

КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ В РАСПЛАВЕ МЕДИ И ШЛАКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТОГО ГАЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЕГО ОТ СЕРЫ

¹О.А. Власов, ¹В.В. Мечев, ²Т.А. Веретнова

¹НТЦ «ЭКМЭН» (Научно-технологический центр «экология металлургия энергетика»)

²ФГАОУ ВО «СФУ» (Сибирский федеральный университет)

В работе проведены исследования возможности конверсии метана (природного газа) с паром воды в расплаве никельсодержащей меди и шлаков от производства цветных металлов, а также очистки его от содержащейся в нем серы. Получено, что при отношении газа и пара 1:1 при продувке его через расплав меди содержащей никель возможно получить конверсионный газ состава H₂ до 73 и CO до 23 %, а при использовании конверторного шлака до 74 и 22 % соответственно. Содержание серы в природном газе и газе после конверсии удалось снизить с 1,9 до 0,05 %, а в газе после газификации углей извлечение серы удалось достичь до 94,3 %. Для металлургических предприятий, использующих природный газ и расплавы, содержащие никель, металлы платиновой группы, а также уголь и неорганические материалы приведенные технологии позволяют существенно улучшить технико-экономические показатели, а при организации конверсии метана достичь экономии природного газа на 25-30 %. Данные работы могут быть использованы для создания технологий очистки от серы природного газа, газа полученного от газификации углей, свалочного газа с использованием расплава, либо порошков и гранул меди.

Ключевые слова: природный газ, медь, шлак, катализатор, конверсия, газы, сера, метан, порошки, гранулы, никельсодержащая медь.

CONVERSION OF NATURAL GAS WITH WATER STEAM IN MELT OF COPPER AND SLAG AND USE OF THIS GAS TO PURIFY IT FROM SULFUR

¹O.A. Vlasov, ¹V.V. Mechev, ²T.A. Veretnova

¹STC «EKMEN» (Science and Technology Center «Ecology Metallurgy Energy»)

²SFU (Siberian Federal University)

In this work, the possibility of converting methane (natural gas) with water vapor in the melt of nickel-containing copper and slags from the production of non-ferrous metals, as well as cleaning it from the sulfur contained in it, is investigated. It is found that when the ratio of gas and steam is 1: 1, when it is blown through a copper melt containing nickel, it is possible to obtain a conversion gas of the composition H₂ up to 73 and CO up to 23 %, and when using converter slag up to 74 and 22 %, respectively. The sulfur content in natural gas and gas after conversion was reduced from 1.9 to 0.05 %, and in gas after coal gasification, sulfur recovery was achieved to 94.3 %. These data allow us to improve the technical, economic and environmental performance of enterprises using this process. For metallurgical enterprises using natural gas and melts containing nickel, platinum group metals, as well as coal and inorganic materials, the above technologies can significantly improve technical and economic indicators, and when organizing methane conversion, saving natural gas by 25-30% can be achieved. These works can be used to create technologies for the purification of natural gas from sulfur, gas obtained from coal gasification, landfill gas using melt, or copper powders and granules.

Keywords: natural gas, copper, slag, catalyst, conversion, gases, sulfur, methane, powders, granules, nickel-containing copper.

Введение

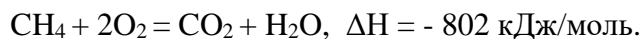
Повышение эффективности использования энергетических ресурсов – одна из базовых задач развития металлургического производства. Решение данной задачи обеспечит снижение себестоимости продукции и экологической нагрузки на окружающую среду, а также обеспечит рост конкурентоспособности продукции.

Использование природного газа в металлургии для технологических целей сравнительно невелико, в основном, он используется для получения тепла. На металлургических заводах природный газ применяется также в сталеплавильном производстве, в частности, ряд мартеновских печей переведен со смеси коксового и доменного газов и мазута на природный газ. Это дает возможность ускорить плавку стали, повысить производительность печей и снизить расход топлива.

Природный газ и продукты его конверсии широко применяются в качестве восстановителей в порошковой и цветной металлургии. Разработаны процессы восстановления метаном до металла, как индивидуальных оксидов, так и сложных рудных концентратов. Метан эффективно восстанавливает сложные оксидные минералы, окисляясь при этом в диоксид углерода, этилен и воду, что открывает перспективу совмещения металлургических и газохимических процессов [1].

Основную часть природного газа составляет метан (от 70 до 98 %), рассмотрим высокотемпературную конверсию метана в различных средах.

