

А.Ф.Булат, академик НАН Украины,  
Б.Д. Алымов, к.т.н.,  
Л.Т. Холявченко, к.т.н.,  
С.Л. Давыдов, вед. инж.  
(ИГТМ НАН Украины)

## **КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ**

Наведені результати досліджень термодинамічних параметрів процесу плазмової газифікації водовугільного палива на основі низькосортного вугілля. Встановлені режими процесу газифікації – температура, співвідношення компонентів водовугільного палива, які забезпечують одержання синтез-газу з високим вмістом водню (50-55 %). Показана можливість комплексної переробки вугілля з одержанням цінних компонентів з його мінеральної частини.

## **THE COMPLEX RECYCLING OF COOL-WATER FUEL AT PLASMA GASIFICATION**

The results of researches thermodynamics parameters of the plasma gasification process of the cool-water fuel on the base of low-sort coal are given. Such parameters of processes gasification as a temperature, correlation of the components of the cool-water fuel, which provide receipt of synthesis-gas with the high content of hydrogen ( $H_2=50-55\%$ ) are determined. The opportunity of the complex processing coal with receipt of valuable components from its mineral part is shown.

Современные тенденции развития мировой энергетики свидетельствуют о всевозрастающей роли угля, как сырья для получения газа и электроэнергии. Важнейшей проблемой становится получение синтетических топлив из низкосортных углей, а также отходов углеобогащения, запасы которых неограниченны. Это обуславливает необходимость совершенствования известных способов переработки углей и разработки новых высокоэнергетических способов, в основу которых положены технологии их газификации и сжигания.

Одним из таких способов является плазменный, позволяющий по сравнению с традиционными способами переработки углей интенсифицировать процесс газификации за счет более высоких температур и концентраций энергии, исключить выбросы оксидов азота и серы, других вредных веществ в окружающую среду, обеспечить высокую производительность и наибольший выход синтез-газа с единицы массы угля, реализовать безотходную технологию переработки сырья[1-6].

Плазменная газификация углей, как показали исследования ИТФ СО РАН, КазНИИЭ, ИГТМ НАНУ позволяет в едином технологическом цикле осуществить их комплексную переработку с одновременным получением синтез-газа из органической части угля и ценных компонентов – карбида кремния, ферросилиция, кремния и других из минеральной его части [1, 4, 6].

Значительный интерес представляет применение в плазменной технологии газификации в виде водоугольной суспензии образующейся в технологическом процессе обогащения углей. Высокая влажность шламов обуславливает

целесообразность изготовления на их основе водоугольного топлива (ВУТ), в том числе, из высокозольных шламов массовой концентрации до 70 % [7]. Наиболее приемлемым с экономической и технической точек зрения является использование этих шламов непосредственно из шламонакопителя, что наряду со снижением себестоимости их переработки обеспечивает существенное снижение экологической нагрузки в районе их расположения.

Для установления основных закономерностей процесса газификации ВУТ на основе низкосортных углей выполнены термодинамические исследования равновесного состава компонентов газовой и конденсированной фазах органической и минеральной частей угля в зависимости от температуры и давления процесса газификации, массовых соотношений компонентов ВУТ, физико-технических характеристик угля. Исследования данной многокомпонентной гетерогенной системы осуществлялось с использованием универсальной автоматизированной программы термодинамических расчетов "АСТРА-3", основанной на фундаментальных законах термодинамики, закона сохранения масс, энергии и заряда [8]. Программа позволяет производить расчет равновесного состояния сложных многокомпонентных систем, включающих не только индивидуальные газообразные химические вещества в электронной-нейтральном и ионизированном состоянии, но и конденсированные вещества и их растворы.

