УДК 621.039.6; 544.55

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГАЗООБРАЗНЫХ И ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Мессерле В.Е.[1,2], Устименко А.Б.[3,4]

[1]*Институт проблем горения МОН РК, г. Алматы, Казахстан*
[2]*Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия*
[3]*НИИ экспериментальной и теоретической физики МОН РК, г. Алматы, Казахстан*
[4]*ТОО «НТО Плазмотехника», г. Алматы, Казахстан*

Работа выполнена Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по программе целевого финансирования 0263/ПЦФ15 и проектам грантового финансирования 3483/ГФ4 и 5590/ГФ4 и Министерства образования и науки Российской Федерации по Соглашению о субсидии № 14.613.21.0005 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0005).

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты многолетних исследований плазмохимических технологий пиролиза, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации, радиационно-плазменной и комплексной переработки твердых топлив, включая урансодержащие сланцы, и крекинга углеводородных газов. Применение этих технологий для получения целевых продуктов (водород, технический углерод, углеводородные газы, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы угля) соответствует современным эколого-экономическим требованиям, предъявляемым к энергетике, металлургии и химической промышленности. Плазменные технологии топливоиспользования характеризуются малым временем пребывания реагентов в реакторе и высокой степенью превращения исходных веществ в целевые продукты без использования катализаторов. Термохимическая подготовка топлива к сжиганию осуществляется в плазменно-топливной системе, представляющей собой реакционную камеру с плазмотроном, а остальные плазменные технологии топливоиспользования – в плазмохимическом реакторе совмещенного типа номинальной мощностью 100 кВт, в котором зона тепловыделения от электрической дуги совмещена с зоной химических реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Мировая энергетика в настоящее время и на обозримую перспективу (до 2100 г.) ориентирована на использование органического топлива, главным образом низкосортных углей, 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. Рассматриваемые плазмохимические технологии переработки топлив отвечают этим требованиям. В последнее время актуальность плазмохимических технологий переработки топлив возрастает еще больше в связи с истощением запасов нефти и газа, снижением качества твердых топлив и темпов прироста мощностей АЭС.

В настоящей работе представлены результаты многолетних исследований плазмохимических технологий пиролиза, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации, гибридной (радиационно-плазменной) и комплексной переработки твердых топлив, а также крекинга углеводородных газов [1-6].

Таблица 1 Состав воздушно-угольных смесей

Номер смеси	α_{ox}	*Масса, кг*	
		уголь	*воздух*
1	0	1000	0
2	0,17	1000	360
3	0,30	1000	640
4	0,50	1000	1067
5	0,75	1000	1600
6	1,00	1000	2133

Применение этих технологий для получения целевых продуктов (водород, технический углерод, углеводородные газы, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы углей, включая редкоземельные элементы) соответствует современным эколого-экономическим требованиям, предъявляемым к базовым отраслям промышленности. Плазмохимические технологии переработки твердых топлив отличаются, главным образом, различными концентрациями газа-окислителя (воздуха, водяного пара, диоксида углерода, кислорода), обусловленные различными значениями коэффициента избытка окислителя α_{ox} (табл.1). В таблице значение α_{ox}=0 соответствует пиролизу угля, а α_{ox}=1 – полной газификации угля при использовании воздуха в качестве окислителя. Следует отметить, что теоретически необходимое количество воздуха для сжигания 1000 кг этого угля составляет 5250 кг, т.е. почти в 2,5 раза больше, чем для его полной газификации (α_{ox} = 1,0).

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ

На рис. 1 и 2 представлен характерный равновесный состав газовой и конденсированной фаз при плазмохимической переработке низкосортного каменного угля зольностью 40 % и теплотой сгорания 16632 кДж/кг при αox=0,5. Газовая фаза в основном представлена синтез-газом (CO+H2), термодинамически устойчивым к побочным продуктам процесса газификации.

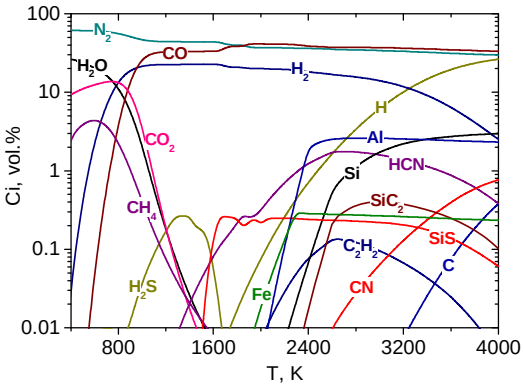

Рис. 1 Зависимость концентраций органических и минеральных компонентов в газовой фазе от температуры плазменной переработки твердого топлива.

