

С.М. КАБИШОВ, канд. техн. наук,
И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук,
Д.В. МЕНДЕЛЕВ, канд. техн. наук,
П.Э. РАТНИКОВ, канд. техн. наук (БНТУ)

ВЫБОР СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОРОДА ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА ГОРЕНИЯ В НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ И ТЕПЛОГЕНЕРИРУЮЩИХ УСТАНОВКАХ

Применение кислорода вместо атмосферного воздуха в качестве окислителя при сжигании топлива в энергетических установках имеет следующие экологические и энерготехнологические преимущества [1, 2 и др.]:

- повышенное содержание кислорода приводит к увеличению температуры сгорания и количества теплоты, передаваемого технологическому процессу, что способствует повышению КПД установок;

- более высокая концентрация кислорода в зоне горения обеспечивает уменьшение доли несгоревшего (не полностью сгоревшего) топлива;

- поскольку атмосферный воздух на 78 % состоит из азота, переход к кислородному сжиганию приводит к соответствующему сокращению массового расхода подаваемых и отходящих газов;

- тот же фактор способствует сокращению объема выбросов NO_x , поскольку количество азота в камере существенно снижается;

- сокращение массового расхода дымовых газов дает возможность снизить мощность и, как следствие, энергопотребление систем дымоудаления и газоочистки (например, пылеулавливающего оборудования или систем очистки дымовых газов от NO_x , если необходимость в таких системах сохраняется);

- при производстве кислорода на самом предприятии образующийся азот может быть использован в производственном процессе, например, для перемешивания жидкостей или создания нейтральной атмосферы там, где окислительная атмосфера может привести к нежелательным реакциям (например, пирофорным реакциям в цветной металлургии).

Вместе с тем, при использовании чистого кислорода к оборудованию предъявляются более жесткие требования безопасности, поскольку в его атмосфере пределы взрываемости метана существенно расширяются: если в воздухе взрывоопасна смесь с концентрацией метана от 5 до 15 %, то в кислороде этот диапазон расширяется до 5–61 %. Необходимость дополнительных мер безопасности при использовании кислорода может быть связана и с тем, что кислородопроводы могут эксплуатироваться при очень низких температурах.

Кроме того, применение чистого кислорода потребует замены горелочных устройств, монтажа кислородопроводов, аппаратов для разделения воздуха, емкостей для хранения полученного кислорода. В то же время, обогащение воздуха до 30–40 % O_2 дает возможность применять существующие горелки и не требует замены воздуховодов.

Очевидно, что, производство кислорода из атмосферного воздуха требует значительных энергетических, материальных и финансовых затрат, что следует учитывать при определении экономической эффективности и внедрении технологии сжигания углеводородного топлива с использованием кислорода в теплогенерирующих установках.

Так как в настоящее время в промышленности наибольшее распространение получили криогенный, адсорбционный и мембранный способы разделения воздуха с целью получения кислорода, ниже рассмотрим их технологические особенности, а также оценим их достоинства и недостатки.

Наибольшее распространение на белорусских предприятиях получила технология криогенного разделения воздуха. В данной технологии для получения технически чистых атмосферных газов воздух подвергают глубокому охлаждению и сжижают (температура кипения жидкого воздуха при атмосферном давлении $-194,5$ °C). Процесс выглядит так: воздух, засасываемый многоступенчатым компрессором, проходит сначала через воздушный фильтр, где очищается от пыли, попадает во влагоотделитель (где отделяется вода, конденсирующаяся при сжатии воздуха) и водяной холодильник, охлаждающий воздух и отнимающий тепло, образующееся при сжатии. Для поглощения углекислоты из воздуха включается аппарат-декарбонизатор, заполненный водным раствором едкого натра.

Полное удаление влаги и углекислоты из воздуха имеет существенное значение, так как замерзающие при низких температурах вода и углекислота забивают трубопроводы и приходится останавливать установку для оттаивания и продувки.

Пройдя осушительную батарею, сжатый воздух поступает в так называемый детандер, где происходит резкое расширение и соответственно его охлаждение и сжижение. Полученный жидкий воздух подвергают дробной перегонке или ректификации в ректификационных колоннах. При постепенном испарении жидкого воздуха сначала выпаривается преимущественно азот, а остающаяся жидкость все более обогащается кислородом. Повторяя подобный процесс многократно на ректификационных тарелках воздуходелительных колонн, получают жидкий кислород, азот и аргон требуемой чистоты. Возможность успешной ректификации основывается на довольно значительной разности (около 13 градусов) температур кипения жидких азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) и кислорода ($-183\text{ }^{\circ}\text{C}$). Несколько сложнее отделить аргон от кислорода ($-185\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее разделенные газы отводятся для накопления в специальные криогенные емкости, из которых поступают для собственного использования либо на продажу.