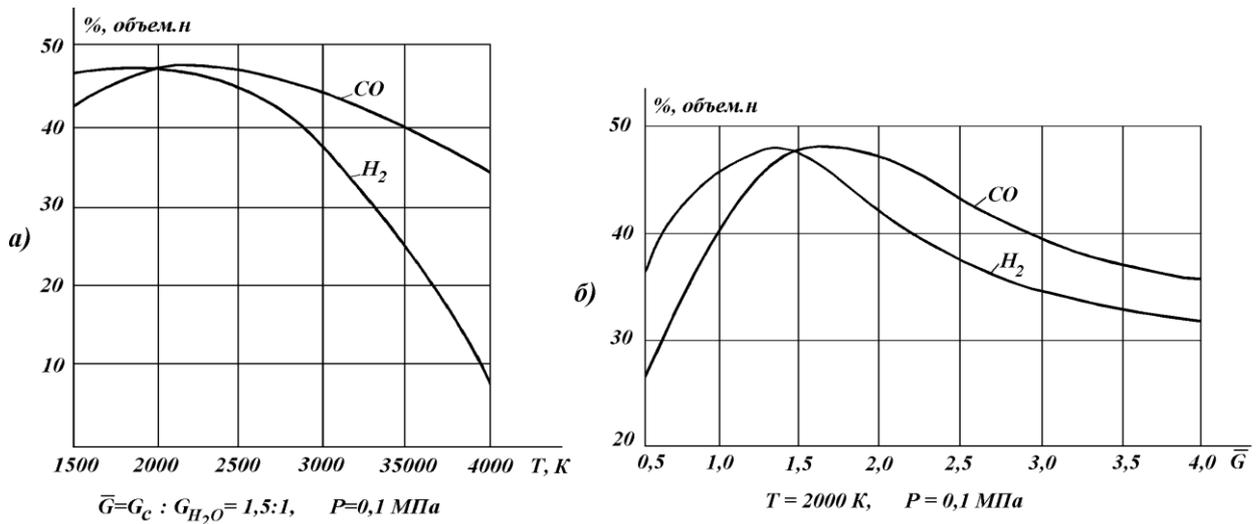
При исследованиях были использованы низкорекреационные угли типа АШ зольностью 20 и 36 %. Состав угля и его физико-механические характеристики представлены в таблице 1, а элементный состав золы составлял в масс. % -  $SiO_2$ –50,6;  $Al_2O_3$ – 23,4;  $Fe_2O_3$  – 14,6;  $CaO$  – 4,6;  $MgO$  – 3,4;  $K_2O_3$  – 3,4.

Таблица 1 – Состав исследуемого угля

| $A, \%$ | $V^r, \%$ | $C, \%$ | $H_2, \%$ | $N_2, \%$ | $O_2, \%$ | $S, \%$ | $Q_{и},$<br>КДж/кг |
|---------|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|--------------------|
| 36      | 6,8       | 55,8    | 1,7       | 0,43      | 5,26      | 0,8     | 3500               |
| 20      | 7,0       | 63      | 3,7       | 0,7       | 9,2       | 0,8     | 4370               |

Термодинамические расчеты выполнены в диапазонах изменения температур процесса газификации 1500-4000 К, давлений 0,1 и 0,5 МПа, массовых соотношений компонентов уголь : вода  $\bar{G} = G'_C : G'_{H_2O} = (0,5 \div 4) : 1$ . Приведенный диапазон изменений массового соотношения компонентов ВУТ соответствует изменению коэффициента избытка окислителя –  $\alpha$  от 0,2 до 0,5.

Установлено, что при температурах процесса 1500-2500 К практически единственными компонентами синтез-газа, получаемого при газификации ВУТ являются  $H_2$  и  $CO$ . Содержание их в газовой фазе достигает 93-97%. Их концентрация – объемный выход зависит от температуры процесса газификации (рис. 1 а) и соотношения компонентов ВУТ (рис. 1 б).

