

Материалы Международной научно-технической конференции «Энергоэффективность-2012»

УДК 533.9.004.14:621.039.6

Мессерле В.Е.¹, Устименко А.Б.²

¹ *Институт проблем горения, Алматы, Казахстан*

² *Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики КазНУ, Алматы, Казахстан*

Плазменная конверсия углеродсодержащего сырья

Рассмотрены технологии плазменного пиролиза, крекинга, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации и комплексной переработки топлив. Применение этих технологий позволяет получить целевые продукты (водород, технический углерод, углеводородные газы, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы угля), отвечающие современным эколого-экономическим требованиям для базовых отраслей промышленности.

Ключевые слова: плазма, топливо, пиролиз, крекинг, гидрогенизация, термохимическая подготовка к сжиганию, газификация, комплексная переработка топлива.

Розглянуто технології плазмового піролізу, крекінга, гідрогенізації, термохімічної підготовки до спалювання, газифікації та комплексної переробки палив. Використання цих технологій дає змогу отримати цільові продукти (водень, технічний вуглець, вуглеводневі гази, синтез-газ, цінні компоненти мінеральної маси вугілля), що відповідають сучасним еколого-економічним вимогам для базових галузей промисловості.

Ключові слова: плазма, паливо, піроліз, крекінг, гідрогенізація, термохімічна підготовка до спалювання, газифікація, комплексна переробка палива.

В настоящей работе представлены результаты многолетних исследований плазмохимических технологий пиролиза, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации и комплексной переработки твердых топлив и крекинга углеводородных газов [1]. Применение этих технологий для получения целевых продуктов (водород, технический углерод, углеводородные газы, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы угля (ММУ)) соответствует современным эколого-экономическим требованиям, предъявляемым к энергетике, металлургии и химической промышленности.

Технологии плазменной конверсии углеродсодержащего сырья (уголь, нефтяной кокс, уг-

леводородные газы) характеризуются высоким уровнем температур и, следовательно, высокой степенью его термохимических превращений в целевые продукты.

На рис.1–3 для примера представлен характерный равновесный состав газовой и конденсированной фаз при плазменной комплексной переработке низкосортного каменного угля (зольность 40 %, теплота сгорания 16632 кДж/кг). Состав смеси: 100 кг угля + 40,25 кг пара.

Газовая фаза (рис.1) продуктов комплексной переработки угля представлена в основном синтез-газом, концентрация которого достигает 99 % (об.) при 1500 К. Суммарная концентрация атомарного и молекулярного водорода, из-

меняясь в диапазоне 48–59 %, выше концентрации CO 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 начинает переходить из конденсированной фазы (рис.1) в газовую (рис.2) при температуре выше 1500 К и полностью переходят в газовую фазу при температуре выше 2600 К (рис.3). При температурах выше 3000 К в газовой фазе присутствуют в основном Si, Al, Ca, Fe, Na и соединения SiO, SiH, AlH и SiS. Последние с повышением температуры диссоциируют на соответствующие элементы. При этом удельные энергозатраты монотонно возрастают от 1 кВт·ч/кг при 1000 К до 6,9 кВт·ч/кг при 4000 К.

Из рис.4 видно, что при комплексной переработке угля в паровой плазме степень газификации достигает 100 % при температурах более 1800 К. В области температур 1300–1700 К наблюдается замедление роста степени газификации. Это связано с тем, что практически весь вносимый в систему пар израсходован и в газо-

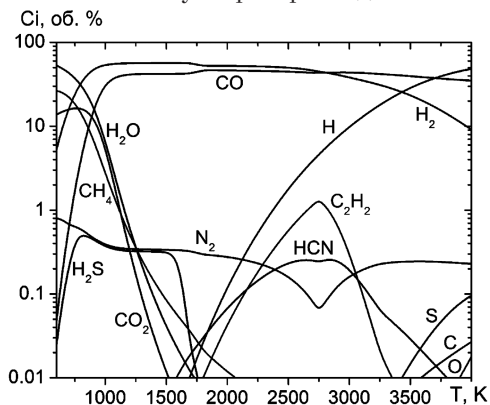


Рис.1. Температурная зависимость концентраций органических компонентов C_i в газовой фазе при комплексной переработке угля.

