

ПАРОПЛАЗМЕННАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД В АСПЕКТЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ И РАЦИОНАЛЬНОГО ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*А.Ф. Булат, Л.Т. Холявченко, С.Л. Давыдов, Институт геотехнической механики НАН
Украины им. В.М. Полякова, Украина*

Приведены результаты исследования процесса пароплазменной газификации углей различной степени метаморфизма, установлены его рациональные параметры, обосновано применение пара в качестве окислительной среды в совмещенных процессах термических превращений с углеродсодержащей средой в потоке низкотемпературной плазмы, показаны преимущества аллотермической пароплазменной технологии превращений.

До середины XX века уголь в мире был наиболее массовым и едва ли не единственным энергоносителем в экономике промышленных стран. Газ, получаемый путем его газификации, использовался в промышленной энергетике, производстве химических удобрений, синтезе жидких углеводородов. В СССР газификация твердого топлива получила значительное развитие в годы первых пятилеток. Были созданы отечественные конструкции промышленных генераторов, построены заводы, развивались научные исследования по теории и технологии газификации твердых топлив. К 1958 году работало свыше 350 газогенераторных станций, производилось около 35 млрд. м³ газа из угля [1]. Широкое развитие техники и технологии газификации твердого топлива обусловлено тем, что применение газа вместо твердого топлива интенсифицирует производственные процессы, повышает производительность и культуру труда, улучшает санитарно-гигиенические условия на предприятиях, обеспечивает резкое сокращение загрязнения окружающей среды.

Но с открытием и освоением в первой половине прошлого столетия крупных месторождений нефти и газа, они становятся основным сырьем для тепло- и промэнергетики, химического производства. Уже к началу 70-х годов в СССР были закрыты газогенерирующие производства, научно-исследовательская деятельность практически свернута, работа в углехимии проводилась в минимальном объеме. Бурное развитие нефтехимии и наличие на мировом рынке, в том числе и на рынке СССР, большого количества дешевых нефти и природного газа способствовало созданию крупномасштабного нефтехимического производства, где все продукты, получаемые из угля получали из нефти проще, по более щадящим экологическим проектам и технологиям с более низкими энергоемкостью и ценам. В связи с этим потребление твердого топлива непрерывно падало от практически единственного энергоносителя в довоенные годы до уровня 15 % среди развивающихся нефтегазового, а позже атомного энергогенерирующих производств. Именно дешевизна и доступность нефтегазовых ресурсов в первой, начале второй половины XX века обусловили массовое замещение угля природным газом и нефтью.

В середине первого десятилетия XXI века нефть и газ стали снова дорожать и к настоящему времени они подорожали настолько, что стал вопрос о поиске альтернативных источников энергии. Интенсивное использование нефти и газа в XX веке неизбежно должно было привести к истощению их природных запасов. Цены на нефть и газ, хотя и с колебаниями, но постоянно возрастают, энергопотребление их всячески ограничивается во всем мире. Вначале текущего столетия мировые цены на нефть достигли своего исторического максимума (147,5 долл/барр на 2008 г.), что привело к усилению зависимости экономик многих стран от импорта энергоносителей. Поиск альтернативных источников энергии и развития процессов энергосбережения стали необратимыми. В этой связи, значение угля, как природного сырья, возрастает. Переориентация мировой энергетики на уголь неизбежна.

Более остро и уже в настоящем, проблема перехода к альтернативным сырьевым источникам стоит в Украине, где запасы нефти и газа практически исчерпаны или же