Концентрации балластирующих примесей H2O и CO2 снижаются до нуля при увеличении температуры до 1400 К. Азотсодержащие вещества представлены в основном молекулярным азотом. При повышении температуры выше 1750 К концентрация H2 за счет его диссоциации падает, а в газовой фазе появляется атомарный водород (H), концентрация которого увеличивается с температурой и достигает при 4000 К 23,34 %. Минеральные компоненты в газовой фазе представлены в основном алюминием (Al) и кремнием (Si). Концентрация углерода в конденсированной фазе снижается за счет его газификации в интервале температур 800-1200 К. В интервале температур 1200-1600 К его концентрация практически не меняется в связи с отсутствием свободного кислорода в газовой фазе. В интервале температур 1600-1800 К концентрация углерода резко снижается за счет его участия в реакциях восстановления оксидов железа и кремния с образованием их карбидов (Fe3C и SiC). С увеличением температуры (1800-2600 К) все минеральные компоненты выходят в газовую фазу в форме следующих газообразных веществ: Al, Si, SiS, Fe, Al2O, SiC2 и др.

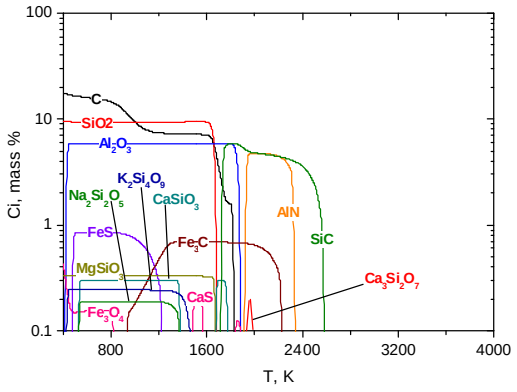

Рис. 2 Зависимость концентраций углерода и минеральных компонентов в конденсированной фазе от температуры плазменной переработки твердого топлива.

ПЛАЗМЕННЫЙ КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Технология плазмохимического крекинга заключается в нагреве углеводородных газов в электродуговом совмещенном реакторе до температуры их пиролиза (1900-2300 К) с образованием в едином технологическом процессе высокодисперсного технического углерода и водорода. Из рис. 3 видно, что практически во всем диапазоне температур в газовой фазе преобладает водород с концентрацией, близкой к 20 масс. %. В интервале температур 2500-5000 К в газовой фазе присутствует ряд углеводородов (C_3H, C_2H_2, C_4H_2 и др.), которые с повышением температуры диссоциируют на составляющие их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод (C(c)) полностью переходит в газовую при температуре выше 3200 К.

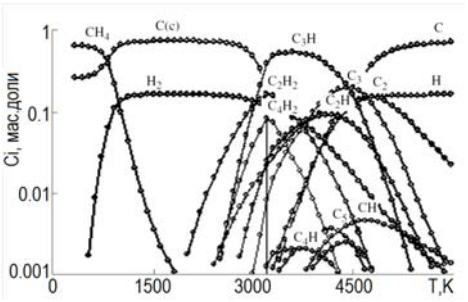

Рис. 3 Температурная зависимость состава продуктов плазмохимического крекинга пропанобутановой смеси

ПЛАЗМЕННАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Плазмохимическая гидрогенизация твердых топлив, представляющая собой пиролиз угля в водородной среде, позволяет получить из дешевых низкосортных углей путем их обработки водородной плазмой ацетилен и другие непредельные углеводороды (этилен C_2H_4, пропилен C_3H_6, этан C_2H_6 и др.) [5]. Плазмохимическая гидрогенизация угля является новым и малоизученным процессом прямого получения ацетилена и алкенов в газовой фазе в отличие от традиционных процессов гидрогенизации (ожижения) углей.

В результате экспериментов по гидрогенизации низкосортного угля в плазмохимическом реакторе (рис. 4) при его мощности 50 кВт и расходах угля 3 кг/ч и пропанобутановой смеси 150 л/ч получен газ следующего состава, масс. %: C_2H_6=50, C_2H_2=30, C_2H_4=10.