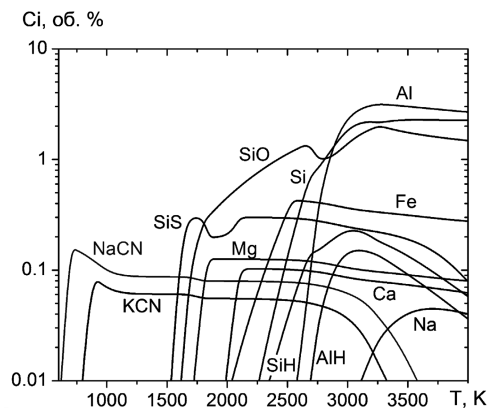


Рис.2. Температурная зависимость концентраций минеральных компонентов C_i в газовой фазе при комплексной переработке угля.

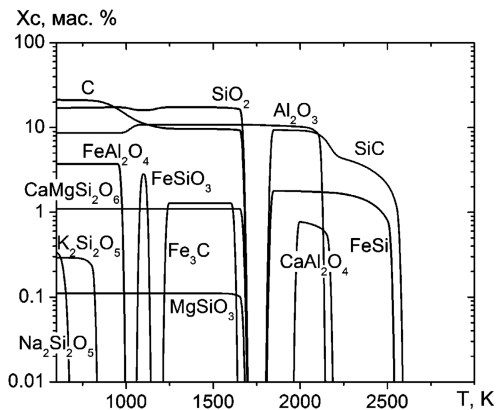


Рис.3. Температурная зависимость концентраций компонентов конденсированной фазы при комплексной переработке угля.

вой 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.

Технология плазмохимического крекинга заключается в нагреве углеводородных газов в электродуговом совмещенном реакторе (рис.5) до температуры их пиролиза (1900–2300 К) с образованием в едином технологическом процессе высокодисперсного технического углерода и водорода. Термодинамические расчеты пиролиза пропан-бутановой смеси по программе TERRA показали, что практически во всем диапазоне температур в газовой фазе преобладает водород концентрацией около 20 % (мас.). В интервале температур 2500–5000 К в газовой фазе присутствуют углеводороды C_2H_2 , C_3H , C_4H_2 и др., которые с повышением температуры диссоциируют на составляющие их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод $C(s)$ полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 3200 К.

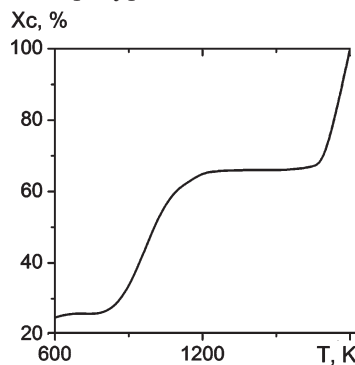


Рис.4. Температурная зависимость степени газификации угля при его комплексной переработке.

Плазмохимическая гидрогенизация твердых топлив, представляющая собой пиролиз угля в водородной среде, позволяет получить из дешевых низкосортных углей в результате их обработки водородной плазмой ацетилен и другие непредельные углеводороды (этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , этан C_2H_6 и др.) [2]. Плазмохимическая гидрогенизация угля является новым и малоизученным процессом прямого получения ацетилена и алкенов в газовой фазе в отличие от традиционных процессов гидрогенизации (ожигения) углей. В результате экспериментов по гидрогенизации низкосортного угля в плазмохимическом реакторе (см. рис.5) при его мощности 50 кВт и расходах угля 3 кг/ч и пропан-бутановой смеси 150 л/ч получен газ следующего состава, % (мас.): C_2H_6 — 50; C_2H_2 — 30; C_2H_4 — 10.