ограничены сложностью их залегания на больших (свыше 5 -6 тыс. м) глубинах. Однако Украина владеет значительными запасами твердых горючих ископаемых – каменный и бурый угли различной степени метаморфизма, сланцы, торф, озерный сапропель. Общие ресурсы угля в Украине на сегодняшний день составляет более 100 млрд. тонн, а разведанных и подтвержденных (по данным «BritishPetroleumStatistikal») - более 33,8 млрд. тонн. При темпах его добычи, превышающие современные 84 – 86 млн. т в год, запасов этого универсального сырья должно хватить на 250 – 300 лет для удовлетворения нужд в промышленной и социальной сферах. Разведанные запасы торфа составляют 0,93- 1 млрд. тонн, сланца 33,0 млрд. тонн [2]. Украина обладает неисчерпаемыми запасами возобновляемых источников энергии – древесины, отходов сельскохозяйственного производства, твердых бытовых отходов (ТБО). Но уголь, как и ТБО, из-за высокого уровня загрязнения окружающей среды и высокой эмиссии CO_2 при прямом его сжигании, является "грязным" энергетическим сырьем. При прямом его сжигании в теплоэнергетику вовлекается всего 20 – 30 % природного вещества (собственно угля). Остальное выбрасывается в окружающую среду в виде пыли, неиспользованной энергии отходящих газов, золы и др., нанося этой среде непоправимый вред. Непрерывно снижается качество добываемого угля, увеличивается диспропорция в балансе разведанных и добываемых, богатых, коксующихся и бедных, бурых углей. Угрожающими темпами накапливаются шлам, зола и угли малопригодные в энергетике, металлургии и химии. Так с 1965 г. зольность энергетических углей Приднепровско-Донецкого бассейна возросла с 20 до 40 % [3]. Эти проблемы есть следствие технологии прямого сжигания твердого топлива. Построенная на принципе одноцелевого использования угля по формуле $C+O_2 = CO_2 + Q$ (кДж/кг) она изначально обречена на многие недостатки, которые заключаются в: потребности предварительного обогащения углей; использовании дорогостоящих систем топливоподготовки и подачи; устройстве громоздких и небезопасных мест захоронения миллионов тонн твердых и жидких отходов; обустройстве систем золо- и шлакоудаления; строительстве и эксплуатации дорогостоящих систем газоочистки от пыли, оксидов серы и азота. Совершенствуются системы подготовки, подачи, смешивания, обогащения, улучшаются процессы сжигания в кипящем, циркулирующем слоях [4], применяются дополнительные меры по воспламенению и поддержанию процесса горения низкокалорийных углей [5]. Проблемы прямого сжигания угля усугубляются неизбежными «недожогом» углерода, который в зольном остатке составляет 10 – 20 %, что делает его малопригодным для прямого использования и тысячи его тонн, накапливаясь в отвалах, отравляют окружающую среду.

На смену технологии прямого сжигания должны прийти новые технологии превращений углеродсодержащих сред. И в этом случае предварительная подготовка твердого топлива к последующему сжиганию переводом его в газообразное состояние, в том числе всех видов органического сырья, независимо от его морфологии, может стать основой таких технологий. С начала XX века эти проблемы решаются автотермическими, ставшими классическими методами перевода твердого органического топлива в газ - Winklera, Lurgi, Koppers-Totzeka, Техасо, а также последующими многочисленными вариантами их совершенствования и развития – Рур-газ, KRW, U-газ, Shell, Prenflo, British-Cas и др. Однако, широкому распространению этих методов препятствуют недостатки истекающие из основы этих методов – прямого сжигания части газифицируемого топлива для запуска и поддержания эндотермических реакций термических превращений. В первую очередь это наличие в конечном продукте соединений, загрязняющих окружающую среду CO_2 , N_2 , NO и др. Так CO_2 в целевом продукте автотермических газификаторов достигает 10 – 30 %, азот до 60 % при газифицирующем агенте воздухе. Последующая очистка газов от включений разного характера – дорогостоящий процесс. Из-за низких температур (1300 – 1600 К), характерных для автотермических методов газификации, невозможны процессы комплексной переработкой сырья, а для создания высокотемпературного режима (до 2000 К) необходим кислород высокой (до 95%) степени очистки. Кислород технологически неизбежно сопровождает процесс сжигания части газифицируемого твердого топлива, но его

производство, как правило сложное, громоздкое и дорогостоящее технологическое мероприятие. Применение других более доступных и недорогих окислительных сред ведет к снижению температуры процесса, производительности и качества продукта, не происходит полная деструкция вредных и токсичных соединений. Для увеличения производительности единичного производства необходимы металло- и капиталоемкие конструкции. Например, ранее упомянутый реактор Техасо имеет шахту диаметром до 3 м и конструкцию высотой свыше 30 м. Для проведения и поддержания реакционных процессов газификации в автотермических технологиях неизбежный (до 40 %) расход того же топлива, отчего их КПД не превышает 50 – 60 % [6].

В результате возникают проблемы: полезный продукт термических превращений загрязняется экологически грязными, балластными продуктами горения; повышенный расход исходного сырья; высокие капитальные вложения при строительстве комплексов; низкие скорость термических превращений и степень переработки углерода из-за невысокой (1400 - 1600 К) температуры процесса; громоздкость, металло- и капиталоемкость оборудования; необходимость в производстве дорогостоящего окислителя.

