

УДК 662.61:537:66.092

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко\*

Институт проблем горения, Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики, Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Казахстан, Алматы

\*E-mail: ust@physics.kz

### Комплексная плазмохимическая переработка твердых топлив

**Аннотация.** В статье представлена комплексная плазмохимическая технология переработки твердых топлив на примере Экибастузского каменного и Тургайского бурого углей. Выполнены термодинамические и экспериментальные исследования этой технологии, позволяющей получить из органической массы угля синтез-газ, а из минеральной массы – ценные компоненты (технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций, а также микроэлементы редких металлов: уран, молибден, ванадий и др.). Получаемый в процессе высококалорийный синтез-газ может быть использован для синтеза метанола, в качестве высокопотенциального газа-восстановителя вместо металлургического кокса, а также в качестве энергетического газа на тепловых электростанциях.

**Ключевые слова:** твердое топливо, плазма, комплексная переработка, конверсия, органическая масса, минеральная масса, синтез-газ.

#### Введение

Мировая энергетика в настоящее время и на обозримую перспективу (до 2100 г.) ориентирована на использование органического топлива, главным образом твердых топлив, доля которых в выработке электроэнергии составляет 40%, а тепловой – 24%. В этой связи разработка технологий их эффективного и экологически чистого использования является приоритетной задачей современности. В настоящей работе представлены результаты многолетних исследований плазменной ресурсо- и энергосберегающей технологии комплексной переработки твердых топлив [1-4]. Применение этой технологии для получения целевых продуктов (синтез-газ, водород, технический углерод, ценные компоненты минеральной массы углей) соответствует современным эколого-экономическим требованиям, предъявляемым к базовым отраслям промышленности. С экологической точки зрения плазменная комплексная переработка углей для получения синтез-газа из органической массы угля (ОМУ) и ценных компонентов из минеральной массы угля (ММУ) наиболее перспективна. Ее сущность состоит в нагревании угольной пыли электродуговой плаз-

мой, являющейся окислителем, до температуры полной газификации, при которой ОМУ превращается в экологически чистое топливо – синтез-газ, свободный от частиц золы, оксидов азота и серы. Одновременно происходит восстановление оксидов ММУ углеродом коксового остатка и образование ценных компонентов, таких как технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций, а также микроэлементы редких металлов: уран, молибден, ванадий и др. [4]. Не содержащая углерода ММУ может быть использована для производства огнеупорных и абразивостойких материалов, минерального волокна, каменного литья и силикатной глыбы.

#### Термодинамический анализ

Анализ выполнен с помощью универсальной программы термодинамических расчетов TERRA [1].

На рисунках 1-4 представлен характерный равновесный состав газовой и конденсированной фаз при плазменной комплексной переработке Экибастузского каменного угля зольностью 40 % и теплотой сгорания 16632 кДж/кг. Состав смеси: 100 кг угля + 40,25 кг пара.

Газовая фаза (рис. 1) продуктов комплексной переработки угля представлена главным образом синтез-газом, концентрация которого достигает при 1500 К 99 об.%. Суммарная концентрация атомарного и молекулярного водорода, изменяясь в диапазоне 48-59%, выше концентрации СО во всем диапазоне температур. С увеличением температуры концентрация монооксида углерода снижается с 47 % при 1500 К и до 34 % при 4000 К. Большая часть компонентов ММУ начи-

нает переходить из конденсированной фазы (рисунк 3) в газовую (рисунк 2) при температуре выше 1500 К и полностью переходят в газовую фазу при температуре выше 2600 К (рисунк 3). При температурах, превышающих 3000 К, в газовой фазе присутствуют в основном Si, Al, Ca, Fe, Na и соединения SiO, SiH, AlH и SiS. Последнее с повышением температуры диссоциируют на соответствующие элементы.