Плазменное воспламенение углей основано на плазмохимической подготовке топлив к сжиганию, результатом которой является образование из низкосортного угля высокорекреационного двухкомпонентного топлива (горючий газ и коксовый остаток). Высокореакционное двухкомпонентное топливо образуется уже при $T = 900-1200$ К, что позволяет проводить данный процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,05–0,4 кВт·ч/кг угля) и эффективно использовать на ТЭС для безмазутной растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела [3]. На рис.6 показан процесс самовоспламенения высокорекреационного двухкомпонентного топлива в открытом пространстве.

Плазменная газификация и комплексная переработка углей для получения синтез-газа и ценных компонентов из ММУ исследовались на универсальной экспериментальной установке (см. рис.5). С экологической точки зрения эти технологии наиболее перспективны. Их 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. При комплексной переработке углей одновременно с газификацией органической массы в том же реакционном объеме происходит восстановление оксидов ММУ углеродом коксового остатка (см. рис.1–3) и образование ценных компонентов (технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций), а также микроэлементов редких металлов (уран, молибден, ванадий и др.).

Эксперименты по плазменному пиролизу (крекингу) пропан-бутановой газовой смеси бы-

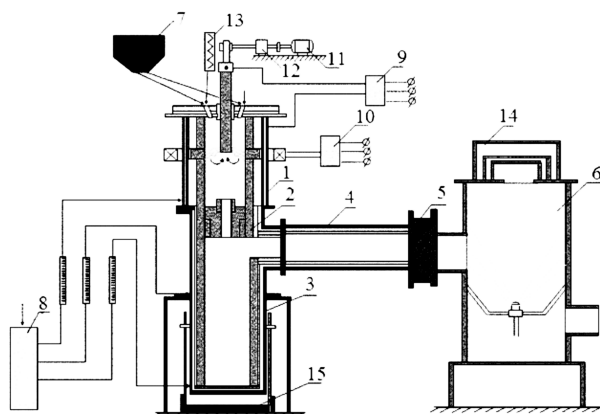


Рис.5. Схема установки для плазмохимической переработки топлива: 1 — плазмохимический реактор; 2 — диафрагма и камера разделения газа и шлака; 3 — шлакосборник; 4 — камера окисления; 5 — диафрагма; 6 — водяной скруббер; 7 — подача твердого топлива; 8 — система водяного охлаждения; 9, 10 — система электроснабжения; 11, 12 — система подачи центрального электрода; 13 — парогенератор; 14 — предохранительный клапан; 15 — подъемник шлакосборника.

ли проведены в плазмохимическом реакторе номинальной мощностью 100 кВт (см. рис.5). В экспериментах расход пропан-бутановой смеси составлял 300 л/мин, электрическая мощность плазмохимического реактора 60 кВт. Во время экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз. Водород удалялся в камеру окисления, а технический углерод высаживался на стенках реактора, медных водоохлаждаемых спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диафрагме реактора, а также в сажесборнике.

Физико-химический анализ проб сажи проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Он показал, что продукты плазменного пиролиза пропан-бутановой смеси, сконденсированные на поверхности графитовых электродов, представляют собой различные нанотрубоподобные структуры, преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью.

В таблице показаны обобщенные результаты исследований плазменной конверсии углеродсодержащего сырья. Массовые соотношения твердое топливо : окислитель варьируются в интервале 1,3–2,75, соотношение уголь : водород составило 10 кг/кг, расход пропан-бутановой

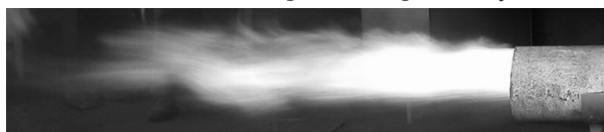


Рис.6. Факел высокорекреационного двухкомпонентного топлива (Расход угля 1 т/ч).

