

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко*

Институт проблем горения, г.Алматы

**НИИЭТФ, КазНУ им.аль-Фараби, г.Алматы*

В настоящей работе представлены результаты численного и экспериментального исследования плазменной паровой и воздушной газификации твердых топлив в электродуговом реакторе. Расчеты проводились с помощью программного комплекса термодинамических расчетов TERRA, а их результаты сравнивались с экспериментальными данными. Исследовались Казахстанский каменный уголь зольностью 40% и Канадский петрококк зольностью 3%. В результате плазменной газификации этих твердых топлив получен высококачественный синтез-газ с содержанием $H_2 + CO$ от 43.3 % при воздушной газификации до 97.4% при паровой газификации твердого топлива.

В настоящей работе представлены результаты численного и экспериментального исследования паровой и воздушной газификации твердых топлив (ТТ) в электродуговом реакторе. Расчеты проводились с помощью программного комплекса термодинамических расчетов TERRA [1], а их результаты сравнивались с экспериментальными данными. В работе использовались Казахстанский Куучекинский каменный уголь (ККУ) зольностью 40% и Канадский петрококк (КП) зольностью 3% (табл. 1). Совмещенный плазмохимический газификатор (реактор) предназначен для переработки твердого топлива в синтез-газ, не содержащий оксидов азота и серы. Мощность реактора варьируется от 30 до 100 кВт при расходе угольной пыли 3-12 кг/ч и окислителя (воздуха или пара) 0.5-15 кг/ч. При этом среднемаховая температура реагентов в реакторе изменяется в интервале 1800-4000К. В результате газификации ККУ и КП получен высококачественный синтез-газ.

Таблица 1. Химический анализ ТТ, масс.%

ТТ	С	О	Н	N	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
ККУ	48.86	6.56	3.05	0.8	0.73	23.09	13.8	2.15	0.34	0.31	0.16	0.15
КП	75.0	0.88	15.53	0.01	5.63	1.31	0.78	0.6	0.1	0.05	0.07	0.04

Теплота сгорания ККУ – 16632 кДж/кг и КП – 47008 кДж/кг

Численное моделирование

Для термодинамического анализа процесса использована универсальная программа термодинамических расчетов многокомпонентных гетерогенных систем TERRA, отработанная для высокотемпературных процессов [1]. В настоящее время в базе данных программного комплекса TERRA содержатся термодинамические функции для 3500 индивидуальных веществ в интервале температур 300-6000К.

Расчеты процессов воздушной и паровой газификации ТТ выполнены в интервале температур 400–4000К при атмосферном давлении 0.1 МПа. Предполагалось, что температурный уровень процесса поддерживается за счет подвода энергии от внешнего источника тепла (электрической дуги в реакторе). При расчете воздушной газификации ТТ исходная термодинамическая система состояла из 100 кг ККУ + 127.5кг воздуха и 100 кг КП + 460 кг воздуха, а при расчете паровой газификации ТТ: из 100 кг ККУ + 62.7 кг водяного пара и 100 кг КП + 120 кг водяного пара. Были рассчитаны равновесный состав (рис.1), степень газификации ТТ и удельные энергозатраты на процесс (рис.2).

Газовая фаза продуктов паровой газификации ККУ (рис.1 слева) представлена главным образом синтез-газом ($CO + H_2$), максимальная концентрация которого достигает 99 % при 1500 К. При этом суммарная концентрация атомарного и молекулярного водорода выше, чем

монооксида углерода (CO) во всем интервале температур и варьируется от 48 до 59 об.%. С температурой концентрация CO снижается с 47 % при 1500 К до 34 % при 4000 К. Незначительное снижение концентрации синтез-газа при увеличении температуры связано с появлением в газовой фазе компонентов минеральной массы угля, которые начали переходить из конденсированной фазы в газовую при температуре выше 1600 К (рис.1 в центре). При температуре выше 3000 К минеральные компоненты угля представлены в газовой фазе элементами Si, Al, Ca, Fe, Na и соединениями AlH, AlOH, SiS и др. С повышением температуры происходит интенсивная деструкция последних. При газификации углерода до CO, стехиометрическое отношение C:O равно 0.75. В данном случае это отношение равно 0.78 и очень близко к стехиометрическому, что позволяет весь углерод ТТ перевести в CO. Более того, при температуре выше 2000 К кислород из минеральной массы угля начинает активно участвовать в реакциях окисления водорода, серы и азота. Это приводит к образованию их оксидов и, в частности, NO. Концентрация NO достигает 716 мг/нм³ при T=4000К. Что касается конденсированной фазы (рис.1 справа), то при повышении температуры до 3000К все ее компоненты переходят в газовую фазу. Отметим, что в конденсированной фазе отсутствуют карбиды, за исключением Fe₃C с незначительной концентрацией.

