

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, г. Алматы

*E-mail: ust@physics.kz

Радиационно-плазменная технология переработки угля

Аннотация. Предложена радиационно-плазменная технология переработки угля. Выполнены термодинамические и экспериментальные исследования плазменной переработки каменного угля с его предварительной активацией электронным пучком и без нее. Выявлено заметное положительное влияние предварительной электронной активации пылеугольного топлива на выход синтез-газа в процессе его переработки. Эксперименты выполнялись в плазменном газификаторе номинальной мощностью 100 кВт. В результате проведенных измерений материального и теплового балансов процесса были получены следующие интегральные показатели: среднемассовая температура 2200-2300 K и степень газификации углерода 82,4-83,2%. Выход синтез-газа при термохимической подготовке к сжиганию необработанной угольной пыли составил 24,5%, а в случае электронной активации угля выход синтез-газа достиг 36,4%, что на 48% выше.

Ключевые слова: уголь, плазма, газификация, плазменный реактор, электронная активация, синтез-газ.

Введение

По данным Международного Энергетического Агентства в мире на пылеугольных тепловых электростанциях (ТЭС) производится более 50% электрической и тепловой энергии [1] и на сегодня реальной альтернативы ТЭС в мировой энергетике нет. Запасов угля в мире при нынешних темпах потребления хватит на 500 лет, нефти и газа - на 40-60 лет, запасов урана - на 60-70 лет. По самым оптимистическим сценариям нефти и газа Казахстану хватит на 100 лет, урана - на 80-90 лет, а угля - на 3000 лет! Поэтому основной акцент в мире делается на развитие угольной энергетики, доля которой в теплоэнергетике Казахстане составляет 94 % и возрастет до 96 % после ввода в эксплуатацию строящейся Балхашской ТЭС установленной мощностью 2,64 млн. кВт.

Для повышения эффективности использования углей необходимы разработка и внедрение новых перспективных технологий их газификации и сжигания, обеспечивающих минимальный уровень вредных выбросов. Как известно [2], качество энергетических углей

повсеместно снижается. Это ведет к трудностям его воспламенения и сжигания при одновременном увеличении вредного воздействия на окружающую среду. Для повышения эффективности использования угля и снижения вредных пылегазовых выбросов созданы новые плазменно-топливные системы (ПТС). Они представляют собой горелочные устройства, оборудованные электродуговыми плазмотронами, комбинированные плазменные газификаторы и плазменные реакторы для комплексной переработки твердых топлив. ПТС обеспечивают безмазутную растопку пылеугольных котлов, стабилизацию горения пылеугольного факела, переработку органической массы углей в горючий газ, водород, а минеральной части - в ценные компоненты (микросферы, технический кремний, карбосилиций и ферросилиций) [3-6]. При этом повышается эффективность использования низкосортных углей и снижаются вредные пылегазовые выбросы (летучая зола, оксиды азота, серы, монооксид углерода и пентоксид ванадия).

В настоящей статье эффективность радиационно-плазменной технологии переработки углей (РПТПУ) рассматривается на примере

электротермохимической подготовки топлива к сжиганию (ЭТХПТ) [2, 9, 10]. РПТПУ основана на ЭТХПТ облученного электронным пучком угольной пыли, которая заключается в нагреве аэросмеси (угольная пыль + воздух) электродуговой плазмой до температуры выхода летучих угля и частичной или полной газификации коксового остатка с модификацией минеральной массы угля. Тем самым из исходного низкосортного угля получают высокореакционное двухкомпонентное топливо (горючий газ + коксовый остаток), а из минеральной массы ценные компоненты. При этом горючий газ и коксовый остаток используется в качестве энергетического топлива при его подаче в топку котла. С помощью этого топлива осуществляется безмазутная растопка пылеугольных котлов и стабилизация горения пылеугольного факела. При смешении высокореакционного двухкомпонентного топлива с вторичным воздухом в топке котла оно воспламеняется и устойчиво горит без сжигания дополнительного топлива (мазут или природный газ), традиционно используемого для растопки

котлов и стабилизации горения пылеугольного факела.

При использовании РПТПУ из активированного потоком электронов и плазмой твердого топлива может быть получен энергетический газ для сжигания в котлах, высокопотенциальный газ-восстановитель для металлизации железорудных окатышей и высококалорийный синтез-газ для синтеза метанола и диметилэфира.

