

В.Е. Мессерле^{1,2,3} , **А.Б. Устименко^{1*}** ,
Ж.Ж. Ситдиков¹ , **А.К. Тастанбеков¹** 

¹ТОО «Плазматехника R&D», Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы, *e-mail: ust@physics.kz

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Россия, г. Новосибирск

³Институт проблем горения МОН РК, Казахстан, г. Алматы

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА УРАНОСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ЭКСПЕРИМЕНТ

В данной работе представлены результаты термодинамического и экспериментального исследования плазменной переработки ураносодержащих твердых топлив на примере Нижнеилийского бурого угля зольностью 12% и Эстонского диктионемового сланца зольностью 88%. Суть плазменной переработки ураносодержащего твердого топлива заключается в превращении его органической массы в синтез-газ с одновременной газификацией ураносодержащих соединений и последующей конденсацией ураносодержащих компонентов из газовой фазы. Термодинамический анализ показал, что при температуре 1800 К ураносодержащие соединения полностью переходят в газовую фазу в виде оксидов урана. При этой температуре газовая фаза продуктов плазменного пиролиза и паровой газификации твердых топлив более чем на 95% состоит из синтез-газа. Эксперименты по плазменному пиролизу и паровой газификации диктионемовых сланцев проводились в плазменном реакторе проточного типа. При плазменно-паровой газификации сланцев выход синтез-газа составил 86%, степень газификации углерода – 70,4% и степень выхода урана в газовую фазу – 83,6%. Результаты исследований свидетельствуют о невосприимчивости технологии плазменной переработки к качеству используемых топлив. Показано, что интегральные показатели плазменной газификации ураносодержащих топлив выше, чем при их плазменном пиролизе.

Ключевые слова: плазменный реактор, ураносодержащее топливо, пиролиз, газификация, синтез-газ.

V.E. Messerle^{1,2,3}, A.B. Ustimenko^{1*}, Zh.Zh. Sitdikov¹, A.K. Tastanbekov¹

¹Plasmatechnics R&D LLC, Institute of Experimental and Theoretical Physics
Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty, e-mail: ust@physics.kz

²Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Russia, Novosibirsk

³Combustion problems Institute, Kazakhstan, Almaty

Plasma processing of uranium-containing solid fuels: thermodynamic analysis and experiment

This paper presents the results of thermodynamic and experimental studies of plasma processing of uranium-containing solid fuels on the example of Nizhnellii brown coal with an ash content of 12% and Estonian dictionem shale with an ash content of 88%. The essence of plasma processing of uranium-containing solid fuel is to convert its organic mass into synthesis gas with simultaneous gasification of uranium-containing compounds and subsequent condensation of uranium-containing components from the gas phase. Thermodynamic analysis showed that at a temperature of 1800 K, the uranium-containing compounds completely pass into the gas phase in the form of uranium oxides. At this temperature, the gas phase of the products of plasma pyrolysis and steam gasification of solid fuels consists of more than 95% synthesis gas. Experiments on plasma pyrolysis and steam gasification of dictionem shales were conducted in a flow-type plasma reactor. In the case of plasma-steam gasification of shale, the yield of synthesis gas was 86%, the degree of carbon gasification was 70.4%, and the degree of uranium release into the gas phase was 83.6%. The results of the research show that the plasma processing technology is not susceptible to the quality of the fuels used. It is shown that the integral parameters of plasma gasification of uranium-containing fuels are higher than in their plasma pyrolysis.

Key words: Plasma reactor, Uranium-containing fuel, Pyrolysis, Gasification, Synthesis gas.

В.Е. Мессерле^{1,2,3}, А.Б. Устименко^{1*}, Ж.Ж. Ситдиқов¹, А.К. Тастанбеков¹

¹«Плазмотехника R&D» ЖШС, Эксперименттік жәнәтеориялық физика ғылыми-зерттеу институты, әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ., *e-mail: ust@physics.kz

² С.С. Кутателадзе атындағы жылуфизика институты СБ РФА, Ресей, Новосибирск қ.

³ Жану мәселелері институты ҚР БҒМ, Қазақстан, Алматы қ.

Құрамында ураны бар қатты отынды плазмалық өңдеу: термодинамикалық талдау және тәжірибелер

Бұл жұмыста күлділігі 12% Төменгі Іле қоңыр көмірінің және күлділігі 88% Эстон диктионемді сланецінің мысалында, құрамында ураны бар қатты отындарды плазмалық қайта өңдеудің термодинамикалық және эксперименттік зерттеу нәтижелері ұсынылған. Құрамында ураны бар қатты отынды плазмалық қайта өңдеудің мәні оның органикалық массасын құрамында уран бар қосылыстарды бір мезгілде газдандырумен және одан әрі құрамында уран бар компоненттерді газ фазасынан конденсациялаумен синтез-газға айналдыру болып табылады. Термодинамикалық талдау 1800 К температурада құрамында уран бар қосылыстар толығымен уран оксидтері түрінде газ фазасына ауысатынын көрсетті. Осы температура кезінде плазмалық пиролиз және қатты отындарды бумен газдандыру өнімдерінің газ фазасы 95%-дан астам синтез-газдан тұрады. Плазмалық пиролиз және диктионемді сланецтерді бумен газдандыру эксперименттері ағынды түрдегі плазмалық реакторда жүргізілді. Сланецтерді плазмалық-бумен газдандыру кезінде синтез-газ шығымы 86%-ды, көміртекті газдандыру дәрежесі – 70,4%-ды және уранның газ фазасына шығу дәрежесі – 83,6%-ды құрады. Зерттеу нәтижелері плазмалық қайта өңдеу технологиясының пайдаланылатын отындардың сапасына сезімтал еместігін көрсетеді. Құрамында уран бар отындарды плазмалық газдандырудың интегралдық көрсеткіштері олардың плазмалық пиролизіне қарағанда жоғары екендігі көрсетілген.

Түйін сөздер: плазмалық реактор, құрамында ураны бар отын, пиролиз, газдандыру, синтез-газ.

Введение

Одним из основных источников энергии XXI век является твердое топливо (уголь, сланец, лигниты) а проблеме его эффективного и экологически чистого сжигания во всем мире уделяется большое внимание. Доля твердого топлива в запасах ископаемых топлив составляет 66.1% [1], а в выработке электроэнергии – 39.3%, что значительно превышает вклад других источников энергии. Большую часть энергии из твердого топлива получают за счет традиционного сжигания, что приводит к более высокому выбросу вредных веществ, чем при сжигании жидкого и газообразного топлива. Рост доли твердого топлива в мировом энергобалансе при одновременном снижении их качества [3] требует создания новых более эффективных и экологически чистых технологий их использования.

