Лабораторная работа

**ГАЗИФИКАЦИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ**

Газификация твердого топлива представляет собою совокупность окислительных и восстановительных процессов, в результате которых органическое вещество исходного топлива превращается в смесь газов, содержащую горючие компоненты (СО, Н2, СН4) и балластные примеси (CO2, N2, H2O).

Сырьём для процесса обычно служат [каменный уголь](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%B0%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D1%83%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C), [бурый уголь](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D1%83%D1%80%D1%8B%D0%B9_%D1%83%D0%B3%D0%BE%D0%BB%D1%8C), [горючие сланцы](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%BE%D1%80%D1%8E%D1%87%D0%B8%D0%B9_%D1%81%D0%BB%D0%B0%D0%BD%D0%B5%D1%86), [торф](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%BE%D1%80%D1%84), [дрова](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0), [мазут](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0%B7%D1%83%D1%82), [гудрон](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D1%83%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BD).

Газификацию твердых [топлив](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4519.html) можно рассматривать как неполное [окисление](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3013.html) [углерода](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4636.html). В качестве окисляющих агентов наиб. часто используют кислород (1), диоксид углерода (2) и водяной [пар](http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) (3):

C + ½O2 → CO + 123,2 кДж/моль (1)

C + CO2 → 2CO –161,5 кДж/моль (2)

C + H2O → CO + H2 – 136,9 кДж/моль (3)

Наряду с основными реакциями в процессе газификации твердого топлива протекают следующие:

C + O2 → CO2 + 408,9 кДж/моль

CO + H2O → CO2 + H2 + 42,8 кДж/моль

C + 2H2 → CH4 – 74,8 кДж/моль

CO + 2H2 → CH4 + H2O + 206,2 кДж/моль

CO + H2 → ½CH4 + ½СО2 + 123,8 кДж/моль

Полученные в ходе газификации генераторные газы используются в качестве топлива, а после очистки от H2S, CS2, CO2 – как источник водорода в производстве аммиака, смесь реагентов в производстве метанола и жидких углеводородов ([синтез Фишера-Тропша](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%B8%D0%BD%D1%82%D0%B5%D0%B7_%D0%A4%D0%B8%D1%88%D0%B5%D1%80%D0%B0-%D0%A2%D1%80%D0%BE%D0%BF%D1%88%D0%B0)) и др.

Горючие сланцы – это тонкозернистые твердые породы, содержащие органические соединения, до 20% которых приходится на долю битумов, а остальная часть представлена керогеном

Одним из основных преимуществ горючих сланцев перед другими видами твердых горючих ископаемых является высокое атомное соотношение Н/С в их органической массе, равное в некоторых случаях 1,7 (нефть 1,9; уголь 0,4–0,5), а также уникальный состав органического вещества, позволяющий сегодня судить не столько об энергетической, сколько об энерготехнологической и химической переработке этого вида горючих ископаемых. Основные негативные отличия их от других видов горючих ископаемых – значительное содержание осадочных пород, главным образом карбонатов, и повышенное содержание серы, а в иных случаях азота и кислорода, что существенно усложняет технологию переработки данного вида сырья. Первичный продукт переработки – сланцевая смола, вследствие этого, может содержать значительные количества сернистых, азотистых и кислородных соединений.

При газификации горючих сланцев происходит термическое разложение керогена с образованием смолы, газа и углеродистого остатка. При этом выход летучих веществ определяется содержанием и элементным составом органической массы сланцев.

***Цель работы***

Изучение процесса газификации твердых полезных ископаемых на примере горючих сланцев при заданных преподавателем температуре и скорости подачи воды, анализ газа газификации и составление материального баланса.

***Установка газификации горючих сланцев***

Принципиальная схема лабораторной установки приведена на рисунке 1. Она включает: прямоточный реактор с электрообогревом (8), печь обогрева испарителя для воды (3), регуляторы температуры и термопары (4, 7), насос для регулирования подачи воды (2), соединённый с цилиндром с водой (1).

**Рис. 1.** Схема лабораторной установки процесса газификации: *1* – мерный цилиндр, *2* – насос подачи воды, *3* – электропечь (испаритель), *4, 7* – термопары, *5, 6 –* регуляторытемпературы*, 8* – реактор с электрообогревом, *9* – обратный холодильник, *10 –* приемная колба, *11, 14, 15* – краны, *12* – абсорбер, *13* – газометр.

***Порядок проведения эксперимента***

В реактор загружают фракцию сланца 2-4 мм массой 10 г, в мерный цилиндр заливают 100 мл дистиллированной воды, собирают и соединяют элементы установки.

Включают электрообогрев печей реактора 8 и испарителя 3, включают подачу воды в холодильник 9. С помощью регуляторов температуры 5 и 6 устанавливают заданную температуру в испарителе воды и реакторе. Температуру замеряют термопарам 4 и 7.