Численный анализ

Для определения рабочих параметров РПТПУ проведены численные исследования процесса с использованием метода термодинамических расчетов и реализующей его программы TERRA, предназначенной для исследования многокомпонентных гетерогенных реагирующих систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия [7]. Численные и экспериментальные исследования выполнены для Куучекинского каменного угля зольностью 48,7%, с выходом летучих 28% и теплотой сгорания 16700 кДж/кг (таблица 1).

Таблица 1 – Состав низкосортного Куучекинского каменного угля, масс. %

C	O	H	N	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
45,75	6,05	2,8	0,73	0,67	25,3	15,55	2,4	0,4	0,35

Программный комплекс TERRA обладает обширной собственной базой данных термодинамических свойств 3000 индивидуальных веществ. База данных включает термодинамические свойства органических и минеральных компонентов углеводородных топлив в широком диапазоне температур (300-6000K) и давлений. В отличие от традиционных в химической термодинамике методов расчета параметров равновесия с использованием энергии Гиббса, констант равновесия и закона действующих масс Гильдберга и Вааге, программа TERRA, базируется на принципе максимума энтропии для изолированных термодинамических систем [8]. Методическую основу термодинамического расчета составляют фундаментальные законы термодинамики совместно с законами сохранения массы, энергии и электрического заряда. Это позволяет для закрытых термодинамических систем построить математическую модель для общего случая образования в равновесии газообразных и конденсированных веществ,

электронейтральных и ионизированных компонентов. Равновесие термодинамических систем в соответствии со вторым началом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся температура (T), давление (P) и концентрации компонентов равновесной смеси C_i . После достижения полного термодинамического равновесия фазовый и химический составы рассматриваемых систем однозначно связаны с остальными параметрами состояния (P, T, ρ , U) где ρ и U- соответственно плотность и внутренняя энергия системы.

Результаты термодинамических расчетов плазменно-воздушной переработки угля представлены на рисунках 1-3.

Газовая фаза (рисунок 1) представлена в основном синтез-газом (CO+H₂) и азотом воздуха. Максимальная концентрация синтез-газа достигается при температуре 2000 K и составляет 62,8 %, при этом концентрация азота равна 35,8 %. Химически активные центры: атомарные

формы (H, O, N), радикалы (CH, OH) и электронный газ появляются при температурах, превышающих 2000 К. Концентрация электронного газа увеличивается с температурой и достигает 0,9 % при температуре 6000 К. Отметим, что концентрация химически активных центров, способствующих многократному ускорению

термохимических превращений топлива и окислителя, возрастает с температурой нелинейно по экспоненциальной зависимости. Последнее обеспечивает увеличение скорости окисления компонентов топлива на 2-3 порядка при концентрациях химически активных центров, не превышающих долей процента [9].

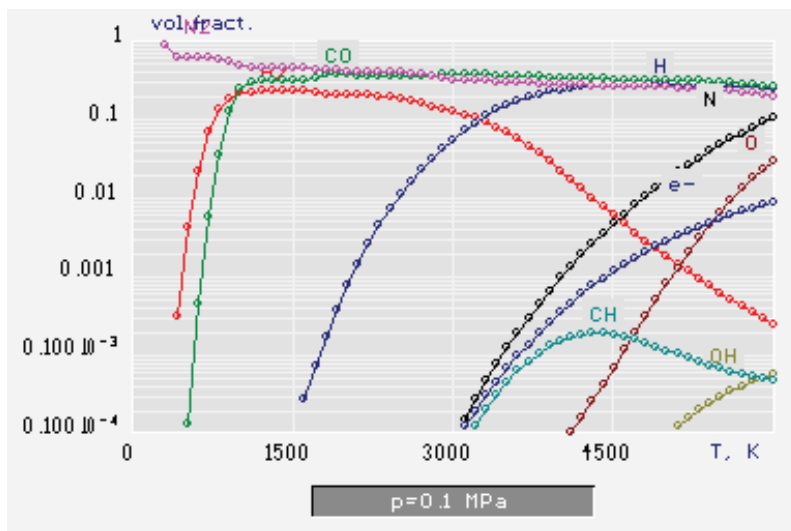


Рисунок 1 – Состав газовой фазы (в объемных долях) в зависимости от температуры процесса РПТПУ (органические компоненты и электронный газ e^-)

Из рисунка 2 видно, что концентрация углерода топлива снижается с температурой и при температуре выше 2000 К он переходит в газовую фазу в форме CO и CH (рисунок 1). Ми-

неральные компоненты угля переходят в газовую фазу при температуре меньше 3000 К в форме элементов (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na) и карбида кальция (SiC), как это следует из рисунок 3.