Сжигание метана происходит по реакции:



Метан в смеси с углекислым газом или паром при нагреве в присутствии катализатора, например никеля, подвергается конверсии по реакциям:

1. $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ - с поглощением 247,3 кДж/моль тепла и с увеличением теплоты сгорания продуктов реакции до 1049,6 кДж/моль;

2. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ - с поглощением 206 кДж/моль тепла и с увеличением теплоты сгорания продуктов реакции до 1008,4 кДж/моль.

При конверсии теплота сгорания полученных газов увеличивается на 25-30 % и газы являются эффективными восстановителями.

Метан является доступным и дешевым восстановителем, широко применяющимся в промышленных процессах (металлизация железорудных окатышей на Оскольском комбинате, восстановление анодной меди и др.). Особенно широко метан и получаемые из него синтез-газ и водород применяются как восстановители в металлургических процессах. Практически используются две возможности: непосредственное применение природного газа и его предварительная конверсия в синтез-газ. Интерес к использованию метана в качестве восстановителя резко вырос в связи с разработкой методов прямого восстановления железа из руды, минуя доменный процесс. Восстановительные процессы являются крупным потребителем синтез-газа. Существуют определенные перспективы объединения в единое производство восстановительных металлургических и окислительных газохимических процессов.

В химической промышленности метан - сырье для получения водорода, синтез-газа, многочисленных углеводородов - продуктов окислительных превращений метана. Единственным некаталитическим процессом является процесс гомогенного окисления метана при температурах 1100-1300 °С, применяемый для получения синтез-газа и последующего синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша (фирма «Шелл» в Малайзии) [1]. В большинстве же процессов используются катализаторы. В качестве катализаторов широко используются никель-кобальт содержащие материалы и катализаторы на основе платиновых металлов. В качестве носителей применяются оксиды алюминия, кремния, циркония, кальция, сложные окисные соединения редких металлов [2]. Существует ряд технологий осуществляющих эти процессы, например, с помощью высокотемпературного твердооксидного электролиза, путем паровой адиабатической конверсии метана (АКМ-технология), автотермический риформинг метана (ПКМ-технология), частичное окисление метана кислородом или воздухом (РОХ-технология) и т.п. [3-5].

На никелевых и медно-никелевых предприятиях получают расплавы и твердые полупродукты, содержащие металлы, обладающие каталитическими свойствами. Там, где имеется природный газ, представляет большой практический интерес рассмотреть возможность конверсии метана паром и углекислым газом в присутствии никельсодержащей меди или шлака с целью получения восстановительных газов, утилизации углекислого газа, повышения теплотворной способности горючей смеси.

Конверсия метана в расплавах, содержащих никель, при одновременной очистке горючего газа от серы представляет интерес, как для совершенствования процессов горения, так и восстановительных процессов в металлургии. Кроме того, в связи с переводом работы газовых турбин в энергетике на высокие температуры (1200-1500 °С), предварительная конверсия природного газа с очисткой его от серы и повышением теплотворной способности, позволяет довести КПД получения электроэнергии до 54-55 %. Это же касается очистки синтез-газа углей от серы перед их сжиганием.

Целью работы является исследование высокотемпературной конверсии метана (природного газа) в металлургических расплавах металлов и шлаков, а также очистка этого газа от содержащейся в нем серы.

Материал и методы исследования

Конверсия метана в расплаве меди была испытана ранее [6-8]. В опытах использовался природный газ, в составе которого, кроме метана и его ближайших гомологов: 0,12% C₂H₄, 0,3% C₄H₁₀, 0,09% C₅H₁₂, входили примеси паров воды и CO₂. В газах конверсии присутствовали S(SO₂), CO₂, H₂O, метан, ацетилен, бензопирен и др. Замеры были разовые,

основной акцент при анализе делался на содержании СО и водорода. Оксидов азота обнаружено не было. Конверсия метана в расплаве меди и конверторного шлака осуществлялась в алундовом тигеле с крышкой через отверстия, в которой установлены: алундовая трубка ввода природного газа и патрубок выхода конверсированного газа в холодильник откуда далее отбирались пробы для анализа на газоанализаторе.

Конверсия метана в расплаве меди

Смесь пара и метана подавали через алундовую трубку в расплав меди в течение 0,8 с при 1200 °С. В результате был получен конверсионный газ, содержащий 65-73 % водорода и 6-24 % оксида углерода. Нами были осуществлены опыты при этих же условиях при применении черновой меди Норильского комбината, электролитной меди с примесями никеля и палладия при температурах 1250-1400 °С. Данные экспериментов приведены в таблице № 1.

