

ПАВЛОДАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МАГИСТРАТУРА
Кафедра «Теплоэнергетика и металлургия»

Магистерская диссертация

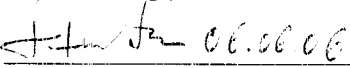
АВТОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕЙ ШУБАРКОЛЬСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ВОССТАНОВИТЕЛЬ ДЛЯ СПЕКАНИЯ
ШЛАМОВЫХ ШИХТ

6N0717 «Теплоэнергетика»

Исполнитель _____ Каулин В.В.

(подпись, дата)

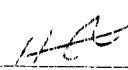
Научный руководитель

Профессор, д.т.н.  06.06.06 Никитин Г.М.

(подпись, дата)

Допущена к защите:

Зав. кафедрой «ТиМ»

Профессор, к.т.н.  Никифоров А.С.

Павлодар, 2006

РЕФЕРАТ

Диссертация магистра теплоэнергетики, 60 с., 16 рис., 12 табл., 31 источник.

АВТОТЕРМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ, ГАЗИФИКАЦИЯ, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, УГОЛЬ, ВЫХОД ЛЕТУЧИХ, КОНДУКТИВНЫЙ И КОНВЕКТИВНЫЙ ПОТОКИ, ПОЛУКОКС, ВОССТАНОВИТЕЛЬ, ШИХТА, СПЕКАНИЕ, ИЗВЛЕЧЕНИЕ.

Объектом исследования являются среднетемпературные термические и термохимические процессы превращения углей низкой степени метаморфизма в газообразные и твердые углеродсодержащие продукты.

Цель работы заключается в исследовании автотермической технологии переработки угля в горючий газ и полукокс.

Исследован процесс автотермической технологий переработки угля. Исследован нестационарный эффект "обратной тепловой волны", заключающийся в движении фронта горения навстречу потоку окислителя. На основе этого эффекта реализована в лабораторном масштабе автотермическая технология получения горючего газа и полукокса. Принципиальными отличиями технологического процесса, использующего эффект "обратной тепловой волны", от традиционных технологий полукоксования, слоевой газификации являются энергоэффективность, одностадийность, простота аппаратного оформления и экологическая безопасность, так как при обратном движении фронта горения происходит полное расщепление и окисление продуктов пиролиза внутри аппарата.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Анализ тенденций развития переработки угля	6
1.1 Проблемы технологического использования угля	6
1.2 Термическая переработка угля	9
1.2.1 Твердые продукты термической переработки угля	15
1.2.2 Жидкие продукты термической переработки угля	16
1.2.3 Газообразные продукты термической переработки угля	16
1.3 Тенденции развития технологий полукоксования	17
1.3.1 Полукоксование с использованием внешнего нагрева	17
1.3.2 Полукоксование с использованием внутреннего нагрева	17
1.4 Газификация угля	19
1.4.1 Динамика развития газификации угля	20
1.4.2 Типы современных промышленных газификаторов	22
2 Численные методы исследования тепло- и массопереноса при автотермической переработке угля	25
2.1 Основные положения численного моделирования автотермической переработки угля	25
2.2 Механизм взаимодействия углерода с газами	26
2.3 Механизм выхода летучих веществ	27
3 Получение полукокса из Шубаркольского угля в автотермическом слоевом газификаторе (АСГ)	29
3.1 Предпосылки для исследования процесса	29
3.2 Эффект "тепловой волны" в слоевом газификаторе	30
3.3 Описание экспериментального стенда и методика проведения экспериментов	32
3.4 Принципиальное отличие процесса АСГ от промышленных процессов термической переработки угля	42
3.5 Тепловой и материальный балансы процесса АСГ	44
4 Назначение продукции АСГ	50
4.1 Лабораторные исследования по использованию полукокса в качестве восстановителя для спекания шламовых шихт	50
4.2 Горючий газ	52
5 Концепция энерготехнологического комплекса	53
5.1 Общее направление развития	53
5.2 Оценочные технико-экономические показатели ЭТК	54
Заключение	58
Список использованных источников	59

ВВЕДЕНИЕ

За многие миллионы лет природа накопила богатейшие запасы углеводородов в виде угля, нефти и природного газа. Сейчас эти ископаемые виды топлива используются человечеством для получения энергии и химических продуктов. Однако оценка разведанных мировых запасов различных видов ископаемых органического сырья приводит к выводу о том, что месторождения нефти и газа будут в значительной степени исчерпаны уже в первые десятилетия XXI века. Запасов же угля должно хватить на ближайшие несколько сот лет. Вывод о необходимости постоянного увеличения масштабов использования угля в энергетике и выработки химических продуктов подтверждается данными по составлению запасов нефти, газов и угля и сложившейся в настоящее время структурой их потребления (рис.1) [1].

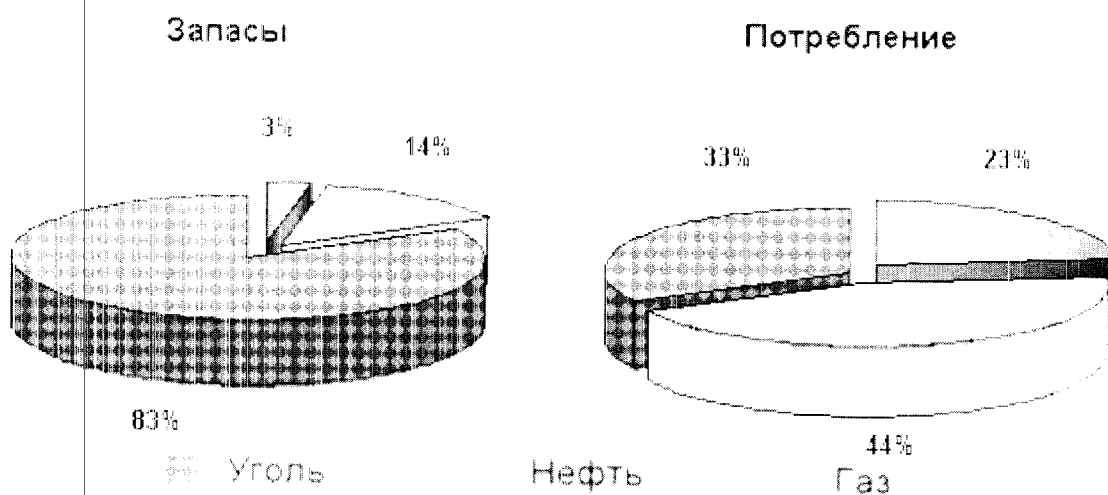


Рисунок 1 - Соотношение мировых запасов и потребления угля, нефти и газа

Казахстан располагает углями всех видов - от бурых до каменных. Общие геологические запасы углей Казахстана оцениваются в 150-160 млрд т. Из числа балансовых запасов основной объем занимают запасы бурых углей (62 %), каменные угли составляют 38 %. Подавляющая часть запасов углей заключена в месторождениях Центрального Казахстана, из которых промышленностью освоены: Карагандинский, Экибастузский и Майкубенский угольные бассейны, Шубаркольское, Борлинское, Куу-Чекинское и Юбилейное (Каражира) угольные месторождения. В Центральной части республики находится крупный Тургайский буроугольный бассейн, имеющий ряд крупных месторождений, пригодных для открытой отработки и перспективных для освоения.

Из известных угольных месторождений мира нет аналога, который сочетал бы в себе подобно Шубаркольскому месторождению исключительно высокое качество углей, значительные запасы и благоприятные условия для эксплуатации. В настоящее время на месторождении действует разрез

“Шубаркольский” (ОАО “Евроазиатская энергетическая корпорация”) на поле Центрального участка с годовой проектной мощностью 6 млн т угля. Освоенная мощность 4 млн т в год используется не полностью. Освоение проектной мощности 12 млн т в год предполагается к 2010 г [2].

Прогнозы относительно кризиса нефтяного рынка инициировали разработку новых технологических процессов термической переработки угля для получения обогащенных углесодержащих твердых, жидких и газообразных продуктов. Развитие этому направлению термообработки углей послужило следующее:

1. возможность вовлечения низкосортных углей, запасы которых громадны и их дешевая добыча открытым способом;
2. отсутствие дешевых качественных каменных углей при шахтной добыче;
3. использование термообработанных углей, как эффективный способ снижения выбросов оксидов серы, азота и других токсичных веществ;
4. замена традиционной тепловой схемы ТЭЦ на внутрицикловую газификацию угля с использованием парогазовых установок (ПГУ).

Суть внутрициклового газификации угля с использованием ПГУ заключается в использовании бинарного цикла производства электроэнергии. Горючий газ утилизируется в газовой турбине, а продукты сгорания газа используются при генерации пара для паровой турбины [3].

Перспективна термическая переработка угля с производством полукокса. Полукокс с калорийностью 25,14 – 29,3 МДж/кг может быть использован как технологическое топливо, восстановитель, карбюризатор, углеродный сорбент, сырье для производства формованного кокса и бездымного бытового топлива. Серьезным препятствием для широкого использования традиционных технологий получения полукокса из угля является экологическая опасность производства, обусловленная выделением в технологическом процессе полукоксования большого количества жидких продуктов – смол и подсмольных вод, а также поступлением в атмосферу отработанного сушильного агента и теплоносителя с повышенным содержанием оксида углерода и твердых частиц.

В большинстве случаев целевые продукты переработки угля могут замещаться альтернативными видами продукции, поэтому актуальна разработка технологий, позволяющих снизить себестоимость целевых продуктов из угля, обеспечить гибкость и экологическую безопасность производства.

1 АНАЛИЗ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

1.1 Проблемы технологического использования угля

Промышленная переработка угля – производство кокса и других твердых углеродсодержащих продуктов, а также производство жидких и газообразных продуктов различного назначения, имеет давнюю историю с периодами бурного развития и спадами.

Первым технологическим процессом, получившим широкое распространение с началом "промышленной революции" на Западе и используемым до настоящего времени, является производство металлургического кокса. В XIX веке стали развиваться технологии производства жидких и газообразных углеводородов при термической переработке коксующихся и некоксующихся углей, и к 50-м годам XIX века практически во всех крупных и средних городах Европы и Северной Америки действовали газовые заводы для производства отопительного, бытового и светильного газа. К концу XIX века началось широкое использование газообразных и жидких продуктов переработки угля в химической промышленности для производства красителей и ряда других продуктов. Это был "золотой век" угля.

С 60-х годов XIX века серьезную конкуренцию углю составила нефть. Во второй половине XIX века в химических отраслях промышленности жидкие и газообразные продукты переработки угля все чаще замещали продуктами нефтепереработки. К началу 60-х годов XX века разработка месторождений дешевой нефти на Ближнем Востоке и в Западной Сибири привела практически к полной ликвидации всех промышленных предприятий по переработке угля за исключением производства кокса. Сохранились лишь небольшие островки в уникальных регионах. Например, в ЮАР переработка угля (главным образом на основе газификации угля) стала крупной промышленным сектором из-за эмбарго на поставку нефти.

Началось триумфальное шествие нефти. Однако уже в 1972 году оно омрачилось первым "энергетическим кризисом", который, по существу, был спровоцирован на политической основе странами-участниками ОПЕК. Мировые цены на нефть подскочили с 5-7 до 24 долл. за баррель (1 т сырой нефти сорта Brent – 8,06 баррелей), и стало ясно, что переработку угля списывать в архив рано, так как в большинстве развитых стран много угля и мало или совсем нет нефти. Этот кризис преподнес цивилизованному миру очень важный урок. Во-первых, все осознали, что запасы углеводородного сырья распределены крайне неравномерно и неудобно, и, во-вторых, эти запасы исчерпаемы. Запасы же угля и других твердых горючих ископаемых – нефтяных сланцев, битумных песков, торфа и т.п. – распределены более равномерно, и сроки их исчерпания оцениваются многими сотнями лет. Но

самый главный результат этого кризиса заключается в активизации работ по энергосбережению.

К прогнозам истощаемости природных ресурсов следует относиться очень осторожно. Как правило, за ними стоят политическая конъюнктура и корпоративные интересы. В 70-80-е годы научная периодика была полна прогнозов [4], согласно которым сегодня, в 2003 году, мы должны были добывать из недр остатки нефти и газа.

Панические прогнозы относительно перспектив нефтяного рынка инициировали разработку новых технологических процессов переработки угля, причем приоритетным было получение жидкого топлива как прямым ожижением угля, так и косвенным, то есть синтезом жидких углеводородов из "угольного" синтез-газа. В середине 80-х интерес к углепереработке пошел на убыль. Причин этому несколько.

Во-первых, политикой "кнута и пряника" США установили контроль над странами-производителями нефти. В течение 80-х годов цены на нефть снизились с 40 долл./баррель (что соответствует ~ 65 долл./баррель в современных ценах с поправкой на инфляцию) до минимального уровня 9,13 долл./баррель в декабре 1998 года и в настоящее время колеблются в "коридоре" 17-27 долл./баррель.

Во-вторых, эффективно сработали государственные программы энергосбережения, что в конечном итоге привело к снижению темпа роста потребления нефти и природного газа. С середины 70-х годов энергоемкость единицы ВВП в развитых странах снизилась на 22 %, а нефтеемкость – на 38 % [5].

В-третьих, динамичное развитие нефтегазовой отрасли и масштабные работы по разведке новых месторождений нефти и газа показали, что запасов углеводородного сырья на самом деле значительно больше, чем предполагалось. Последние 20 лет ежегодный прирост разведанных запасов нефти и газа опережает их потребление, и прогнозные сроки истощения регулярно отодвигаются. Глобальную замену нефти углем следует ожидать после середины XXI века, а замену природного газа углем – к концу века. Если, конечно, не произойдет прорыва в развитии технологии ядерного синтеза.

В-четвертых, ни одна из разрабатываемых технологий получения жидкого топлива из угля не позволила повысить рентабельность процесса в такой степени, чтобы "синтетическая нефть" могла конкурировать с природной нефтью.

В итоге "эпоха угля" не наступила, и интерес к переработке угля уменьшился. Большинство программ было свернуто, а оставшиеся – радикально урезаны.

Если от коммерческого использования технологий прямого и непрямого ожижения угля в конце 80-х годов пока отказались, то интерес к газификации и термической переработке угля хотя и уменьшился, но не прекратился. В 90-е годы бурное развитие получила внутрицикловая газификация для производства электроэнергии, то есть использование бинарного цикла, при котором горючий газ утилизируется в газовой турбине, а продукты сгорания направляются на

генерацию пара для паровой турбины. В ряде развитых стран при правительственной поддержке продолжают работы по производству термооблагороженных твердых топлив. Это связано с увеличением потребления низкосортных углей и ужесточением требований по охране окружающей среды.

К настоящему времени накоплен большой опыт (положительный и отрицательный) переработки углей. Существуют десятки технологических процессов, реализованных в различное время – от пилотных установок до крупномасштабных промышленных предприятий. В большинстве случаев целевые продукты переработки угля могут замещаться альтернативными видами продукции. Поэтому объемы переработки угля определяются не технологической необходимостью, а сравнительной эффективностью производства и использования целевых продуктов.

Оценку и выбор технологий переработки угля производят по следующим критериям:

- себестоимость целевых продуктов не выше получаемых из альтернативного сырья;
- наличие реального и прогнозируемого спроса на продукцию;
- возможность быстрой реализации в промышленных масштабах;
- экологическая безопасность;
- приемлемая величина капитальных вложений и привлекательность для потенциальных инвесторов;
- гибкость технологии и возможность расширения списка продуктов.

При оценке технологий переработки угля необходимо учесть следующее:

1. Простого решения проблемы глубокой технологической переработки углей не существует. Удельная производительность аппаратов для термохимических превращений твердых топлив всегда ниже, чем для переработки нефти и газа, а транспортирующие устройства, запорная и регулирующая арматура, автоматика и т.п., то есть то, что называют "обвязкой" аппаратов, сложнее в исполнении. В итоге для любых процессов термохимической переработки твердых топлив материалоемкость и, соответственно, удельные капитальные затраты на 1 МДж в 2-4 раза выше, чем при переработке нефти и газа.

2. Нет универсальной концепции переработки угля, так как различаются исходное сырье и, главным образом, требования реальных и потенциальных потребителей.

3. Высокие удельные капитальные затраты на реализацию технологий переработки угля предполагают, что эффективно решить эту задачу можно только поэтапно и комплексно, с использованием модульных производств, постепенно увеличивающих номенклатуру продукции и стоимость реализации целевых продуктов.

Необходимо подчеркнуть одно важное обстоятельство. Угলেখимические технологии зачисляются в разряд альтернативных нефтехимическим, что в принципе неверно. Анализ запасов нефти и газа не дает оснований всерьез рассуждать о глобальной замене нефтяного сырья углем в обозримом будущем.