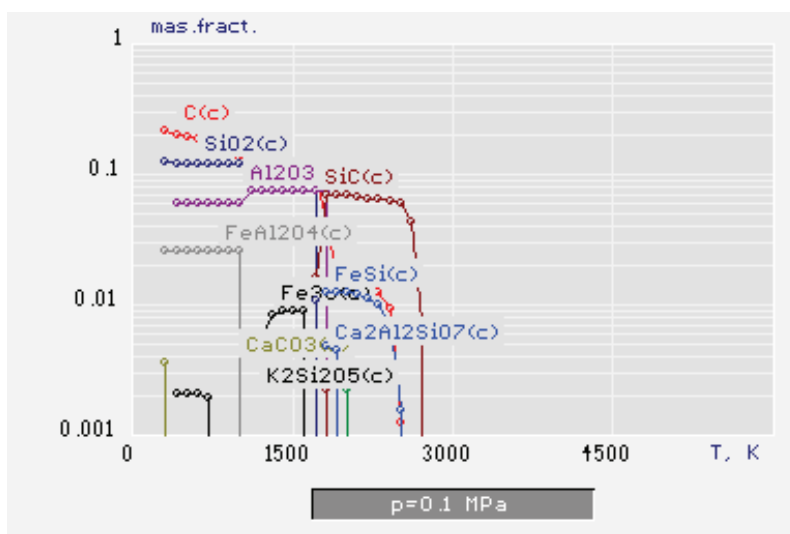


Рисунок 2 – Состав конденсированной фазы (в массовых долях) в зависимости от температуры процесса РПТПУ

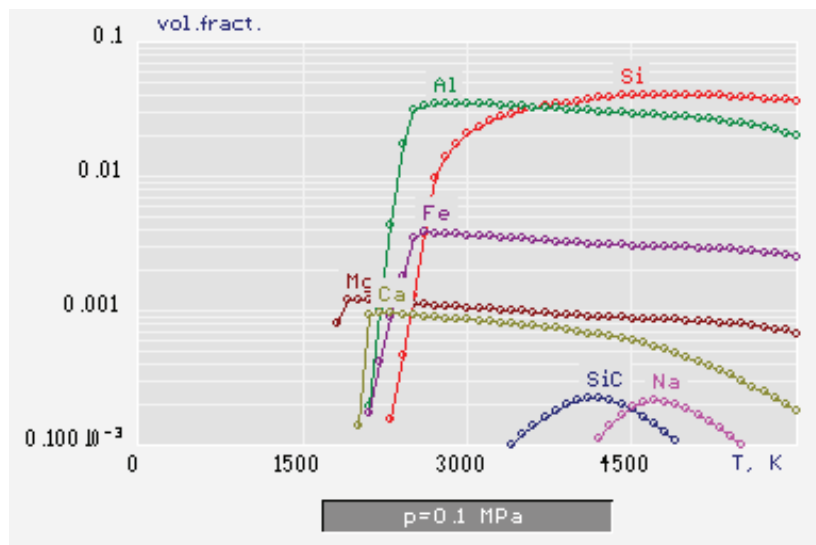


Рисунок 3 – Состав газовой фазы (в объемных долях) в зависимости от температуры процесса РПТУ (минеральные компоненты)

Эксперимент

Эксперименты выполнялись в плазменном газификаторе номинальной мощностью 100 кВт (рисунок 4) [2, 4]. Процесс переработки угля осуществлялся в соответствии со следующей методикой. Электрическая дуга зажигалась между стержневым и кольцевым графитовыми электродами в комбинированном плазменном реакторе 1. Затем угольная пыль из пылепитателя 7 через эжекторы в крышке реактора подавалась в реактор. Уголь распылялся в реакторе в области горения электрической дуги воздухом, также подводимым в реактор через эжекторы в крышке. Пылеугольная смесь нагревалась до высоких температур, взаимодействуя с