Казахстан по запасам углей, входит в десятку стран-лидеров, уступая лишь Китаю, США, России, Австралии, Индии, ЮАР и Украине [4]. Запасы угля (каменных, бурых) по 49 месторождениям составляют 33,6 млрд тонн. Однако из-за наличия в углях урана огромные запасы углей, например, Нижнеилийского бассейна (10 млрд. тонн) не включены в Государственный топливный баланс Казахстана [5]. Для вовлечения в топливно-энергетический баланс урансодер-

жащих углей, которые не могут быть использованы непосредственно в качестве энергетического топлива из-за высокого содержания в них урана, необходима разработка технологии их переработки.

С другой стороны, Казахстан является мировым лидером по запасам урана, имея по существу на сегодня оценкам 12% мировых запасов урана [6]. Разведанные запасы урана в Казахстане составляют не менее 1.1 млн. тонн при мировом потреблении 50–60 тыс. тонн в год. Отметим, что в Нижнеилийскихбурых углях (НБУ) содержится более 5 млн. тонн урана (таблица 1), что при его мировой цене (\$45000 за 1 тонну) представляет серьезный экономический интерес для расширения сырьевой базы урановой промышленности Казахстана. Уран (более 15000 тонн) также содержится в диктионемовых сланцах Эстонии, являющихся также забалансовым топливом Прибалтики [7]. В таблице 1 представлены состав и теплотехнические характеристики вышеупомянутых урансодержащих топлив.

Из таблицы видно, что содержание урана в НБУ в 2.5 раза превышает таковое в Эстонском-диктионемовом сланце (ЭДС). Зольность ЭДС более чем в 7 раз превышает зольность НБУ, вследствие чего теплоты сгорания этих топлив сильно различаются: 1500 и 4875 ккал/кг, соот-

ветственно. Тем не менее, эти топлива могли бы являться энергетическим топливом, если бы в них не содержался уран, представляющий опас-

ность радиоактивного заражения окружающей среды при их использовании на пылеугольных ТЭС.

Таблица 1 – Элементный состав и характеристики урансодержащих топлив, масс. %

C	O	H	N	S	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	K	Na	U
Нижеиллийский бурый уголь (Казахстан), $A^d=12\%$, $Q=4875$ ккал/кг, $V^{daf}=39\%$													
67.01	19.82	3.08	0.50	2.10	1.0	0.74	1.12	3.14	0.92	-	0.14	0.38	0.05
Диктионемовый сланец (Эстония), $A^d=88\%$, $Q=1500$ ккал/кг, $V^{daf}=50\%$													
8.33	41.87	0.90	0.30	3.59	28.51	6.36	2.78	1.64	-	1.05	4.65	-	0.02

A^d – зольность на сухую массу, Q – теплота сгорания, V^{daf} – выход летучих на сухую беззольную массу топлива.

Известно, что количество отдельных микроэлементов (U, Mo, Pb, V и др.), поступающих в окружающую среду при сжигании твердых топлив превышает их общее промышленное производство [8, 9]. Большая часть микроэлементов углей при сжигании переходит в летучую золу или шлаки, а другая выносится с дымовыми газами и наиболее тонкой частью золы, не улавливаемой электрофильтрами. Особую опасность для окружающей среды и одновременно особую ценность в качестве целевого продукта представляет собой среди прочих микроэлементов соединения урана. Для извлечения микроэлементов из углей разработаны различные способы. Все они являются многостадийными и капиталоемкими, с низкой степенью извлечения целевых продуктов (30–40%) [10].

Использование электродуговой плазмы для переработки урансодержащих твердых топлив позволяет исключить вышеуказанные недостатки и получить из них чистый энергетический газ, пригодный для использования в стройиндустрии минеральный остаток и урансодержащий концентрат. Плазменные технологии переработки твердого топлива показали свою эффективность при получении синтез-газа из органической массы угля и ценных компонентов из минеральной массы угля [11, 12]. Перспективным решением проблемы использования урансодержащих твердых топлив является применение технологии их плазменной газификации.

Наиболее полные сведения, необходимые для создания плазменной технологии переработки твердого топлива, наряду с экспериментом могут быть получены с помощью численных методов, определяющих оптимальные характе-

ристики процесса и конструктивные параметры устройства для его осуществления.

Термодинамические расчеты дают параметры рабочего тела (выход целевых продуктов, удельные энергозатраты, содержание побочных продуктов, степень конверсии топлива) в предельном состоянии, которое может быть и не реализовано, т.к. во многих случаях показатели реальных процессов термодинамических превращений топлив отклоняются от термодинамически равновесных значений и в определенной мере корректируются кинетическими расчетами с учетом теплообмена и массопереноса в рассматриваемых системах.

Настоящая работа посвящена разработке и исследованию технологии плазменной переработки урансодержащих твердых топлив на примере НБУ и ЭДС. Статья включает два этапа: термодинамический анализ плазменного пиролиза и плазменно-паровой газификации урансодержащих твердых топлив с использованием универсальной программы термодинамических расчетов TERRA [13, 14] и экспериментальное исследование плазменной комплексной переработки урансодержащих твердых топлив в специализированной опытной установке для газификации твердого топлива с плазменным реактором мощностью 100 кВт [11, 12].

Термодинамический расчет

Для выполнения термодинамического анализа плазменной переработки угля используется программный комплекс TERRA, предназначенный для численных расчетов высокотемпературных процессов и обладающий собственной

обширной базой данных термодинамических свойств 3000 индивидуальных веществ [13]. База данных включает термодинамические свойства органических и минеральных компонентов твердых топлив.

Расчеты выполнены для пиролиза и газификации твердых топлив. Для расчетов газификации топлива были подобраны следующие паругольные смеси: 100 кг НБУ + 85 кг пара и 100 кг ЭДС + 10 кг пара. Расчеты выполнялись в диапазоне температур 300 – 4000 К при атмосферном давлении в системе. Критериями выбора массового отношения топливо: окислитель являлось достижение 100%-ной газификации углерода и полного перевода урана и урансодержащих соединений в газовую фазу.

