. 65, № 8.
7. Bos H. T. P. De thermo-chemische recuperator (Orig. Dutch.). — *Klei Glas Ceramiek*, 1986, vol. 7, № 6.
8. Круглов А. Н., Попов С. К., Сергиевский Э. Д. Моделирование процессов тепломассообмена при термохимической регенерации теплоты уходящих газов. — *Вестник МЭИ*, 2008, № 4.
9. Круглов А. Н. Повышение эффективности стекловаренных печей на основе комплексной регенерации тепловых отходов: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 2007.
10. Thermo-Chemical Recuperation improves furnace thermal efficiency / S. Sikirica, H. Kurek, A. Kozlov, M. Khinkis. — *Heat Treating Progress*, 2007, August, vol. 7(5).
11. Рестрено Г. А. Повышение энергетической эффективности высокотемпературных установок посредством термохимической рекуперации тепловых отходов: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. М., 2011.
12. Пашенко Д. И. Повышение энергетической эффективности высокотемпературных теплотехнологических установок за счет термохимической регенерации теплоты: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Саратов, 2011.
13. Попов С. К. Анализ предельного уровня энергосбережения в установках с термохимической регенерацией теплоты. — *Вестник МЭИ*, 2012, № 5.
14. Попов С. К., Свистунов И. Н., Гавряшина И. В. Эффективность применения термохимической регенерации тепловых отходов в промышленных печах. — В кн.: Энергосбережение — теория и практика. Труды шестой международной школы-семинара молодых ученых и специалистов (2012 г., Москва). — М.: Издательский дом МЭИ, 2012.
15. Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ. — *Российский химический журнал*, 2000, т. XLIV, № 1 (<http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2000-1/19.pdf>).

PopovSK@mpei.ru