Речь может идти только о расширении сырьевой базы химической промышленности, то есть о дополнении нефти и газа углем, причем масштабы переработки угля будут определяться соотношением цен (уголь : природный газ : нефть).

1.2 Термическая переработка угля

Под термической переработкой углей (пиролизом) понимают процессы, происходящие при нагревании угля в отсутствии каких-либо реагентов.

Термическая переработка твердых топлив применяется для получения обогащенных углеродистых твердых материалов, а также для жидких и газообразных продуктов. В зависимости от назначения продуктов исходным сырьём может быть практически любой уголь. Как правило, термическую переработку угля ведут в отсутствии катализаторов; отсутствуют также сложные системы рециркуляции, что определяет достаточную простоту аппаратного оформления. В связи с этим удельные капитальные затраты на термическую переработку значительно ниже, чем в любых других процессах переработки угля [6].

Процессы термической переработки углей применялись уже в конце XVIII – начале XIX века (производство каменноугольного кокса, получение обогащенных углей для бездымного сжигания, производство светильного газа и др.)

В любых вариантах процесса одновременно получают твёрдые, газообразные и жидкие продукты сложного состава, в большей мере предопределённого элементным составом исходного угля.

Органическая масса твёрдых горючих ископаемых представляет собой термодинамические нестабильные образования, которые претерпевают глубокие превращения при нагревании.

Термические превращения угля начинаются при температурах около 200⁰С. Однако уже при нагревании до 120⁰С выделяются физически связанная влага, адсорбируемые углем газы (диоксид углерода, метан, компоненты воздуха). При этом не наблюдается заметного разложения ОМУ, хотя не исключены определённые изменения её внутренней структуры.

При температурах более 200⁰С начинается выделение некоторого количества воды, образующейся при термическом разложении ОМУ, а также диоксида углерода. Это является результатом достаточно сложных химических превращений, затрагивающих в основном внешние полярные группы.

В диапазоне 250-325⁰С процессы разложения угольного вещества усиливаются. Идёт интенсивное выделение паров воды, диоксида углерода, выделяется некоторое количество сероводорода и органических соединений серы. На этой стадии заметно уменьшается содержание кислорода в угле, особенно в угле ранней стадии метаморфизма. Однако и в этом температурном

интервале идёт расщепление химических связей лишь на концевых участках макромолекул угля. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы угля ещё не происходит.

При температурах выше 350°C начинается разложение основной органической массы угля. Макромолекулы угля расщепляются с образованием коротко живущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящие при этом в стабильные системы. При этом процессы рекомбинации развиваются в двух конкурирующих направлениях: образование высококонденсированных твёрдых продуктов, различающихся повышенным содержанием углерода и низким – водорода, и образование жидких и газообразных (летучих) продуктов, обогащённых водородом. Между этими группами продуктов и происходит перераспределение водорода в ходе термического разложения.

Глубокое разложение органической массы угля, выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы) завершается при температуре около 550°C . При 550°C остаётся твёрдый остаток – полукокс, поэтому процесс термической переработки, заканчивается при температуре $500-550^{\circ}\text{C}$, обычно называют полукоксованием. При последующем нагревании протекают процессы дальнейшего уплотнения вещества полукокса, формирование и развитие микрокристаллитных графитоподобных структур. Эти процессы сопровождаются отщеплением газообразных продуктов – в первую очередь водорода, а также некоторых количеств аммиака, метана, оксида углерода, азота. Примерно к 900°C завершается образование достаточно высокоуглеродистого твёрдого остатка – кокса. Нагревание до более высоких температур – вплоть до $2500-3000^{\circ}\text{C}$ – ведёт к освобождению кокса от гетероатомов, росту упорядоченности его структуры, укреплению (особенно при температурах выше 1800°C) микрокристаллитов графита.

Характер разрушения химических связей при термическом разложении в большей мере зависит от скорости нагревания угля. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи. При большой скорости нагревания ускоряется и деструкция, но отстаёт от темпа повышения температуры поэтому сдвигается в область более высоких температур. При перегреве угля одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи. Поэтому разрушение исходной органической массы приобретает более случайный характер. При этом, естественно, образуются более крупные осколки молекул, из которых формируются тяжёлые фракции жидкой фазы смол, главным образом асфальтены, обогащённые кислород- и азотсодержащими компонентами.

Наибольшее количество ненасыщенных и нестабильных продуктов разложения угля образуется в диапазоне $350-500^{\circ}\text{C}$. При этом для горючих ископаемых низкой степени метаморфизма, органическая масса которых содержит наибольшее число менее прочных химических связей, максимум интенсивности образования нестабильных продуктов смещён в зону низких температур. По мере увеличения степени углефикации этот максимум смещается в область более высоких температур.

Наиболее тщательно было изучено термическое разложение группы каменных углей, для которых характерен выход летучих в пределах 15-40% и содержание углерода 80-90%. Особенностью этих углей является способность образовывать при термическом разложении прочный спёкшийся или сплавленный кокс, а в зоне температур 400-480^oC находится в своеобразном «пластическом состоянии». Именно эти угли служат основным сырьём для наиболее распространенного в настоящее время процесса термической переработки углей — высокотемпературное коксование. Эти, так называемые коксующиеся угли по физическим характеристикам занимают особое положение в генетическом ряду углей. В ряду углей, различающихся содержанием углерода, их отличают минимальные значения коэффициентов теплопроводности, действительной плотности, удельной абсорбции поверхностно-активных веществ из раствора и в тоже время способность давать максимальный выход экстракта при высокотемпературной экстракции. В соответствующих генетических рядах они относительно обеднены кислородом и отличаются большим содержанием водорода, связанного с углеродом.

Способность углей одинаковой степени метаморфизма и сходного петрографического состава к переходу в пластическое состояние и спеканию определяется степенью восстановленности, т. е. главным образом соотношением содержания водорода и кислорода и их связями в структуре органической массы. Именно это влияет на согласованное изменение ряда специфических свойств углей, достигающие экстремума для углей средней степени метаморфизма. Характерный минимум диэлектрической проницаемости углей, например, обусловлен для жирных и коксовых углей уменьшением числа кислородосодержащих функциональных групп и водородных связей [7].

Именно для наиболее способных к образованию подвижной пластической массы жирных углей характерно и наибольшее значение отношения Н/О — водородно-кислородного индекса. И в тоже время ароматические структуры органической массы углей этого типа остаются сравнительно мало конденсированными. Число ароматических циклов в структурных единицах жирных и коксовых углей составляет 3,5-3,7 против 2,9 — для длиннопламенных углей. Поэтому «жидкие» продукты первичного разложения органической массы этих углей обладают значительной подвижностью.

С помощью восстановительных процессов, приводящих к образованию коксующихся углей, можно объяснить и повышенную гидрофобность углей, которая достигает максимума именно у жирных и коксовых углей. Всё это приводит к тому, что в области температуры, соответствующей максимуму термического разложения органической массы коксующихся углей, образуется значительное количество жидких продуктов разложения, близких по структуре к исходному углю и способных диспергировать твёрдую фазу.

Качество получаемого кокса зависит от свойств пластической массы и динамики газовыделения при термических превращениях угля. Соотношение скоростей разложения и образования новых продуктов на всех стадиях существования пластического состояния определяет и количество жидкой

фазы, текучесть пластической массы, а последние влияют на спекаемость углей и качество кокса.

Отверждение пластической массы – зарождение и развитие новой твёрдой фазы -- происходит как на имеющихся твёрдых частицах в результате гетерополиконденсации сорбированной жидкой фазы, так и непосредственно в массе жидкой фазы при взаимодействии её компонентов.

С уменьшением вязкости пластической массы возрастают степень упорядоченности структуры, взаимная ориентация в пространстве ароматизированных макромолекул и их блоков. Из них и формируются зародыши новой твёрдой фазы. При достаточно большой концентрации зародышей между ними возникают связи и происходит структурирование пластической массы. Вязкость её при этом быстро возрастает, и образуется сшитая твёрдая структура.

При достаточном количестве нелетучих жидких продуктов после их отверждения и отверждения пластической массы в целом угольные зёрна (точнее, твёрдые остатки их термической деструкции) оказываются спёкшимися в образовавшейся структуре (т. е. сросшимися между собой). Скорость отверждения в ряду близких по происхождению и петрографическому составу углей убывает в последовательности Г → ГЖ → Ж → Ж → ОС.

Пластические массы, а следовательно, и процессы спекания различны для различных типов углей. Так, сравнительно малометаморфизированные угли, содержащие значительные количества кислорода (например, газовые угли), при термическом разложении образуют жидкофазные продукты, отличающиеся невысокой термической стойкостью и низким пластифицирующим действием. Велика и скорость отверждения пластической массы. При коксовании только газовых углей это приводит к получению мелкого, сравнительно непрочного кокса.

Пластическая масса из жирных и коксовых углей более однородна по составу, содержит меньше низкомолекулярных компонентов. Жидкофазные компоненты удаляются из угольных зёрен при более высоких температурах и обладают хорошим пластифицирующим действием. Интервал пластичности шире, отверждение протекает медленнее даже при максимальном контакте между частицами благодаря высокой подвижности пластической массы.

При термическом разложении высокометаморфизированных углей образуется малое количество жидких продуктов и отверждение протекает при ограниченной поверхности контакта между частицами.

Жидкие продукты превращения твёрдых топлив, образующиеся при первичной рекомбинации свободных радикалов, возникающих при термическом разложении, по структуре во многом подобны исходному материалу и термодинамически нестабильны. Поэтому они претерпевают вторичное термическое превращение, в ходе которого также идёт образование твёрдофазного высокомолекулярного материала, жидких продуктов, состоящих из термически более стабильных веществ, и газа. Вторичные процессы и глубина превращения первичных продуктов, естественно,

усиливаются при увеличении температуры и продолжительности нагревания (пребывания в зоне высоких температур). Поэтому практически во всех используемых в настоящее время технологических процессах получают жидкие продукты, образовавшиеся в результате достаточно глубоких вторичных термических превращений.

Выход и состав жидких продуктов в большей мере зависит от отношения Н/С и О/С в исходном угле. С ростом атомного отношения Н/С значительно увеличивается доля органической массы угля, переходящая в жидкие продукты (смолу). У гумусовых углей степень перехода органической массы в смолу и газ не превышает 20 – 30 %, у сапропелитовых углей и сланцев она достигает 70 – 80 %. Рост отношения О/С приводит к значительному увеличению содержания CO_2 в газе и выхода пирогенетической воды, появлению значительных количеств кислородосодержащих соединений в смоле (первичная сланцевая смола содержит до 50 % нейтральных кислородосодержащих веществ).

При высокотемпературном (до 850°C) превращении меняется состав газа: в нём уменьшается содержание метана и более высокомолекулярных углеводородов при значительном увеличении содержания водорода, в газе появляется HCN, образующийся при взаимодействии аммиака с углеродом или метаном.

В настоящее время нет теории, которая позволила бы на основе химического и петрографического состава угля, его структуры предсказать протекание процесса пиролиза и определить состав его продуктов. Поэтому в большинстве случаев пиролиз каждого конкретного угля изучается экспериментально, выясняется влияние параметров процесса на состав и выход его продуктов. С помощью теории в лучшем случае можно дать качественную интерпретацию полученным результатам и построить более или менее адекватную модель процесса. При таком экспериментальном изучении следует, в первую очередь отметить, что термическое разложение углей с различной степенью метаморфизма, и в частности каменных или бурых, протекает поразному. Поскольку в процессе метаморфизма углей происходит потеря наиболее слабо связанных структурных групп, входящих в состав мацерал, ясно, что угли большей степени метаморфизма должны оказаться более стойкими, чем молодые угли. Как отмечалось, термическое разложение бурых углей начинается при температуре на 50 – 70 К ниже, чем разложение каменных, а количество летучих, выделяющихся при пиролизе бурых углей, существенно больше, чем при пиролизе каменных.

При образовании кокса реакции разложения угля представляют собой лишь первую стадию. После того как вследствие выделения летучих твёрдая фаза приобрела пористую структуру, на внешней поверхности и на поверхности пор происходит поликонденсация и полимеризация части выделившихся углеводородов, которые также входят в состав кокса. Если процессы разложения являются эндотермическими (теплота реакции около 120 кДж/г), то процессы поликонденсации – экзотермическими. Наиболее наглядно процессы,

происходящие в твёрдой фазе при пиролизе угля, можно проследить при нагревании цилиндрического образца угля с одного из торцов.

Смолы, образующиеся при термическом разложении угля, представляют собой, как отмечалось, смесь различных органических веществ, в том числе со сложным строением. Так же, как и кокс, смолы образуются в результате сочетания процессов деструкции и полимеризации. Выход смолы при пиролизе существенно зависит от температуры. Наибольший выход соответствует стадии полукоксования (нагрев до $500 - 550^{\circ}\text{C}$). При дальнейшем подъёме температуры количество смолы вновь уменьшается за счёт того, что она подвергается термокрекингу.

Не меньшее значение имеет продолжительность выдержки при высокой температуре, образовавшейся при пиролизе парогазовой смеси. Так как газо- и парообразные продукты разложения угля термически нестабильны, то наряду с уже упомянутыми поликонденсацией и полимеризацией на поверхности кокса происходит перестройка молекул и в газовой фазе. Поэтому до достижения необходимой температуры и глубины разложения угля парогазовую смесь следует отделить от твёрдого остатка и быстро охладить («закалить») до температур, при которых скорость реакций существенно ниже. При этом удаётся не только увеличить выход жидкой смолы, но и улучшить её качество.

Сказанное о смоле во многом относится и к газам пиролиза. Первичные газы, образующиеся при термическом разложении угля, выходя из коксовой частицы, реагируют с ней и образуют вторичные газы, которые обычно и рассматривают как газы пиролиза. Особенно активно протекание вторичных процессов в случае коксующихся углей, которые в процессе пиролиза, как отмечалось, проходят стадию пластического состояния. Пластическая зона пластического состояния представляет собой двухфазную жидкогазовую структуру, сквозь которую барботируют первичные газы, энергично вступая в реакции. Выход и состав газов пиролиза, так же как и смол, зависят от температуры, скорости нагрева и времени выдержки при высокой температуре.

Выход жидких и газообразных продуктов в процессе пиролиза и их состав существенно зависит от скорости нагревания частицы угля.

Однако о влиянии скорости нагрева на результаты пиролиза сегодня нет единого мнения. Одно из достаточно правдоподобных объяснений сводится к тому, что быстрый нагрев может быть обеспечен только при использовании очень малых частиц угля либо взвешенных в потоке горячего газа, либо перемешенным с твёрдым теплоносителем. В случае малой частицы летучие продукты разложения угля быстро покидают частицу, не вступая во вторичные реакции полимеризации с твёрдым остатком или в реакции в газовой фазе с отложением конденсированных продуктов на поверхности частицы.

Термическая переработка угля применяется для получения обогащенных углеродсодержащих твердых материалов, жидких и газообразных продуктов. Есть несколько причин, стимулирующих развитие технологий термооблагораживания низкосортных углей:

1. Отсутствие достаточно дешевых качественных каменных углей в стране или регионе.

2. Наличие ряда производств, где применение буроугольного кокса и полукокса вызвано технологической необходимостью. Буроугольный полукокс и кокс широко используется в качестве:
 - адсорбента при очистке газовых выбросов и сточных вод;
 - восстановителя при производстве ферросплавов;
 - карбюризатора в черной металлургии;
 - сырья для производства карбида кальция, ацетилена и некоторых малотоннажных продуктов органического синтеза.
3. Требования по охране окружающей среды. Использование термооблагороженных топлив является эффективным способом снижения выбросов оксидов серы и азота, канцерогенов и других токсичных веществ. Это определило развитие технологий полукоксования и производства бездымного бытового топлива сначала в Англии, а затем в других странах Западной Европы. Для энергетического использования начинают применять зернистые и пылевидные термооблагороженные топлива.

С начала 60-х годов XX века наблюдается устойчивая тенденция увеличения интереса к твердым продуктам термической переработки угля и снижения — к жидким продуктам. Это обусловлено следующими причинами:

 1. Целевые продукты, производимые из компонентов термической переработки угля, за редким исключением, замещены аналогами из нефти и газа. Доля углехимии в производстве органического сырья уменьшилась с 1961 по 1974 годы с 55 до 5 % [8], а в настоящее время составляет менее 2 %.
 2. Дефицит коксующихся углей и рост цен на них стимулируют замещение кокса продуктами термической переработки некоксующихся углей для производства классического и формованного кокса.