Криогенный способ разделения воздуха позволяет получить газы самого высокого качества – кислород до 99,9 %, аргон и азот до 99,9995 %. Производительность может составлять до 70 000 м³/час.

Криогенное разделение воздуха при всех его качественных параметрах является довольно дорогостоящим способом получения промышленных газов. В связи с этим в Европе, а в последнее время и на территории СНГ, все большее распространение получает метод короткоциклового адсорбции (КЦА).

Адсорбционный метод разделения воздуха основан на избирательном поглощении того или иного газа адсорбентами и не требует охлаждения воздуха до низких температур. Он имеет следующие достоинства:

- высокая разделительная способность по адсорбируемым компонентам в зависимости от выбора адсорбента;
- быстрый пуск и остановка по сравнению с криогенными установками;

- большая гибкость установок, т.е. возможность быстрого изменения режима работы, производительности и чистоты в зависимости от потребности;
- автоматическое регулирование режима работы;
- возможность дистанционного управления;
- низкие энергетические затраты по сравнению с криогенными блоками;
- простое аппаратное оформление;
- низкие затраты на обслуживание;
- низкая стоимость установок по сравнению с криогенными технологиями.

Адсорбционный способ используется для получения азота и кислорода, так как он обеспечивает при низкой себестоимости высокие качественные параметры.

В основе работы установок для производства кислорода известно явление, что азот адсорбируется алюмосиликатными молекулярными ситами существенно быстрее, чем кислород. Для отделения азота от кислорода воздух сначала сжимают, а затем пропускают через адсорбер, получая на выходе относительно чистый кислород. Чистота кислорода как продукта, получаемого по этой технологии, составляет до 95 %. Основной загрязняющей его примесью является главным образом аргон. Регенерацию адсорбента проводят при атмосферном давлении или вакууме.

Некоторые варианты адсорбционных установок для получения кислорода приведены на рисунках 1, 2.

Установки короткоцикловой адсорбции обычно полностью собираются и испытываются на заводе-изготовителе, т.е. поступают к потребителю в состоянии полной заводской готовности, что обеспечивает быстрый монтаж, и имеют диапазон производительности от 10 до 6 000 $\text{nm}^3/\text{ч}$.

Промышленное использование технологии мембранного разделения газов началось в 70-х годах и произвело настоящую революцию в индустрии разделения газов. Вплоть до сегодняшних дней эта технология активно развивается и получает все большее распространение благодаря своей высокой экономической эффективности. В случаях, когда не требуется очень чистый газ при сравнительно больших объемах потребления, эта технология практически полно-

стью вытеснила альтернативные способы получения газов – кристальный и адсорбционный.

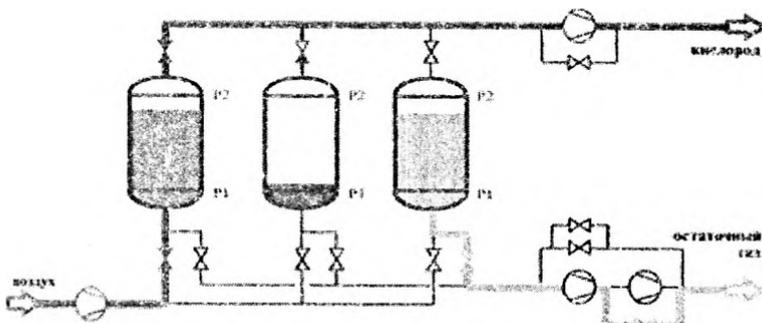


Рисунок 1 – Трехадсорберная система с применением двухступенчатого насоса

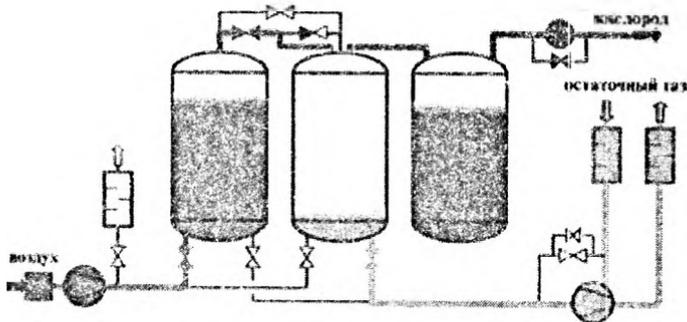


Рисунок 2 – Двухадсорберная система с дополнительной буферной емкостью и одноступенчатым насосом