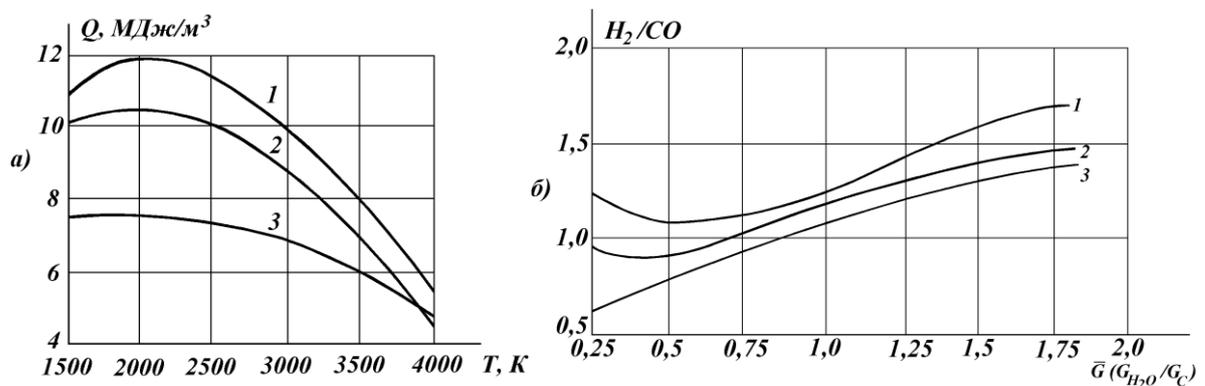


а) от температуры процесса; б) от массового соотношения компонентов ВУТ,

$$\bar{G} = G_C : G_{H_2O}.$$

Рис. 1 – Графики зависимостей горючих компонентов синтез-газа при плазменной газификации.

Как следует из рис. 1 максимум концентраций (объемного выхода)  $H_2$  и  $CO$  достигается при температурах 2000-2300 К и массовом соотношении компонентов ВУТ  $\bar{G} = G'_C : G'_{H_2O} = (1,3 \div 1,5):1$ . В указанном диапазоне температур процесса газификации и массовых соотношениях компонентов ВУТ достигаются также максимальные значения теплоты сгорания газа (рис. 2 а).



а) от температуры процесса 1 –  $\bar{G} = G_C : G_{H_2O} = 1,5:1$ ; 2 –  $\bar{G} = G_C : G_{H_2O} = 1:1$ ;

3 –  $\bar{G} = G_C : G_{H_2O} = 0,55:1, P = 0,1 \text{ МПа}$ ; б) от соотношения компонентов ВУТ