1.2.1 Твердые продукты термической переработки угля

Твердые продукты термической переработки углей — кокс, полукокс, термооблагороженное топливо и т.п., имеют высокую калорийность — 25 МДж/кг и выше на рабочую массу и пониженный выход летучих веществ — от 3 до 25 % на горючую массу в зависимости от температуры и способа обработки.

Основные направления использования твердых продуктов термообработки углей:

- металлургическое пылевидное топливо, в т.ч. для прямого вдувания в домну;
- высококалорийное технологическое топливо;
- энергетическое топливо с пониженным выходом вредных веществ — оксидов азота, серы и др.;
- бездымное бытовое топливо или сырье для производства бездымных брикетов;

восстановитель при производстве ферросплавов и в порошковой металлургии;
сырье для производства углеродных сорбентов;

1.2.2 Жидкие продукты термической переработки угля

Жидкие продукты термической переработки угля, как и жидкие продукты прямого его ожижения, включают широкий спектр органических соединений, содержащих, кроме углерода и водорода, значительное количество кислорода, серы, азота и других элементов, и поэтому не могут быть непосредственно использованы в качестве синтетического жидкого углеводородного топлива (СЖТ). Термическая переработка угля не может рассматриваться как самостоятельный способ производства СЖТ.

Следует отметить экологическую опасность жидких продуктов переработки угля, так как они содержат аммиак, большое количество канцерогенов, фенолов и других вредных веществ. Токсичность и мутагенная активность продуктов переработки угля в сотни раз превосходит токсичность нефтепродуктов.

Потенциально из жидких и газообразных компонентов переработки угля можно производить более 300 продуктов [8, 9] и до середины XX века углехимические производства были основными поставщиками сырья для органического синтеза. Сейчас подавляющая часть продуктов углехимии неконкурентоспособна и вытеснена аналогами, производимыми из нефти и природного газа.

В настоящее время в России жидкие продукты термической переработки углей используются в качестве сырья для производства низкокипящих и двухатомных фенолов (резорцина, пирокатехина и их гомологов), крезолов и антисептических смесей. Тяжелые фракции ограничено пригодны для приготовления дорожных битумов. Большая часть жидких продуктов переработки угля (93–95 % от общей массы) используется как котельное топливо [10, 11].

1.2.3 Газообразные продукты термической переработки угля

Газообразные продукты состоят в той или иной пропорции из CO , H_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2O , газообразных углеводородов, H_2S , NH_3 и используются как газообразное топливо. Калорийность газа колеблется в широких пределах в зависимости от организации процесса и разбавления газа продуктами горения. Горючий газ, количество которого в энергетическом балансе, как правило, невелико, используется в рамках технологического процесса. Избыток газа утилизируется для производства тепловой энергии.

1.3 Тенденции развития технологий полукоксования

Анализ процессов полукоксования угля, реализованных в различное время в промышленном масштабе, позволяет выявить несколько тенденций в развитии технологий:

- переход от применения внешнего нагрева угля к внутреннему нагреву;
- использование в ранних технологиях крупнокускового угля или брикетов, а в более поздних – низкосортного мелкозернистого угля;
- смещение приоритетов в использовании жидких и твердых продуктов полукоксования в пользу полукокса вплоть до полного отказа в ряде технологий от производства жидких продуктов;
- переход с 90-х годов на полную утилизацию горючих газообразных и жидких продуктов термической переработки угля для производства электрической и тепловой энергии.

1.3.1 Полукоксование с использованием внешнего нагрева

Внешний нагрев угля через стенку в камерных печах или металлических ретортах использовался во всех технологиях полукоксования до 30-х годов XX века. Удельная производительность печи была ограничена скоростью подвода тепла через стенку, и максимально достигнутая мощность составила 100 т угля в сутки (печи Гейзена, Германия [8]). После появления в 30-е годы более производительных шахтных печей с внутренним обогревом использование печей и реторт с внешним обогревом было сведено к минимуму. К настоящему времени такие установки эксплуатируются только в Англии – процессы Coalite и Rexco для производства бытового бездымного топлива [12].

Горизонтальные печи периодического действия с внешним обогревом (объединенные в коксовые батареи) широко применяются при производстве металлургического кокса. Эту давно используемую технику до настоящего времени не удалось заменить.

1.3.2 Полукоксование с использованием внутреннего нагрева

Следующий шаг в эволюции технологий полукоксования – использование подвода тепла при непосредственном контакте угля с горячим теплоносителем. Это позволило интенсифицировать процесс полукоксования и достичь единичной производительности печи – 450 т угля в сутки [8]. Жидкие и

газообразные продукты полукоксования при этом неизбежно разбавлялись теплоносителем и подвергались частичному термическому разложению.

Было разработано и реализовано несколько технологических схем с использованием внешнего теплоносителя: шахтные печи с газообразным теплоносителем, вращающиеся барабанные печи с газообразным и твердым теплоносителем, термообработка в кипящем слое, тоннельные печи и др. [11].

Наиболее совершенными аппаратами этого поколения являются многозонные вертикальные *печи Лурги*, разработанные в Германии в 30-е годы и широко использовавшиеся во многих странах, в том числе до 90-х годов в России (Ангарский коксогазовый завод и Черемховский завод полукоксования) [11]. Действующие печи Лурги сохранились в Польше и Австралии. На рис. 2 приведен поперечный разрез шахтной печи (это ближайший прототип печи Лурги — печь Пинча, действующая на Ленинск-Кузнецком заводе полукоксования), а на рис. 3 — технологическая схема полукоксования с использованием печей Лурги.

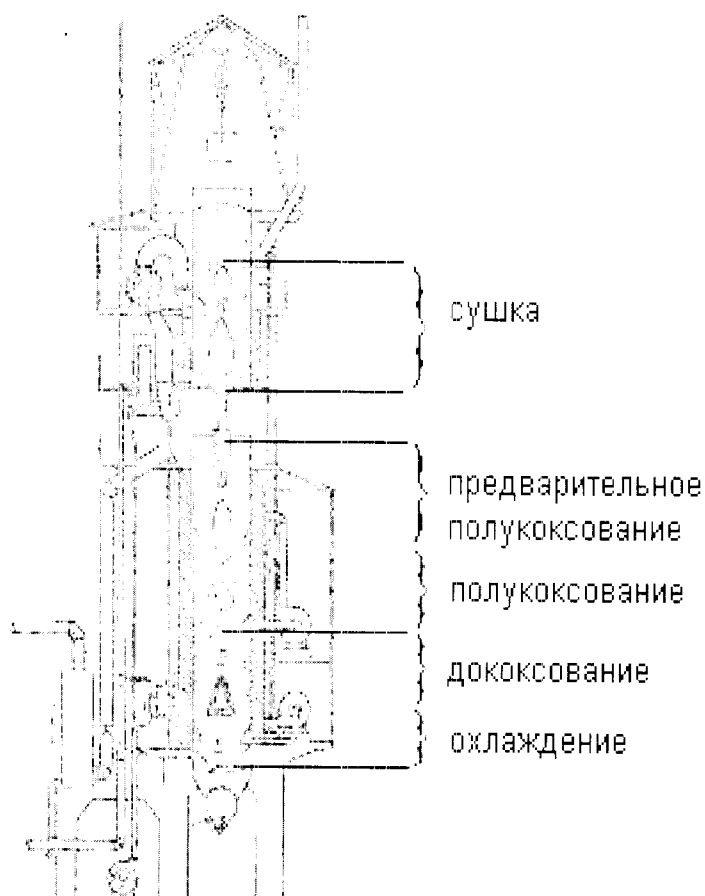


Рисунок 2 - Многозонная шахтная печь полукоксования

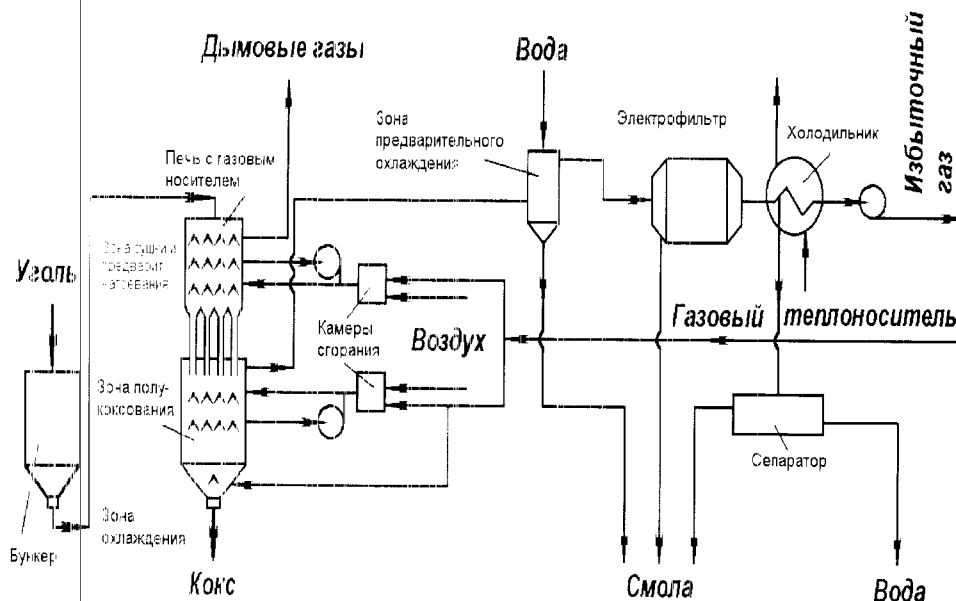


Рисунок 3 - Технологическая схема полукоксования с использованием печей Лурги

В Германии эксплуатировались и так называемые комбинированные печи Лурги, в которых сушка и швелевание угля в верхней зоне и охлаждение полукокса в нижней зоне осуществлялись при непосредственном контакте угля (брикетов) с дымовыми газами, а коксование в средней зоне – нагревом через стенку.

В печах Лурги в качестве сырья используется только крупнокусковое топливо – каменные угли класса 20-80 мм, буроугольные и торфяные брикеты. Использование мелкозернистого топлива или термически непрочных углей в печах Лурги невозможно. Это обусловлено тем, что в зону сушки и полукоксования необходимо подвести достаточно большое количество теплоносителя. Скорость движения газа в фильтрующей загрузке достаточно велика -- до 0,5 м/с в зоне коксования и до 2,5 м/с в зоне сушки, и поэтому важна хорошая газопроницаемость слоя. Попытки использовать шахтные печи для полукоксования термически непрочных углей к положительному результату не привели.

1.4 Газификация угля

Газификация угля заключается в высокотемпературном (1200-2200 К) превращении органической массы угля в газообразные вещества (CO , H_2 , CH_4 ,

CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , N_2) при взаимодействии с кислородом (воздухом) и водяным паром с недостатком окислителя.

1.4.1 Динамика развития газификации угля

В XIX веке газ из угля использовали в бытовых целях – для отопления и освещения. В 1925 году Франц Фишер и Ганс Тропш запатентовали процесс производства СЖТ из синтез-газа (смеси $\text{CO} + \text{H}_2$) на кобальтовом катализаторе [13].

В 30-50-е годы газификация угля получила широкое распространение во многих странах. В СССР в 1940 году насчитывалось более 200 газогенераторных станций [14]. На газогенераторных установках производили энергетический и технологический газы, синтез-газ для синтеза метанола и аммиака, водород, бытовой газ. В 1958 году в СССР на 350 газогенераторных станциях (около 2500 газогенераторов) перерабатывалось более 20 млн т угля в год.

В 60-е годы, в связи с быстрым ростом добычи природного газа, производство газа из угля в России и других странах было сведено к минимуму, так как газ и СЖТ из угля оказались неконкурентоспособными аналогами из природного газа и нефтепродуктам.

Интерес к газификации и другим процессам переработки угля резко возрос после экономического кризиса 1972 года. В 70-80-е годы в США, Германии, Японии, Великобритании начали разработку и опытно-промышленное освоение технологий газификации, ориентированных на производство газа для синтеза СЖТ и органических продуктов. В середине 80-х большинство из этих работ было приостановлено, так как цены на нефть и природный газ стабилизировались. В России отработка новых технологических процессов газификации угля не вышла за масштабы стендовых испытаний [14].

В последние годы бурное развитие получило энергетическое направление использования газификации угля – внутрицикловая газификация (IGCC – Integrated Gasification-Combined Cycle). Многие газогенераторы, разработанные для производства синтез-газа, успешно применяются в энергетике. Суть процесса заключается в использовании бинарного цикла производства электроэнергии. Горючий газ утилизируется в газовой турбине, а продукты сгорания газа используются при генерации пара для паровой турбины. ТЭС с внутрицикловой газификацией позволяет существенно снизить удельные выбросы вредных веществ и повысить электрический КПД энергоблока с 32-35 до 46 %, а в перспективе – до 50 %. В теплоэнергетике данное направление считается одним из самых перспективных [15].

Повышенный интерес к внутрицикловой газификации угля в развитых странах объясняется двумя причинами:

ТЭС с внутрицикловой газификацией экологически менее опасна. Благодаря предварительной очистке газа сокращаются выбросы оксидов серы, азота и твердых частиц;

использование бинарного цикла позволяет существенно увеличить КПД электростанции и, следовательно, сократить удельный расход топлива.

В таблице 1 приведены характерные величины удельных выбросов и КПД для ТЭС с внутрицикловой газификацией и для ТЭС с традиционным сжиганием угля [16].

Таблица 1 – Концентрация вредных веществ в дымовых газах

Параметр	Традиционная угольная ТЭС	ТЭС с внутрицикловой газификацией
SO_x , мг/м ³	130	10
NO_x , мг/м ³	150	30
Твердые частицы, мг/м ³	16	10
Электрический КПД, %	33-35	42-46

Необходимо отметить, что удельные капитальные затраты при использовании внутрицикловой газификации составляют ~ 1500 долл./кВт с перспективой снижения до 1000-1200 долл./кВт, в то время как для традиционной угольной ТЭС удельные капитальные затраты ~ 800-900 долл./кВт [17]. Ясно, что ТЭС с внутрицикловой газификацией твердого топлива более привлекательна при наличии экологических ограничений в месте размещения и при использовании достаточно дорогого топлива, так как расход топлива на 1 кВт ч сокращается. Эти условия характерны для развитых стран. В настоящее время внутрицикловая газификация твердого топлива считается одним из самых перспективных направлений в энергетике.

К настоящему времени суммарная производительность газогенераторных установок, эксплуатирующихся в мире, – 40000 МВт по газу. Динамика потребления газа из угля в мире приведена в таблице 2. С 1983 по 1994 годы увеличение суммарной мощности газогенераторных установок было незначительным, но с 1994 года прирост превышает 10 % в год, а с 2000 года составляет более 14 % в год. В 2005 году суммарная мощность с учетом уже строящихся установок будет 60000 МВт по газу [18].

Таблица 2 — Динамика потребления газа из угля в мире

Целевое использование	Использование в 2001 году, МВт по газу	Доля в 2001 году, %	Введение в эксплуатацию до конца 2004 года, МВт по газу	Годовой прирост мощности в 2002-2004 годах, %
Химическое производство	18 000	45	5 000	9,3
Внутрицикловая газификация (производство электроэнергии)	12 000	30	11 200	31
Синтез по Фишеру-Тропшу	10 000	25	0	0
ВСЕГО	40 000	100	17 200	14,3

1.4.2 Типы современных промышленных газификаторов

Для современной химической промышленности и энергетики требуются газификаторы с единичной мощностью 100 т угля в час и более. К началу 70-х годов в промышленном масштабе было реализовано три типа газификаторов [19]:

- Слоевые газификаторы. В разное время действовало более 800 газификаторов, в том числе более 30 газификаторов Лурги с единичной мощностью до 45 т угля в час. После 1977 года введено в эксплуатацию еще 130 газификаторов Лурги.
- Газификаторы Винклера с кипящим слоем. Было сооружено более 40 аппаратов с единичной мощностью до 35 т угля в час.
- Пылеугольные газификаторы Копперса-Тотцека. К началу 70-х эксплуатировалось более 50 аппаратов с единичной мощностью до 28 т угля в час.