На рисунках 1 и 2 приведены результаты расчетов плазменного пиролиза НБУ. Газовая фаза (рис. 1) в основном состоит из синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$), концентрация которого достигает 98.3 об.% в диапазоне температур 1300–2000 К. При повышении температуры молекулярный водород диссоциирует на атомарный водород (H), концентрация которого достигает 33.8 об.% при 4000 К. При температуре выше 1750 К в газовую фазу выходят ацетилен (C_2H_2) и радикал C_3H с максимальными концентрациями 3.18 и 23.64 об.% при температурах 3250 и 3600 К, соответственно. С повышением температуры кон-

центрация диоксида углерода (CO_2) снижается от 12.7 об.% при 750 К до 0.09 об.% уже при 1300 К. Во всем диапазоне температур присутствует молекулярный азот (N_2) с максимальной концентрацией 1.5 об.%. Концентрация оксидов азота даже при 4000 К не превышает 2 мг/нм³. Сера в газовой фазе представлена в основном в виде сероводорода (H_2S) с концентрацией, не превышающей 0.19 % в диапазоне температур 1300–2000 К. Концентрация атомарной серы (S) даже при 4000 К не превышает 0.12 об.%. При температуре выше 2500 К в газовой фазе появляется алюминий (Al) с максимальной концентрацией 0.8 об.% при 2850 К. Максимальная концентрация железа (Fe) 0.67 об.% достигается при температуре 2450 К. При температуре 2600 К достигается максимальная концентрация сульфида кремния (SiS) 1.13 об.%. Максимальная концентрация натрия (Na) 0.63 об.%, магния (Mg) 1.37 об.% и кальция (Ca) 0.5 об.% достигается в при температуре 1600, 1950 и 2650 К, соответственно. Наибольший интерес представляет поведение урана и урансодержащих соединений в процессе пиролиза твердого топлива. При температуре 4000 К концентрация урана (U) в газовой фазе не превышает 106.34 мг/нм³, диоксида урана (UO_2) – 1.06 мг/нм³, монооксида урана (UO) – 13.64 мг/нм³, а концентрация триоксида урана (UO_3) не превышает $9 \cdot 10^{-4}$ мг/нм³.

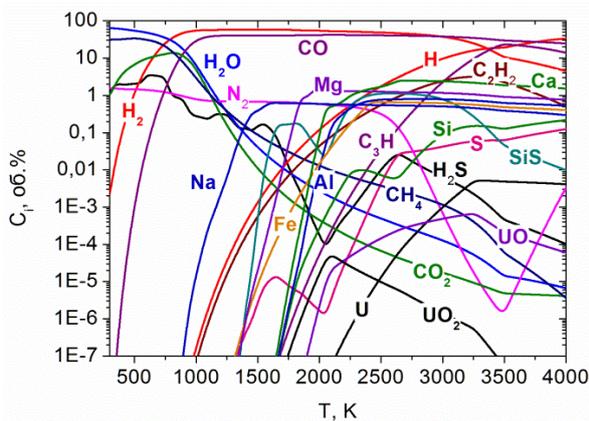


Рисунок 1 – Изменение концентраций компонентов в газовой фазе в зависимости от температуры плазменного пиролиза НБУ

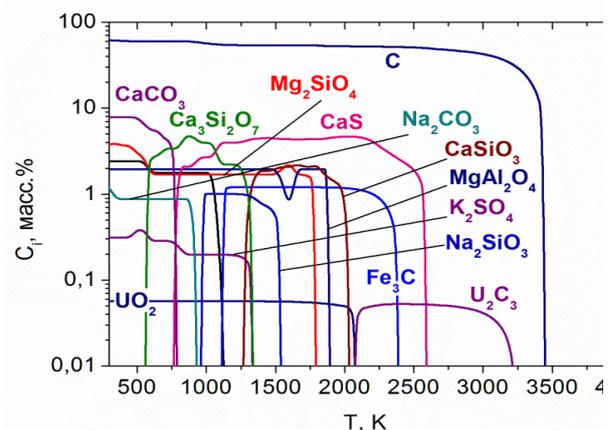


Рисунок 2 – Изменение концентрации конденсированных компонентов в зависимости от температуры плазменного пиролиза НБУ

На рисунке 2 представлен состав основных конденсированных продуктов плазменного пиролиза НБУ. Из рисунка видно, что углерод угля полностью переходит в газовую фазу при

температуре выше 3500 К. Конденсированная фаза в основном представлена карбонатом кальция (CaCO_3) с максимальной концентрацией 7.8% в диапазоне температур 750–2650 К,

сульфидом кальция (CaS) с максимальной концентрацией 4.7% при температурах до 1950 К, моносилкатом кальция (CaSiO_3) с максимальной концентрацией 2.7% при температурах до 1850 К, силикатом магния (Mg_2SiO_4) с максимальной концентрацией 2.3% при температурах до 1850 К, алюминатом магния (MgAl_2O_4) с максимальной концентрацией 2% при температурах до 1950 К, сульфидом железа (FeS) с максимальной концентрацией 2.4% при температурах до 1200 К, карбидом железа (Fe_3C) с максимальной концентрацией 1.2% при температурах до 2200 К, карбонатом натрия (Na_2CO_3) с максимальной концентрацией 0.9% при температурах до 1000 К и силикатом натрия (Na_2SiO_3) с максимальной концентрацией 1% при температурах до 1450 К. Соединения урана в конденсированной фазе представлены его диоксидом с концентрацией около 0.06% при температурах до 2100 К и карбидом (U_2C_3) с концентрацией более 0.05% при температурах до 3300 К. Полный перевод урансодержащих соединений в газовую фазу осуществляется при температуре, превышающей 3300 К.

На рисунках 3 и 4 приведены результаты расчетов плазменной газификации ЭДС. Газовая фаза (рис. 3) в основном состоит из синтез-газа, концентрация которого достигает 93.1 об.% в диапазоне температур 1600–1800 К. При повышении температуры молекулярный водород разлагается на атомарный водород, концентрация которого достигает 18.6 об.% при 4000 К. В диапазоне температур 1600–1800 К диоксид углерода практически отсутствует, концентрация молекулярного азота изменяется от 1 до 1.5 об.%. Оксиды азота в газовой фазе наблюдаются при температуре выше 2600 К. При температуре 4000 К их концентрация достигает 0.13 об.%. Сера в газовой фазе представлена в виде сероводорода с концентрацией, не превышающей 2.4 об.% в диапазоне температур 1600–1800 К. Оксиды серы (SO_x) появляются в газовой фазе при 2300 К, достигая 1 об.% при 4000 К. Атомарная сера, появляясь при 2150 К, достигает максимума концентрации 1.9 об.% при 4000 К. При температуре 4000 К концентрация урана в газовой фазе не превышает $3 \cdot 10^{-5}$ мг/нм³, диоксида урана – 0.7 мг/нм³, монооксида урана – 0.06 мг/нм³, а концентрация триоксида урана не превышает 0.32 мг/нм³. Суммарная концентрация соединений урана будет составлять 1.08 мг/нм³. В газовой фазе при температуре выше 2000 К наблюдаются также, не показанные на рисунке Si, KOH, COS,

Al_2O_3 , максимальная концентрация которых не превышает 1 об.%.

На рисунке 4 представлен состав основных конденсированных продуктов плазменного пиролиза ЭДС. Из рисунка следует, что углерод угля полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1750 К. Конденсированная фаза в основном представлена кремнеземом (SiO_2) с максимальной концентрацией 48.4% при температурах до 2800 К, силикатом калия ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) с максимальной концентрацией 19.9% при температурах до 2400 К, глиноземом (Al_2O_3) с максимальной концентрацией 12% при температурах до 3600 К, сульфидом железа с максимальной концентрацией 5.9% при температурах до 1650 К, моносилкатом кальция с максимальной концентрацией 4.7% при температурах до 3300 К, карбидом железа с максимальной концентрацией 3% при температурах до 1600 К, диоксидом титана (TiO_2) с максимальной концентрацией 1.7% при температурах до 1500 К, карбидом титана (TiC) с максимальной концентрацией 1.3% при температурах до 2050 К. Соединения урана в конденсированной фазе представлены его диоксидом с концентрацией 0.023%. Полный его перевод в газовую фазу осуществляется при температуре, превышающей 1950 К.