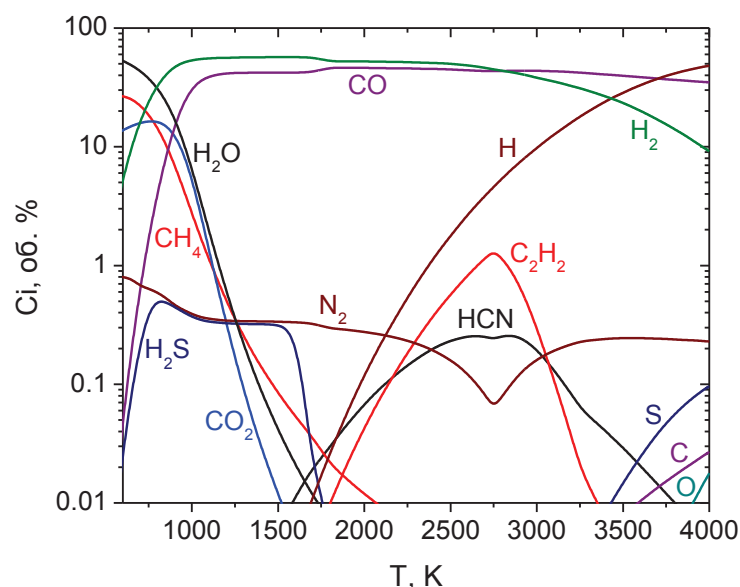


Рисунок 1 – Температурная зависимость концентраций органических компонентов в газовой фазе при комплексной переработке угля

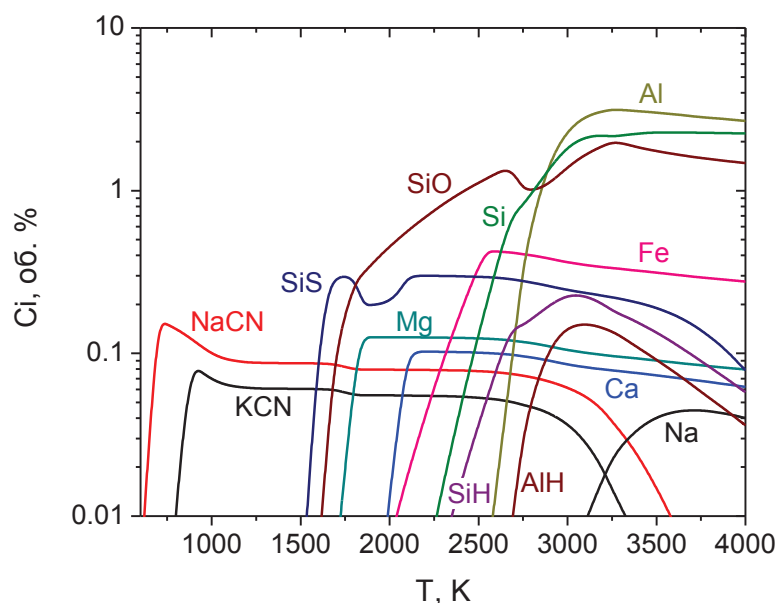
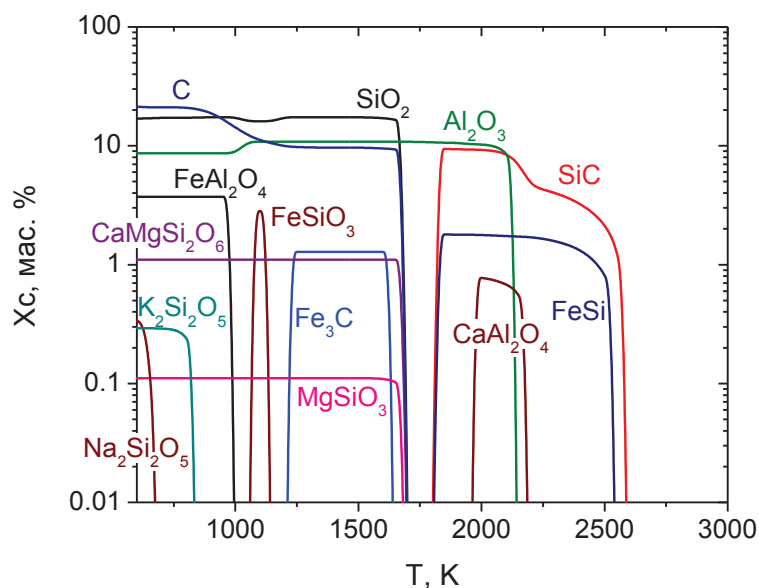
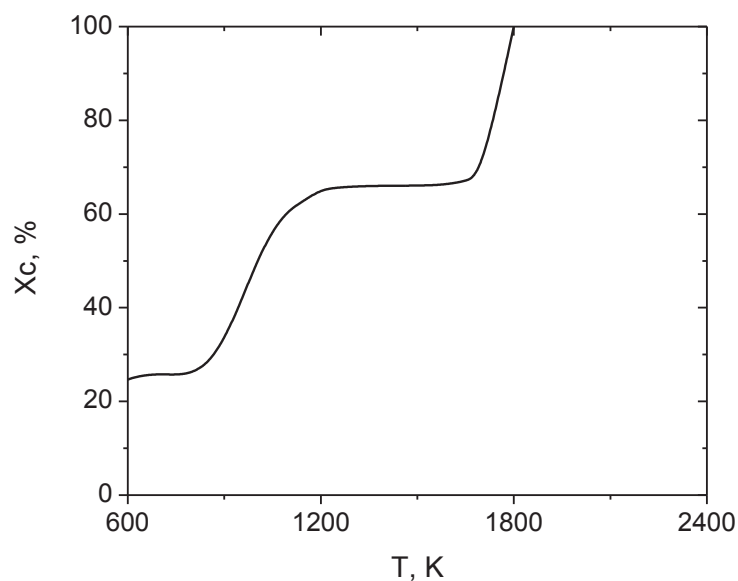