вращающейся в магнитном поле электрической дугой, образуя двухфазный плазменный поток в котором в основном и происходил процесс переработки угля. **Твердый остаток, образующийся** в результате процесса, удалялся через диафрагму 2 в шлакоосборник 3. Газообразные продукты удалялись в систему вентиляции через камеру разделения шлака и газа 2, затем через камеры удаления синтез-газа 4 и гидратации 6. В результате экспериментов, на основе сведения материального и теплового балансов, были найдены основные параметры процесса плазменной переработки угля.

Уравнения материального и теплового балансов экспериментальной установки имеют следующий вид:

$$G_2 + G_3 + G_4 + G_5 = G_6 + G_7 + G_8, \text{ кг/ч и } W_0 + W_1 = W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6, \text{ кВт,}$$

где G_2, G_3, G_4 и G_5 – расход угля, окислителя, несущего газа для распыления угля (воздух, водяной пар, CO_2, N_2) и графитового электрода соответственно; G_6, G_7, G_8 – массовый расход шлака (твердый остаток), расход отходящих продуктов переработки (газ и летучая зола); W_0 – электрическая мощность плазменного реактора, W_1 – тепловая мощность пара при $T=405\text{K}$; далее перечислены теплотери в узлах установки: W_2 – в реакторе, W_3 – в камере разделения газа и шлака, W_4 – в камере охлаждения синтез-газа,

W_5 – в шлакоосборнике, W_6 – тепловая мощность потока отходящих газов.

Электрическая мощность плазменного реактора измеряется ваттметром. Тепловая мощность пара, в случае паровой газификации, определяется по следующей формуле: $W_1 = G_3 \times H_1$, кВт, где $H_1 = H_{405\text{K}}^\circ + D H_{\text{пар}}^\circ = 0.05 + 0.63 = 0.68$ кВт×ч/кг пара. $D H_{\text{пар}}^\circ$ – теплота парообразования.

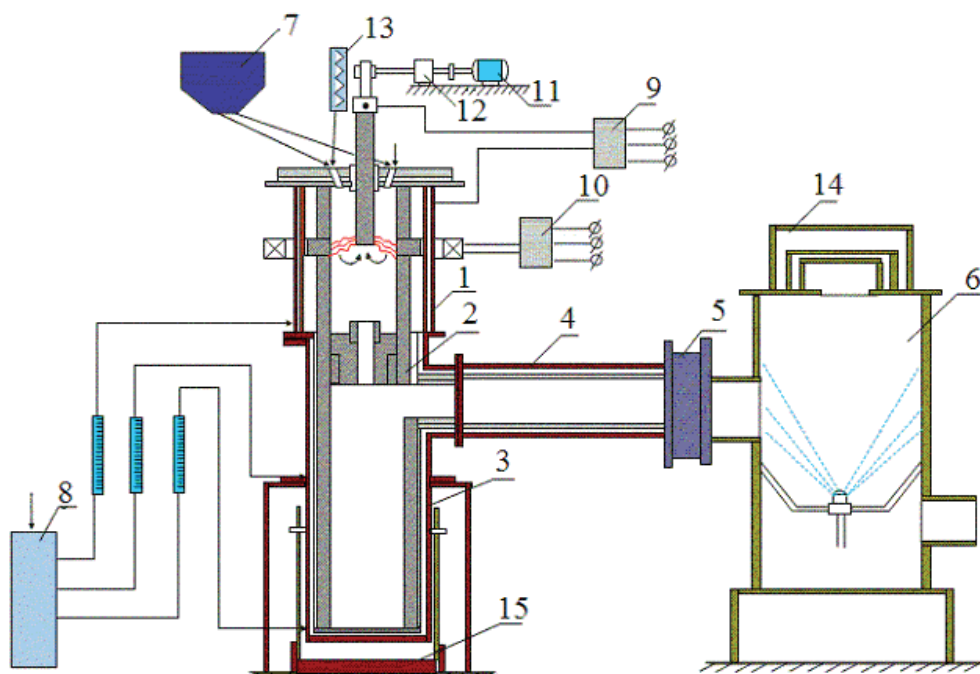
Потери тепла с отходящими газами определяются по их температуре (T_g), расходу

(G_1), составу, полученному в результате газового анализа. Измеренная температура, давление и состав газов задаются в программу TERRA, по которой рассчитывается удельная энтальпия отходящих газов. Тепловая мощность потока

газовой смеси рассчитывается следующим образом:

$$W_6 = H_6 \times G_1, \text{ кВт, где } H_6 = \int_{300}^{T_g} C_p \cdot dT -$$

удельная энтальпия газовой смеси.