На рисунках 5 и 6 приведены результаты расчетов плазменной газификации НБУ. Газовая фаза (рис. 5) в основном состоит из синтез-газа, концентрация которого достигает 95.2 об.% в диапазоне температур 1300–1700 К. При повышении температуры молекулярный водород диссоциирует на атомарный водород, концентрация которого достигает 28.8 об.% при 4000 К. В диапазоне температур 1300–1700 К концентрация диоксида углерода составляет около 0.1 об.%. Во всем диапазоне температур присутствует молекулярный азот с концентрацией от 1 до 0.15 об.%. Концентрация оксидов азота даже при этой температуре не превышает 163 мг/нм³, что ниже допустимого уровня вредных выбросов оксидов азота для экологически чистой ТЭС на твердом топливе [15]. Сера в газовой фазе представлена в основном в виде сероводорода с концентрацией, не превышающей 3.4 об.% в диапазоне температур 1300–1700 К, а таковая оксидов серы составляет меньше 286 мг/нм³ даже при 4000 К, что также ниже допустимого уровня вредных выбросов оксидов серы для экологически чистой ТЭС на твердом топливе [15]. Наибольший интерес представляет поведение урана и урансодержащих соединений

в процессе газификации твердого топлива в диапазоне температур 3000–4000 К, при которых их концентрации становятся значимыми. При температуре 4000 К концентрация урана в газовой

фазе не превышает $2 \cdot 10^{-4}$ мг/нм³, диоксида урана – 0.5 мг/нм³, монооксида урана – 0.03 мг/нм³, а концентрация триоксида урана не превышает 0.3 мг/нм³.

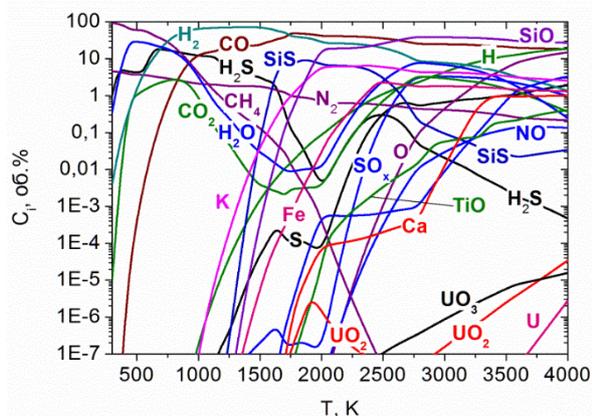


Рисунок 3 – Изменение концентраций компонентов в газовой фазе в зависимости от температуры плазменного пиролиза ЭДС

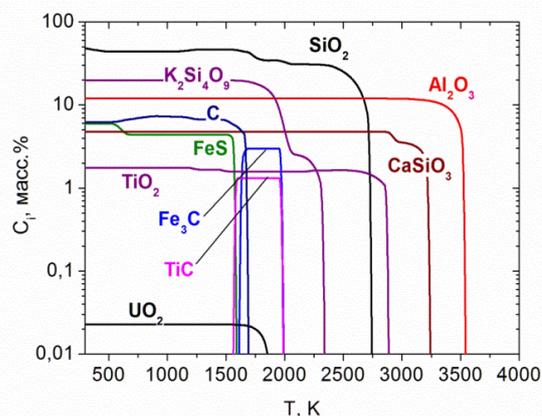


Рисунок 4 – Изменение концентрации конденсированных компонентов в зависимости от температуры плазменного пиролиза ЭДС

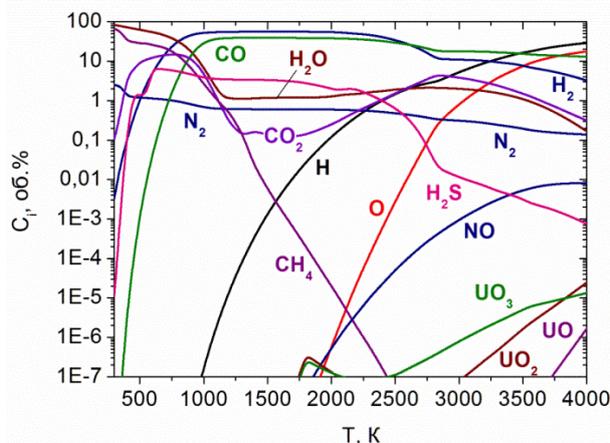


Рисунок 5 – Изменение концентраций компонентов в газовой фазе в зависимости от температуры плазменно-паровой газификации НБУ

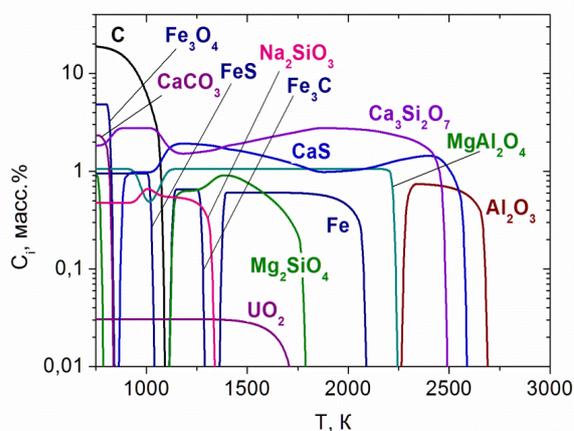


Рисунок 6 – Изменение концентрации конденсированных компонентов в зависимости от температуры плазменно-паровой газификации НБУ

На рис. 6 представлен состав основных конденсированных продуктов газификации НБУ. Из рисунка следует, что углерод угля полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1150 К. Конденсированная фаза в основном представлена трисиликатом кальция ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$), сульфидом кальция и алюминатом магния с концентрацией более 1%. Соединения урана в конденсированной фазе представлены его диоксидом с концентрацией около 0.03 масс.%. Полный

перевод урансодержащих соединений в газовую фазу осуществляется при температуре, превышающей 1700 К.