Рисунок 2 – Температурная зависимость концентраций минеральных компонентов в газовой фазе при комплексной переработке угля



**Рисунок 3** – Температурная зависимость концентраций компонентов конденсированной фазы при комплексной переработке угля



**Рисунок 4** – Температурная зависимость степени газификации угля при его комплексной переработке

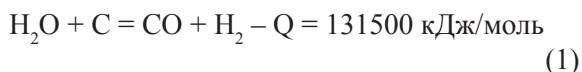
Отметим, что удельные энергозатраты монотонно возрастают от 1 кВт ч/кг при температуре 1000 К до 6,9 кВт ч/кг при 4000 К.

Важной характеристикой является зависимость степени газификации углерода угля от температуры процесса (рисунок 4). Из рисунка 4 видно, что при комплексной переработке угля в паровой плазме степень газификации достигает 100% при температурах, превышающих 1800 К. В области температур 1300-1700 К наблюдается замедление роста степени газификации. Это свя-

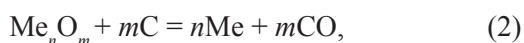
зано с тем, что практически весь вносимый в систему пар израсходован и в газовой фазе не остается кислорода, необходимого для газификации оставшегося твердого углерода. При увеличении температуры начинаются процессы конверсии составляющих минеральной массы угля. В результате в газовой фазе появляется кислород в достаточном количестве, чтобы завершить процесс газификации углерода.

С экологической точки зрения наиболее перспективна технология плазменной комплексной

переработки угля. Ее сущность состоит в нагревании угольной пыли электродуговой плазмой, являющейся окислителем, до температуры полной газификации, при которой органическая масса угля превращается в экологически чистое топливо - синтез-газ, свободный от частиц золы, оксидов азота и серы. Одновременно происходит восстановление оксидов минеральной массы угля углеродом коксового остатка и образование ценных компонентов, таких как технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций, а также микроэлементы редких металлов: уран, молибден, ванадий и др. В случае плазменной комплексной переработки угля эндотермический эффект реакции газификации углерода водяным паром



полностью компенсируется энергией электродуговой плазмы. Оксиды минеральной массы угля (ММУ) восстанавливаются до металлов и металлоидов по следующим реакциям:



где – Me – металл или металлоид, содержащийся в ММУ,  $n$  и  $m$  – стехиометрические коэффициенты реакций.