1 – плазменный газификатор; 2 – диафрагма, камера разделения синтез-газа и шлака; 3 – шлакоосборник; 4 – камера вывода синтез-газа; 5 – диафрагма; 6 – камера гидратации; 7 – пылепитатель; 8 – система охлаждения; 9, 10 – система электроснабжения; 11, 12 – система подачи центрального электрода; 13 – парогенератор; 14 – предохранительный клапан; 15 – подъемник шлакоосборника.

Рисунок 4 – Схема установки для плазменной переработки угля

Во время эксперимента измеряются все компоненты уравнений теплового и материального баланса. При этом погрешность измерения расхода воды для определения тепловых потерь установки составляет не более 1% от шкалы измерения. Погрешность измерения температуры охлаждающей воды $\pm 0,1$ К. Измерения температуры газовой фазы обеспечиваются с помощью хромель-алюмелевых и платино-платинородиевых термопар, с погрешностью измерения $\pm 0,01$ К. Для проведения высокотемпературных измерений в реакторе используются пирометрические термометры, позволяющие замерять температуры до 4000 К. Погрешность измерения температуры зависит от интервала температур, в котором производится измерение и достигает $\pm 2\%$ от измеряемой величины температуры.

Для измерения расхода окислителя для процесса используется измерительная система Prowirl 77F, позволяющая измерять поток окислителя от 10^{-3} до 10 м³/сек и получать значения расхода с погрешностью не выше 0,1%. Для измерения расхода отходящего газа служит дифференциальный манометр, также с погрешностью не выше 0,1%. Одним из важнейших элементов экспериментальной установки является система подачи угольной пыли в реактор. Погрешность измерения расхода пыли в реактор не ниже $\pm 0,5$ г/сек.

Анализ газовой фазы продуктов реакции проводился на хроматографе. В качестве газа-носителя применялся гелий или аргон с использованием детекторов по теплопроводности. Анализ легких газов H_2 , CO , O_2 , N_2 , CH_4 проводился на колонках, заполненных

молекулярным ситом СаХ, а анализ CO_2 с использованием колонки заполненной силикагелем. Обработка газохроматографических данных проводилась с использованием метода абсолютной калибровки. Отбор проб осуществлялся в отдельных заданных зонах плазмохимического реактора, включая отбор из зоны плазменного реактора. Состав твердого остатка исследуется методами химического и рентгенофазового анализа. Для нахождения степени газификации углерода используется абсорбционно-весовой метод, в соответствии с которым образующийся при сжигании пробы твердого остатка диоксид углерода поглощается аскаритом (KOH или NaOH, нанесенные на асбест). По привесу определяется количество полученного диоксида углерода, который затем пересчитывается на содержание углерода в исходной пробе.

Целью экспериментов было определение возможных изменений интегральных показателей процесса РПТПУ, вызванных предварительной обработкой электронным пучком угольной пыли, по сравнению с РПТПУ этого же угля, но необработанного электронным пучком. В экспериментах использовали Куучекинский каменный уголь зольностью 48,7%, с выходом летучих 28% и теплотой сгорания 16700 кДж/кг. Средний размер угольных частиц – 125 мкм. Проведено два эксперимента при следующих рабочих параметрах: мощность плазменного газификатора 60 кВт, расход угля 4,0-4,5 кг/ч, расход воздуха 4,15-4,40 кг/ч. При этом концентрация угольной пыли в аэроосе составила 0,96-1,02 кг/кг. В результате проведенных измерений материального и теплового балансов процесса РПТПУ были получены следующие интегральные показатели: среднемассовая температура 2200-2300 К и степень газификации углерода 82,4-83,2%. Выход целевого продукта, синтез-газа, при газификации необработанной угольной пыли составил 24,5%, а в случае электронной активации угля выход синтез-газа достиг 36,4%, что на 48% выше, чем без активации.