Расчет процесса плазменно-воздушной газификации ККУ дает качественно подобные результаты. Газовая фаза в температурном интервале 400-4000К состоит в основном из синтез-газа и азота. Концентрация синтез-газа достигает своего максимума в 54.79% при 1800К. Концентрация окислителей (H₂O и CO₂) снижается до 0.01% уже при 1400К. Азот присутствует в газовой фазе в виде молекулярного азота. Концентрация монооксида углерода достигает своего максимума в 35.74% при температуре 1800К. Концентрация молекулярного водорода в температурном интервале 400-1600К быстро увеличивается, достигая максимума в 20.3% при T=1600К. При повышении температуры концентрация H₂ снижается за счет его диссоциации, а в газовой фазе появляется атомарный водород, концентрация которого увеличивается до 23.34% при 4000К. В газовой фазе отсутствуют оксиды азота, что связано с дефицитом кислорода в рабочем теле, способствующим созданию восстановительной среды. В данном случае отношение C:O равно 1.36 и азот переходит в бескислородные соединения: цианиды (HCN) и цианы (CN) с суммарной концентрацией, достигающей 2% при 2000К. Серосодержащие вещества представлены в виде H₂S и SiS, концентрации которых равны 0.27 и 0.26% соответственно. Минеральные компоненты угля переходят в газовую фазу и их поведение подобно выше рассмотренному варианту (рис.1).

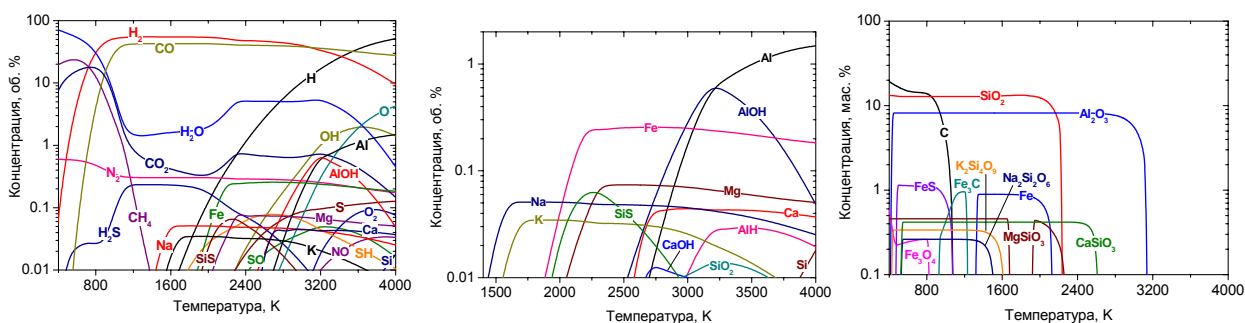


Рис. 1. Состав органических (слева) и минеральных (в центре) компонентов газовой фазы и конденсированных компонентов (справа) в зависимости от температуры паровой газификации ККУ

При воздушной газификации КП в температурном интервале 1000-2000К газовая фаза в основном состоит из N₂ и синтез-газа. При концентрации водорода 26.9% (T=1400К), концентрация CO составила 22.9%, а азота – 47.4%. При этом сера представлена сероводородом (менее 0.7%). Суммарная концентрация H₂O и CO₂ в этом же диапазоне

температур не превышает 2.1%. При температуре выше 2000К в газовой фазе появляется атомарный водород, концентрация которого достигает 35.9% при 4000К. При температуре выше 2200К H_2S диссоциирует на атомарный Н и гидрид серы (SH) с суммарной максимальной концентрацией около 0.5%. При температуре выше 3000К в газовой фазе появляются гидроксил (ОН) и атомарный кислород (О). Их суммарная концентрация около 1.5%. При температуре выше 3200К в газовой фазе присутствует оксид азота (NO). Его концентрация достигает 3230 мг/м³.