Если проанализировать конструктивные особенности и принцип действия современных промышленных газификаторов (к настоящему времени до промышленного масштаба доведено еще более десяти конструкций газификаторов), можно выделить следующие основополагающие инженерные решения:

1. Создание Фрицем Винклером (концерн BASF, Германия) в 1926 году газификатора с кипящим слоем. Эта технология послужила основой для современных процессов HTW (Hoch-Temperature Winkler) и KRW (Kellogg-Rust-Westinghouse) и др. [20].
2. Использование повышенного давления для интенсификации процесса газификации. Это решение впервые было реализовано в 1932 году фирмой Лурги (Германия) и применяется почти во всех современных промышленных газификаторах.
3. Разработка Генрихом Копперсом и Фридрихом Тотцеком (Германия) в 1944-1945 годах пылеугольного газификатора с жидким шлакоудалением. Первый промышленный аппарат этого типа был построен в 1952 году в Финляндии. Пылеугольный принцип газификации с жидким шлакоудалением реализован в промышленных аппаратах Destec, Shell, Prenflo, разработанных на основе газификатора Копперса-Тотцека, в аппарате Техасо и др. Удаление шлака в жидком виде реализовано в слоевом газификаторе BGL (British Gas-Lurgy), разработанном на основе газификатора Лурги.
4. Создание фирмой Техасо (США) в 50-е годы газификатора для переработки тяжелых нефтяных остатков. Всего построено более 160 таких установок. В 70-е годы появилась модификация аппарата Техасо для газификации водосугольной суспензии. Принцип подачи угля в аппарат в виде водосугольной суспензии использован и в газификаторе Destec.

Максимальная единичная производительность освоенных промышленных газогенераторов не удовлетворяет крупных потребителей газа. По техникоэкономическим соображениям и перспективным масштабам как для химической промышленности, так и для энергетики требуются агрегаты с единичной мощностью в 3-5 раз больше достигнутой. Так, на современной теплоэлектростанции для питания энергоблока 100-200 МВт необходим газификатор производительностью 150-300 тыс. м³ газа в час (с теплотой сгорания 4,6-5 МДж/м³) или 50-100 т угля в час [14]. В перспективе потребуются агрегаты еще большей производительности для обеспечения энергоблоков 500-800 МВт и более.

Возможны два направления работ по созданию газогенераторов высокой производительности:

- увеличение габаритов реакторов, находящихся в эксплуатации в настоящее время;
- повышение удельной производительности за счет интенсификации процесса газификации.

По первому пути развивается значительная часть современных работ, что обусловлено исторически сложившейся методикой разработки технологии: получение результата на лабораторном уровне и последующая попытка воспроизведения его в крупном реакторе. Как правило, за счет проявления масштабных эффектов промышленные показатели оказываются ниже лабораторных.

Второе направление пока что ограничено довольно небольшим набором

технологических решений, все из которых в той или иной степени нашли отражение в современных разработках. Кратко охарактеризуем основные.

Повышение температуры. Ограничено конструкционными материалами, а в процессах с кипящим слоем – еще и температурой плавления золы. Кроме того, повышаются теплотери за счет увеличения температуры образующихся продуктов, увеличивается удельный объем производства пара в охлаждающих системах.

Повышение давления. Существенно усложняет конструкцию агрегата и эксплуатации установки при одновременном уменьшении габаритов и снижении затрат на компримирование продуктового газа. Здесь в каждом конкретном случае последнее слово остается за расчетами надежности оборудования и экономической эффективности технических решений.

Многие из разрабатываемых процессов газификации рассчитаны на повышенное давление. Экономическая эффективность, как правило, возрастает с увеличением единичной мощности газификатора.

Использование мелкозернистого топлива, то есть использование пылеугольных газогенераторов либо аппаратов с кипящим слоем.

Использование катализаторов ограничено главным образом двумя причинами. При использовании наиболее активных, а, следовательно, и наиболее дорогих катализаторов возникает проблема их эффективной регенерации из бедного сырья. Кроме того, степень ускорения реагирования, полученная в известных к настоящему времени разработках, с меньшими затратами может быть достигнута увеличением давления и температуры.

Характерной особенностью современных методов разработки новых процессов газификации является широкое применение математического моделирования с целью проведения численных экспериментов как на стадии проектирования с целью сокращения сроков внедрения процессов, так и на стадии эксплуатации для оптимизации технологических режимов.

2 ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ АВТОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ УГЛЯ

2.1 Основные положения численного моделирования автотермической переработки угля

Автотермическая переработка натурального твердого топлива представляет собой сложный комплекс физико-химических явлений. К ним относятся:

- нагрев частиц;
- испарение содержащейся в них влаги;
- деструкция органической массы, крекинг и горение летучих веществ;
- физико-химические превращения минеральной части топлива;
- гетерогенное реагирование коксового остатка.

Гетерогенные реакции – наиболее длительная стадия и самый мощный источник и сток тепла в газификаторе. Стадия нагрева и выхода летучих веществ при газификации угля составляет менее 10 % общего времени взаимодействия [21].

Реагирование коксового остатка с газами (газификация) в свою очередь также является сложной совокупностью взаимосвязанных физико-химических процессов, которые можно условно разделить на две группы: массоперенос исходных и конечных продуктов реагирования и собственно химические реакции. Коксовый остаток представляет собой проницаемое для газа пористое тело, структура и свойства которого в процессе реагирования претерпевают изменения в результате гетерогенного реагирования.

Основные слагаемые массопереноса при газификации коксового остатка следующие: молекулярная и турбулентная диффузия и конвективный массоперенос в окружающем частицу пограничном слое и диффузия в порах. Газифицирующие агенты, продукты реагирования и пиролиза могут взаимодействовать между собой как в порах, так и в окружающем частицу пространстве.

Теплообмен частицы с окружающей средой осуществляется в основном молекулярной теплопроводностью, конвекцией и излучением. Источниками и стоками тепла служат сушка, пиролиз, гомогенное и гетерогенное реагирование.

При проектировании аппаратов большой единичной мощности возникает проблема масштабного перехода, которая может быть успешно решена только при использовании математического моделирования. Сложность и многообразие процессов, протекающих в газификаторе, требует учета, по крайней мере, пяти групп переменных величин: геометрических, гидродинамических, теплофизических, массообменных и химических. Более перспективным инструментом исследования процессов пиролиза, горения и газификации угля является математическое моделирование с дальнейшим уточнением параметров по экспериментальным данным.

В общем случае математическая модель термохимического реагирования угля должна включать следующее:

- уравнения движения потока и его составляющих с учетом обмена импульсом;
- уравнения неразрывности потока и баланса масс его составляющих с учетом фазовых и химических превращений;
- уравнения сохранения энергии потока и его составляющих;
- уравнения кинетики (сушка, пиролиз, гетерогенные и гомогенные реакции).

К сожалению, в области исследования процессов пиролиза, горения и газификации топлив мы не имеем модели для предварительного расчета; вряд ли какая-либо из моделей может претендовать и на обеспечение контроля процессов. Таким образом, математическое моделирование в настоящее время способно, по-видимому, решать только задачи оптимизации и интенсификации технологических процессов.

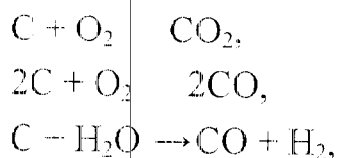
Выделяют в структуре математической модели три уровня иерархии. На первом уровне необходимо смоделировать микромеханизмы, управляющие динамикой термохимических превращений. Традиционно задача сводится к выбору базовых реакций и соответствующих кинетических уравнений.

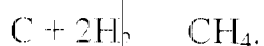
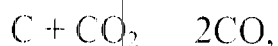
На втором уровне описывается динамика реагирования одиночной частицы угля, включающая диффузию и конвекцию вещества (исходных реагентов и продуктов реагирования) вокруг частицы, диффузию вещества в пористой структуре частицы, реагирование газов с углеродом частицы, молекулярный и молярный теплообмен.

На третьем уровне разрабатывается модель тепло- и массопереноса в аппарате. Следует отметить, что третий уровень является наиболее ответственным, поскольку моделируемая на этом уровне гидродинамика ответственна за масштабные эффекты [22].

2.2 Механизм взаимодействия углерода с газами

Механизм взаимодействия углерода с газообразными реагентами до настоящего времени не имеет однозначной трактовки. Большая часть исследователей склонна считать, что реагирование углерода с газами идет через образование адсорбированного слоя газа на углеродной поверхности. При описании химического реагирования углерода с газами обычно ограничиваются брутто-реакциями:





Реагирующая частица имеет сложную пористую структуру с развитой внутренней поверхностью. Параметры пористой структуры коксовой частицы и ее реакционная способность меняются в процессе реагирования и зависят не только от типа исходного угля, но и от условий образования частицы: ее размера, скорости нагрева, состава среды, каталитического влияния минеральной частицы и т.п.

Дополнительную сложность в исследование кинетики вносит гомогенное реагирование. Газифицирующие агенты и продукты газификации (O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 и др.) могут реагировать между собой.

Для определения кинетических констант реагирования углеродсодержащих материалов с газами чаще всего используют два подхода:

- исследование степени конверсии частиц, двигавшихся некоторое время при определенной температуре в потоке газа заданного состава [23];
- высокоскоростная фотосъемка или непрерывное взвешивание закрепленных частиц, помещенных в среду с заданным составом и температурой [24].

Несмотря на наличие большого объема экспериментальных данных по кинетике реагирования углеродсодержащих материалов, ценность и точность этих данных остается невысокой. Причины в следующем:

- отсутствует стандартный метод определения кинетических констант;
- существует сложная зависимость структуры и свойств коксового остатка от условий образования, свойств исходного угля, в т.ч. минеральной части;
- высокая скорость реакций делает неясным прямое наблюдение, так как на скорость реагирования влияет массопередача, изменение пористой структуры, экзо- и эндотермические эффекты и вторичные гомогенные и гетерогенные реакции. В связи с этим решение обратной кинетической задачи может быть неоднозначным, то есть реальная кинетическая кривая одинаково хорошо описывается целым набором уравнений, особенно крайние участки кривой;
- реакционная способность охлажденного коксового остатка, который используется для определения кинетических констант, может существенно отличаться от реакционной способности коксового остатка, не прошедшего стадию охлаждения.

Кинетические константы, описывающие процесс реагирования коксового остатка с газами, носят эффективный характер, и их применение ограничено не только конкретным материалом, но и режимными условиями, при которых эти константы были определены.

2.3 Формализованное описание выхода летучих веществ

Выход летучих веществ из угольной частицы описывается как

одноступенчатый, двухступенчатый либо многоступенчатый процесс. Тепловыми эффектами пиролиза можно пренебречь, так как они на три порядка меньше тепловых эффектов горения и не существенно влияют на тепловые процессы. Lockwood и German показали, что скорость выхода летучих веществ определяется подводом тепла к частице, и детализация механизма и кинетических параметров пиролиза не увеличивает прогностическую способность модели.

Состав и количество вышедших летучих веществ зависят от скорости и конечной температуры нагрева, причем при очень высоких температурах ($\sim 1300\text{ K}$) и высоких скоростях нагрева ($\geq 10^4 - 10^5\text{ K/s}$) основными продуктами являются сажа и водород.

В процессе пиролиза угольная частица увеличивается в размере (швеллингование). Иногда степень швеллингования принимают пропорциональной степени выхода летучих веществ, хотя обычно этим эффектом пренебрегают.

Предполагается, что летучие состоят из отдельных веществ (CO_2 , CO , CH_4 , H_2 и т.д.) [23, 21], находящихся в определенном весовом соотношении. С целью упрощения в ряде работ летучие вещества заменяют отдельным гипотетическим веществом с экспериментально полученным элементным составом (например, $\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$).

Smith и Smoot вводят еще одно интересное упрощение – летучие вещества в любой момент времени находятся в термодинамическом равновесии. В этом случае отпадает необходимость идентифицировать состав летучих по веществам, а для расчета достаточно знать элементный состав угля и общее количество выходящих летучих веществ. Такое допущение значительно облегчает расчеты, но в каждой конкретной задаче должно быть строго обосновано.

3 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУКОКСА ИЗ ШУБАРКОЛЬСКОГО УГЛЯ В АВТОТЕРМИЧЕСКОМ СЛОЕВОМ ГАЗИФИКАТОРЕ

3.1 Предпосылки для исследования процесса

Анализ тенденций развития термической переработки твердых топлив [10], позволил выявить технологические принципы, которым должно удовлетворять производство термооблагороженных топлив из угля:

- использование низкосортных топлив;
- эффективная полная утилизация побочных продуктов;
- экологическая безопасность;
- простота аппаратного оформления;
- гибкость технологии и возможность расширения номенклатуры продукции;
- низкое содержание летучих веществ (менее 12 %) в твердом продукте, определяющее его ценность для технологического использования.

Применение автотермического способа нагрева исходного топлива обеспечивает наиболее полное расщепление продуктов пиролиза и, следовательно, бóльшую экологическую безопасность и эффективность утилизации побочных продуктов.

Почти все промышленно освоенные технологии термической переработки угля базируются на применении аллотермических аппаратов с нагревом угля через стенку или при контакте с внешним теплоносителем – дымовыми газами, твердым теплоносителем, как правило, уже карбонизированным углем, или обоими видами теплоносителя. Непременным атрибутом аллотермических процессов является их экологическая опасность, обусловленная большим количеством побочных продуктов, их токсичностью и сложностью утилизации. Побочные продукты термического разложения включают как газообразные компоненты, так и жидкие (смолистые) вещества, имеющие сложный состав и загрязненные твердыми включениями.

Жидкие продукты термической переработки угля, как и жидкие продукты прямого его ожижения, включают широкий спектр органических соединений, содержащих, кроме углерода и водорода, значительное количество кислорода, серы, азота и других элементов.

В состав жидких продуктов термической переработки углей входит большое количество термически нестабильных легкоосмоляющихся компонентов. Фракции этих продуктов отличаются высоким содержанием непредельных углеводородов и кислородсодержащих веществ.

Следует отметить экологическую опасность жидких продуктов переработки угля, так как эти продукты содержат аммиак, большое количество канцерогенов, фенолов и других вредных веществ. Токсичность и мутагенная активность продуктов переработки угля в сотни раз превосходит токсичность нефтепродуктов [25].

Основная причина неудовлетворенного спроса на полукокс в настоящее время – прекращение его производства в ряде стран (прежде всего в Германии)

по экологическим соображениям и отсутствие современной экологически безопасной технологии производства [10].

Технологические процессы, использующие твердый теплоноситель, широкого промышленного применения не получили, так как наряду с экологической опасностью данные процессы сложны в аппаратном оформлении, а оборудование подвержено повышенному абразивному износу при пневмотранспорте теплоносителя.

Автотермические способы переработки угля предпочтительнее, так как при генерации тепловой энергии за счет окисления органической массы угля происходит полное [26] "огневое обезвреживание" летучих продуктов пиролиза, заключающееся в их расщеплении на менее токсичные компоненты – H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S и др.

3.2 Эффект "тепловой волны" в слоевом газификаторе

Фронт горения может перемещаться как навстречу потоку дутья ("обратная тепловая волна"), так и по потоку ("прямая тепловая волна"). Направление движения зависит от соотношения тепловых потоков перед фронтом горения.

Рассмотрим движение тепловых потоков в газификаторе. В слоевом газификаторе газификации подвергаются в основном летучие составляющие угля. Сгорание летучих сопровождается выделением тепла Q_1 и Q_2 по реакциям:



Максимальная температура от сжигания летучих ($\approx 1100 \text{ K}$) достигается в плоскости между кондуктивным (Q_4) и конвективным теплообменом (Q_3) (рис. 4).

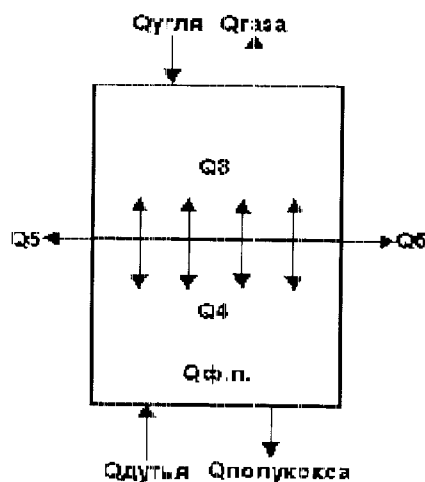


Рисунок 4 - Распределение теплового баланса в

Далее происходит газификация образовавшихся продуктов полного сгорания летучих компонентов и влаги угля с интенсивным поглощением тепла $Q_{\text{газ}}$:



Конвективный теплоотвод из зоны нагрева (Q_3) будет складываться из эндотермической реакции газификации ($Q_{\text{газ}}$) и физического тепла газа полукоксования на выходе из газификатора ($Q_{\text{отх}}$):

$$Q_3 = Q_{\text{газ}} + Q_{\text{отх}} \quad (5)$$

Таким образом, можно написать полное уравнение теплового баланса слоевого газификатора:

$$Q^{\text{ф}}_{\text{дутья}} + Q^{\text{р}}_{\text{н угля}} = Q_{\text{отх}} + Q_{\text{пот}} + Q^{\text{р}}_{\text{в газа}} + Q^{\text{р}}_{\text{н полукоксы}} + Q^{\text{ф}}_{\text{полукоксы}} \quad (6),$$

где

$Q^{\text{ф}}_{\text{дутья}}$ — физическая теплота дутья, кДж/кг полукокса;

$Q^{\text{р}}_{\text{н угля}}$ — низшая теплота сгорания угля, кДж/кг полукокса;

$Q_{\text{отх}}$ — физическое тепло с горючим газом, кДж/кг полукокса;

$Q_{\text{пот}}$ — потери тепла через стенку аппарата, кДж/кг полукокса;

$Q^{\text{р}}_{\text{в газа}}$ — высшая теплота сгорания газа, кДж/кг полукокса;

$Q^{\text{р}}_{\text{н полукокса}}$ — низшая теплота сгорания полукокса, кДж/кг полукокса;

$Q^{\text{ф}}_{\text{полукокса}}$ — физическая теплота полукокса, кДж/кг полукокса.