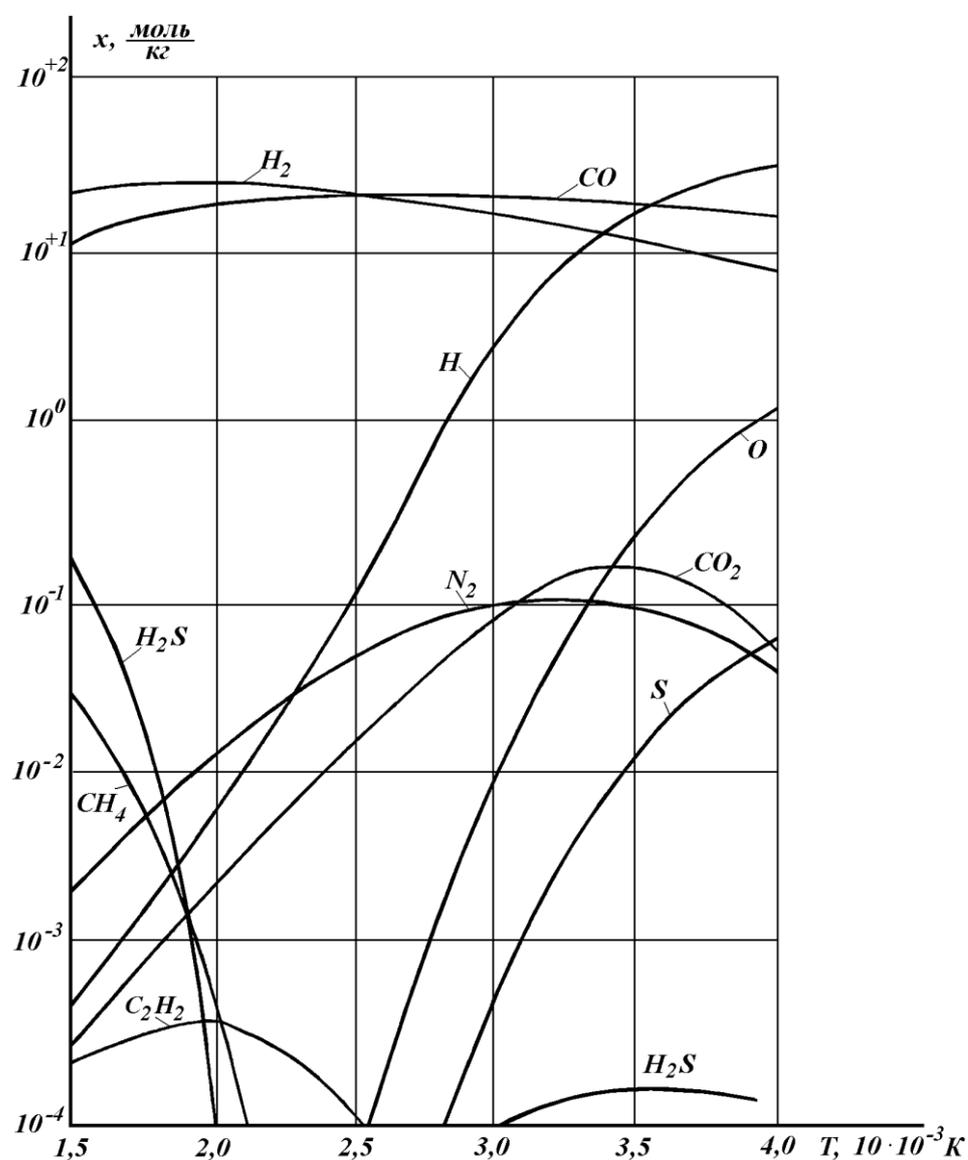
1 –  $T = 1500 \text{ К}$ ; 2 –  $T = 2000 \text{ К}$ ; 3 –  $T = 2500 \text{ К}$

Рис. 2 – Зависимости теплоты сгорания газа ( $Q^C$ ) и соотношения компонентов газа ( $H_2/CO$ ) при плазменной газификации.

Как видно из рис. 2 б соотношение горючих компонентов синтез-газа ( $H_2/CO$ ) зависит от массового соотношения компонентов ВУТ ( $H_2O/C$ ), температуры процесса газификации и изменяется в пределах 1,3-1,8. Возмож-

ность управления процессом получения исходного газа с необходимым соотношением  $H_2/CO$  открывает пути применения данного способа газификации угля для получения синтез-газа с регулируемыми характеристиками, как исходного сырья при синтезе метанола и высших спиртов. При этом, за счет исключения из технологического процесса дорогостоящих газов – кислорода природного газа, углекислоты, могут быть снижены энергозатраты по сравнению с традиционным способом получения технологического газа ( $H_2, CO$ ) для синтеза метанола (путем каталитической конверсии метана парокислородно-углекислотными смесями).

На рис. 3 представлены результаты расчета равновесного состава газовой фазы органической части угля при массовом соотношении компонентов ВУТ  $\bar{G} = G_C : G_{H_2O} = 1,5:1$  и давлении 0,1 МПа.