Устройство современных мембранных газоразделительных и воздухоразделительных установок достаточно надежно. В первую очередь это обеспечивается тем, что в них нет никаких подвижных элементов, поэтому механические поломки практически исключены. Современная газоразделительная мембрана, основной элемент установки, представляет собой уже не плоскую мембрану или пленку, а полое волокно. Половолоконная мембрана состоит из пористо-

го полимерного волокна с нанесенным на его внешнюю поверхность газоразделительным слоем.

Суть работы мембранной установки заключается в селективной проницаемости материала мембраны различными компонентами газа. Разделение воздуха с использованием селективных мембран основано на том, что молекулы компонентов воздуха имеют разную проницаемость через полимерные мембраны.

Из-за высокой проницаемости вещества мембраны по кислороду, в отличие от азота, требуется специальный подход к проектированию мембранных кислородных комплексов. Существует две принципиальных технологии получения кислорода с помощью мембран: компрессорная и вакуумная. В случае компрессорной технологии воздух под избыточным давлением подается в волоконное пространство, кислород выходит из мембраны под небольшим избыточным давлением, и, при необходимости, дожимается компрессором до нужного давления. При использовании вакуумной технологии в кислородной установке для создания разности парциальных давлений применяется вакуумный насос. Чистота получаемого кислорода для мембранных установок – не более 50 %.

В настоящее время проводятся исследования, направленные на создание воздухоразделительных установок с использованием керамических мембран [3–5]. Как показывают лабораторные испытания, чистота получаемого газа при использовании таких материалов существенно возрастает, и они не уступают по этому параметру адсорбционным установкам.

К явным достоинствам мембранного способа разделения атмосферного воздуха следует отнести:

- низкие капитальные затраты за счет отсутствия сложных узлов, работающих при высоких давлениях и в условиях низких температур;
- незначительные эксплуатационные затраты;
- быстрый запуск, выход аппарата на рабочий режим и остановка процесса;
- непрерывность процесса разделения (отсутствие необходимости разогрева для восстановления эксплуатационных параметров);
- простота использования в сложных технологических процессах благодаря модульности и простоте управления.

Очевидно, что в зависимости от потребности и качества кислорода для обогащения воздуха горения в промышленных печах и теплогенерирующих установках могут применяться различные типы воздухоразделительных аппаратов. Возможные границы их использования по указанным критериям отражены на диаграмме (рисунок 3).



- 1 – доставка кислорода в баллонах; 2 – доставка в баллонах или жидким;
 3 – доставка жидким; 4 – криогенные установки; 5 – адсорбционные установки;
 6 – мембранные установки

Рисунок 3 – Эффективность различных способов получения кислорода в зависимости от его чистоты и объемов потребления

Сравнение рассмотренных выше технологий производства кислорода с энергетической точки зрения показывает явное преимущество мембранного способа (таблица 1) [6].

При обогащении воздуха, например, до 40 % O_2 , при коэффициенте избытка воздуха (по кислороду) $\alpha = 1,05$ объем добавленного кислорода для сжигания 1 м^3 природного газа составит 3,91 $\text{м}^3/\text{м}^3$. Данная цифра получена из соображений постоянства объема подаваемого на горение кислорода при различной доле его содержания в воздухе.

Таблица 1 – Сравнительный анализ энергетических затрат при разделении атмосферного воздуха различными способами

Способ	Содержание кислорода в смеси, %	Энергетические затраты на получение 1 т эквивалентно чистого кислорода, МДж
Криогенный	50	1440
Криогенные с конденсацией	90	3940
Адсорбционный	90	1980
Мембранный	37,5	750

При плотности кислорода $1,429 \text{ кг/м}^3$ (при н.у.) объем $3,91 \text{ м}^3$ соответствует $2,74 \text{ кг}$. Следовательно, для получения эффекта от использования кислорода экономия энергоресурсов в случае применения криогенной технологии без конденсации должна быть более $1,44 \cdot 2,74 / 29,3 = 0,135 \text{ кг у.т./м}^3$. Аналогично при использовании криогенной технологии с конденсацией необходимо сократить потребление ТЭР более чем на $0,323 \text{ кг у.т./м}^3$; при эксплуатации адсорбционного оборудования – на $0,185 \text{ кг у.т./м}^3$; мембранной установки – на $0,07 \text{ кг у.т./м}^3$. При достижении либо превышении приведенных показателей применение воздуха, обогащенного до $40\% \text{ O}_2$, в промышленных печах и теплогенерирующих установках можно рассматривать в качестве перспективного энергосберегающего мероприятия. Следует отметить, что при расчете экономии ТЭР необходимо учитывать как экономию топлива, так и снижение потребления электроэнергии дымоудалением оборудованием и системой очистки уходящих газов, мощность которых при использовании кислорода уменьшится.