Если кондуктивный тепловой поток в сторону холодных слоев угля превышает конвективный теплоотвод из зоны нагрева, то фронт горения смещается навстречу дутью.

Поскольку при движении "обратной тепловой волны" часть энергии расходуется на нагрев холодного слоя угля, находящегося перед фронтом горения, температура в зоне горения ниже, чем при движении "прямой тепловой волны" и существенно ниже адиабатической.

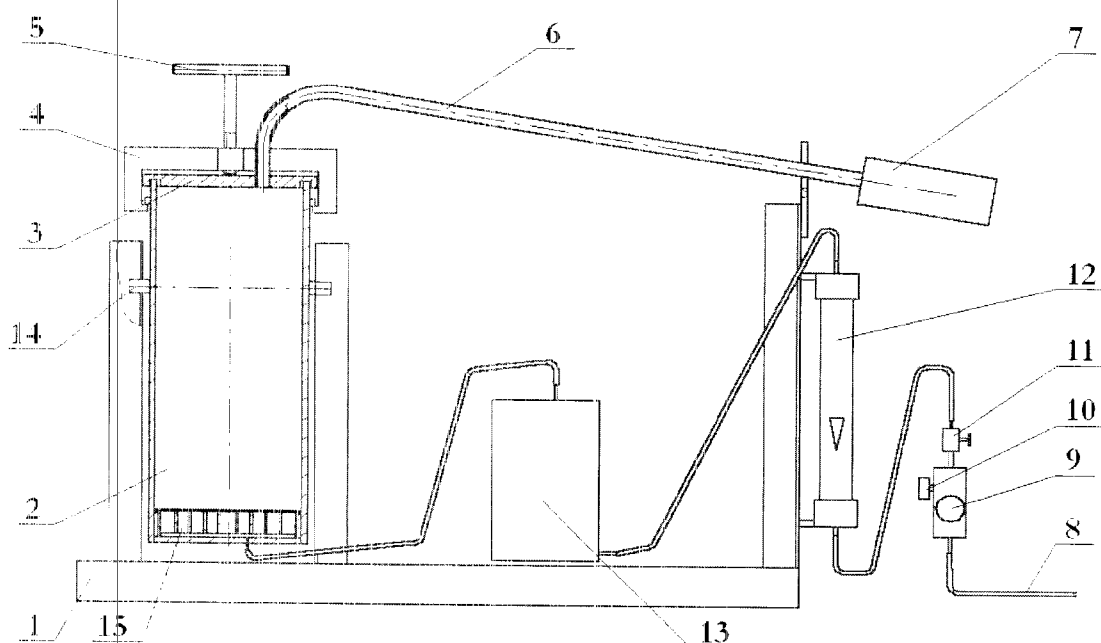
Для угля обратное движение фронта горения интересно и важно, прежде всего, тем, что зона пиролиза находится перед фронтом горения. Поэтому все продукты терморазложения попадают в зону горения и окисляются. Газ в этом случае не загрязнен смолистыми продуктами пиролиза. В традиционном газификаторе обратное расположение зон, и смолистые продукты пиролиза загрязняют продуктовый газ.

В разделе 3.3 приведены данные экспериментальных исследований, подтверждающие существование "обратной тепловой волны" в слое газифицируемого угля. Определены параметры, управляющие "тепловой

волной", а также режимные условия получения в слоевом газификаторе не только горючего газа, но и твердого углеродсодержащего продукта – полукокса с различными физико-химическими свойствами.

3.3 Описание экспериментального стенда и методика проведения экспериментов

Лабораторная установка состоит из реактора слоевого типа с колосниковой решеткой, системы подачи сжатого воздуха, снабженной редуктором, ротаметром, регулировочным вентилем, демпферным бачком, газоотводящей трубки и горелки с электрозапальником. Температурный контроль внутри аппарата осуществляется тремя термопарами, установленными на разной высоте. Детально установка изображена на рис. 5.



1 – станина, 2 – корпус реактора слоевого типа, 3 – крышка реактора, 4 – замок крышки реактора, 5 – зажим замка крышки реактора, 6 – газоотводящая трубка, 7 – газовая горелка, 8 – линия подачи сжатого воздуха, 9 – воздушный редуктор, 10 – манометр воздушного редуктора, 11 – регулировочный вентиль, 12 – ротаметр, 13 – демпферный бачок, 14 – опоры реактор, 15 – колосниковая решетка.

Рисунок 5 - Установка полукоксования

Лабораторный слоевой газификатор (рис. 6) представляет собой вертикальный реактор, переменного действия. Уголь загружается через верхнюю часть газификатора.

Угольный полукокс выгружается также через верхнюю часть газификатора, после полного завершения выхода летучих из угля и погасания факела на газовой горелки. Горючий газ отводится через газоотводящую трубку в верхней части газификатора. Дутье подается снизу через газораспределительное устройство. По высоте слоя расположены три термодатчики ТХА (хромель-алюмелевых) для контроля температуры слоя.

Полукоксованию подвергается предварительно фракционированный уголь. Загрузка осуществляется следующим образом: через верхний люк загружается уголь (13-15 кг), сверху размещается щепа 1,0-1,5 дм³.

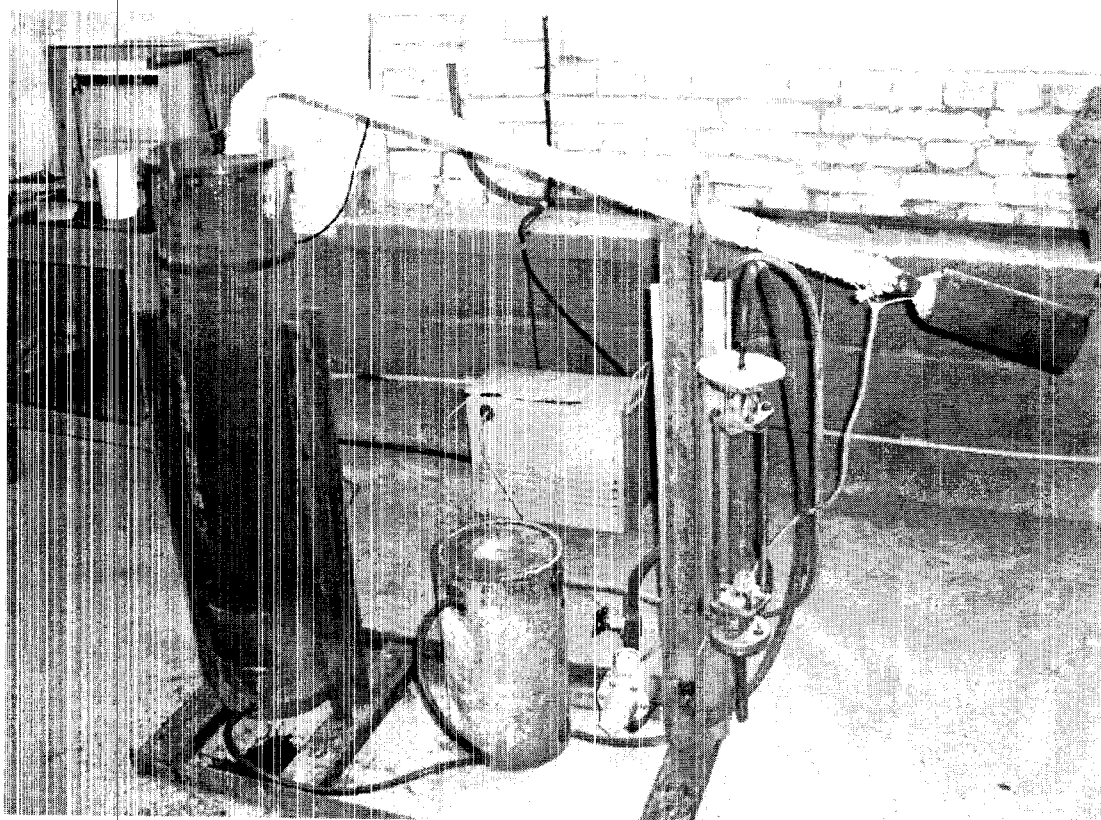


Рисунок 6 - Общий вид слоевого газификатора

Последовательность запуска газификатора следующая:

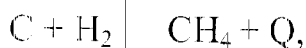
- включается вытяжная вентиляция;
- включается подача дутья в газораспределительное устройство;
- через верх осуществляется поджигание дровяной растопки;
- включается запальное устройство на выходе из газификатора.

В процессе работы газификатора непрерывно контролировался расход дутья, температурный профиль по высоте газификатора.

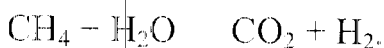
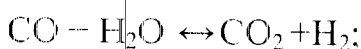
Уголь в газификаторе претерпевает следующие физико-химические превращения:

- нагрев и сушка;

- пиролиз угля и одновременное разложение и окисление летучих веществ, температура в этой зоне составляет 950-1100 К;
- гетерогенное реагирование полукокса:



газообразные продукты также вступают между собой в реагирование:



Сера реагирует с H_2 и H_2O с образованием H_2S .

Гетерогенное реагирование полукокса происходит во внутрикинетическом или внутридиффузионном режиме в объеме пор с увеличением пористого пространства и удельной поверхности полукокса. В этом и заключается процесс активации.

Смещение зоны окисления контролируется термопарами, размещенными по высоте газификатора.

Состав газа определялся периодическим отбором проб в резиновые камеры для последующего хроматографического анализа на содержание H_2 , CO , CO_2 , N_2 , Ar , O_2 , CH_4 на хроматографе ЛХМ-80.

Калорийность сухого газа определялась расчетным методом по составу газа [21].

$$Q_c^{(CF)} = 358,2 \cdot V_{CH_4} + 107,98 \cdot V_{H_2} + 126,36 \cdot V_{CO}, \quad (7)$$

где $Q_c^{(CF)}$ – калорийность сухого газа, МДж/нм³; V_{CH_4} , V_{H_2} и V_{CO} – содержание метана, водорода и оксида углерода в сухом газе, об. %.

Калорийность влажного газа $Q_c^{(BF)}$ определяется по формуле:

$$Q_c^{(BF)} = Q_c^{(CF)} \cdot \left(1 - \frac{W^{(BF)}}{100} \right), \quad (8)$$

где $W^{(BF)}$ – влажность газа, определяемая по массовому балансу газификатора, % об. (см. ниже формулу 3.12).

Выход сухого газа определяется по балансу азота в газе:

$$G_{\text{ог}}^{(CF)} = \left(G_{\text{ог}}^{\text{возд}} \cdot \frac{V_{N_2}^{\text{возд}}}{V_{N_2}^{(CF)}} \right) \cdot \frac{1}{1,025}, \quad (9)$$

где $G_{\text{ог}}^{(CF)}$ – выход сухого газа, $\text{нм}^3/\text{ч}$; $G_{\text{ог}}^{\text{возд}}$ – подача воздуха в газификатор, $\text{нм}^3/\text{ч}$; $V_{N_2}^{\text{возд}}$, $V_{N_2}^{(CF)}$ – содержание азота в воздухе (78,09 %) и в сухом газе, об. %; 1,025 – поправка на содержание азота в угле ($N^{\text{daf}} = 1\%$), в 1 кг азота в сухом газе содержится 0,025 кг азота из топлива (по балансу).

Производительность газификатора по исходному углю M_y^o (кг/ч) можно определить по формуле

$$M_y^o = \frac{M_c \cdot G_{\text{ог}}^{(CF)} \cdot \rho_{(CF)} \cdot 100}{C^{\text{daf}} \cdot \left[\frac{100 - (A^r + W_t^r)}{100} \right] \cdot X_c}, \quad (10)$$

где $\rho_{(CF)}$ – плотность сухого газа, $\text{кг}/\text{м}^3$, находим по формуле

$$\rho_{(CF)} = \frac{1}{22,4} \cdot \sum_i \left(\frac{V_i^{(CF)} \cdot \mu_i}{100} \right), \quad (11)$$

где $V_i^{(CF)}$, $i = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2$ – содержание компонентов в сухом газе, об. %; μ_i – молекулярная масса газовых компонентов, $\text{кг}/\text{кмоль}$; C^{daf} – содержание углерода на сухую беззольную массу, %; A^r , W_t^r – зольность и влажность угля на рабочую массу, %; M_c – содержание углерода в газе, мас. %, определяемое по формуле

$$M_c = \frac{12}{22,4 \cdot \rho_{(CF)}} \cdot (V_{\text{CO}}^{(CF)} + V_{\text{CO}_2}^{(CF)} + V_{\text{CH}_4}^{(CF)}). \quad (12)$$

X_c – степень конверсии углерода, %, вычисляется по формуле

$$X_c = 100 \cdot \left\{ 1 - \frac{M_n \cdot C_n^{daf} \cdot [1 - W_n^r - A_n^d \cdot (1 - W_n^r)]}{M_y^o \cdot C^{daf} \cdot [1 - W^r - A^d \cdot (1 - W_t^r)]} \right\}, \quad (13)$$

где C^{daf} и C_n^{daf} – содержание углерода на сухую беззольную массу в исходном угле и полукоксе, %; W^r и W_n^r – влажность исходного угля и полукокса на рабочую массу, %; A^d и A_n^d – зольность исходного угля и полукокса на сухую массу, %; M_n – выход полукокса, кг/ч.

Подставляя формулу (12) в (10), имеем:

$$M_y^o = \frac{1200}{22,4} \cdot \frac{(V_{CO}^{(CF)} + V_{CO_2}^{(CF)} + V_{CH_4}^{(CF)}) \cdot G_{o\bar{o}}^{(CF)}}{C^{daf} \cdot \left[\frac{100 - (A^r + W^r)}{100} \right] \cdot X_c}. \quad (14)$$

Влажность газа определяется по формуле

$$W^{(BF)} = \frac{W^r \cdot M_y^o \cdot \frac{22,4}{18}}{W^r \cdot M_y^o \cdot \frac{22,4}{18} + G_{o\bar{o}}^{(CF)} \cdot 100}. \quad (15)$$

Выход влажного газа $G_{o\bar{o}}^{(BF)}$ (нм²/ч) с калорийностью $Q_c^{(BF)}$ определяется следующим выражением:

$$G_{o\bar{o}}^{(BF)} = G_{o\bar{o}}^{(CF)} + W^r \cdot M_y^o \cdot \frac{22,4}{18}. \quad (16)$$

КПД газификации η (на холодный газ) определяется по формуле

$$\eta = \frac{G_{o\bar{o}}^{(CF)} \cdot Q_c^{(CF)}}{M_y^o \cdot Q_i^r}. \quad (17)$$

Состав влажного газа определяется выражением

$$V_i^{(BF)} = V_i^{(CF)} \cdot \left(1 - \frac{W^{(BF)}}{100} \right), \quad V_{H_2O}^{(BF)} = W^{(BF)}, \quad (18)$$

где $i = CO, CO_2, CH_4, H_2, N_2, O_2$.