Необходим качественно новый подход - переход к аллотермическим технологиям, где энергия для поддержания эндотермических реакций процесса превращений нужного качества и в регулируемых объемах подается извне от независимых источников. Высокие значения энергетических параметров таких источников достижимы с применением ядерных реакций, лазерной энергии, энергии низкотемпературной плазмы либо других источников высокой энергии [7]. В настоящем эти технологии разрабатываются, совершенствуются, в некоторой степени внедряются в производство. Определенное место в этом ряду занимают плазмохимические технологии. Они наиболее подготовленные к использованию как по изученности процессов, так и по материальной базе. В качестве плазмообразующего тела может быть использован воздух, инертные газы, водяной пар, диоксид углерода, смесь разных газов. Плазмообразующая среда характеризуется высокой концентрацией энергии в единице объема реакционного пространства и разогретая до 2000 – 8000 К, отличается повышенной реакционной способностью, деструкцией веществ и высокой скоростью протекания процессов. В них наиболее ярко проявляются каталитические эффекты термических превращений. В этом случае качество и количество продуктов газификации не связано физически с процессом ввода энергии, легко регулируются параметрами этой энергии.

Для исследования пароплазменных превращений многокомпонентных гетерогенных и гомогенных сред, состоящих из отдельных частей (уголь, минеральная составляющая, окислитель), использована хорошо отработанная и апробированная для расчета высокотемпературных процессов универсальная программа термодинамических расчетов (ТД) «Астра-4». Программа позволяет, для закрытых термодинамических систем, построить математическую модель образования газообразных и конденсированных веществ, электронейтральных и ионизированных компонентов, находящихся в состоянии равновесия. Для исследований был использован уголь АШ 1, физико-химические характеристики которого представлены в таблице 1. Поэлементный состав его золы в массовых долях(%): $SiO_2 - 50,6$; $Al_2O_3 - 23,4$ $Fe_2O_3 - 14,6$; $CaO - 4,6$; $MgO - 3,4$; $K_2O_3 - 3,4$.

Таблица 1. Поэлементный состав угля АШ1

A , %	V^T	C , %	W^a , %	H_2 , %	N_2 , %	O_2 , %	S , %	$Q_{н,}$ МДж/кг
20	6,02	60	3,6	3,7	0,68	5,2	0,8	18,30

Выход и состав компонентов газовой фазы исследовался в диапазоне температуры процесса 1500 - 4000 К, давлений 0,1 - 0,5 МПа, массовых соотношений компонентов уголь/вода $\bar{G} = G'_C : G'_{H_2O} = (0,5 \div 4) : 1$. В качестве окислительной среды использовалась вода.

На рис. 1 представлены зависимости выхода равновесного состава газовой фазы органической части угля от температуры.

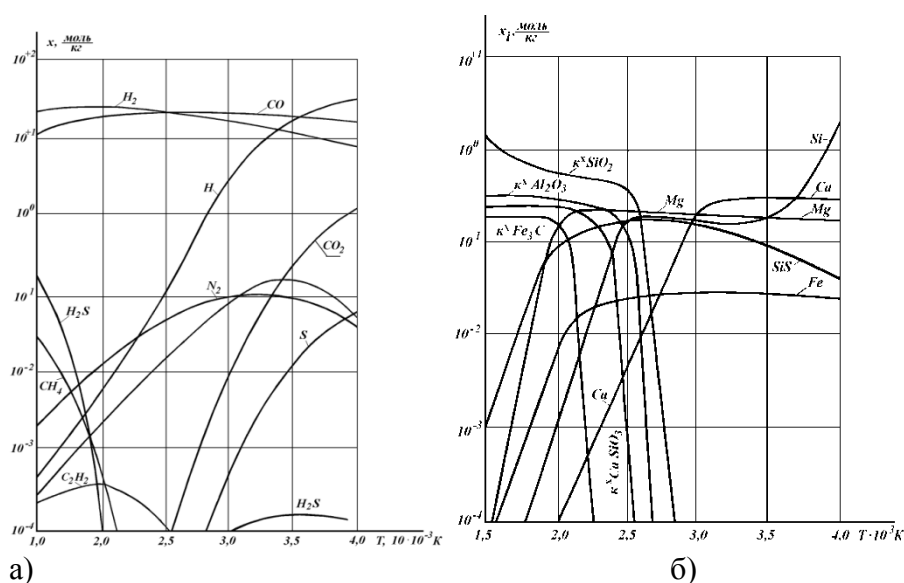


Рис.1. Зависимость выхода компонентов газовой (а) и конденсированной (б) фаз от температуры