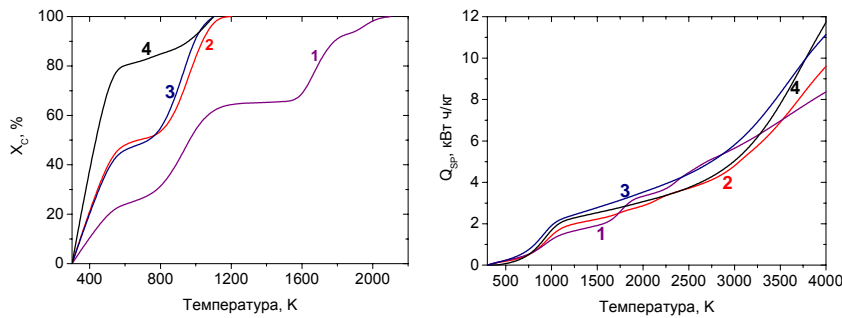
При паровой газификации КП в температурном интервале 1200-2800К газовая фаза состоит в основном из синтез-газа. При $T=1400K$ концентрация $H_2=67\%$, а $CO=29.8\%$. Сера представлена H_2S (около 0.8%). Суммарная концентрация H_2O и CO_2 в этом же диапазоне не превышает 2.5%. При температуре выше 2000К в газовой фазе появляется Н, концентрация которого достигает 62.2% при 4000К. При температуре выше 2200К H_2S диссоциирует на Н и SH с их суммарной максимальной концентрацией, не превышающей 0.5%. При температуре выше 3000К в газовой фазе появляются ОН и О. Их суммарная концентрация менее 1.5%. В отличие от воздушной газификации при паровой газификации оксиды азота не образуются.

Отметим, что концентрация синтез-газа в газовой фазе при паровой газификации значительно превышает таковую при воздушной газификации.

Одной из основных характеристик процесса газификации является температурная зависимость степени газификации углерода ТТ (рис.2 слева). Она рассчитывается согласно следующей формуле:
$$X_c = \frac{C_{init} - C_{fin}}{C_{init}} \cdot 100\%$$
, где C_{init} и C_{fin} значения концентрации углерода

в ТТ при 298К и текущей температуре процесса соответственно. Из рисунка видно, что степень газификации возрастает с температурой, достигая 100% для всех вариантов расчета. Углерод полностью переходит в газовую фазу в основном в виде CO (рис.1). При воздушной газификации ККУ в интервале температур 1200-1600К степень газификации углерода не изменяется в связи с отсутствием свободного кислорода и образованием карбидов. Удельные энергозатраты на процесс газификации рассчитывались по разности полных энтальпий рабочего тела (ТТ + окислитель) в исходном ($T=298K$) и конечном состояниях (рис.2 (справа)). При температуре выше 1000К удельные энергозатраты плавно возрастают с температурой процесса газификации. Отметим, что в интервале температур 1400-2600К, когда концентрация синтез-газа максимальная и практически не изменяется, удельные энергозатраты для всех вариантов плавно возрастают. При этом их значения незначительно отличаются для разных процессов. Так, например, при температуре 1400К, при которой концентрация синтез-газа достигает своего максимального значения, удельные энергозатраты на паровую газификацию ниже таковых при воздушной газификации КП и составляют 2.43 и 2.64 кВт ч/кг синтез-газа соответственно. Минимальные удельные энергозатраты на получение синтез-газа газификацией ККУ, при условии 100% степени газификации углерода равны 3.32 (1200К) и 1.95 кВтч/кг (2000К) для воздушной и паровой газификации ККУ соответственно.

Таким образом, численное исследование показало, что более перспективным процессом для газификации ТТ, как с энергетической, так и с экологической точек зрения, является его плазменно-паровая газификация, позволяющая получить синтез-газ без сжигания дополнительного топлива и его разбавления инертными продуктами сгорания. Плазменно-паровая газификация ($C+H_2O=CO+H_2$) позволяет перевести органическую массу ТТ в высококалорийный синтез-газ, свободный от оксидов азота и серы. При этом плазменный источник компенсирует эндотермический эффект этой реакции ($Q=130500$ Дж/моль).