Удельные выход газа и расход угля на единицу площади сечения реактора определяются по формулам

$$M_y^{(yo)} = M_y^c / A; \quad G_{yo}^{(BF)} = G_{oo}^{(BF)} / A, \quad (19)$$

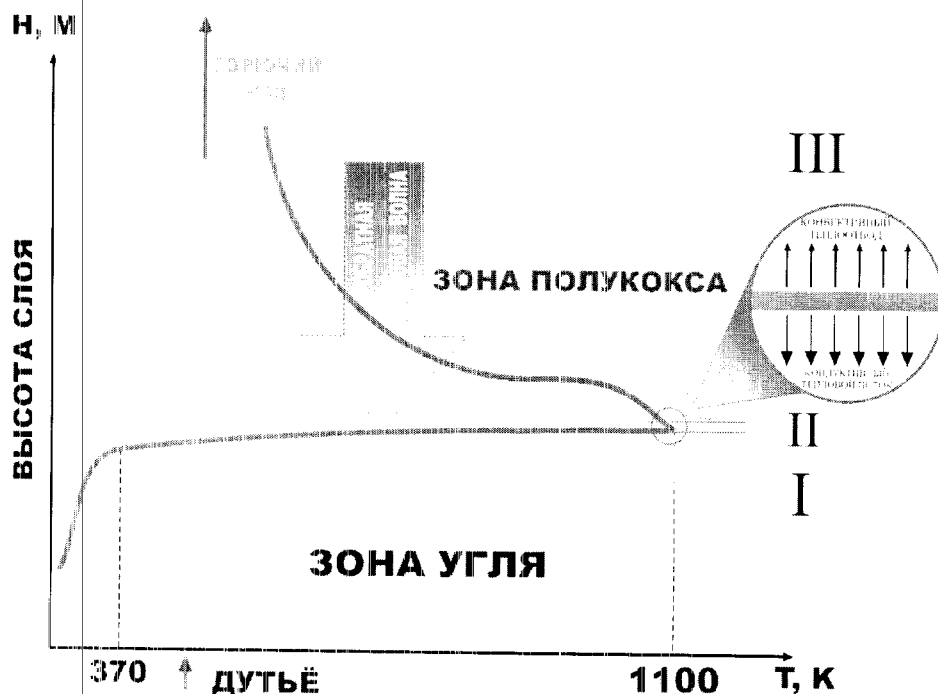
где $M_y^{(yo)}$ — удельный расход угля, $кг/(м^2 \cdot ч)$; $G_{yo}^{(yo)}$ — удельный выход газа, $м^3/(м^2 \cdot ч)$; A — площадь сечения реактора.

Данные по материальному балансу процесса горения продуктового газа (расход воздуха, количество и состав продуктов сгорания), а также адиабатическая и практическая температуры горения рассчитаны по стандартной методике, изложенной в [27].

В каждом эксперименте контролировали следующие параметры:

- масса загруженного угля;
- влажность загружаемого угля;
- масса выгружаемого полукокса;
- состав газа;
- температура по высоте слоя;
- скорость перемещения зоны окисления (по термограмме).

На рис.7 приведен характерный пример движения фронта горения в слоевом газификаторе, работающем с эффектом "обратной тепловой волной".



I — зона сушки и пиролиза, II — зона горения летучих угля, III — зона газификации

Рисунок 7 - Профиль температур в слоевом газификаторе, работающем с "обратной тепловой волной"

Из рисунка видно, что зона пиролиза находится перед фронтом горения летучих угля. Поэтому все продукты терморазложения попадают в зону горения и окисляются. Газ в этом случае не загрязнен смолистыми продуктами пиролиза. Фронт горения может перемещаться как навстречу потоку дутья ("обратная тепловая волна"), так и по потоку ("прямая тепловая волна"). Направление движения зависит от соотношения тепловых потоков перед фронтом горения (рис. 7). Если кондуктивный тепловой поток в сторону нижних холодных слоев угля превышает конвективный теплоотвод из зоны нагрева, то фронт горения смещается навстречу дутью, что лежит в основе работы данного слоевого газификатора.

Для Шубаркольского угля были определены параметры, управляющие "тепловой волной", а также режимные условия получения в слоевом газификаторе не только горючего газа, но и твердого углеродсодержащего продукта — полукокса. Проведена серия экспериментов при различной удельной подаче дутья (расход воздуха от 3 до 6 м³/ч) на угле различной степени помола (5-20, 5-30, 5-30 с добавкой 20% фракции 40мм, 5-30 с добавкой 40% фракции 40 мм). Результаты экспериментов приведены на рис.8 – 12. Скорость движения "обратной тепловой волны" зависит от максимальной температуры во фронте горения и определяется подачей дутья, а так же влажностью и фракционным составом, влияющими на теплопроводность слоя. Удельный расход угля на 1 т полукокса при этом составляет от 1,9 до 2,8 т/т в зависимости от режимных параметров.

Было исследовано влияние подачи воздуха, фракционного состава угля марки Д Шубаркольского месторождения на выход полукокса. Во всех экспериментах контролировались скорость движения "тепловой волны", состав газа и температура по высоте слоя.

При исследованиях выявлены следующие закономерности:

1. При увеличении подачи дутья возрастает максимальная температура слоя (рис. 8), скорость движения "тепловой волны" (рис. 9).

2. Выход полукокса и остаточное содержание в нем летучих веществ, при увеличении подачи дутья уменьшаются (рис. 10 и 11), кроме этого снижается калорийность полукокса (рис. 12).

3. С уменьшением размера частиц угля возрастают скорость движения "тепловой волны" (рис. 9, это связано с увеличением эффективной теплопроводности слоя при уменьшении размеров частиц).

4. Калорийность полукокса при прочих равных условиях определяется расходом дутья (рис. 12).

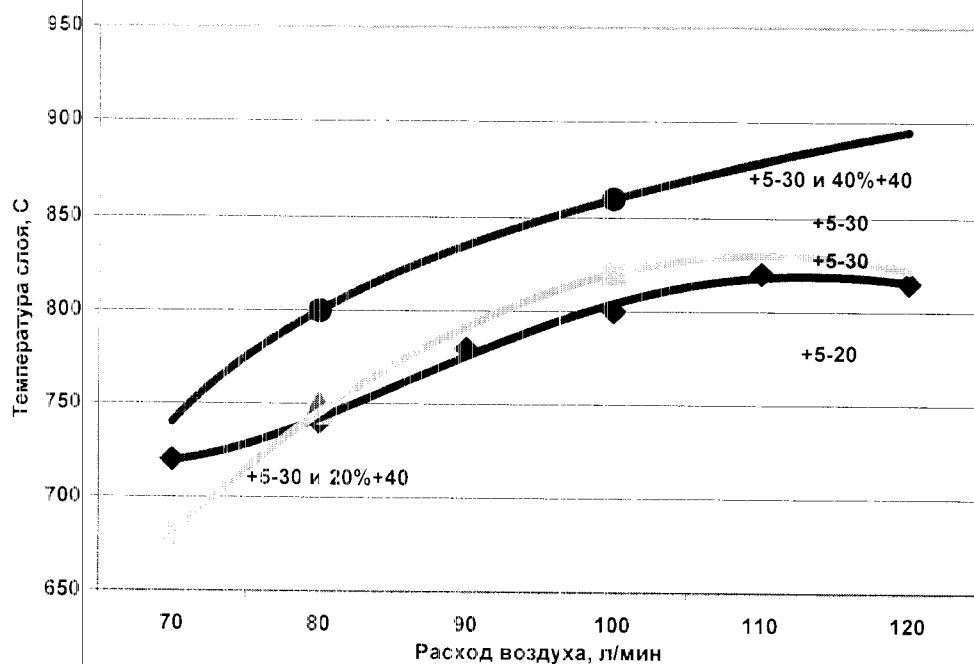


Рисунок 8 - Влияние подачи дутья на максимальную температуру в зоне горения

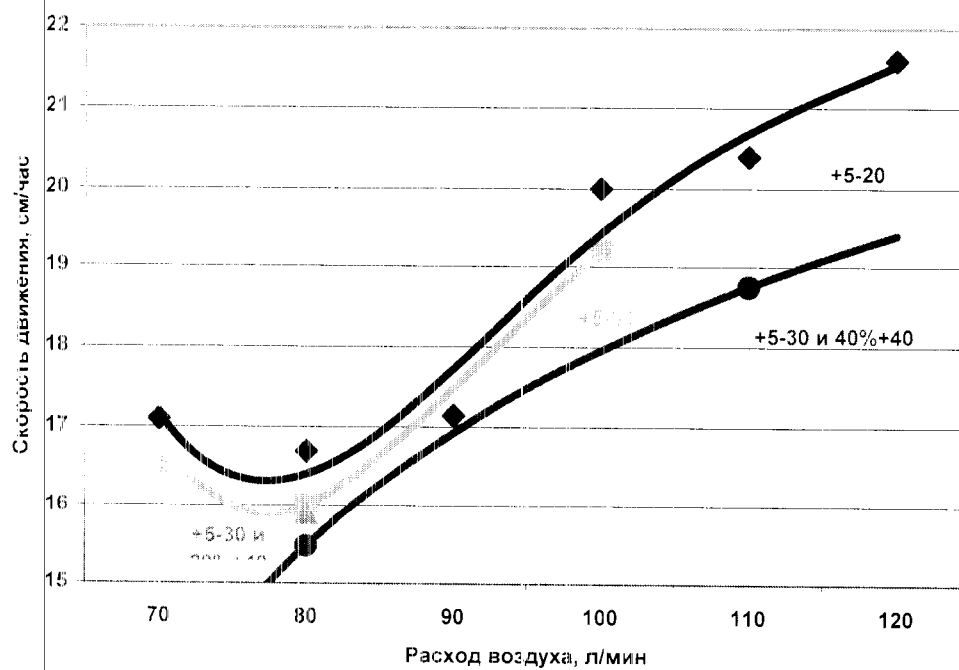


Рисунок 9 - Влияние подачи дутья и фракционного состава Шубаркольского угля на скорость движения 'обратной тепловой волны'

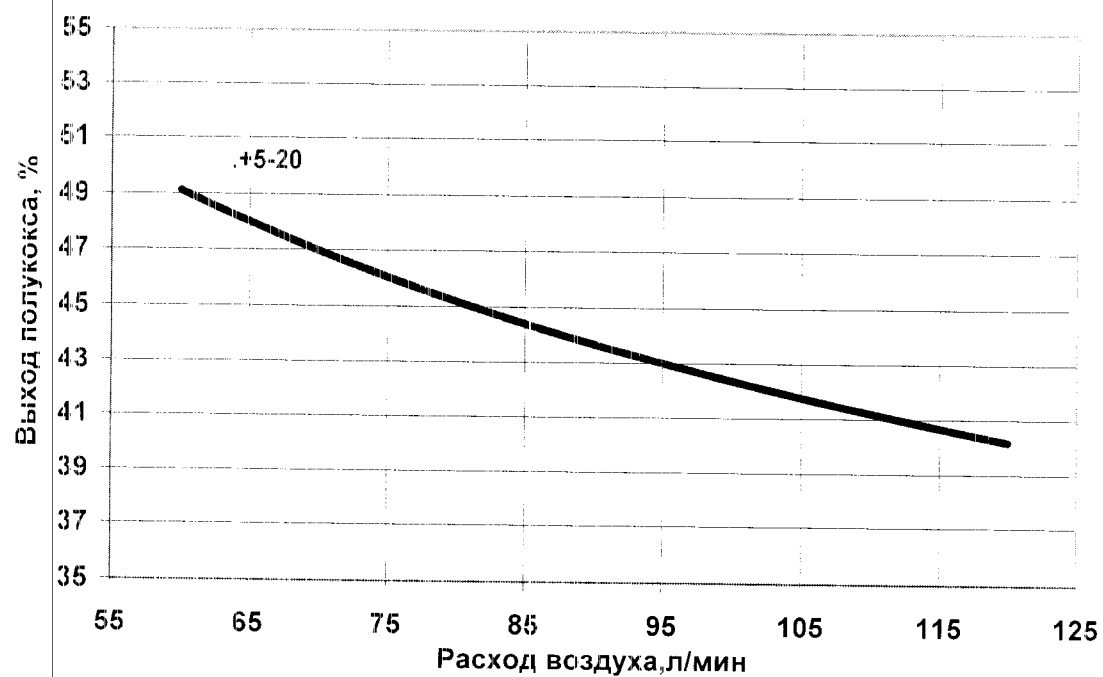


Рисунок 10 - Влияние подачи дутья на удельный выход полукокса

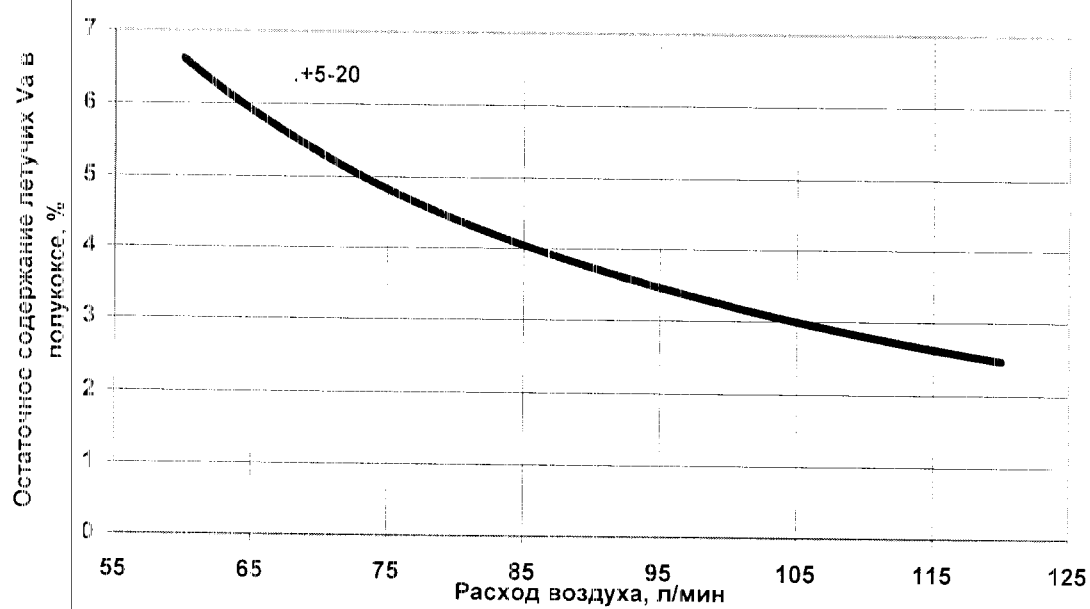


Рисунок 11 - Влияние подачи дутья на остаточное содержание летучих (V_a) полукоксе

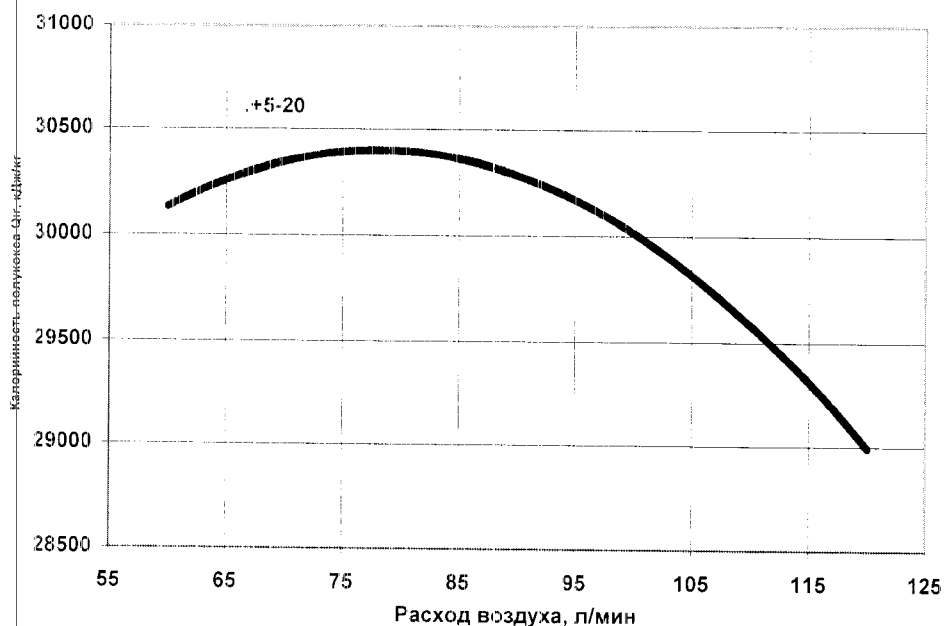


Рисунок 12 - Влияние подачи дутья на калорийность полукокса (Q_i^r)

Полученный газ содержит до 29% горючих компонентов CO , H_2 , CH_4 , имеет калорийность $3690 \div 3860$ кДж/м³, адиабатическую температуру горения около 1600 К, практически не содержит смолистых веществ и может быть использован для производства электрической и (или) тепловой энергии и других целей. При увеличении подачи дутья или уменьшении размера частиц исходного угля возрастает доля CO в продуктивном газе и несколько уменьшается доля H_2 , CO_2 и CH_4 .