Ее анализ показывает, что температура является основным фактором, влияющим на процессы превращения. Повышение температуры до 1800 - 2000 К ведет к сокращению ингредиентов газовой фазы, где они в основном представлена водородом и оксидом углерода CO (рис. 1а). Другие ее составляющие, такие как CH_4 , H_2S разрушаются, претерпевая химические превращения. Концентрация $H_2 + CO$ при этой температуре достигает максимального значения, газ не содержит смол и углеводородов. Концентрация ацетилена C_2H_2 ниже 10^{-3} , а CO_2 выделяется в пределах 10^{-3} моль/кг, окислы серы отсутствуют, остаются следы H_2S с концентрацией 10^{-4} моль/кг. Сера исходного угля представлена двумя соединениями H_2S и COS , оседающими в зольном остатке. Повышение температуры процесса свыше 2000 К ведет к снижению концентрации молекулярного водорода в газовой фазе, превращающегося в атомарный водород, который уже при температуре 2500 К составляет 10 моль/кг. Температура процесса 1600 – 1800 К является оптимальной, где наблюдается наибольший выход газовой фазы при максимальной ее калорийности. Этот же диапазон температуры отличается наибольшей селективностью к компонентам газовой фазы, где они представлены преимущественно CO и H_2 . Другие составляющие не превышают массовых долей 10^{-2} моль/кг.

Для определения влияния состава и качества исходного сырья на показатели термических превращений, выполнены исследования газификации углей различной степени метаморфизма, основных угледобывающих регионов Украины. Угли АШ-1, АШ-2, Д Донецкого бассейна, М,К – Александрийских предприятий, Т,Н,С – Западно-украинского угледобывающего региона и шлам. Исследования представлены в виде зависимости выхода газовой фазы от температуры, в диапазоне 500 – 4000 К (рис. 2) для указанных типов углей, а состав основных компонентов газовой фазы, при температуре полной конверсии углерода $T_k=(1,8-2,0)*10^3K$, в таблице 2.

Зависимости выхода H_2 (рис. 2а) и синтез газа (рис. 2б) от температуры в диапазоне от 500 до 4000 К показывают, что рост выхода полезных компонентов наблюдается до температуры 1800 – 2000 К для сред с разными свойствами. Для всех типов углей, полная конверсия углерода заканчивается при $T=1800-2000K$, выход CO и H_2 стабилизируется при $T=1900-2000K$, а выход H_2 заметно снижается (рис. 2а), из-за распада молекулярного водорода на атомарный, при $T > 2000 K$. Характер зависимости выхода компонентов для всех типов углей, отличаются только количественными показателями.

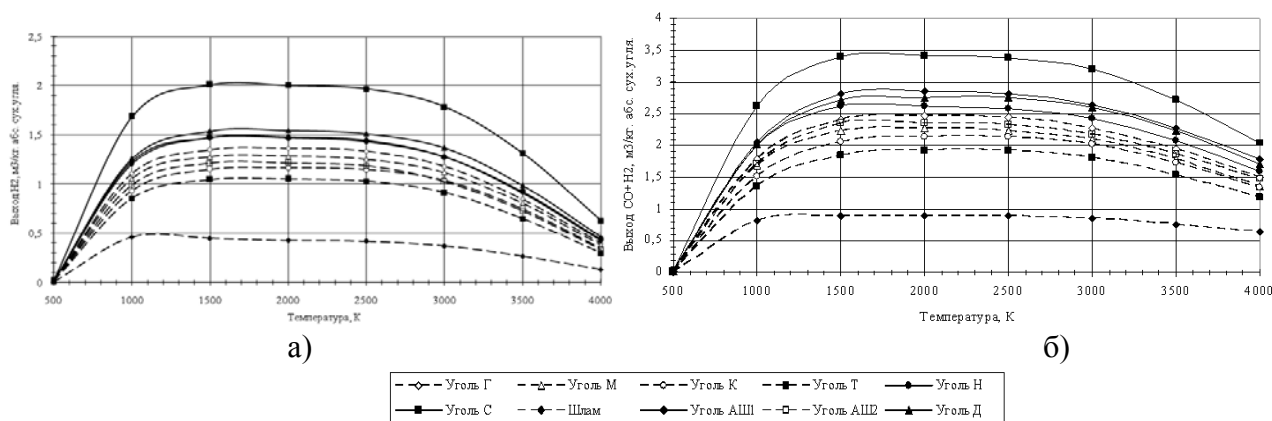


Рис.2 Зависимость выхода H_2 (а) и синтез газа (б) от T процесса и вида топлива

Таблица 2. Результаты исследований пароплазменных превращений углей, различной степени метаморфизма и шлама при $T_k= 1800 - 2000$ К