Выводы

1. Анализ технической литературы показывает, что применение кислорода для обогащения воздуха горения в нагревательных печах и теплогенерирующих установках является одним из перспективных направлений модернизации печного парка и котельных установок, который позволит обеспечить снижение топливопотребления и уменьшить объемы выбросов NO_x .

2. Высокая степень обогащения воздуха горения кислородом для нагревательных, термических печей и теплогенерирующих установок требует реконструкции отдельных узлов агрегатов, что приводит к увеличению капитальных затрат. В связи с этим в каждом конкретном случае необходимо определить экономически и энергетически целесообразную степень обогащения воздуха горения кислородом, а также рассмотреть возможность использования существующего оборудования.

3. С точки зрения энергоэффективности согласно предварительному анализу, выполненному в данной статье, наиболее перспективным является мембранный способ получения кислорода с относительно невысокой концентрацией кислорода в получаемой газовой смеси (около 40 %) [7]. Для того, чтобы данный вариант модернизации газопотребляющего оборудования был эффективен, достаточно добиться экономии ТЭР на 0,07 кг у.т из расчета на 1 м³ сжигаемого природного газа.

Литература

1. Сорока, Б.С. Топливо- и материалосберегающая технология в процессе нагрева и термообработки металла / Сорока Б.С. – ВНИИЭгазпром: Обз. информация. Серия: Использование газа в народном хозяйстве. – 1986. – Вып. 4. – С. 59.

2. Oxygen-Enriched Air Staging for NO_x Reduction in Regenerative Glass Melters / D.S. Neff [et al.] // International Gas Research Conference (IGRC). USA, San Diego, CA. – November 1998. – P. 1–9.

3. Uhlhorn, R.J.R. Gas separation with inorganic membranes / R.J.R. Uhlhorn, A.J. Burggraaf; in. R.R. Bhave (Ed.) / – Inorganic membranes. – Van Nostrand Reinhold, New York. – 1990. – 155 p.

4. Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by zol-gel modification techniques / R.S.A. de Lange [et al]. – J. Mem. Science 99 – 1995 – P. 57–75.

5. Span, E.A.F. Oxygen-Permeable Perovskite Thin-Film Membranes by Pulsed Laser Deposition / E.A.F. Span. – PhD Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands. – 2001. – 143 p.

6. **Мищенко, М.В.** Повышение экономической эффективности процессов топливных теплоэнергетических установок путем обогащения технологического воздуха кислородом / Мищенко М.В., Маслов В.А., Дзюбенко О.Л. // Современные научные исследования и инновации [Электронный ресурс] – Ноябрь 2011.– Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2011/11/5024>. – Дата доступа : 28.10.2012.

7. **Интенсификация** тепловых процессов в высокотемпературных установках на примере нагревательных печей РУП «БМЗ» путем обогащения воздушной смеси кислородом / Кабишов С.М. [и др.] // *Литье и металлургия*. – 2012. – № 3. – Спецвыпуск. – С 218–221.

УДК 621.745.669.13

А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
А.С. КАЛИНИЧЕНКО, д-р техн. наук,
Н.В. ЗЫК, канд. хим. наук,
Д.И. МЕДВЕДЕВ, канд. техн. наук,
В.А. СМЕТКИН, канд. пед. наук,
А.А. КРИВОПУСТ (БНТУ)

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИКАТОРОВ-РАСКИСЛИТЕЛЕЙ

В настоящее время при получении новых материалов и сплавов большое внимание уделяется применению ультрадисперсных и наноразмерных порошков химических соединений (нитриды, карбиды, оксиды, карбонитриды и др.). Размер частиц таких нанопорошков не превышает 100 нм. Обладая уникальными физико-химическими и механическими свойствами, они могут существенно влиять на качество получаемых сплавов.

Комплексные научные исследования показали [1–4], что модифицирующая обработка расплава чугуна различными поверхностно-активными элементами (ПАЭ) и их комбинациями открывает новые возможности воздействия на структуру расплава чугуна и