В результате реакции (1) органическая масса угля преобразуется в синтез-газ, а ММУ по реакциям (2) и (3) – в ценные компоненты.

### Эксперимент

Плазменная комплексная переработка углей для получения синтез-газа и ценных компонентов из минеральной массы углей исследовалась на универсальной экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунок 2.

Экспериментальная установка (рисунок 5) состоит из: 1 – плазменного реактора, 2 – шлакоборника, 3 – камеры разделения синтез-газа и шлака, 4, 5, 6 – камеры окисления синтез-газа и его охлаждения, 7 – мерной шайбы, 8 – системы подачи угольной пыли, 9 – системы генерации и подачи пара или газа, 10 – системы электропитания, 11 – устройства подачи электрода, 12 –

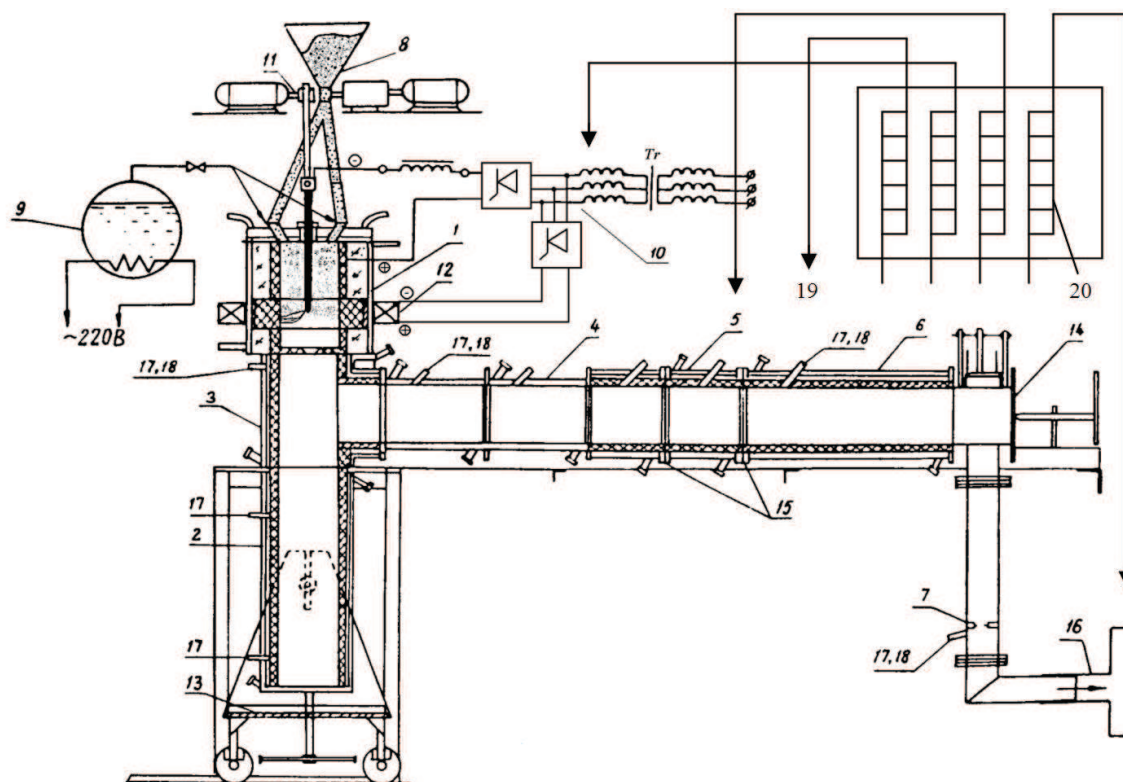
электромагнитной катушки, 13 – тележки-подъемника, 14 – секции вывода отходящих газов с предохранительным клапаном, 15 – секции для сероочистки, 16 – вентиляционной система, 17 – патрубков для ввода термпар, 18 – патрубков для отбора газовых проб, 19 системы охлаждения узлов установки, 20 – ротаметров для измерения расхода охлаждающей воды, Тг – трансформатора.