Полученный результат свидетельствует о заметном положительном влиянии предварительной электронной активации пылеугольного топлива на выход синтез-газа при РПТПУ. В задачу дальнейших исследований входит оптимизация процесса РПТПУ по дальнейшему увеличению выхода синтез-газа.

Литературы

- 1 2012 Key World Energy Statistics. International Energy Agency (IEA): OECD/IEA. – 2012. – 80 p.
- 2 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменное воспламенение и горение твердого топлива. (Научно-технические основы). – Saarbrücken, Germany: Palmarium Academic Publishing (ISBN: 978-3-8473-9845-5), 2012. – 404 с.
- 3 Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимические технологии переработки топлив // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – Вып. 4. – С. 30-34.
- 4 Galvita V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology // International Journal of Hydrogen Energy. – Vol. 32. – Issue 16. – 2007. – P. 3899-3906.
- 5 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Solid Fuel Plasma Gasification // Advanced Combustion and Aerothermal Technologies, N.Syred and A.Khalatov (eds.). – Springer. – 2007. – P.141-156.
- 6 Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Лукьященко В.Г. Плазменная ресурсо- и энергосберегающая технология комплексной переработки твердых топлив. // Доклады XI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья», 6-8 июня 2012 года (г. Бийск, Алтайского края). – Изд-во Алтайского Государственного Технического Университета им. И.И. Ползунова. – С. 158-160.
- 7 Gorokhovski 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.
- 8 Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
- 9 Карпенко Е.И., Мессерле В.Е. Плазменно-энергетические технологии топливоиспользования. Т.1. Концепция и расчетно-теоретические исследования плазменно-энергетических технологий. – Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1998. – 385 с.
- 10 Сакипов З.Б., Мессерле В.Е., Ибраев Ш.Ш. Электротермохимическая подготовка углей к сжиганию. – Алматы: Ғылым (Наука), 1993. – 259 с.

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко

Көмірді өңдеудің радиациялық-плазмалық технологиясы

Көмірді қайта өңдеудің радиациялық-плазмалық технологиясы ұсынылған. Электрон шоғымен алдын ала активтендіру мен активтендірусіз тас көмірінің плазмалық қайта өңдеудің термодинамикалық және эксперименттік зерттеулері орындалды. Шаңкөмірлі отынды қайта өңдеу үдеріс нәтижесінде алдын ала электронды активтендірудің синтез-газ шығымына тиімді әсері табылған. Эксперименттер номиналды қуаттылығы 100 кВт плазмалық газификаторда орындалды. Орындалған материалды жылу баланстар мен өлшеулер нәтижесінде үдерістің келесі интегралды көрсеткіштер алынды: орташа массалық температура – 2200-2300 К және көміртектің газификация дәрежесі – 82,4-83,2 %. Өңделмеген көмірлі шаңды өртеуге арналған термохимиялық даярлауда синтез-газдың шығымы 24,5 % құрады, ал көмірді электронды активтендіру кезде синтез-газдың шығымы 36,4 %-ға дейін жетті, ол 48 % жоғары.

Түйін сөздер: көмір, плазма, газдандыру, плазмалық реактор, электрондық белсендіру, синтез-газ.

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko

Radiant-and-plasma technology for coal processing

Radiant-and-plasma technology for coal processing is presented in the article. Thermodynamic computation and experiments on plasma processing of bituminous coal preliminary electron-beam activated were fulfilled in comparison with plasma processing of the coal. Positive influence of the preliminary electron-beam activation of coal on synthesis gas yield was found. Experiments were carried out in the plasma gasifier of 100 kW power. As a result of the measurements of material and heat balance of the process gave the following integral indicators: weight-average temperature of 2200-2300 K, and carbon gasification degree of 82,4-83,2%. Synthesis gas yield at thermochemical preparation of raw coal dust for burning was 24,5% and in the case of electron-beam activation of coal synthesis gas yield reached 36,4%, which is 48% higher.

Keywords: Coal, plasma, gasification, plasma reactor, electron-beam activation, synthesis gas.