Таблица №1. Конверсия метана и паров воды в расплаве меди

Состав меди	пар/метан	Т, °С	Высота расплава, м	Время (сек)	H ₂ , %	СО, %
Cu черновая (1,8% Ni)	1:1	1250	0,14	0,5-0,8	68	21-23
Cu, электролитная	1:1	1250-1270	0,14	0,5	64	19
Cu, 1,3% Ni	1:1	1370	0,14	0,5-0,7	71	21
Cu, 3% Ni	1:1	1280	0,14	0,5-1,2	73	17
Cu, 4,5г/т Pd	1:1	1400	0,14	0,4-0,7	71	23

В настоящее время в качестве катализатора используются сплавы на основе никеля, основным недостатком которых является их закоксовывание, причем, при низких температурах за счет кокса образовавшегося в результате реакции Будуара и при высоких, за счет диссоциации метана. Таким образом, закоксовывание происходит во всем диапазоне температур [2]. В нашем случае при низком содержании никеля в расплаве закоксовывание отсутствует.

Конверсия метана в расплаве конверторного шлака

Для конверсии метана использовали конвертерный шлак состава, %: 0,9 - Ni, 3,9 - Cu, 0,04 - Co, 45,5 - Fe, 0,8 – S; 1,2 г/т - Pt, 6,1 г/т - Pd, 0,4 г/т - Au, остальное - SiO₂. Продувку вели при температурах 1270 и 1350 °С. Данные экспериментов приведены в таблице № 2.

Таблица № 2. Конверсия метана и паров воды в расплаве конверторного шлака

T, °C	пар/метан (об)	H ₂ , %	CO, %
1250	1:1	72	22
1380	1:1	66	16
1400*	1:1	74	19

*Опыт после длительной продувки, металлизации шлака и снижения содержания серы.

На рисунке 1 показан выход продуктов конверсии метана с водяным паром в шлаке в зависимости от температуры.

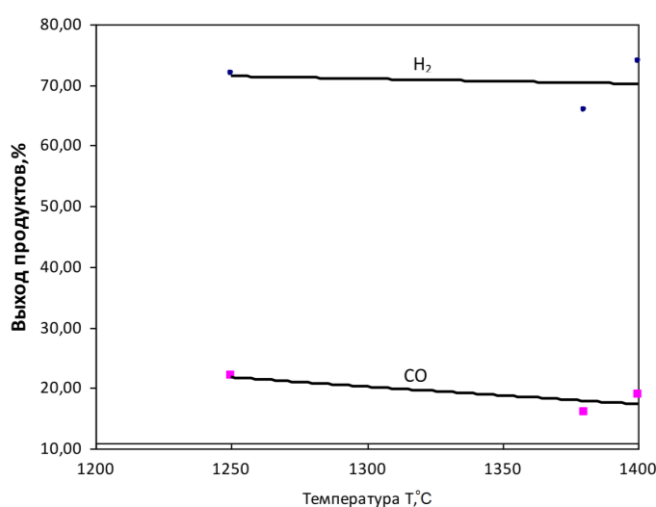


Рисунок 1. Выход продуктов конверсии метана с водяным паром в шлаке в зависимости от температуры

Как видно из рисунка в области температур 1250-1400 °C выход продуктов водорода и углекислого газа практически не меняется.

Очистка конверсированного газа от серы

В полученный конверсированный газ вводили пары серы и сероводорода и при температурах 1225-1300 °C смесь продували через расплав черновой меди. Вторую группу опытов проводили, продувая серосодержащий газ через порошки и расплав электролитной меди [9]. Данные экспериментов приведены в таблице № 3.

Таблица № 3. Очистка конверсированного природного газа от серы

T, °C	S _{исход.} , %	S _{конеч.} , %	Время продувки, мин.
1225	1,9	0,24	1-1,5
1300	1,9	0,09	2
900	1,9	0,05	2

Разовые поисковые эксперименты показали, что в меди, содержащей никель, паровая конверсия происходит быстро и полно. В некоторых опытах после продувки наблюдалось появление углерода, особенно, после увеличения времени продувки, при этом конверсия в шлаке интенсифицируется, что связано с восстановлением оксидов и ферритов никеля до металла.

Проведены эксперименты по использованию металлической меди не только для снижения содержания серы в природном газе, но и снижения ее в генераторных газах газификации проб высокосернистых углей Донбасса (состав, %: $W^P=6,6-7,9$; $A^P=32-40$; $S=6,6$; $C^P=55-65$) и Подмосковного бассейна (состав, %: $W^P=4,5$; $A^P=50,1$; $S=3,4$; $C^P=30,5$), таблица № 4.

Таблица № 4. Очистка генераторного газа от серы

Тип угля	T, °C	Извлечение серы, %	Примечание
Донбасс	900	72	-
	1100	79,2	-
	1600	87	зола образовала шлак
	1100	82,04	использована смесь - 50% Cu_2O
Подмосковье	900	76,3	-
	1100	84,2	-
	1600	94,3	зола образовала шлак

На рисунке 2 показана зависимость извлечения серы из генераторного газа углей Донбасса и Подмосковья от температуры расплава меди.