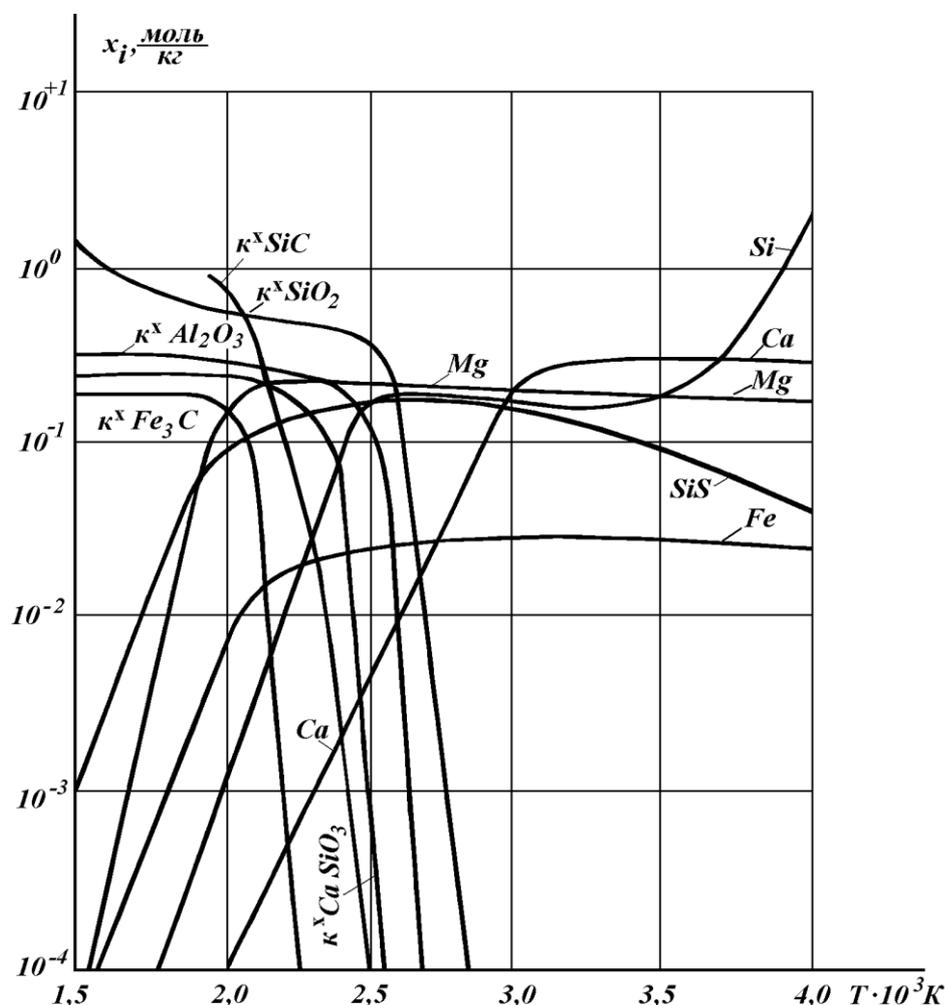
$$\bar{G} = G_C : G_{H_2O} = 1,5:1; P=0,1 \text{ МПа}$$

Рис. 3 – Зависимость компонентов равновесного состава газовой фазы органической части угля от температуры.

Как видно из рис. 3 газовая фаза органической части угля при  $T=1500-3000$  К состоит в основном из  $H_2$  и  $CO$  концентрация которых достигает значений  $10^{+1}$  и  $10^{+2}$  моль/кг, а сам газ не содержит смол и углеводородов. Окислы азота, отсутствуют. Двуокись углерода с концентрацией  $10^{-1}$  моль/кг появляется в газовой фазе при температурах свыше 3000 К, а при температурах 1500-2000 К ее концентрация не превышает  $10^{-2}$  моль/кг. Концентрация ацетилена  $C_2H_2$  и углекислого газа составляют соответственно  $10^{-4}$  и  $10^{-1}$  моль/кг. В газовой фазе при температурах 1500-2500 К сера представлена безкислородным соединением  $H_2S$ , концентрация которых составляет соответственно  $10^{-1}$  и  $10^{-4}$  моль/кг.

Установлено, что изменение давления процесса газификации с 0,1 до 0,5 МПа не оказывает существенного влияния на величину концентрации  $H_2$  и  $CO$ .

Распределение компонентов минеральной части угля в зависимости от среднемассовой температуры процесса газификации представлено на рис. 4.



$$\bar{G} = G_C : G_{H_2O} = 1,5:1$$

Рис. 4 – Зависимости компонентов равновесного состава конденсированной и газовой фаз минеральной части угля от температуры.