На рисунке 6 приведена фотография экспериментальной установки. В плазменном реакторе 1 (рисунок 5) выполнены дополнительные отверстия для подключения пирометрического оборудования и измерения температур в зоне реакций. Фотография плазмохимического реактора в действии приведена на рисунке 7.

Специализированный плазменный реактор для комплексной переработки углей позволяет осуществлять процессы термической переработки углей с получением синтез-газа (смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$ ) из органической части топлива и ценных компонентов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{FeSi}$  и др.) из минеральной массы угля. Экспериментальная установка предназначена для работы в диапазоне мощности 40-120 кВт, при среднемассовой температуре 1800-3000 К, расходе измельченного угля 3-10 кг/ч и расходе газообразных реагентов 0,5-10 кг/ч.

На основе сведения материального и теплового балансов были найдены интегральные показатели процесса. В таблице 1 представлены характерные результаты по плазменно-паровой комплексной переработке низкосортного Тургайского бурого угля зольностью 28 % и теплотой сгорания 13180 кДж/кг. Выход синтез-газа составил 95,2%, степень газификации углерода 92,3 % и степень обессеривания угля – 95,2 %.

Степень восстановления проб твердого остатка из различных узлов установки для плазмохимической переработки топлива и специальной ванны расплава около графитовой диафрагмы, расположенной на выходе из реактора 1 (рисунок 5) представлена в таблице 2. Из таблицы видно, что восстановленный материал обнаружен в шлаке и представлен в виде ферросилиция, карбидов кремния и железа. Максимальная степень восстановления оксидов минеральной массы угля наблюдается в шлаке со стенок электродуговой камеры реактора в зоне максимальных температур и достигает 47 %.

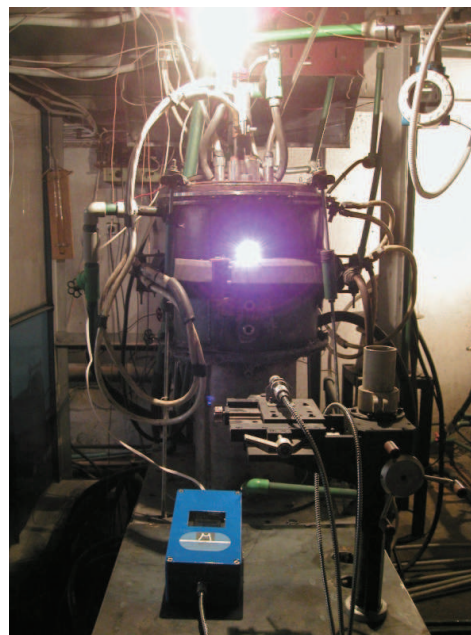


1 – плазменный реактор постоянного тока; 2 – шлакоосборник; 3 – камера разделения синтез-газа и шлака; 4, 5, 6 – камеры окисления синтез-газа и его охлаждения; 7 – мерная шайба; 8 – система подачи угольной пыли; 9 – система генерации и подачи пара; 10 – система электропитания; 11 – устройство подачи электрода; 12 – электромагнитная катушка; 13 – тележка-подъемник; 14 – секция вывода отходящих газов с предохранительным клапаном; 15 – секции для сероочистки; 16 – вентиляционная система; 17 – патрубки для ввода термодар; 18 – патрубки для отбора газовых проб; *Tr* – трансформатор; 19 – система охлаждения узлов установки; 20 – ротаметры