1 и 2 относятся к воздушной и паровой газификации ККУ; 3 и 4 – к воздушной и паровой газификации КП соответственно.

Рис. 2. Температурные зависимости степени газификации углерода (X_c) и удельных энергозатрат на процесс плазменной газификации (Q_{sp}), отнесенных к 1 кг синтез-газа.

Эксперимент

Схема установки представлена на рис. 3 [2]. Процесс газификации ТТ осуществлялся в соответствии со следующей методикой. Электрическая дуга зажигалась между стержневым и кольцевым графитовыми электродами в комбинированном плазменном реакторе 1. Затем мелкодисперсное ТТ из пылепитателя 7 через эжекторы в крышке реактора подавалось в реактор. ТТ распылялось в электродуговой зоне реактора водяным паром или воздухом, подводимыми через эжекторы в крышке. Паро-топливная смесь нагревалась до высоких температур, взаимодействуя с вращающейся в магнитном поле электрической дугой. Газообразные продукты удалялись в систему вентиляции через камеру разделения шлака и газа 2, затем через камеры удаления синтез-газа 4 и гидратации 6. Твердый остаток, образующийся в результате процесса, удалялся через диафрагму 2 в шлакоборник 3. В результате экспериментов, на основе сведения материального и теплового балансов, были найдены основные параметры процесса плазменной газификации ТТ.

Уравнения материального и теплового балансов экспериментальной установки имеют следующий вид: $G_2 + G_3 + G_4 + G_5 = G_6 + G_1 + G_7$, кг/ч и $W_0 + W_1 = W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6$, кВт, где G_2, G_3, G_4 и G_5 – расход угля, окислителя, несущего газа для распыливания угля (воздух, водяной пар, CO_2, N_2) и графитовых электродов соответственно; G_6, G_1, G_7 – массовый расход шлака (твердый остаток), расход отходящих продуктов газификации: газа и летучей золы; W_0 – электрическая мощность плазменного реактора, W_1 – тепловая мощность пара при $T=405K$; 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 шлакоборнике, W_6 – тепловая мощность потока отходящих газов.

Электрическая мощность плазменного реактора измеряется ваттметром. Тепловая мощность пара определяется по следующей формуле: $W_1 = G_3 \cdot H_1$, кВт, где $H_1 = H_{405K}^\circ + \Delta H_{пар}^\circ = 0.05 + 0.63 = 0.68$ кВт·ч/кг пара. $\Delta H_{пар}^\circ$ – теплота парообразования. Потери тепла с отходящими газами определяются по их температуре (T_g), расходу (G_1) и составу, полученному в результате газового анализа. Тепловая мощность потока газовой смеси рассчитывается следующим образом: $W_6 = H_6 \cdot G_1$, кВт, где $H_6 = \int_{300}^g C_p \cdot dT$ – удельная

энтальпия газовой смеси. Высота реактора - 0.3 м, а диаметр - 0.15 м. Продолжительность экспериментов варьировалась от 0.5 до 1 часа. Ситовой анализ пыли ККУ и КП (табл. 1) с использованием вибратора и калиброванных сит с размером ячеек от 43 to 1000 мкм показал, что средний размер частиц ККУ и КП равен 75 и 105 мкм соответственно.