После повышения температуры реактора до 150оС (регулятор температуры 6) включают насос для подачи воды 2 и открывают краны газометра 14 и 15. Записывают время начала эксперимента. Продолжительность опыта составляет 60 мин.

Во время опыта следят за режимом работы установки.

По окончании опыта выключают насос 2, закрывают краны газометра 14 и 15. Затем сливают содержимое приемника 10 в колбу с притертой пробкой.

Замеряют конечный объем воды цилиндре 1 и количество собранного газа (*Vг*). По разности объемов в начале и конце опыта находят количества пропущенной воды в мл и г. Объем полученного газа приводят к нормальным условиям. Для этого в процессе опыта необходимо замерить температуру и давление окружающей среды.

Охлаждают реактор, взвешивают его и определяют массу образовавшегося полукокса. Полученные данные вносят в таблицу 1.

***Анализ газа газификации***

Анализ газов, полученных в результате экспериментов, осуществляли с помощью газовой хроматографии (ГОСТ 14920-79).

Газы, содержащие СО, СО2 и СН4 анализируются в колонке (длина 2 м, диаметр 2 мм) с водородом в качестве газа-носителя (расход 35 мл/мин), в качестве неподвижной фазы используется активный уголь БАУ-А. Концентрация газов на выходе из колонки измеряется с помощью детектора по теплопроводности (катарометр) при 210оС, температура испарителя 220оС. Время анализа 15 мин.

Содержание Н2 определяется отдельно в колонке (длина 1 м, диаметр 2 мм) с аргоном в качестве газа-носителя (расход 10 мл/мин), в качестве неподвижной фазы используется цеолит СаА (размер зерна 0,2–0,3 мм). Концентрация газа измеряется с помощью детектора по теплопроводности при 55оС, температура испарителя 50оС, температура колонки 35оС. Время анализа 10 мин.

Содержание других углеводородсодержащих газов определяется в колонке (длина 2 м, диаметр 2 мм) с водородом в качестве газа-носителя (расход 35 мл/мин), в качестве неподвижной фазы используется вазелиновое масло (2 мас.%), нанесенное на окись алюминия. Концентрация компонентов определяется с помощью детектора по теплопроводности при 100оС, температура испарителя 110оС, температура колонки программируемая 35–70оС, скорость подъема температуры 20оС/мин. Время анализа 10 мин.

На основании полученных результатов рассчитывается состав газа газификации (табл. 2).

Таблица 1.

**Материальный баланс процесса**

|  |  |
| --- | --- |
| **Приход** | **Расход** |
| **Компонент** | Масса, г | %мас. | **Компонент** | Масса, г | %мас. |
| Сланец |  |  | Газообразные продукты в т.ч. Н2 СО СО2 СН4 С2+ |  |  |
| Вода |  |  | Смесь жидких продуктов |  |  |
|  |  |  | Полукокс |  |  |
| Потери + несконденсированная вода |  |  |
| Итого |  | 100,0 | Итого |  | 100,0 |

Таблица 2.

**Состав газа газификации горючих сланцев**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Компонент** | **Площадь *Si*, мВ/мин** | **Попра-вочный коэф., К** | ***Si'*=*Si*×*K*** | **Состав газа, %об.** |
| **с учетом воздуха, *yi*** | **без учета воздуха, *yi'*** |
| **H2** |  | - | **-** |  |  |
| **O2** |  | 2,14 |  |  |  |
| **N2** |  | 2,03 |  |  |  |
| **CO** |  | 2,03 |  |  |  |
| **CO2** |  | 1,77 |  |  |  |
| **CH4** |  | 2,39 |  |  |  |
| **C2H6** |  | 1,68 |  |  |  |
| **C3H4** |  | 1,32 |  |  |  |
| **C4+** |  | 1,00 |  |  |  |
| **Σ** |  | 100,0 | 100,0 |

**Обработка экспериментальных данных**

I. Расчет состава газа газификации горючих сланцев

Для того, чтобы получить состав газа в объемных процентах, необходимо:

1. Вычислить истинные площади пиков компонентов:



1. Вычислить концентрации компонентов с учетом воздуха:

для водорода: ,

для остальных компонентов: ,

где *СН2* и *С* – коэффициенты пересчета (спросить у преподавателя).

1. Вычислить концентрации компонентов без учета воздуха:

,

где  – сумма компонентов смеси за исключением кислорода и азота.

II. Материальный баланс процесса газификации

Для составления материального баланса процесса необходимо узнать массу полученного газа. Для этого необходимо:

1. Рассчитать объем каждого компонента (при н.у.):



1. Рассчитать массу каждого компонента:



1. Рассчитать общую массу газовой смеси:



Для того, чтобы оценить глубину протекания процесса, рассчитаем конверсию органической массы сланца (ОМС):

,

где *т*Слпр – масса сланца после реакции, г; *ОМС* – органическая масса сланца, г (значение спросить у преподавателя).