Из рисунка следует, что при температурах процесса газификации до 2500 К в конденсированных продуктах минеральной части присутствуют ценные компоненты  $Fe_3C$ ,  $SiC$ , окислы алюминия  $Al_2O_3$  и кремния  $SiO_2$ ,  $CaSiO_3$ . Следует отметить, что при температуре 2000 К в продуктах минеральной части образуются в конденсированной фазе  $SiC$ . С увеличением температуры процесса до 2500 К происходит удаление углерода из карбида кремния ( $SiC$ ) с образованием кремния ( $Si$ ). При этом появляется возможность управлять процессом получения ценного компонента из минеральной части угля путем регулирования температуры процесса газификации и массового соотношения компонентов ВУТ.

При температурах процесса свыше 3000 К окислы минеральной части угля восстанавливаются до элементов  $Fe$ ,  $Si$ ,  $Mg$ ,  $Ca$  и др.

Исследования показали, что при варьировании среднemasсовой температуры процесса газификации в интервале 1500-2500 К можно утилизировать минеральную часть угля, значительно улучшив экологическую составляющую процесса газификации. Кроме того, осуществляя термическую обработку минеральной части угля в заданном температурном интервале, представляется возможным обеспечить получение золы с требуемыми физико-техническими свойствами.

Экономическая целесообразность плазменной газификации ВУТ в каждом конкретном случае будет определяться физико-химическими и физико-техническими свойствами органической и минеральной частей перерабатываемого исходного сырья, а также ожидаемой (расчетной) концентрацией ценных компонентов в полученном продукте. Наиболее массовое использование минеральной части отходов углеобогащения (золы) может быть достигнуто применением их в качестве сырья для производства строительных и новых композиционных материалов и наполнителей [9].

Теоретические и экспериментальные исследования, проведенные рядом институтов Казахстана и России показали, что зола тепловых электростанций и вскрышных пород угольных разрезов является уникальным сырьем для производства новых материалов и изделий из них. В настоящее время действуют установки по получению исходного сырья из золы ТЭС для использования их в качестве армирующего наполнителя конструкционных пластмасс, при производстве огнеупоров нового поколения и взрывчатых веществ [9].

Величина удельных энергозатрат играет важную роль при определении экономической эффективности процессов газификации. При этом, удельные энергозатраты складываются из затрат тепла на нагрев угля и окислителя от исходной температуры до температуры проведения процесса и из затрат на фазовые и химические превращения. В условиях термодинамического равновесия высокотемпературного процесса газификации удельные энергозатраты определяются выражением [10].

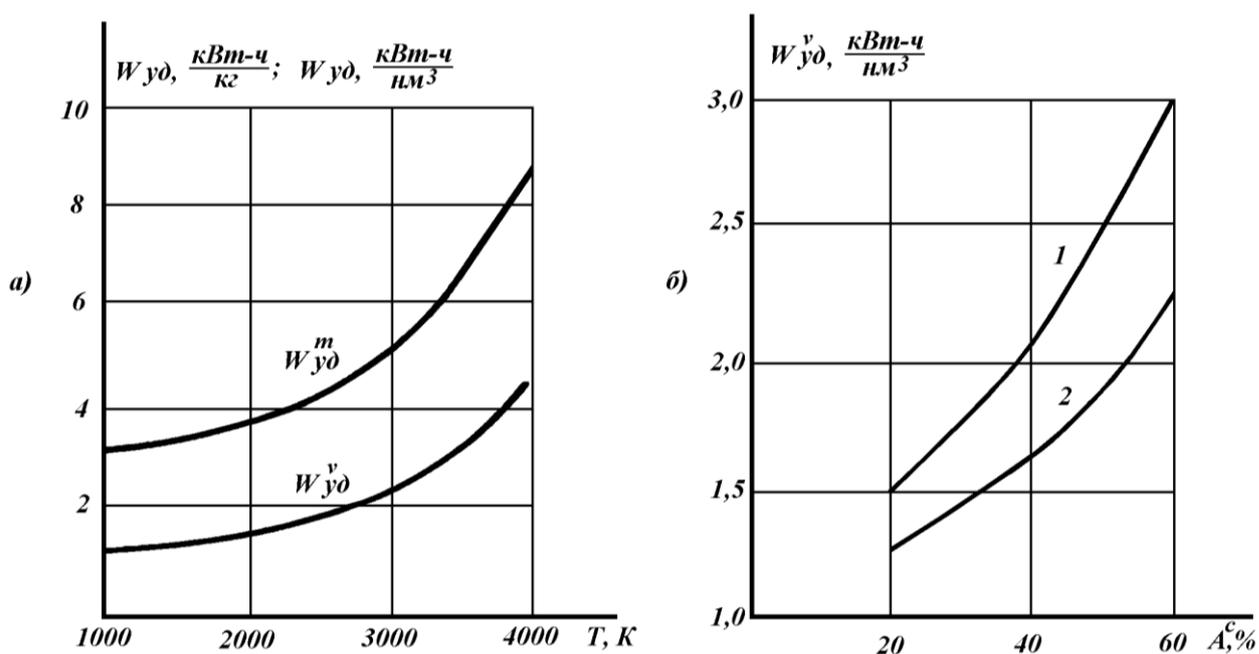
$$W_{уд} = I_{равн} - I_{исх}, \text{кВт-ч/кг},$$