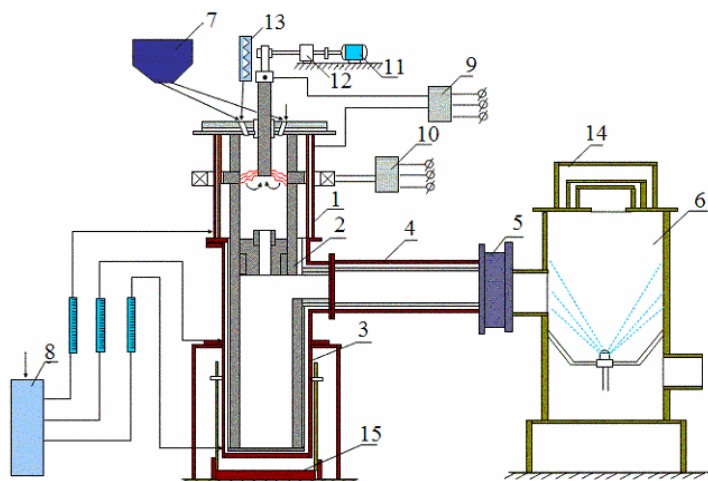


Рис. 3. Схема установки для плазменной газификации ТТ

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

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 0.1°K . Измерения температуры газовой фазы обеспечивается с помощью хромель-алюмелевых и платино-платино-родиевых термопар, с погрешностью измерения 0.01°K . Для проведения высокотемпературных измерений в реакторе используются оптические пирометры, позволяющие замерять температуру до 4000 K . Погрешность измерения температуры зависит от интервала температур, в котором производится измерение и достигает 2% от измеряемой величины.

Для измерения расхода пара для процесса и отходящих газов используется измерительная система Prowirl 77F, позволяющая измерять поток пара от 10^{-3} до $10\text{ м}^3/\text{сек}$ и получать значения расхода с погрешностью не выше 0.1%. Погрешность измерения расхода угольной пыли в реактор не выше $\pm 0.5\text{ г/сек}$.

Анализ газовой фазы продуктов газификации 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 CaX , а анализ CO_2 с использованием колонки заполненной силикагелем. Состав твердого остатка исследовался методами химического и рентгенофазового анализа. Для нахождения степени газификации углерода использовался 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.

Результаты экспериментов сведены в табл.2. В экспериментах мощность реактора варьировалась от 25 до 60 кВт. При этом измеренный КПД реактора составил 76 %. Чтобы рассчитать удельные энергозатраты на процесс, отнесенные к одному килограмму синтез-газа, использовали следующую формулу: $Q_{SP}^{SYNG} = (W_0 + W_1 - W_2)/(G_1 - G_4)$, кВт·ч/кг. Как видно из табл. 2, степень газификации углерода при воздушной газификации ККУ изменяется от 89.6 до 95.8% при увеличении энергозатрат от 2.1 до 3.1 кВт ч/кг синтез-газа. При этом выход синтез-газа увеличился с 33.3 до 56.3 %. Это является следствием снижения расхода отходящих продуктов газификации G_1 с 12.3 до 7.4 кг/ч, увеличения среднemasсовой температуры в реакторе от 2100 до 2850 K и соответствующей интенсификации процесса. При плазменно-паровой газификации ККУ удельные энергозатраты заметно выше (4.7 и 4.8 кВт ч/кг). Степень газификации при этом остается на высоком уровне (92.0 - 94.2 %). Характерно, что выход синтез-газа в данном процессе значительно выше (90.0-97.3 %).

Отметим, что в противоположность плазменно-воздушной газификации концентрация водорода в синтез-газе в 3-4 раза выше концентрации монооксида углерода, что связано с обогащением синтез-газа водородом по реакции разложения водяного пара углеродом ТТ. Что касается КП, то удельные энергозатраты на процесс его плазменно-паровой газификации получились относительно высокими (9.4-9.6 кВт ч/кг синтез-газа). Среднемассовая температура варьировалась в пределах 3800-3850К, степень газификации углерода изменялась от 76.3 до 78.6%. Отметим высокое содержание водорода в синтез-газе (63.1-65.3%) при выходе синтез-газа 99.2-99.3%. Полученное отношение $H_2:CO \sim 2:1$ соответствует оптимальному для синтеза синтетического жидкого топлива, метанола: $CO + 2H_2 = CH_3OH$ [3].

Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Выполненное сравнение (табл. 3) показало удовлетворительное согласие. Расхождение расчетных и экспериментальных значений степени газификации углерода ТТ не превышает 21.4%, а выхода синтез-газа – 21.4%. Расчетный состав синтез-газа близок к полученному в эксперименте. Расхождение может быть объяснено отклонением реального процесса от термодинамического равновесия.