Элементы	Вид топлива									
	АШ1	АШ2	Д	Г	М	К	Т	Н	С	Ш
Газовая фаза, м ³ /кг. абс. сух. угл.										
H_2	1,478	1,213	1,544	1,364	1,283	1,167	1,051	1,469	2,003	0,425
CO	1,368	1,147	1,214	1,100	0,979	0,961	0,862	1,158	1,408	0,472
Общ. Объем V , м ³	2,879	2,462	2,788	2,511	2,346	2,188	1,935	2,703	3,510	1,135
$(CO+H_2)$, м ³	2,846	2,359	2,758	2,465	2,262	2,127	1,913	2,627	3,412	0,897
H_2/CO	1,080	1,058	1,272	1,240	1,310	1,214	1,220	1,269	1,423	0,901
$CO+H_2$, %	98,87	95,81	98,91	98,18	96,44	97,22	98,9	97,21	97,19	79,04

Значительное влияние на выход синтез-газа оказывает исходный состав углей и шламов, в частности, содержание углерода и других газообразующих элементов. Так, выход синтез-газа при температуре 2000 К для ВУТ на основе угля С при содержании углерода в нем 72,17 % (масса) составляет 3,41 м³/кг угля, а для шлама (углерод 26,8 %) - 0,897 м³/кг абс.сух. массы (Рис. 2б). При внешнем вводе энергии, паровой окислительной среде и с резко отличающимся элементным составом исходного сырья, состав газовой фазы во всех случаях практически одинаковый и на 97 - 99% представлен окисью углерода CO и молекулярным водородом H_2 – высококалорийным синтез-газом (таблица 2). Массовый и объемный ее выход зависит от содержания углерода и серы в исходном сырье. Это особенно заметно при переработке шлама, где выход синтез-газа всего 79,04 %, что объясняется низким содержанием C (до 20 %) в исходной среде. Просматривается явно выраженная особенность - острая селективность превращений в паровой среде, физическая суть которой несмотря на разницу в составе исходного сырья, выход газовой фазы представлен CO и H_2 (таблица 2). Особо следует отметить, что за счет высокоэнтальпийного водорода из окислительной среды (в исходных углях его от 1 до 6 %) общий объем газовой фазы увеличивается практически в два раза, а теплотворная способность в 2 – 2,5 раза. В общем объеме газовой фазы объем балластных и токсичных соединений N_2 , N_2C , CO_2 не превышает 1 – 1,5 % (таблица 2) и не представляет особых проблем в техническом и экологическом планах.

Минеральная конденсированная часть угля (рис. 1б) подвергается заметным превращениям при температуре свыше 2000 К. До этой температуры в этой части угля без каких-либо изменений находятся Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , SiC – окислы других минералов. С увеличением температуры свыше 2000 К начинаются, а при температуре 2800 К

заканчиваются восстановительные процессы всех составляющих минеральной части. В газовую фазу переходят элементы *Mg, Ca, Fe, Al, Si* и другие ценные минералы.

Таким образом, анализ выполненных исследований подтверждает преимущество аллотермических пароплазменных технологий: высокий (до 95 – 98 %) энергетический КПД, что обеспечивает экономию исходного сырья на 40-45%; сниженный вынос пылевых частиц с выходным продуктом; сера, диоксины и фураны в условиях температуры свыше 1450 °С полностью деструктурируют, приобретая легко улавливаемые формы; *CO₂* практически отсутствует. Плазменные технологии отличаются высокой селективностью выхода полезного продукта, а его состав мало зависит от качества углеродсодержащего сырья. Метод универсальный для переработки углей любого качества - торфа, сланцев, отходов угледобычи, углеобогащения, в том числе бытовых отходов, шахтного метана, метано-воздушных смесей. В полной мере обеспечиваются европейские экологические стандарты, устройства для реализации плазменных технологий отличаются компактностью и малой металлоемкостью основного оборудования, небольшими капиталовложениями. Аппараты и плазмохимические процессы легко поддаются автоматизации.