На рисунках 7 и 8 приведены результаты расчетов плазменной газификации ЭДС. Газовая фаза (рис. 7) в основном состоит из синтез-газа, концентрация которого достигает 95.2 об.% в диапазоне температур 1300–1700 К. При повышении температуры молекулярный водород разлагается на атомарный водород, концентра-

ция которого достигает 28.8 об.% при 4000 К. В диапазоне температур 1300–1700 К концентрация диоксида углерода не превышает 0.15 об.%. Во всем диапазоне температур присутствует молекулярный азот с концентрацией от 1 до 0.15 об.%. Оксиды азота в газовой фазе наблюдаются при температуре выше 1800 К. При температуре 2500 К их концентрация составляет 15 мг/нм³, увеличиваясь с температурой до 2630 мг/нм³ при 4000 К. Сера в газовой фазе представлена в виде сероводорода с концентрацией, не превышающей 3.4 об.% в диапазоне температур 1300–1700 К, оксидов серы (SO+SO₂) с концентрацией 2 мг/нм³ при 1700 К и атомарной серы с концентрацией 22 мг/нм³ при 1700 К. При температуре 4000 К концентрация урана в газовой фазе не превышает $2 \cdot 10^{-5}$ мг/нм³, диоксида урана – 0.5 мг/нм³, монооксида урана – 0.03 мг/нм³, а концентрация триоксида урана не превышает 0.3 мг/нм³.

На рисунке 8 представлен состав основных конденсированных продуктов газификации ЭДС.

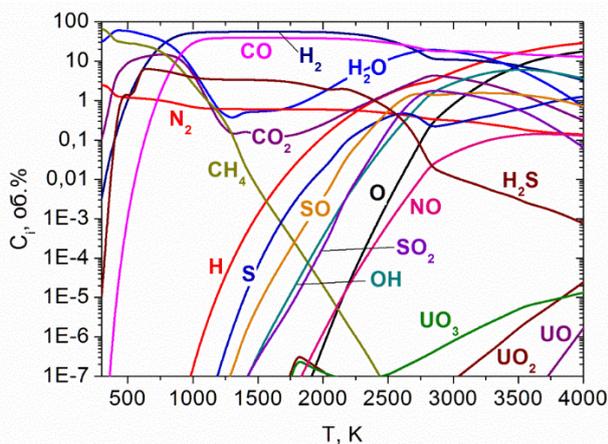


Рисунок 7 – Изменение концентраций компонентов газовой фазы в зависимости от температуры плазменно-паровой газификации ЭДС

Из рис. 9 видно, что степень газификации возрастает с температурой во всех рассмотренных случаях. Степень газификации твердого топлива достигает 100% при близких и сравнительно невысоких значениях температуры: 1150 и 1250 К в процессе газификации НБУ и ЭДС соответственно. Таким образом, для обоих топлив при температуре, превышающей 1250 К весь углерод переходит в газовую фазу в основном в виде СО (рис. 5 и 7). Отметим, что в процессе плазменно-паровой

газификации степень газификации углерода твердого топлива (рис. 9). Она была рассчитана согласно следующей формуле: $X_c = \frac{C_{in} - C_{fin}}{C_{in}} \cdot 100\%$, где C_{in} и C_{fin} – значения концентрации углерода в топливе при 298 К и текущей температуре процесса, соответственно.

Из рисунка следует, что углерод топлива полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1250 К. Конденсированная фаза в основном представлена кремнеземом с концентрацией 40%, дисиликатом калия с концентрацией 18%, глиноземом с концентрацией 11%, моносиликатом кальция с концентрацией 4.3%, сульфидом железа с концентрацией около 4% и тетроксидом титана (Ti₄O₇) с концентрацией около 1.5%. Соединения урана в конденсированной фазе представлены его диоксидом с концентрацией около 0.02%. Полный перевод урансодержащих соединений в газовую фазу осуществляется при температуре, превышающей 1750 К.

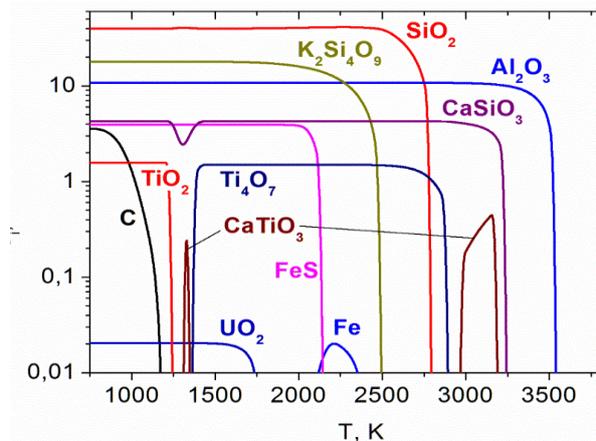


Рисунок 8 – Изменение концентрации конденсированных компонентов в зависимости от температуры плазменно-паровой газификации ЭДС

газификации степень газификации НБУ превышает таковую ЭДС, что связано со значительно более высокой зольностью ЭДС. При плазменном пиролизе степень полной газификации ЭДС достигается при значительно меньшей температуре (2000 К), чем для НБУ (3500 К). Это связано с более высоким содержанием газифицирующего агента – кислорода в составе ЭДС (табл.1).

Удельные энергозатраты на процесс газификации рассчитывались по разности полной эн-

тальпии рабочего тела (топливо + окислитель) в исходном ($T=298\text{K}$) и конечном, при текущей температуре процесса, состояниях. Результаты расчета для двух твердых топлив представлены на рис. 10.

Из рисунка видно, что удельные энергозатраты непрерывно возрастают с температурой процесса пиролиза и газификации для обоих топлив. При паровой газификации в интервале температур 1300–1700К, где концентрация синтез-газа максимальная (рис. 5 и 7) и практически не изменяется, удельные энергозатраты плавно возрастают от 1.71 и 0.72 до 1.97 и 0.9 кВт ч/кг для НБУ и ЭДС соответственно. Характерно, что удельные энергозатраты на газификацию ЭДС ниже таковых для НБУ во всем рассмотренном интервале температур процесса газификации, что связано с меньшими энергозатратами на эндотермические реакции термохимических превращений органической массы ЭДС, которая в 7.3 раза меньше таковой НБУ

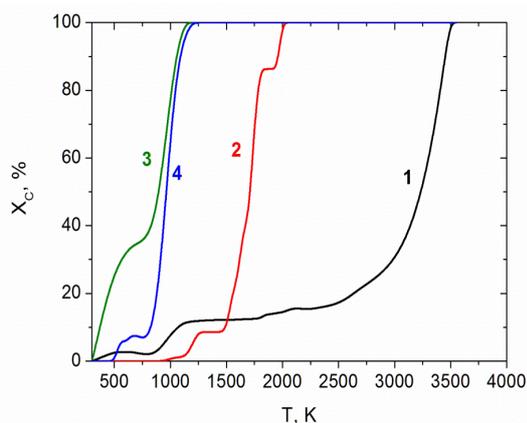


Рисунок 9 – Степень газификации НБУ (1, 3) и ЭДС (2, 4) в зависимости от температуры их плазменного пиролиза (1, 2) и плазменно-паровой газификации (3, 4)

Термодинамические расчеты показали, что газовая фаза продуктов плазменно-паровой газификации сильно различающихся по составу топлив состоит из синтез-газа с выходом более 95%, достигаемом в диапазоне температур 1300–1700 K для обоих видов топлив. Оксиды урана, также независимо от вида топлива, выходят в газовую фазу при температуре выше 1750 K в виде UO , UO_2 и UO_3 . Углерод топлива полностью переходит в газовую фазу в виде CO при температуре выше 1250 K, что обеспечивает полную газификацию обоих топлив.