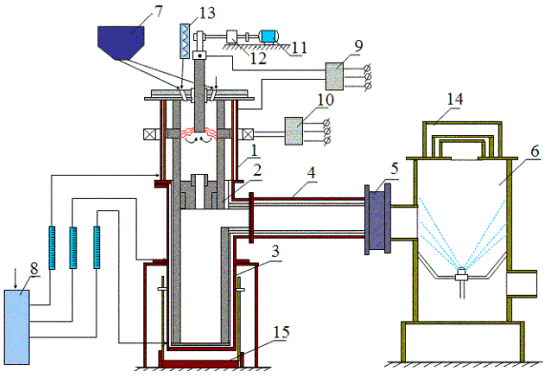

Рис. 4 Схема установки для плазмохимической переработки топлива: 1 – плазмохимический реактор; 2 – диафрагма и камера разделения газа и шлака; 3 – шлакосборник; 4 – камера окисления; 5 – диафрагма; 6 – водяной скруббер; 7 – подача твердого топлива; 8 – система водяного охлаждения; 9, 10 – система электроснабжения;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

ПЛАЗМЕННАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕЙ

Плазменная газификация, радиационно-плазменная и комплексная переработка углей для получения синтез–газа и ценных компонентов из минеральной массы углей исследовались на универсальной экспериментальной установке (рис. 4). 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 минеральной массы угля углеродом коксового остатка (рис. 2) и образо-

вание ценных компонентов, таких как технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций, а также микроэлементы редких металлов: уран, молибден, ванадий и др.

На основе сведения материального и теплового балансов были найдены интегральные показатели процесса. В табл. 2 представлены характерные результаты плазменно-паровой газификации низкосортного 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 %.

Таблица 2 Интегральные характеристики плазменной газификации низкосортного бурого угля

T, K	$Q_{уд}$, *кВт·ч/кг*	*CO*	H_2	X_C, %	X_S, %
		Объемные %			
3100	5,36	45,8	49,4	92,3	95,2

Степень восстановления проб твердого остатка из различных узлов установки для плазмохимической переработки топлива и специальной ванны расплава около графитовой диафрагмы 2 (рис. 4) представлена в табл. 3. 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 %.

Таблица 3 Степень восстановления (Θ) минеральной массы угля

Место отбора проб	*T, K*	*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

При радиационно-плазменной переработке угольная пыль подвергалась предварительной активации электронным пучком, а затем перерабатывалась в плазмохимическом реакторе 1 (рис. 4). 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 К и степень газификации углерода 82,4-83,2 %. Выявлено заметное положительное влияние предварительной электронной активации пылеугольного топлива на выход синтез-газа в процессе его переработки. 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.

ПЛАЗМЕННОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕЙ

Плазменное воспламенение углей основано на плазмохимической подготовке топлив к сжиганию, результатом которой является образование из низкосортного угля высокореакционного двухкомпонентного топлива (горючий газ и коксовый остаток), состав которого представлен на рис. 1 и 2. 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, 5, 6]. На рис. 5 показан процесс самовоспламенения высокореакционного двухкомпонентного топлива (ВДТ) в открытом пространстве.

Рис. 5 Факел ВДТ (расход угля 1 т/ч)

ПЛАЗМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УРАНА ИЗ УГЛЯ

Сущность плазменной технологии получения оксидов урана, молибдена и ванадия из твердого топлива состоит в переработке его смеси с водяным паром в плазмохимическом реакторе 1 (рис. 4) [6]. Процесс извлечения урана, молибдена и ванадия из угля (сланца) с использованием плазменного нагрева осуществляется следующим образом (рис. 6). Угольная пыль из бункера 1 и водяной пар из парового котла 2 с массовым отношением уголь – водяной пар, равным 8-12, поступает в плазмохимический реактор 3. В реакторе 3 пароводяная плазма нагревает угольную пыль до температуры 2500-2900 К. По мере нагрева угля происходит газификация органической массы сырья и возгонка содержащихся в минеральной части соединений ванадия, молибдена и урана в виде оксидов в газовую фазу, состоящую в основном из синтез-газа. Затем двухфазный плазменный поток (газовая фаза + расплавленный шлак) поступает в камеру разделения газа и шлака 4 (рис. 6), откуда шлак поступает в шлакосборник 5, а газовая фаза направля-