Технологический процесс позволяет получать из угля марки Д Шубаркольского месторождения полукокс и горючий газ со следующими характеристиками (табл. 3,4):

Таблица 3 – Характеристика угля и полукокса

Наименование	W^r %	V^r %	C^{daf} %	A^r %	S^{daf} %	Q_i^r кДж/кг
Шубаркольский уголь	13,8	44,1	65,0	5,2	0,46	23800
Полукокс	0,2	3,2	85,0	8,0	0,25	29580

Таблица 4 – Характеристика газа

Наименование	N_2	CO	ΣC_nH_m	H_2	CO_2	Q_i^r кДж/м ³
Газ полукоксования	46	12,6	2,4	13,7	9,1	3810

3.4 Принципиальное отличие процесса АСГ от промышленных процессов термической переработки угля

В качестве базовых вариантов для сравнения примем две технологии, освоенные в промышленном масштабе:

- полукоксование в шахтной многозонной печи;
- коксование бурого угля во вращающейся кольцевой подовой печи.

Эти технологии наиболее близки предлагаемому способу (АСГ) по достигаемому результату, но отличаются по технической сущности.

Технология (АСГ) – получение полукокса из неспекающихся углей – является разновидностью способа газификации твердого топлива в вертикальном автотермическом аппарате шахтного типа с использованием воздушного дутья. Газифицируются в основном летучие вещества, а степень конверсии твердого углеродсодержащего остатка регулируется режимом подачи дутья. Стадии нагрева, сушки, карбонизации и охлаждения совмещены в одном аппарате.

Способ (АСГ) осуществляется следующим образом:

В вертикальный аппарат загружают уголь или другое твердое углеродсодержащее сырье. После заполнения подают воздушное дутье, и слой сырья разжигают с противоположной подаче воздуха стороны. При удельной подаче воздуха 100-400 м³/(м² ч) фронт горения смещается навстречу потоку воздуха, а за фронтом горения остается твердый остаток – полукокс. При движении фронта горения через слой сырье последовательно проходит стадии нагрева, сушки и карбонизации. Продукты карбонизации, содержащие в числе прочих горючие компоненты, такие как оксид углерода, водород, жидкие и газообразные углеводороды, вместе с твердым углеродом реагируют с кислородом воздуха, образуя фронт горения, температура в котором достигает 1100 К и в котором расходуется весь кислород воздуха. За фронтом горения находится восстановительная зона, где продукты горения (углекислый газ и водяной пар) путем восстановления на углеродной поверхности превращаются в горючие компоненты попутного газа.

Реагирование остаточного углерода с водяным паром, диоксидом углерода и водородом происходит во внутридиффузионном режиме с увеличением объема и поверхности внутрипористого пространства, то есть имеет место активация твердого продукта карбонизации.

Поскольку газ, образующийся в зоне карбонизации, проходит через слой горячего полукокса при температуре 850-1100 К и далее не контактирует с сырьем, он не содержит смолистых компонентов, являющихся токсичными веществами. В отличие от полукоксования в шахтной печи, где используется внешний газообразный теплоноситель, скорость фильтрации газа невелика и содержание твердых примесей (уноса) в продуктивном газе не велико. Попутный газ может быть без очистки использован как энергоноситель или сырье для химической промышленности.

Устройство для осуществления способа получения полукокса твердого углеродсодержащего сырья представляет собой слоевой аппарат шахтного типа периодического действия. Несколько периодически работающих аппаратов обеспечивают непрерывный технологический процесс.

Слоевой аппарат работает следующим образом: твердое углеродсодержащее сырье подается в загрузочный люк аппарата. После загрузки верхний слой сырья разравнивается, люк закрывается и сливается вода из гидрозатвора. Начальный разогрев верхнего слоя осуществляется электротермическим устройством. После начала разогрева подается воздух с увеличением расхода до номинального. Когда фронт горения приближается к колосниковой решетке автоматически прекращается подача воздуха. После этого остаточная температура продукта достигает 850 К, и для снижения температуры ниже 350 К аппарат переводится в режим охлаждения путем прокачки охлаждающего газа.

В качестве охлаждающего газа используются дымовые газы, прокачиваемые газодувкой последовательно через аппарат и теплообменник, то есть физическое тепло полукокса используется для генерации полезной тепловой энергии. Подачу охлаждающего газа поддерживают не выше подачи воздуха в номинальном режиме для исключения уноса пыли из слоя.

Попутный горючий газ из аппаратов используется для генерации тепловой энергии (в виде горячей воды или пара) в котле-утилизаторе, при этом теплообменник, через который циркулирует охлаждающий газ, и водяные рубашки аппаратов служат для предварительного подогрева воды перед подачей её в котел-утилизатор.

Выгрузка готового продукта осуществляется из разгрузочного люка в приемную тару.

Технологический процесс имеет ряд преимуществ по сравнению с известными способами получения активированного угля и полукокса:

1. Простота аппаратного оформления. Процесс одностадийный. Стадии сушки, пиролиза, термического разложения летучих веществ и охлаждения полукокса объединены в одном аппарате. Аппарат автотермический, то есть внешний теплоноситель для нагрева угля не используется.
2. Экологическая безопасность. В технологии "Карбоника" все углеводороды, в том числе смолистые вещества, расщепляются и газифицируются внутри аппарата с образованием горючего газа, содержащего только CO , H_2 , CO_2 , N_2 , H_2O , H_2S и незначительное количество CH_4 . Фусы, подсмольные воды, фенолы и прочие вредные примеси в процессе не образуются.

3. Поскольку скорость фильтрации газов в слоевом реакторе низка (0,02-0,03 м/с по сравнению с 0,5-2,5 м/с в шахтных печах [10]), процесс мало критичен к фракционному составу угля, гидравлическому сопротивлению слоя и позволяет перерабатывать мелкозернистые угли. В шахтных печах возможна переработка только термически прочных крупнокусковых топлив – сортов углей марок Д и Г класса 20-80 мм или брикетов.
4. Вследствие низкой скорости фильтрации нет выноса твердых частиц из слоя, так как аппарат работает как зернистый фильтр. Горючий газ подается в котел-утилизатор или может подаваться на газовую турбину без предварительной очистки. Содержание SO_x , NO_x , CO и твердых примесей в дымовых газах ниже, чем при сжигании эквивалентного по теплоте сгорания количества угля. Горючий газ без очистки может быть использован для производства электроэнергии и (или) тепловой энергии либо как энергоноситель для термических процессов.
5. В отличие от всех существующих технологий, в данном процессе нет сброса газообразного теплоносителя в атмосферу и поэтому не требуется сооружение дополнительных систем газоочистки и каталитического дожигания оксида углерода (CO).
6. В технологии АСГ не используется вода для тушения полукокса и не производится конденсация продуктов термического разложения, следовательно, отсутствуют технологические сточные воды.

3.5 Тепловой и материальный балансы процесса АСГ

Одним из путей выявления экономичности какой-либо установки является установление ее коэффициента полезного действия (к.п.д.), под которым понимается отношение энергии, отдаваемой установкой, к энергии, которую она потребляет. Для отдельных потребителей полукокса и газа существенно знать не только количества топлива, затрачиваемого на производство газа и полукокса, но и расход топлива на производство пара для технологических нужд и пара или электроэнергии на вспомогательные установки генераторной станции. Этому расходу топлива должно быть противопоставлено химическое тепло газа, покидающего установку, и в тех случаях, когда используются смолы (полукокс) и другие побочные продукты газификации, также химическое тепло, заключенное в этих продуктах. Определенный указанным образом общий энергетический к.п.д. одного и того же генератора зависит от частных особенностей того предприятия, на котором он установлен [28].

Наряду с к.п.д. по холодному газу в некоторых случаях бывает целесообразно характеризовать работу генератора, учитывая и химическое тепло побочных продуктов газификации, т.е. для большинства топлив принимать во внимание и тепло, заключенное в смоле (полукоксе).

В свете приведенных выше замечаний факторами, определяющими к.п.д. генератора, являются:

1. влажность топлива;
2. размер кусков топлива;
3. потери тепла в окружающую среду путем лучеиспускания, конвекции и теплопроводности;
4. потери при очистке и охлаждении газа;
5. температура и теплосодержание нагретых газов, покидающих генератор;
6. температура и теплосодержание полукокса, выгружаемого из генератора.

Влажность большинства высокосортных битуминозных топлив настолько низка, что затрата тепла на испарение влаги слабо отражается на величине к.п.д. Но для такого высоковлажного топлива, как мокрая коксовая мелочь, и в особенности для растительных веществ, например для дров, торфов и лигнитов, содержание влаги оказывает огромное влияние на величину к.п.д.

Для точной оценки влияния затраты тепла на испарение влаги на величину к.п.д. процесса газификации необходимо установить разность температур отходящего газа при газификации сухого и влажного топлив. К сожалению, подобный расчет может привести к значительным ошибкам, и поэтому, а также ради упрощения, лучше пользоваться другим путем. Дополнительное количество тепла, необходимое для испарения влаги, обычно условно подразделяют на две части: на тепло нагрева воды примерно от 15° до температуры ее испарения плюс скрытая теплота парообразования при этой температуре и на тепло перегрева пара до температуры отходящего газа. Принимают, что только первая из указанных частей тепла расходуется за счет теплотворной способности сухого топлива, вторая же - за счет тепла отходящего газа.

На диаграмме рис. 16 представлены данные в виде кривых для быстрых и легких подсчетов для промежуточных значений влажности и теплотворной способности топлива.

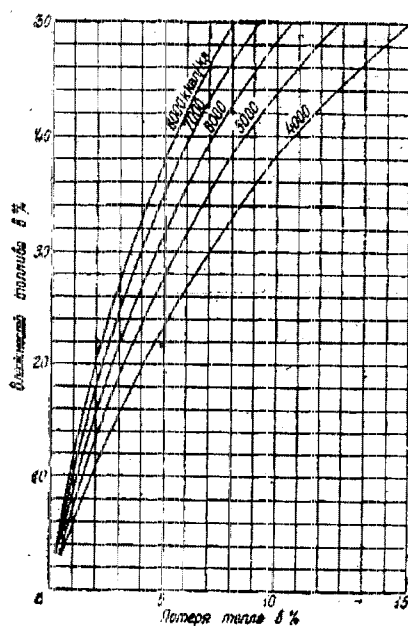


Рисунок 13 - Влияние влажности топлива на тепловые потери

Гранулометрический состав топлива имеет при газификации очень большое значение, так как сказывается не только на увеличенных потерях тепла от присутствия в топливе мелочи (вследствие так называемого уноса), но и косвенным образом на качестве газа и на интенсивности газификации.

При работе на топливе, содержащем очень большое количество мелочи, потеря от уноса может стать весьма значительной, если только конструкцией не предусмотрены специальные контрмеры. При постоянном гранулометрическом составе топлива эта потеря является функцией скорости газа в выходном патрубке и в верхних слоях топлива.

Так как способность газа удерживать взвешенные частицы пропорциональна скорости в шестой степени, то ясно, что наилучшее средство борьбы с потерями тепла от уноса заключается в понижении температуры отходящего неочищенного газа до минимально допустимой по экономическим соображениям.

И действительно, хорошо установленным является тот факт, что в установках, работающих с низкой температурой отходящего газа, унос топливной мелочи и пыли сравнительно невелик и во всяком случае значительно ниже, чем в установках горячего газа.

Другое средство снижения потери тепла от уноса, хотя и не такое эффективное, состоит в устройстве обширной пустой камеры над слоем топлива в генераторе, в которой пыль осаждалась бы частично, а не уносилась бы стремительным потоком газов.

Следует иметь в виду, что многие виды топлива (в особенности некоторые из лигнитов) крошатся и рассыпаются вскоре после загрузки в генератор. Вследствие этого в производственной обстановке на таком топливе будут постоянно получаться большие потери от уноса, чем можно было бы судить по гранулометрическим исследованиям, произведенным с топливом в его естественном состоянии.

Под тепловыми потерями от лучеиспускания, конвекции и теплопроводности (объединяемыми в общий термин потерь от охлаждения) следует понимать только то количество тепла, которое переходит от раскаленного (и вообще нагретого) топлива в генераторе через кирпичную кладку и железный кожух в окружающую среду. Потери от охлаждения трубопроводов горячего газа и всевозможной арматуры вне генератора входят в особую статью потерь, рассматриваемую нами дальше, - потерь с явным теплом, или теплосодержанием, нагретых газов.

В литературе часто можно встретить утверждения многих прежних исследователей теплового баланса газогенераторов о том, что величины потерь от охлаждения очень велики. Здесь нужно отметить, что это утверждение не соответствует действительности, так как в большинстве случаев в статью, называемую "лучеиспускание, конвекция и т.д.", включаются потери от утечки газа, неустановленные потери и всевозможные неизбежные (впрочем, далеко не всегда неизбежные) ошибки наблюдений. Поэтому всякие цифры подобного рода следует принимать с осторожностью, если желательно получить истинное представление о величине потерь от охлаждения. В

действительности потери тепла газогенератором от лучеиспускания, конвекции и теплопроводности, на величине которых отражаются условия окружающей обстановки, в общем составляют 1-2% от тепла газифицируемого топлива.

Если известна температура наружной поверхности кожуха генератора, то можно приблизительно рассчитать порядок количества тепла, отдаваемого в окружающую среду при средних атмосферных условиях.

Возникающие при очистке и охлаждении газа потери могут быть подразделены на следующие две группы:

1. механический унос при промывке;
2. унос веществ, растворившихся в промывающей жидкости.

1. Заметное количество газа уносится механически вместе с промывающей жидкостью, уходящей из газоохладительной, газоочистной и иной газовой аппаратуры, улетучиваясь, в конечном счете, в атмосферу. Существование такого рода потери легко заметить на любой промывательной установке, наблюдая за промывающей жидкостью, покидающей установку. Если опрокинутую вверх дном и наполненную водой бутылку поместить под уровнем жидкости непосредственно у выхода воды из промывателя, то газ очень скоро соберется в бутылке, вытеснив из нее воду.

Опыты показывают, что потеря газа от механического увлечения жидкостью в некоторых случаях может превышать 0,5%.

2. Все газы, а также и некоторые ингредиенты смоляных масел, в особенности кислоты и фенолы, растворимы в воде. Возникающие от этого потери в отношении газообразных веществ не очень велики, хотя их и нельзя избежать. Однако посредством тщательного регулирования отходящих из установки жидкостей и водоохладительной системы, фенолы и другие вещества могут быть удержаны в виде побочных продуктов.

Подводя итоги сказанному, нужно признать, что даже в хорошо сконструированной установке следует считать потери тепла от уноса газообразных и жидких продуктов промывающей жидкостью не меньшими 1% от теплотворной способности топлива.

Тепло, содержащееся в отходящем горячем газе, является источником самой значительной тепловой потери, которая иногда достигает 25% от тепла топлива. Для большинства существующих угольных газогенераторных установок, работающих в хороших производственных условиях, эта потеря обычно составляет около 15%.

В горячем неочищенном газе, покидающем генератор, помимо компонентов определяемых при помощи обычного газового анализа, содержатся влага, смола, пылеобразные частицы топлива и сажа. Теплосодержание (физическое тепло) последних трех из перечисленных агентов, как правило, очень невелико и значительно меньше теплосодержания газа и влаги.

Влага, заключенная в газе, обязана своим происхождением:

1. неразложенному водяному пару, добавляемому к воздушному дутью;
2. влаге топлива;
3. пирогенетической воде - продукту термического разложения топлива.

1. Количество неразложенного водяного пара, переходящее в горячий неочищенный газ, покидающий генератор, зависит от многих условий, каковыми являются высота слоя топлива, форсировка газогенератора, количество пара, вводимого вместе с воздушным дутьем, и т.д. С точки зрения термического к.п.д. самого генератора (не касаясь вопроса о тепле, необходимом для получения пара), чем больше неразложившегося пара остается в неочищенном газе, тем выше потери тепла, обусловленные физическим теплом, содержащимся в неразложенном паре, имеющем при выходе из генератора ту же температуру, что и газ. Это остается верным, несмотря на то, что с повышением содержания неразложившегося пара температура отходящего газа вообще снижается.

2. и 3. Для определения в отходящем горячем газе количеств влаги, как испаренной из топлива, так и полученной в виде воды разложения, можно воспользоваться данными лабораторных определений. Дело в том, что в любом типе генератора с верхним отводом, газа ни влага топлива, ни вода разложения, как правило, не должны вступать во взаимодействие с углеродом топлива, в результате чего произошло бы разложение водяного пара.

Скрытую теплоту парообразования водяного пара, вводимого в генератор вместе с воздушным дутьем, и влаги, переходящей из топлива, лучше учитывать отдельно.

Тепло, содержащееся в выгружаемом полукоксе, складывается из физического тепла при температуре выгружаемого полукокса из генератора и теплоты сгорания полукокса, определяемой на основании элементарного состава полукокса. В зависимости от количества дутья будет меняться как количество полукокса, так и его калорийность.

На основании факторов, влияющих на тепловой баланс газификатора, был подсчитан оценочный тепловой баланс лабораторного слоевого газификатора. В таблицах приведены данные по тепловому и материальному балансам газификатора на 1 тонну угля.