(таблица 1). Удельные энергозатраты на процесс паровой газификации НБУ и ЭДС при температуре полного перехода урансодержащих соединений в газовую фазу (1750 K) составляют 2.0 и 0.92 кВт ч/кг соответственно. При пиролизе НБУ и ЭДС удельные энергозатраты плавно возрастают до 5.39 и 1.56 кВт ч/кг при температурах полного перевода углерода в газовую фазу 3500 и 2000 K, соответственно. Характерно, что удельные энергозатраты на пиролиз ЭДС значительно ниже таковых для НБУ при температурах полной газификации твердого топлива, что связано с более высоким содержанием кислорода в составе ЭДС (табл.1), приводящим к развитию экзотермических реакций окисления углерода и значительному снижению температуры его перехода в газовую фазу. Отметим, что при температурах полного перевода углерода в газовую фазу при пиролизе НБУ и ЭДС наблюдается и полный переход в газовую фазу урансодержащих соединений.

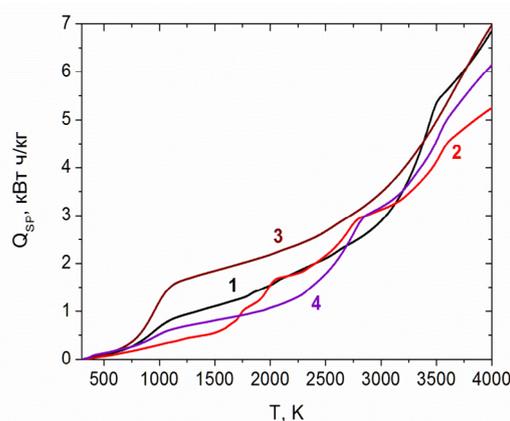


Рисунок 10 – Зависимость удельных энергозатрат от температуры плазменного пиролиза (1, 2) и плазменно-паровой газификации (3, 4) НБУ (1, 3) и ЭДС (2, 4)

Удельные энергозатраты на процесс при полной газификации твердого топлива в ходе урансодержащих соединений в газовую фазу относительно невысокие и не превышают 2 кВт ч/кг. При этом удельные энергозатраты на газификацию высокозольного ЭДС более чем в два раза ниже таковых малозольного НБУ.

Полученные результаты свидетельствуют о нечувствительности плазменной технологии газификации твердого топлива к качеству исходного топлива.

Эксперимент

Сущность плазменной технологии получения оксидов урана из твердого топлива состоит в переработке его смеси с водяным паром в плазменном реакторе 1 (рис. 11). Процесс извлечения урана из угля (сланца) с использованием плазменного нагрева осуществляется следующим образом. Угольная пыль из бункера 10 поступает в плазменный реактор 1, где смешивается с водяным паром. Для интенсификации взаимодействия плазмы с топливом электрическая дуга 1 вращается с помощью электромагнитной катушки 12 и перекрывает реакционную зону (рис. 12). В плазменном реакторе постоянного тока используются графитовые электроды: стержневой катод 7 и кольцевой анод 11. В плазменном реакторе пароводяная плазма нагревает угольную пыль до температуры газификации твердого топлива и перевода оксидов урана в газовую фазу. По мере нагрева топлива происходит газификация его органической массы и возгонка содержащихся в минеральной части соединений урана в виде оксидов в газовую фазу, состоящую в основном из синтез-газа. Затем двухфазный плазменный поток (газовая фаза + расплавленный шлак) через диафрагму 13 поступает в камеру разделения газа и шлака 15, откуда шлак через патрубок вывода шлака 16 поступает в шлакоборник, а газовая фаза направляется через патрубок вывода отходящих газов 14 в теплообменник для охлаждения и конденсации целевых продуктов. В теплообменнике 6 (рис. 11) газовая фаза охлаждается до температуры конденсации оксидов урана ($U_n O_m$). Из теплообменника 6 синтез-газ поступает в камеру вывода синтез-газа 8.

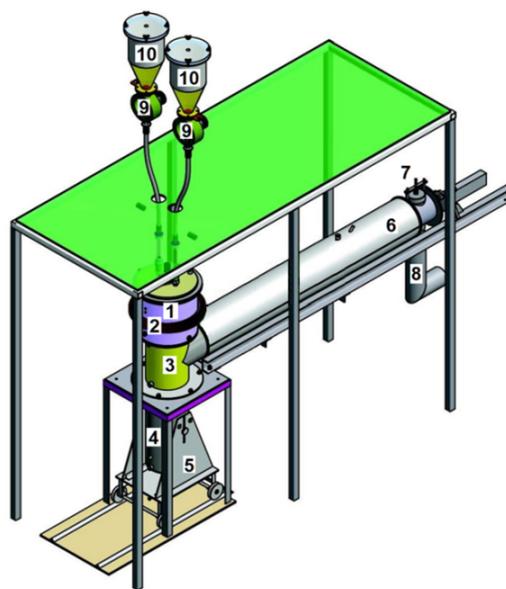
На рисунке 13 приведена фотография экспериментальной установки для плазменной газификации твердого топлива.

Основной задачей экспериментальных исследований являлось определение эффективности плазменной переработки твердого топлива с целью извлечения в газовую фазу урана и получения синтез-газа. Эффективность такого процесса определяется прежде всего интегральными показателями переработки: степенью перевода урана в газовую фазу (X_U), общей степенью газификации твердого топлива (X_C), удельными энергозатратами ($Q_{уд}$) и среднemasсовой температурой процесса (T_{cp}). Такие показатели могут быть получены только на основе сведения материального и теплового балансов, химического и спектрального анализов конденсированной фазы продуктов переработки твердого топлива.

Плазменной переработке подвергали ЭДС (табл. 1). В опытах использовали измельченный сланец с размером частиц меньше 100 мкм. Методика проведения экспериментов по плазменной переработке твердого топлива, измерения составляющих материального и теплового балансов и определения интегральных показателей процесса подробно описана в [11, 12].