Таблица 2. Основные показатели плазменной газификации ТТ

N	ТТ	Расход, кг/ч				W_0 , кВт	Q_{SP}^{SYNG} , кВт ч/кг	T_{AV} , К	CO	H ₂	N ₂	X_C , %
		ТТ	Пар	Воз-дух	G ₁							
1.	ККУ	8.0	-	8.0	12.3	33	2.1	2100	27.4	15.9	55.3	89.6
2.	ККУ	4.0	-	5.1	7.4	30	3.1	2850	38.1	18.2	43.7	95.8
3.	ККУ	4.0	1.9	-	4.2	25	4.8	3500	41.5	55.8	2.7	94.2
4.	ККУ	6.5	3.0	1.9	8.5	52.8	4.7	3550	38.6	51.4	9.8	92.0
5.	КП	2.5	3.5	-	5.1	60	9.4	3800	33.9	65.3	0.8	76.3
6.	КП	2.5	3.0	-	4.9	60	9.6	3850	36.2	63.1	0.7	78.6

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных

Метод	Концентрация, об. %			X_C , %
	CO	H ₂	N ₂	
Эксперимент # 2 из Табл. 2	27.4	15.9	55.3	95.8
Расчет # 2	36.6	16.4	36.6	100
Эксперимент # 3 из Табл. 2	41.5	55.8	2.7	94.2
Расчет # 3	38.8	54.1	0.3	100
Эксперимент # 6 из Табл. 2	36.2	63.1	0.7	78.6
Расчет # 6	21.3	76.1	-	100

Выводы

Выполненное исследование плазменной газификации двух существенно различных ТТ показало возможность получения синтез-газа как в паровой, так и воздушной плазме. Установлено, что можно получать синтез-газ с содержанием H₂ + CO от 43.3 % при воздушной газификации ККУ до 97.4% при паровой газификации КП. Он может быть использован для синтеза метанола, или в качестве высокопотенциального газ-восстановителя вместо металлургического кокса для прямого восстановления железа [4]. Плазменно-паровая газификация является перспективным процессом для производства водорода разложением водяного пара углеродом ТТ. Производство синтез-газа методом плазменно-паровой газификации ТТ является экономически выгодным. Оценочная стоимость синтез-газа,

произведенного плазменно-паровой газификацией ТТ, на 42% ниже его рыночной стоимости.

Литература

1. M.Gorokhovski, E.I. Karpenko, F.C. Lockwood, V.E. Messerle, B.G. Trusov, A.B. Ustimenko. Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory. Journal of the Energy Institute. 78 (4) (2005) 1-15
2. V.E.Messerle, A.B.Ustimenko. Gasification of solid fuels using entrained plasma reactor. // Proceedings of the 4th International Workshop and Exhibition on Plasma Assisted Combustion (IWERAC), September 16-19, 2008, Falls Church, USA, P.82-83
3. Кружилин Г.Н., Худяков Г.Н., Целищев П.А. Плазменная газификация углей // Химия твердого топлива. 1981. №1. С.34-38
4. V.E.Messerle, Sh.Sh.Ibraev, V.A.Frolov, A.V.Pukhov. Syngas Production by Plasma Coal Gasification Process // Journal of High Temperature Chemical Processes. 1992. V. 1. P. 51-55

ҚАТТЫ ОТЫННЫҢ ПЛАЗМАЛЫҚ ӨНДЕЛУІ

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко

Ұсынылып отырған жұмыста электродты реактордағы қатты отынның булы плазмалық және ауа газдануының сандық және эксперименттік зерттеу нәтижелері көрсетілген. Есеп TERRA термодинамикалық есептік бағдарлама жинағының көмегімен жүргізілді, ал олардың нәтижелері эксперименттік деректермен салыстырылды. Зерттеуге залалдығы 40% Қазақстандық тас көмір және залалдығы 3% Канадалық петрококс алынды. Осы қатты отынның плазмалық газдануының нәтижесінде жоғарғы сапалы құрамында H_2+CO ауа газдануының 43.3% -дан қатты отынның бу газдануының 97.4% дейінгі тұратын синтез - газ алынды.

PLASMA PROCESSING OF SOLID FUELS

V.E. Messerle, A.B. Ustimenko

This paper presents the results of numerical and experimental study of plasma steam and air gasification of solid fuels at an arc reactor. Calculations were fulfilled using numerical code TERRA for thermodynamic computation. The numerical results were compared with experimental data. Kazakhstan bituminous coal of 40 % ash content and Canadian petcoke of 3 % ash content were investigated. As a result of plasma gasification of these solid fuels high quality synthesis gas was produced. Composition of $H_2 + CO$ varied from 43.3 % at air gasification to 97.4 % at steam gasification of the solid fuels.