ется в серию теплообменников 6, 8, 10 для ступенчатого охлаждения и сепаратной конденсации целевых продуктов. В теплообменнике 6 газовая фаза охлаждается до температуры 2300-2400К, при которой конденсируются оксиды молибдена (Mo_nO_m) и улавливаются в приемнике 7. Из теплообменника 6 газы поступают в теплообменник 8, где охлаждаются до Т = 2000-2200 К, при которой конденсируются оксиды урана (U_nO_m) и улавливаются в приемнике 9. Из теплообменника 8 оставшиеся отходящие газы попадают в теплообменник 10, где их температура снижается до Т=1800-1900К, при которой конденсируются оксиды ванадия (V_nO_m) и улавливаются в приемнике 11. Из теплообменника 10 синтез-газ поступает в блок утилизации 12.

В табл. 4 приведены результаты экспериментов по плазменной переработке урансодержащего сланца, содержащего 0,02 % урана.

Таблица 4 Интегральные показатели плазменной переработки урансодержащего сланца

№	$G_{тг}$, кг/ч	$G_{пар}$, кг/ч		$T_{ср}$, К	$Q_{уд}$, кВт ч/кг	X_U, %	X_{Mo}, %	X_V, %	X_C, %
1	5,82	0	0	2900	2,84	48,0	54,5	58,6	56,2
2	8,40	0	0	2500	1,93	25,7	34,5	41,7	54,6
3	6,60	0,60	0,09	2700	2,20	78,6	79,0	81,3	66,4
4	4,33	0,40	0,09	3150	3,04	23,6	24,3	29,0	70,4

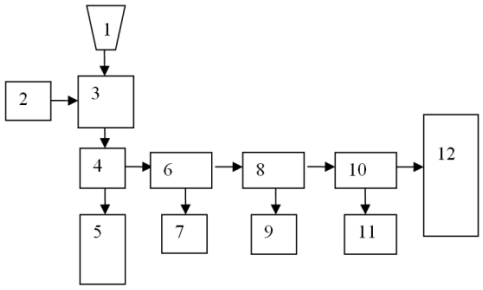

Рис. 6 Блок-схема плазменного процесса извлечения урана, молибдена и ванадия из угля: 1 – бункер пыли, 2 – парогенератор, 3 – плазмохимический реактор, 4 – камера разделения газа и шлака, 5 – шлакосборник, 6, 8, 10 – теплообменник, 7, 9, 11 – приемник конденсата, 12 – блок утилизации отходящих газов

ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ ПРОПАНОБУТАНОВОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Эксперименты по плазменному пиролизу (крекингу) пропанобутановой газовой смеси были проведены в плазмохимическом реакторе номинальной мощностью 100 кВт (рис. 4). В экспериментах расход пропанобутановой смеси составлял 300 л/мин, а электрическая мощность плазмохимического реактора 60 кВт [5]. Во время экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз 2. Водород удалялся в камеру окисления 4, а технический углерод высаживался на стенках реактора, медных водоохлаждаемых спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диафрагме реактора, а также в сажесборнике 3. После завершения экспериментов был произведен отбор проб из вышеуказанных узлов реактора. Физико-химический анализ проб технического углерода проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа, который показал, что продукты плазменного пиролиза пропанобутановой смеси, сконденсированные на поверхности графитовых электродов плазменного реактора, представляют собой различные наноуглеродные структуры преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани [5]. Пробы наноуглеродного материала в основном состоят из крупных «мохнатых» углеродных нанотрубок диаметром около 100 нм и длиной, превышающей 5 мкм. Имеются также колоссальные углеродные нанотрубки с включением внутри металлической фазы каплевидной формы. Их диаметр достигает 300 нм. Найдены «коленчатые» углеродные нанотрубки с диаметром 200 нм и более с внутренней перегородкой. Колоссальные нанотрубки могут представлять собой структуры в форме «октопуса». Диаметр такого октопуса в месте своего разветвления составляет около 400 нм. Характерно, что толщина стенок колоссальных нанотрубок может варьироваться от 30 нм до 100 нм.

Результаты экспериментов подтвердили возможность получения водорода и конденсированного углерода, содержащего наноструктуры в виде колоссальных углеродных нанотрубок. На основании полученных результатов разработано техническое решение по созданию пилотной установки мощностью 1 МВт и производительностью по исходному природному газу 330 нм3/ч для осуществления плазмохимического крекинга углеводородных газов. Ожидаемый выход целевых продуктов составит 74% технического углерода (171 кг/ч) и 25% водорода (58 кг/ч).