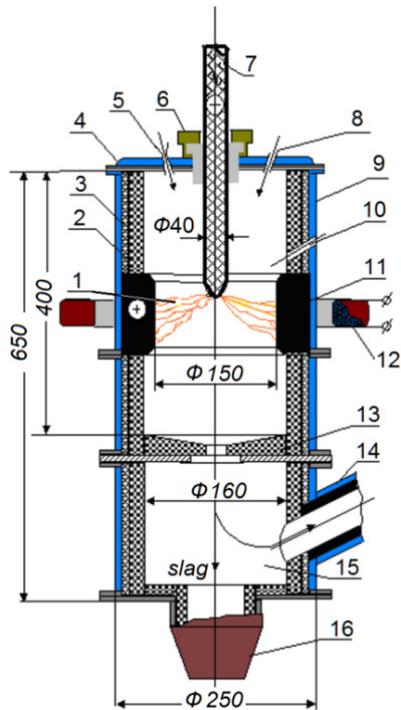
Анализ газов был выполнен в хроматографе SRI 8610C, газ носитель аргон, детекторы – датчики теплопроводности. Перед анализом газов, хроматограф был откалиброван на легкие газы H_2 , CO , O_2 , N_2 , CH_4 . Отбор проб был осуществлен в секции охлаждения отходящих газов 6 (рис. 11). Состав твердого остатка исследовали химическим анализом.

В табл. 2 приведены результаты экспериментов по плазменной переработке ЭДС, содержащего 0.02% урана (табл.1), и сравнение с термодинамическими расчетами. В таблице обозначены: $G_{ЭДС}$, $G_{пар}$, T_{cp} , $Q_{уд}$, X_U , X_C – расходы ЭДС и пара, среднemasсовая температура в реакторе, удельные энергозатраты на процесс, степень перевода в газовую фазу урана и степень газификации углерода топлива, соответственно.



- 1 – плазменный реактор (газификатор), 2 – электромагнитная катушка, 3 – камера разделения газа и шлака,
- 4 – шлакоборник, 5 – подъемник шлакоборника,
- 6 – секции охлаждения отходящих газов,
- 7 – предохранительный клапан, 8 – камера вывода синтез-газа, 9 – пылепитатель, 10 – бункер пыли

Рисунок 11 – Схема экспериментальной установки для плазменной газификации твердого топлива



1 – электрическая дуга; 2 – графитовая засыпка;
 3 – графитовая футеровка; 4 – водоохлаждаемая крышка;
 5 – патрубок подачи угольной пыли; 6 – изолятор с системой уплотнения электрода; 7 – стержневой графитовый катод; 8 – патрубок подачи пара; 9 – рубашка водоохлаждения реактора; 10 – патрубок подачи электрода для зажигания дуги; 11 – кольцевой графитовый анод; 12 – электромагнитная катушка; 13 – графитовая диафрагма; 14 – патрубок вывода отходящих газов; 15 – камера разделения газа и шлака; 16 – патрубок вывода шлака

Рисунок 12 – Схема плазменного реактора



Рисунок 13 – Экспериментальная установка для плазменной газификации твердого топлива

Таблица 2 – Интегральные показатели плазменной переработки урансодержащего сланца и их сравнение с термодинамическими расчетами

№ опыта	$G_{\text{зdc}}$, кг/ч	$G_{\text{пар}}$, кг/ч	$\gamma = \frac{G_{\text{пар}}}{G_{\text{зdc}}}$	T_{cp} , К	Q_{yo} , кВт ч/кг	X_U , %	X_C , %	Расчет		
								Q_{yo} , кВт ч/кг	X_U , %	X_C , %
1	8.40	0	0	2500	2.74	25.7	54.6	2.16	100	100
2	5.82	0	0	2900	3.61	48.0	56.2	3.08	100	100
3	6.60	0.66	0.1	2700	3.17	78.6	66.4	2.41	100	100
4	4.33	0.43	0.1	3150	4.41	83.6	70.4	3.41	100	100

При плазменном пиролизе урансодержащего сланца степень перевода в газовую фазу урана достигла 48 % при среднемассовой температурев реакторе 2900 К, а степень газификации углерода сланца – 56.2 %. При плазменно-паровой

газификации ЭДС степень перевода в газовую фазу урана достигла 83.6 % при среднемассовой температуре в реакторе 3150 К, а степень газификации углерода сланца – 70.4 %. Полученные экспериментальные данные качественно согла-

суется с выполненными термодинамическими расчетами. Расчетные интегральные показатели процессов плазменной переработки твердого топлива, как и следовало ожидать, заметно превышают таковые, полученные в эксперименте. Это связано с тем, что плазменный реактор не является полностью изолированной термодинамической системой, для которой производились термодинамические расчеты.

Нарисунке 14 показан факел синтез-газа, полученного припаровой газификации ЭДС в плазменном реакторе. Газовый анализ отобран-

ных при 1000 К отходящих газов на выходе из секции охлаждения 6 (рис. 11) показал их следующий состав, об. %: CO – 35, H₂ – 51, N₂ – 4, CO₂ – 10. Сравнение с расчетным составом газа при 1000 К (CO – 29.1, H₂ – 52.6, CH₄ – 2.3, N₂ – 0.7, CO₂ – 4.8, H₂O – 6.1 об. %) показало, что расхождение между выходом синтез-газа в опыте (86 %) и расчете (81.7 %) не превышает 5 %. Отсутствие метана в экспериментальном составе горючего газа свидетельствует об его участии в реакции восстановления водяного пара: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$.

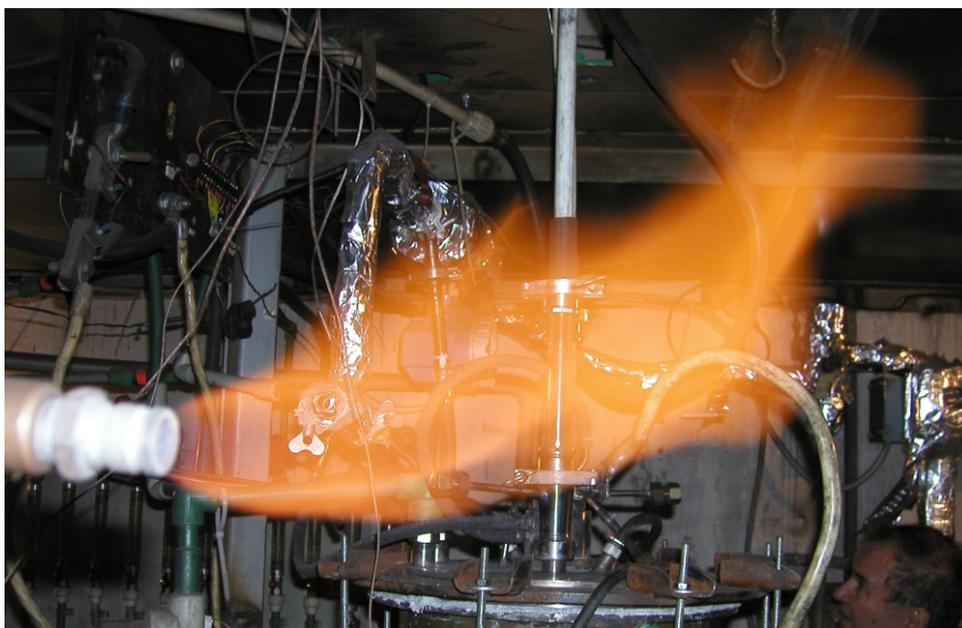


Рисунок 14 – Факел синтез-газа, полученный плазменно-паровой газификацией ЭДС в плазменном реакторе

Заключение

Термодинамические расчеты показали, что газовая фаза продуктов плазменной переработки сильно различающихся по составу твердых топлив состоит из синтез-газа с выходом более 95%. Уран, независимо от вида топлива, выходит в газовую фазу в виде оксидов при температуре выше 1750 К (пиролиз ЭДС и газификация обоих топлив) и при температуре выше 3200 К (пиролиз НБУ).