**Рисунок 5** – Схема экспериментальной установки для плазменной комплексной переработки твердого топлива



**Рисунок 6** – Фотография экспериментальной установки для комплексной переработки угля



**Рисунок 7** – Плазмохимический реактор в действии



**Таблица 1** – Интегральные характеристики плазменной комплексной переработки Тургайского бурого угля

| Т, К | Q <sub>уд</sub> , кВт×ч/кг | CO         | H <sub>2</sub> | X <sub>C</sub> , % | X <sub>S</sub> , % |
|------|----------------------------|------------|----------------|--------------------|--------------------|
|      |                            | Объемные % |                |                    |                    |
| 3100 | 5,36                       | 45,8       | 49,4           | 92,3               | 95,2               |

**Таблица 2** – Степень восстановления (Θ) минеральной массы угля

| Место отбора проб             | T, К      | Θ, %      |
|-------------------------------|-----------|-----------|
| Шлак из ванны расплава        | 2600-2800 | 8,5-44,0  |
| Шлак со стенки дуговой камеры | 2600-2900 | 16,5-47,3 |
| Материал из шлакосборника     | 2000-2200 | 6,7-8,3   |

### Заключение

Проведенный комплекс расчетно-теоретических и экспериментальных исследований показал, что при плазменной комплексной переработке твердого топлива его органическая масса преобразуется в синтез-газ, а минеральная масса – в набор ценных компонентов. Получаемый в процессе высококалорийный синтез-газ может быть использован для синтеза метанола, в качестве высокопотенциального газа-восстановителя вместо металлургического кокса, а также в качестве энергетического газа на тепловых электростанциях.

### Литература

- 1 Gorokhovskii M., Karpenko E.I., Lockwood

F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory // Journal of the Energy Institute, 2005. – 78 (4). – P. 157-171.

2 Karpenko E.I., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma Aided Combustion and Fuels Utilization // Proceedings of the tenth International Conference on Combustion and Energy Utilisation (10th ICCEU), 04-08 May, 2010. Mugla University, Mugla, Turkey. – P. 2 - 9.

3 Карпенко Е.И., Карпенко Ю.Е., Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Использование плазменно-топливных систем на пылеугольных ТЭС Евразии // Теплоэнергетика. – 2009. – №6. – С. 10-14.

4 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимические технологии переработки топлив // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – Вып. 4. – С. 30-34.

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko

### Қатты отындарды кешенді плазмохимиялық өңдеу

Екібастұз тас және Торғай қоңыр көмірлер мысалында қатты отындарды қайта өңдеудің кешенді плазмохимиялық технологиясы ұсынылған. Көмірдің органикалық массасынан синтез-газ, ал органикалық массасынан бағалы компоненттерді (техникалық кремний, ферросилиций, алюминий және карбосилиций, сонымен қатар сирек кездесетін металдардың микроэлементтері: уран, молибден, ванадий және т.б.) алуға мүмкіндік беретін осы технологияның термодинамикалық және эксперименттік зерттеулері орындалды. Үдеріс нәтижесінде алынатын жоғары калориялы синтез-газ метанолды синтездеуге, металлургиялық кокстың орнына жоғарыпотенциалды тотықсыздандырғыш-газ ретінде және жылу электростанциялардағы энергетикалық газ ретінде қолдану мүмкін.

**Түйін сөздер:** қатты отын, плазма, кешенді өңдеу, конверсия, органикалық масса, минералды масса, синтез-газ.

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko

### Solid fuel complex plasmachemical processing

Technology of complex plasmachemical processing of solid fuel by Ecibastuz bituminous and Turgay brown coals is presented. Thermodynamic and experimental study of the technology was fulfilled. Use of this technology allows producing of synthesis gas from organic mass of coal and valuable components (technical silicon, ferrosilicon, aluminum and silicon carbide and microelements of rare metals: uranium, molybdenum, vanadium etc.) from mineral mass of coal. Produced a high-calorific synthesis gas can be used for methanol synthesis, as high-grade reducing gas instead of coke, as well as energy gas in thermal power plants.

**Keywords:** Solid fuel, plasma, complex processing, conversion, organic mass, mineral mass, synthesis gas.