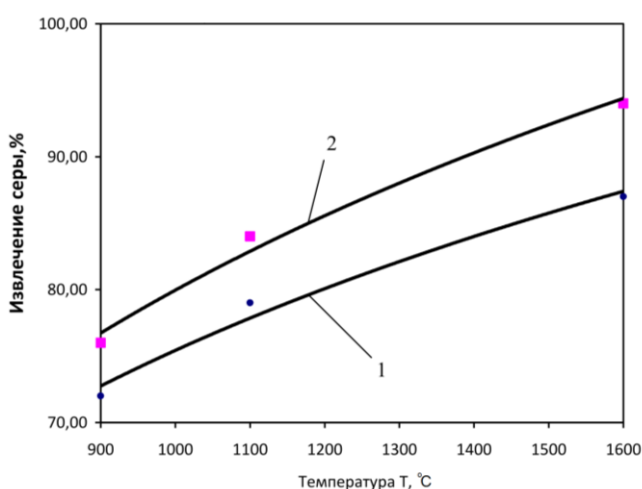


Рисунок 2. Зависимость извлечения серы из генераторного газа:

1 – уголь Донбасса; 2 – уголь Подмосковья

На рисунке 2 видно, что количество извлекаемой серы увеличивается с увеличением температуры.

Заключение

При отношении газа и пара 1:1 продувая его через расплав меди, содержащей никель, возможно получить конверсионный газ следующего состава: H_2 до 73%, CO до 23 % (практически синтез-газ), а при использовании конверторного шлака до 74 и 22 % соответственно. Содержание серы в природном газе и газе после конверсии удалось снизить с 1,9 до 0,05 %, а в газе после газификации углей извлечение серы удалось достичь до 94,3 %. Приведенные данные позволяют улучшить технико-экономические и экологические показатели предприятий, использующих этот процесс.

Например, для Норильского горно-металлургического комбината, имеющего природный газ и расплавы, содержащие никель, кобальт и в незначительных количествах платиновые металлы, а также уголь и неорганические материалы при перестройке технологии можно существенно улучшить технико-экономические показатели, а при организации конверсии метана достичь экономии природного газа на 25-30 %.

Данные работы могут быть использованы для создания технологий очистки от серы природного газа, газа полученного от газификации углей, свалочного газа с использованием расплава, либо порошков и гранул меди. Их регенерация - простой процесс, известный металлургам, в отличие от применения оксидов других металлов. Это значительно улучшит экологическую обстановку в районе использования этих газов.

Список литературы

1. Костин А. А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов. М.: Ломоносовъ, 2013, 176 с.
2. Недоливко В.В., Засыпалов Г.О., Вутолкина А.В., Гуцин П.А., Винокуров В.А., Куликов Л.А., Егазарьянц С.В., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Глотов А.П. Углекислотная конверсия метана (обзор) // Журнал прикладной химии. Т. 93. № 6. 2020 . С 763-787.
3. Радченко, Р. В. Водород в энергетике : учеб. пособие / Р. В. Радченко, А. С. Мокрушин, В. В. Тюльпа. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014 — 229 с.
4. Арканова Л.А. Новые каталитические системы для получения синтез-газа методом углекислотного риформинга метана // Ползуновский вестник. № 4. 2009. С. 173-177.
5. И.Н. Зубков, А.Н. Салиев, В.Н. Соромотин. Полноциклового пилотный комплекс переработки природного и попутного нефтяного газов в синтетическую нефть / Инженерный вестник Дона, №4, 2016.
6. А. с. №386835 (СССР) МПК С01b Способ получения восстановительного газа / С.Ф. Евланов, Н.В. Лавров, С.П. Галгер В.В. Мечев, Э. А. Шамро О. А. Вязьмин, В.Д Шустницкий. Заяв. 06.01.1971; опубл. 21.VI.1973. Бюл. №27.
7. Кузнецов В.В., Гасенко О.А., Витовский О.В. Катализатор паровой конверсии углеводородов, способ его приготовления и способ паровой конверсии углеводородов с использованием указанного катализатора // Патент РФ № 2549619 Патентообладатель ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе ИТ СО РАН опубл. 27.04.2015
8. Власов О.А., Мечев В.В. Способ конверсии метана // Патент РФ № 2517505 Патентообладатель ФГАОУ ВО «СФУ» опубл. 27.05.2014. Бюл. №15
9. Власов О.А., Мечев В.В. Способ очистки природного газа от серы и сероводорода. // Патент РФ №2521058 Патентообладатель ФГАОУ ВО «СФУ» опубл. 10.08.2014. Бюл. № 22.