Полная газификация углерода достигается при 1250 К в процессе паровой газификации обоих топлив, 1800 К при пиролизе ЭДС и 3500 К при пиролизе НБУ.

Удельные энергозатраты на процесс плазменной переработки твердого топлива относи-

тельно невысокие и не превышают 2 кВт ч/кг при полном выделении урана в газовую фазу.

При плазменном пиролизе ЭДС степень перевода в газовую фазу урана достигла 48 % при среднемассовой температуре в реакторе 2900 К, а степень газификации углерода сланца – 56.2%. При плазменно-паровой газификации ЭДС степень перевода в газовую фазу урана достигла 83.6% при среднемассовой температуре в реакторе 3150 К, а степень газификации углерода сланца – 70.4%.

Полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с термодинамическими расчетами. Интегральные показатели плазменной переработки урансодержащих твердых топлив можно повысить, увеличив время пребывания реагентов в плазменном реакторе

и снизив его тепловые потери. Также для повышения степени конверсии урансодержащих топлив необходимо варьировать отношение топливо : окислитель.

Полученные результаты свидетельствуют о нечувствительности плазменной технологии газификации твердого топлива к качеству исходного топлива.

Выполненный комплекс исследований показал, что интегральные показатели процесса плазменной переработки урансодержащих твер-

дых топлив выше при их газификации, чем при пиролизе.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по программам целевого финансирования и проектам грантового финансирования №№ BR05236507, BR05236498, AP05130731 и AP05130031.

Литература

- 1 BP Statistical Review of World Energy 2017. June 2017. 66th Edition. BP p.l.c., 2017. – 50 p. <https://www.connaissancede-energies.org/sites/default/files/pdf-actualites/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf> (20.02.2020).
- 2 Key World Energy Statistics 2017//International Energy Agency. OECD/IEA, 2017. –95 p. <http://svenskvindenergi.org/wp-content/uploads/2017/12/KeyWorld2017.pdf> (20.02.2020).
- 3 Pierce B.S., Dennen K.O. The National Coal Resource Assessment Overview //U.S. Geological Survey Professional Paper 1625–F, 2009. –402p.
- 4 <http://www.worldcoal.org> (20.02.2020).
- 5 http://ru.government.kz/docs/_644.htm
- 6 Uranium and Nuclear Power in Kazakhstan. <http://www.world-nuclear.org/information-library/country-profiles/countries-g-n/kazakhstan.aspx> (20.02.2020).
- 7 Гончаров Г.А. – Саров Атомный Проект СССР: Документы и материалы; под ред. Рябева Л.Д. – М. Изд-во Наука Физматлит., 2000. – Т. II; Кн. 2. – 640 с.
- 8 Карпенко Е.И., Мессерле В.Е. Плазменно-энергетические технологии топливоиспользования // Концепция и расчетно-теоретические исследования плазменно-энергетических технологий. – Новосибирск: Наука, 1998. – Т. I. – 384 с
- 9 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma technologies for fuel Conversion //High Temperature Material Processes. – 2012. – V.16 (2). – P.97–107.
- 10 Makansi J. Putting power plant wastes to work //Power. – 1983. – No.7. – P. 23–30. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=9351397>
- 11 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A. Comparative study of coal plasma gasification: Simulation and experiment //Fuel. – 2016. – V.164. – P. 172–179.
- 12 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A. Plasma coal conversion including mineral mass utilization //Fuel. – 2017. – V.203. – P. 877–883.
- 13 Gorokhovskii 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 (4). – P.157–171.
- 14 Matveev I.B., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Investigation of Plasma-Aided Bituminous Coal Gasification Plasma Science //IEEE Transactions on Plasma Science. – 2009. – V.37 (4). – P. 580–585.
- 15 Нормативы вредных выбросов /Новости науки – познавательный сайт. <http://novostynauki.com/e-ntsiklopediya/ekologiya/normativy-vrednyh-vybrosov/> (20.02.2020)

References

- 1 BP Statistical Review of World Energy June 2017, 66th Edition. BP p.l.c., 2017. p. 50
- 2 Key World Energy Statistics 2017: International Energy Agency. OECD/IEA, 2017. p 95.
- 3 B.S. Pierce, and K.O. Dennen, (NCRA: U.S. Geological Survey Professional Paper 1625–F, 2009), 402p
- 4 <http://www.worldcoal.org>
- 5 http://ru.government.kz/docs/_644.htm
- 6 <http://www.world-nuclear.org>, Uranium and Nuclear Power in Kazakhstan
- 7 L.D. Ryabeva., AtomnyyProektSSSR: Dokumentyimaterialy, (Moskva: izd-voFiziko – matematicheskayaliteratura, T. II; Kn. 2, 2000), 553 p.(in Russ)

- 8 E.I. Karpenko and V.E. Messerle, *Plazmenno-energeticheskiy tekhnologiyi toplivoispol'zovaniya*, (Novosibirsk: izd-vo Nauka, Sib. predpriyatie T 1, 1998) p 385. (in Russ)
- 9 V.E. Messerle and A.B. Ustimenko, *Plasma technologies for fuel Conversion*, 2, 97–107 (2012).
- 10 J. Makansi Putting power plant wastes to work, *Power*, 7, 23–30 (1983).
- 11 V.E. Messerle, A.B. Ustimenko, and O.A. Lavrichshev, *Comparative study of coal plasma gasification: Simulation and experiment*, 164, 172–179 (2016).
- 12 V.E. Messerle, A.B. Ustimenko, and O.A. Lavrichshev, *Plasma coal conversion including mineral mass utilization*, 203, 877–883 (2017).
- 13 M. Gorokhovski, E.I. Karpenko, F.C. Lockwood, V.E. Messerle, B.G. Trusov and A.B. Ustimenko, *Plasma Technologies for Solid Fuels: Experiment and Theory*, *Journal of the Energy Institute*, 78 (4), 157–171 (2005).
- 14 I.B. Matveev, V.E. Messerle, and A.B. Ustimenko, *Investigation of Plasma-Aided Bituminous Coal Gasification* *Plasma Science*, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37 (4), 580–585 (2009)
- 15 *Normativy vrednykh vybrosov*, <http://novostynauki.com/e-ntsiklopediya/e-kologiya/normativy-vrednyh-vybrosov/> (20.02.2020)(in Russ)