ВЫВОДЫ

- 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 %).
- Плазменно-паровая газификация обеспечивает перевод в газовую фазу в основном органической массы угля, что не требует столь высоких 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 %).
- Радиационно-плазменная переработка углей позволяет повысить степень конверсии исходного топлива на 48 %.
- При плазменной переработке урансодержащего сланца достигнуты следующие показатели: при температурах процесса 2700 - 2900 K степень газификации сланца составила 56,2 - 66,4 %, степень перевода микроэлементов в газовую фазу достигала для урана - 48,0 - 78,6 %, молибдена - 54,5 - 79,0 % и ванадия - 58,6 - 81,3%, что качественно согласуется с расчетами по программе TERRA [6].
- Плазмохимическая гидрогенизация угля требует высоких температур (2800–3200 К), что приводит к высоким удельным энергозатратам на этот процесс (6,5–8 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).

Отметим, что для всех исследованных процессов плазмохимической переработки топлив (табл. 5) характерно крайне малые концентрации вредных выбросов оксидов азота и серы, не превышающих 20 мг/нм^3, что на порядок ниже, чем при традиционном использовании топлив.

Таблица 5 Оптимальные диапазоны рекомендуемых технологических параметров для плазмохимической переработки топлив

Топливо / плазмообразующий газ	*T, K*	*Удельные энергозатраты, кВт·ч/кг топлива*	*Степень конверсии топлива, %*	*Концентрация, мг/нм^3*	
				NO_x	*SO_x*
1. Плазмохимическая подготовка угля к сжиганию (воздух)					
1,5–2,5	800–1200	0,05–0,40	15–30	1–10	1–2
2. Комплексная переработка углей (пар)					
1,3–2,75	2200–3100	2–4	90–100	1–2	1
3. Плазменная газификация углей (пар)					
2,0–2,5	1600–2000	0,5–1,5	90–100	10–20	1–10
4. Радиационно-плазменная переработка углей (воздух)					
1,5–2,5	800–1200	0,1–0,45	22–45	1–10	1–2
5. Плазменная переработка урансодержащих твердых топлив (пар)					
8-12	2500-3150	2–4	55-70	1-3	1-2
6. Плазмохимическая гидрогенизация углей (водород)					
10	2800–3200	6,5–8	70–100	0	0
7. Плазмохимический крекинг пропанобутановой смеси					
18 м^3/ч	1500–2500	2,2–3,8	98–100	0	0

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. V. 78. N 4. P. 157-171.
2. Жуков М.Ф., Калиненко Р.А., Левицкий А.А., Полак Л.С. Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука. 1990. 200 с.

© Мессерле В.Е., Устименко А.Б.

Zhukov M.F., Kalinenko R.A., Levitskiy A.A., Polak L.S. Plazmokhimicheskaya pererabotka uglya. M.: Nauka. 1990. 200 pp.

3. Messerle V.E., Ustimenko A.B. "Plasma ignition and combustion of solid fuel. (Scientific-and-technological basics)." (in Russian). Saarbrucken, Germany: Palmarium Academic Publishing (ISBN: 978-3-8473-9845-5), 2012, 404 p. Available: http://ljubljuknigi.ru/
4. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Радиационно-плазменная технология переработки угля // Вестник КазНУ. Серия химическая. (KazNU Bulletin. Chemical series.) - 2012. - №4 (68). – С. 107-113.

   Messerle V.E., Ustimenko A.B. Radiatsionno-plazmennaya tekhnologiya pererabotki uglya // Vestnik KazNU. Seriya khimicheskaya. (KazNU Bulletin. Chemical series.) - 2012. - №4 (68). – pp. 107-113.
5. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимические технологии переработки топлив // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2012. - Т. 55, Вып. 4. - С. 30-34.

   Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plazmokhimicheskie tekhnologii pererabotki topliv // Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. - 2012. - T. 55, Vyp. 4. - pp. 30-34.
6. Карпенко Е.И., Мессерле В.Е. Плазменно-энергетические технологии топливоиспользования // Новосибирск. Т. 1. – Наука, Сиб. предприятие РАН. – 1998. - 385 с.

   Karpenko E.I., Messerle V.E. Plazmenno-energeticheskie tekhnologii toplivoispolzovaniya // Novosibirsk. T. 1. – Nauka, Sib. predpriyatie RAN. – 1998. - 385 pp.