где  $I_{равн}$  и  $I_{исх}$  – полная энтальпия 1 кг рабочего тела (уголь+окислитель) в состоянии равновесия после газификации и в исходном состоянии. Значения  $I_{равн}$  для конкретных термодинамических систем может быть определено методом химической термодинамики [8]. Величина  $I_{исх}$  может быть определена расчетным путем из уравнения:

$$I_{исх} = \Delta H_f^0(T_0) + \int_{T_0}^{T_{исх}} C_p \cdot \Delta T,$$

где  $T_0$  – стандартная температура (298,15 К);  $T_{исх}$  – температура, при которой исходное топливо поступает в реактор для газификации,  $\Delta H_f^0(T_0)$  – теплота образования веществ.

Для оценки энергетических показателей процесса плазменной газификации ВУТ выполнены расчеты и исследовано влияние температуры процесса газификации (рис. 5 а), зольности угля (рис. 5 б) на удельные энергозатраты.



а) от температуры процесса, б) от зольности угля 1 –  $T=2500$ ; 2 –  $T=2000$  К  
Рис. 5 – Зависимости удельных энергозатрат при плазменной газификации ВУТ

Как следует из рисунка 5а минимальные значения удельных энергозатрат находятся в интервале температур 1500-2000 К. Повышение температурного уровня свыше 2000 К сопровождается ростом энергозатрат на процессы восстановления компонентов минеральной массы угля. С ростом зольности угля удельные энергозатраты растут (рис. 5 б), что объясняется естественным увеличением балласта в минеральной его части. С точки зрения рационального уровня энергетических затрат более приемлемым температурным диапазоном процесса плазменной газификации ВУТ является 1500-2000 К. Энергетиче-

ские затраты при этом составляют 3,0-3,5 кВт-ч/кг (1,7-2,0 кВт-ч/м<sup>3</sup>) и превышает в 1,3-1,5 раза, энергоемкость традиционного процесса парокислородной газификации угля. Следует отметить, что теплота сгорания получаемого синтез-газа при плазменной газификации составляет 11,5-12,5 МДж/м<sup>3</sup> и на 10-30 % превышает теплоту сгорания газа, при парокислородной газификации. Это обусловлено повышенным содержанием водорода (H<sub>2</sub>=50-55%) в синтез газе, который получают при плазменной газификации угля по сравнению с содержанием водорода (H<sub>2</sub>=35-45%) при парокислородной газификации. Учет энергетической ценности газообразного топлива требует отношения энергозатрат к единице массы условного топлива. При этом энергетические затраты аллотермического способа – плазменной газификации и автотермической парокислородной становится практически сопоставимы [2].