Пар, как окислительная среда, не вносит в состав газовой фазы каких-либо балластных и тем более вредных компонентов. Паровая плазма, представляющая собой совокупность атомов, электронов, ионов, радикалов кислорода и водорода, образующихся при температуре 2000 – 8000 К, является активным реагентом в окислительно-восстановительных процессах. В отличие от воздушной плазмы в водяной отсутствует балласт в виде азота, доля которого в воздушной составляет 75 – 76 %. Температура плазмы может быть достаточной, чтобы разрушить любые органические соединения (уголь, отходы органические, биологические, токсичные), расплавить любые тугоплавкие материалы неорганического происхождения. Энтальпия паровой плазмы почти на порядок выше, чем у других газов (аргона, азота, воздуха, кислорода, их смесей). Высокие тепловые свойства паровой плазмы позволяют производить термические превращения любой органической среды вплоть до восстановительных процессов минеральной части, что полностью отвечает требованиям комплексной переработки. Пароплазма отличается доступностью плазмообразующего агента и отсутствием каких-либо требований к ее очистке. В процессах термических преобразований различных углеродсодержащих сред пароплазменным потоком, выходной продукт по составу представлен синтез газом (*CO + H₂*) и конденсированным остатком минеральной составляющей (зола). Теплотворная способность газовой фазы достигает 11,5 – 12 МДж/м³, водородно-монооксидное число *H₂/CO* больше 1-1,5, что оптимально для процессов Фишера-Тропша. Твердый зольный остаток выделяется, как правило, в виде остеклованной нейтральной массы, вес которой по отношению к исходному газифицируемому материалу достигает 1:400, и может быть использован в стройиндустрии. Полученный синтез-газ может быть использован немедленно в процессах энергопроизводства, химического синтеза, восстановительных металлургических процессах, а может быть складирован впрок или транспортирован на расстояние к потребителю.

"Всеядность" плазменных процессов термических превращений углеродсодержащих сред, экологическая чистота процесса, высокие скорости химических превращений среды, невысокие металлоемкость и капиталоемкость оборудования, доступность и простота его практической реализации – основные мотивационные моменты, на базе которых складывается перспектива аллотермической пароплазменной технологии термических превращений углеродсодержащих сред.

Выводы.

1. Диапазон температуры (1800-2000К) оптимальный для полного превращения (конверсии) полидисперсных гетерогенных сред с различными физико-химическими характеристиками. В этом диапазоне температур и в паровой окислительной среде, выходной продукт на 97-99% состоит из синтез газа, степень конверсии углерода достигает 98-99%,

выход полезного продукта увеличивается на 40-45% за счет H_2 из окислительной среды, а калорийность газа составляет 11,5 – 12 МДж/м³.

2. Установлено, что пароплазменной технологии превращений свойственны универсальность к составу и качеству перерабатываемых сред и острая селективность в выходе полезного продукта (газовая фаза при различной морфологии сырья представлена CO и H_2), а деструкцией в зоне температур 1800-2000К полностью решаются проблемы вредных выбросов в окружающую среду.

3. За счет высокоэнтальпийного H_2 из окислителя, выход полезного продукта термопревращений увеличивается на 40-45%.

Список литературы

1. Лебедев П.Д., Щукин А.А. Промышленная теплотехника. – М. – Л: Госэнергоиздат. – 1956. – 384с.
2. Тополев В.С., Хлапенков А.Е. и др. Проблема топливно-энергетических ресурсов в мире и Украине//Уголь Украины. - №5. – 2004. – С. 3 – 11.
3. Долгий В.Я. Показатели расчета состава углей на шахтах Украины/ В.Я. Долгий, А.А. Кривенко, В.А. Долгая/Уголь Украины. – 1999. – С. 240 – 245.
4. Корчевой Ю.Т., Майстренко А.Ю.Перспективы использования технологий кипящего слоя для термической переработки высокосольных углей. Киев: О-во "Знание", 1990. – 20 с.
5. Булат, А.Ф. Численное и экспериментальное исследование процессов тепломассобмена при разработке технологии плазменного розжига пылеугольного топлива / А.Ф. Булат, А.И. Волошин, П.И. Кудинов // Промышленная теплотехника – 2003. - Т.25. - №4. – С. 26 – 28.
6. Установка газификации угля на 1000 т/день, строящаяся в Китае по технологии Texsaco//СТУР. Итальянско-Украинские симпозиум. – Киев, 21 – 22 апреля 1993г.
7. Зорина Т.И.Брун-Цеховой А.Р. Современные тенденции развития технологии газификации твердого топлива / Химия твердого топлива, 1986. – №3. - С. 82-93.