Оптимальные диапазоны параметров для плазменной конверсии углеродсодержащего сырья

Топливо : плазмо- образую- щий газ	T, К	Удельные энергоза- траты, кВт·ч/кг топлива	Степень конвер- сии топ- лива, %	Концен- трация NO _x , мг/нм ³	Концен- трация SO _x , мг/нм ³
Плазмохимическая подготовка угля к сжиганию (воздух)					
1,5–2,5	800–1200	0,05–0,40	15–30	1–10	1–2
Комплексная переработка углей (пар)					
1,3–2,75	2200–3100	2–4	90–100	1–2	1
Плазменная газификация углей (пар)					
2,0–2,5	1600–2000	0,5–1,5	90–100	10–20	1–10
Плазмохимическая гидрогенизация углей (водород)					
10	2800–3200	6,5–8	70–100	0	0
Плазмохимический крекинг пропан-бутановой смеси					
18	1500–2500	2,2–3,8	98–100	0	0

смеси для переработки в плазмохимическом реакторе мощностью 60 кВт составляет 18 м³/ч. Среднемассовые температуры процессов варьировались от 800 до 3200 К. Поскольку плазмохимическая подготовка угля к сжиганию основана на частичной газификации (степень конверсии 15–30 %), то температуры (800–1200 К) и удельные энергозатраты на этот процесс (0,05–0,40 кВт·ч/кг) невысокие.

При комплексной переработке углей конверсия их минеральной массы требует высоких температур (2200–3100 К), что приводит к повышению удельных энергозатрат до 2–4 кВт·ч/кг. При этом достигается высокая степень конверсии угля (90–100 %).

Выводы

Плазменно-паровая газификация обеспечивает перевод в газовую фазу в основном органической массы угля, что не требует столь вы-

соких температур, как при комплексной переработке, и позволяет осуществлять процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,5–1,5 кВт·ч/кг) и достигать высокой степени конверсии (90–100 %).

Плазмохимическая гидрогенизация угля требует высоких температур (2800–3200 К), что приводит к высоким удельным энергозатратам на этот процесс (6,5–8,0 кВт·ч/кг), позволяющих достигнуть высокой степени конверсии (70–100 %) при прямом (одностадийном) получении ацетилена и алкенов в газовой фазе.

Для обеспечения высокой степени конверсии (98–100 %) углеводородного газа в совмещенном плазмохимическом реакторе не требуются такие высокие температуры, что позволяет осуществлять процесс при относительно невысоких удельных энергозатратах (2,2–3,8 кВт·ч/кг).

Для всех исследованных процессов плазмохимической переработки топлив характерны крайне малые концентрации вредных выбросов оксидов азота и серы, не превышающих 20 мг/нм³, что на порядок ниже, чем при традиционном использовании топлив.

Список литературы

1. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимические технологии переработки топлив // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2012. — Т. 55, вып. 4. — С. 30–34.
2. Жуков М.Ф., Калинин Р.А., Левицкий А.А., Полак Л.С. Плазмохимическая переработка угля. — М.: Наука, 1990. — 200 с.
3. Karpenko E.I., Karpenko Yu.E., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Using Plasma-Fuel Systems at Eurasian Coal-Fired Thermal Power Stations // Thermal Eng. — 2009. — Vol. 56, № 6. — P. 456–461.

Поступила в редакцию 20.07.12

Messerle V.E.¹, Ustimenko A.B.²

¹ The Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

² The Scientific-Research Institute of Experimental and Theoretical Physics, KazNU, Almaty, Kazakhstan

Plasma Conversion of Carbon Containing Raw

The technology of plasma pyrolysis, cracking, hydrogenation, thermochemical preparation for combustion, gasification and complex processing of fuels are considered. The application of the technologies allows to produce the desired products (hydrogen, carbon black, hydrocarbon gases, synthesis gas, valuable components of coal mineral mass) corresponding to modern ecological and economic requirements for basic industries.

Key words: plasma, fuel, pyrolysis, cracking, hydrogenation, thermochemical combustion preparation, gasification, complex processing.

Received July 20, 2012