Для снижения энергетических затрат процесса плазменной газификации отходов углеобогащения целесообразно использовать комбинированную алло-автотермическую газификацию, сочетающую плазменную ступень с традиционной автотермической ступенью газификации. При этом относительные затраты электроэнергии на плазменные генераторы могут быть снижены в 3-5 раз по сравнению с энергозатратами чисто плазменной газификации [5, 10].

Результаты теоретических исследований удовлетворительно совпадают с данными экспериментов. Максимум выхода горючих компонентов синтез-газа (H<sub>2</sub>=50-55 %, CO=32-35 %) в экспериментальных исследованиях получен при стехиометрическом массовом соотношении компонентов ВУТ – C:H<sub>2</sub>O = (1,5-1,3):1 и температуре процесса газификации 2000 К [6], что соответствует данным термодинамических расчетов. Расхождение не превышает 10-15 %.

Исследования термодинамического моделирования процессов плазменной газификации ВУТ позволили установить основные закономерности процесса, определить рациональный диапазон температур процесса газификации и соотношение компонент ВУТ, обеспечивающих максимальную концентрацию горючих компонентов и теплоту сгорания при минимальных удельных энергозатратах.

Для обеспечения процесса газификации ВУТ без восстановления окислов минеральной части угля температурный интервал процесса газификации должен находиться в пределах 1800-2300 К. При переработке угля с получением синтез-газа и ценных элементов из его минеральной части температура процесса должна быть не ниже 2500 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуков, М.Ф. Плазмохимическая переработка угля [Текст] / М.Ф. Жуков, Р.А. Калинин, А.А. Левицкий, А.С. Полак – М: Наука, 1990. – 200 с.
2. Георгиев, И. Влияние температуры и состава среды на энергозатраты при плазменной газификации бурых углей различного качества [Текст] / И. Георгиев, Б.И. Михайлов // Известия Сибирского отделения АН СССР, серия технических наук. – 1987. - №15. – вып. 4. – С. 83-89.
3. Колобова, Е.А. Газификация углей и шлама гидрогенезации в плазме водяного пара [Текст] / Е.А. Колобова // Химия твердого топлива. – 1983. - № 2. – С. 91-96.
4. Мессерле, В.Е. Плазменная газификация углей с восстановлением окислов, минеральной части [Текст] / В.Е. Мессерле, Ш.Ш. Ибраев, З.В. Сакипов, М.И. Вдовенко и др. // Горение органического топлива. Материалы VI Всесоюз. конф. – Новосибирск, 1985. - ч. II. – С. 146-150.

5. Дьяков, А.Ф. Плазменно-энергетические технологии и их место в теплоэнергетике [Текст] / А.Ф. Дьяков, Е.И. Карпенко, В.И. Мессерле // Теплоэнергетика. – 1988. - №6. – С. 25-30.
6. Плазменная газификация водоугольных топлив [Текст] / А.Ф. Булат, В.В. Шумриков, Б.Д. Алымов, Л.Т. Холявченко, Л.М. Васильев // Геотехническая механика: Межвед. сб. научн. тр. / ИГТМ НАН Украины. – Днепропетровск, 2006. - Вып. 67. - С. 185-196.
7. Круть, А.А. Водоугольное топливо – альтернатива природному газу и жидким нефтепродуктам [Текст] / А. А. Круть // Уголь Украины. – 2008. - № 10. – С. 10-13.
8. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов [Текст] / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватомин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 221 с.
9. Ракишев Б.Р. Новое в утилизации отходов топливо-энергетического комплекса Казахстана [Текст] / Б.Р. Ракишев // Проблеми природокористування, сталого розвитку та технічної безпеки регіонів. Матеріали ІV Міжн. науково-практичної конф. – Дніпропетровськ, 2007. – ч. 2, № 02-05. – С. 78-79.
10. Мессерле, В.Е. Удельные энергозатраты при высокотемпературной газификации низкосортных углей [Текст] / В.Е. Мессерле, З.В. Сакипов, Б.Г. Трусов // Известия Сибирского отделения АН СССР, серия технических наук. – 1988. – № 18, вып. 5. – С. 95-98.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Л.М. Васильєвим 18.08.09*