Таблица 5 – Тепловой баланс газификатора на 1 т угля

Наименование статей прихода расхода	кДж	%
Приход:		
1. Теплота сгорания угля ($Q' = 23,8 \text{ МДж/кг}$)	23800	100

Продолжение таблицы 5

Расход:		
1. Теплота сгорания полукокса ($450 \times 29,58$ МДж/кг)	13311	55,9
2. Теплота сгорания газа ($2200 \text{ нм}^3 \times 3,81$ МДж/нм ³)	8382	35,2
3. Энтальпия газа (625 К)	385	1,61
4. Теплопотери	1722	7,23
Итого	23800	100

Таблица 6 – Материальный баланс газификатора на 1 т угля

Наименование статей прихода и расхода	т	м ³
Приход:		
1. Уголь ($W_i^r = 13,8\%$, $Q_i^r = 23,8$ МДж/кг)	1	
2. Воздух ($\rho = 1,29$ кг/м ³)	1,76	1360
Итого приход	2,76	
Расход:		
1. Полукокс ($W_i^r = 0,2\%$, $Q_i^r = 29,58$ МДж/кг)	0,45	
2. Горючий газ ($Q_i^r = 3,81$ МДж/нм ³ , $\rho = 1,05$ кг/нм ³)	2,31	2200
Итого расход	2,76	

4 НАЗНАЧЕНИЕ ПРОДУКЦИИ АСТ

4.1 Лабораторные исследования по использованию полукокса в качестве восстановителя для спекания шламовых шихт

В качестве восстановителя при приготовлении шихты спекания на АО «Алюминий Казахстана» применяются либо антрацит, либо мелкие отсеvy кокса [29]. По составу и химическим свойствам оба продукта достаточно схожи. Основными технологическими требованиями к восстановителю является минимальное содержание летучих, что предотвращает их выделение в отходящие газы и горение в холодных зонах печи и системе газоочистки [30].

Были проведены лабораторные исследования сравнительного спекания шихт с различными дозировками в качестве восстановителя полукокса. Полукокc был получен проведением газификации Шубаркольского угля в пилотной установке автотермического слоевого газогенератора.

Спеки подвергались выщелачиванию по стандартной методике. Результаты по извлечению полезных компонентов сравнивались с данными, полученными при использовании в качестве восстановителя в шихте спекания - антраците. Сравнительные характеристики состава восстановителей представлены в таблице 7.

Таблица 7 – характеристика состава восстановителей

Наименование	C^{def}	Q_i^r	W^r	V^r
антрацит	75,0	23000	14	3,25
полукокc	85,0	29580	0,2	3,2

Был проведен сравнительный анализ по влиянию различных видов восстановителя.

Полученные шихты спекались в лабораторной печи в равных условиях: при температуре 1140 °C при стандартной выдержки - 2 часа, для этой температуры. Полученные спеки анализировались на ПХА, SO₃, Cl и FeO. Производилось стандартное выщелачивание спеков. По результатам стандартного выщелачивания определялось влияние полукокса на извлечение полезных компонентов (Na₂O и Al₂O₃) из спеков и переход SO₃ в отвал.

Визуальная характеристика исходного спека без подшихтовки восстановителя и спеков с дозировкой антрацита и полукокса представлены в таблице 8.

Таблица 8 – визуальная характеристика спека

Наименование шихты	Усадка от края стакана, мм	Глубина разрыхленного слоя	C_{daf}^{daf} шихты, %
1.Без восстановителя	7	-	0,16
2.С антрацитом	20	5	1,95
3.С полукоксом	15	12	1,88

Визуальный анализ спеков показывает, что исходная шихта с мельницы без дозировки восстановителя, имеет самую слабую усадку и не наблюдается разрыхленного слоя. Самую большую усадку дают спеки с антрацитом, причем не зависимо от дозировки восстановителя. При этом практически отсутствует разрыхленный слой. Поведение остальных спеков с полукоксом, несмотря на разную дозировку восстановителя, примерно на одном уровне (рис.14).

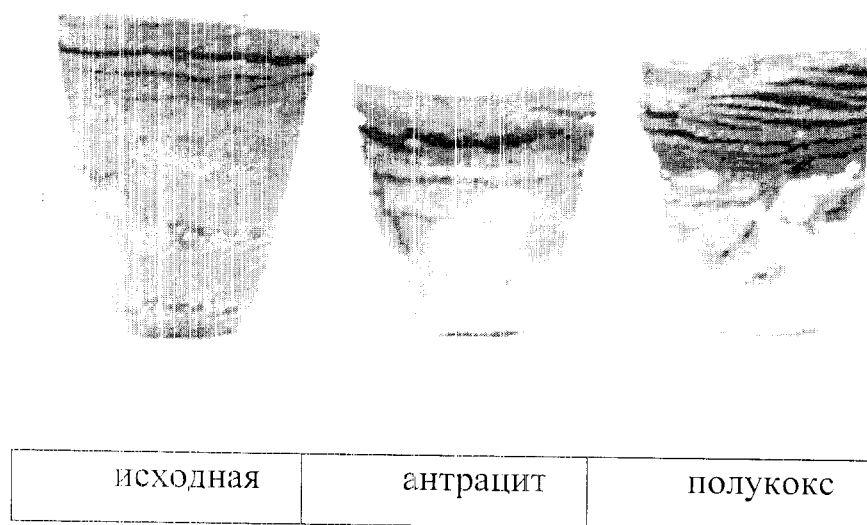


Рисунок 14 - Визуальный анализ спеков

Развернутые результаты по ПХА спеков, шламов, а также извлечениям полезных компонентов из спеков представлены в таблице №4. В этой серии рассматривались шихты с подшихтовкой полукокса и антрацита с теоретическим содержанием $C_{орг}$ в шихте на уровне 1,5; 2,0 и 2,5 %.

Спеки с дозировкой полукокса имеют более вытянутую форму, чем с антрацитом. Соответственно, спеки с дозировкой антрацита, дают усадку сильнее, что отражается на пропеченности спека.

По результатам стандартного выщелачивания заметно, что общее извлечение Na_2O и Al_2O_3 из спеков на антраците и полукоксе находится

примерно на одном уровне. Кроме этого, колебания перехода SO_3 в отвал при разных дозировках восстановителя имеют сходный характер (таблица 9).

Таблица 9 – результаты стандартного выщелачивания спеков

	Полный химический анализ										Модуль*		Извлечения		
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Cl	FeO	Сорг	@o	Msi	Na_2O	Al_2O_3	SO_3 в шлам
шихта исходная	2,50	14,50	9,60		0,40	20,90	11,60				1,42	2,33			
1. Спек с полукоксом	16,4	20,6	13	2,65	0,54	27,6	15,9	0,94	0,72	1,52	1,31	2,27			
2. Спек с полукоксом	16,3	20,4	13	2,7	0,54	27,5	15,5	0,96	0,45	2,01	1,31	2,27			
3. Спек с полукоксом	16,3	20,5	13,1	2,63	0,52	27,7	15,8	0,86	0,18	2,75	1,31	2,27			
1. Шлам с полукоксом	1,02	3,64	19,8	0,54		42	24,2	0,07					95,91	88,39	13,39
2. Шлам с полукоксом	1,17	4,31	19,6	0,16		41,1	24	0,05					95,28	86,11	3,90
3. Шлам с полукоксом	0,75	3,62	19,9	0,01		42,1	24,2	0,03					96,98	88,43	0,25
4. Спек с антрацитом	16,3	20,6	13,3	2,76	0,53	27,6	15,8	0,91	0,81	2,11	1,30	2,22			
5. Спек с антрацитом	16,4	20,6	13,6	2,84	0,54	27,6	15,8	0,92	0,54	1,91	1,31	2,17			
6. Спек с антрацитом	16,1	20,5	13,5	2,59	0,53	27,7	15,8	0,75	0,18	3,1	1,29	2,18			
4. Шлам с антрацитом	0,87	3,34	20,1	0,38		42,1	24,2	0,03					96,51	89,39	9,01
5. Шлам с антрацитом	0,89	3,55	20,4	0,32		42	24,2	0,03					96,45	88,71	7,38
6. Шлам с антрацитом	0,59	3,6	20,6	0,01		41,8	23,9	0,02					97,57	88,38	0,26

* @o – щелочной модуль, $@o = (\% \text{Na}_2\text{O} / \% \text{Al}_2\text{O}_3) * 1,645$;
 Msi – силикатный модуль, $Msi = (\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2) * 1,08$.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- проверено влияние дозровок восстановителя-полукокса в шихту спекания;
- результаты по извлечению полезных компонентов показывают, что полукокс в качестве восстановителя не уступает антрациту.

4.2. Горючий газ

Горючий газ из АСГ может быть использован как энергоноситель при производстве электрической и (или) тепловой энергии, в различных термических процессах, а также как сырье для синтеза аммиака и углеводородов.

5 КОНЦЕПЦИЯ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

5.1 Общее направление развития

Данная технология полукоксования (ЗАО "Карбоника-Ф" [31]) позволяет создать эффективный энерготехнологический комплекс, включающий выпуск нескольких видов продукции:

- сортового угля;
- зерненого буроугольного полукокса;
- электрической и тепловой энергии;
- гранулированного и формованного полукокса;
- бездымного бытового топлива.

За счет внутреннего перераспределения потоков сырья и полупродуктов имеется возможность гибкого реагирования на изменение спроса изменением доли того или иного продукта. Этот фактор, кроме экономической эффективности, обеспечивает оперативную адаптацию производства к изменениям рынка.

На рис. 15 изображена концептуальная схема производства полукокса при утилизации газа с использованием когенерационной установки, а на рис. 16 – с использованием парогазовой установки.

Эффективное использование газа при производстве полукокса по данной технологии имеет принципиальное значение, так как это самый серьезный рычаг снижения удельных приведенных затрат на единицу продукции. Прибыльность производства полукокса больше всего будет зависеть от того, насколько эффективно будет использоваться и продаваться электрическая и тепловая энергия. В этом и заключается комплексный подход к переработке угля.

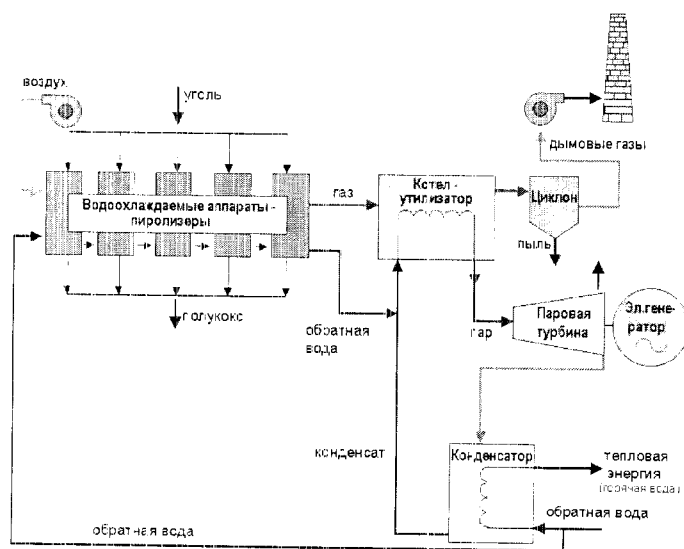


Рисунок 15 - Схема производства полукокса с утилизацией газа в когенерационной установке

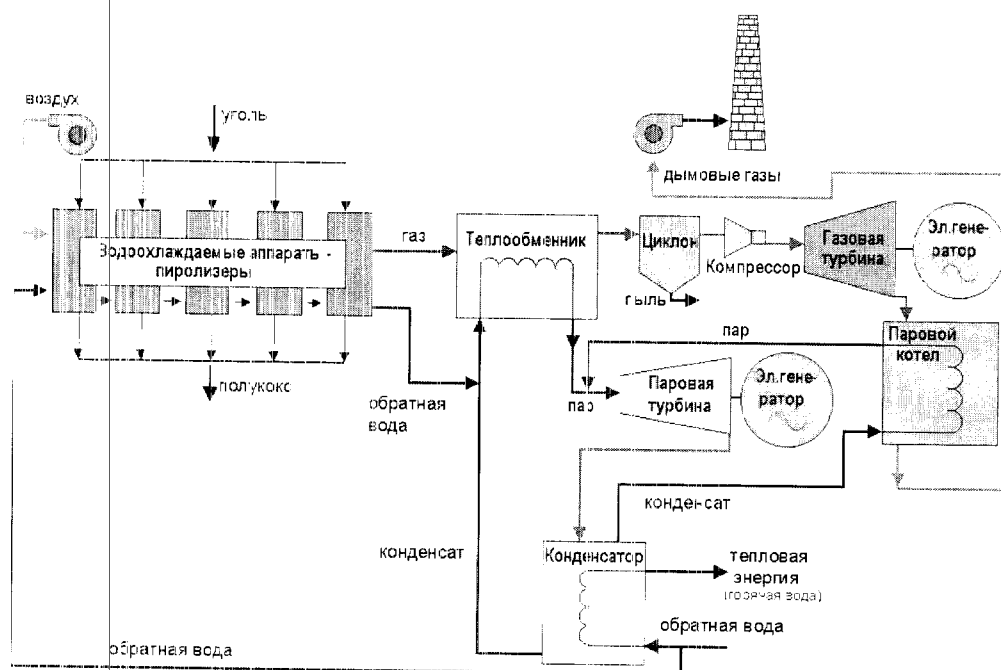


Рисунок 16 - Схема производства полукокса с утилизацией газа в парогазовой установке

5.2 Оценочные технико-экономические показатели ЭТК

Директором филиала Карбоника-Ф, д.т.н. Степановым С.Г. выполнена оценка производства полукокса, полученным по данной технологии (табл. 10-12) мощностью 1 млн т полукокса в год или 3 млн т угля в год (используется отсев после сортировки угля) [31]. Производительность выбрана исходя из потребности ОАО "Ачинский глиноземный комбинат", намеренного использовать буроугольный полукокс в производстве глиноземистого спека. При размещении на борту разреза предлагаем все производство разделить на четыре автономных модуля и вводить их в эксплуатацию поочередно.

Таблица 10 - основные показатели производства

Показатель	Единица измерения	Величина
Производительность по углю (класс 3-25)	тыс. т/год	750
	т/ч	95

Продолжение таблицы 10

Производительность по полукоксу	тыс. т/год т/ч	250 31,6
Производительность по электроэнергии	млн кВт ч в год	335
Мощность электрогенерирующей установки (КПД 30%)	МВт	42
Производительность по тепловой энергии	тыс. Гкал/год Гкал/ч	653 82,4
Численность работающих	чел.	75
Установленная электрическая мощность, включая энергоблок	кВт	8000
Потребление электроэнергии, включая энергоблок	млн кВт ч в год	44
Отпуск электроэнергии (335– 44)	млн кВт ч в год	291
Оценочная стоимость строительства, включая СМР и оборудование с монтажом, в т.ч. электрогенерирующая установка производство полукокса	млн долл.	37,7
	млн долл.	14,7
	млн долл.	23
Удельные капитальные затраты на 1 т переработанного угля	долл./т	50,3

Таблица 11 - структура эксплуатационных затрат на 1 т полукокса

Статьи затрат (включая НДС)	Величина затрат, долл./т	% от себестоимости
1. Уголь, 3 т	9,0	43.3
2. Энергоматериальные затраты	4,2	20.2
3. ФЗП с отчислениями в фонды	3,4	16.3
4. Укрупненно расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, цеховые и общезаводские расходы	4,2	20.2
Итого себестоимость	20,8	100
При выпуске 1 т полукокса производится:		
электроэнергии – 1340 кВт ч	32,1	154.3
тепловой энергии – 2,6 Гкал	10,0	48.1

Таблица 12 - укрупненная оценочная характеристика товарной продукции

№ п/п	Наименование товарной продукции	Область сбыта	Кол-во	Стоимость с НДС	
				единицы, долл./ед.	всего тыс. долл.
	Базовый вариант				
1	Рядовой энергетический уголь	ТЭК	7000 тыс. т	6,5	45500
	Энерготехнологический комплекс				
1	Сортовой энергетический уголь	ТЭК, ком.-быт. сектор	3000 тыс. т	7,8	23400
2	Отсев 0-5 мм	ТЭК	1000 тыс. т	6,5	6500
3	Полукокс	Металлургия (ОАО "АГК")	1000 тыс. т	20	20000
4	Электроэнергия	Собств. нужды, ком.-быт. сектор	1164 млн кВт ч	0,024	27940

Продолжение таблицы 12

5	Тепловая энергия	Собств.нужды, ком.-быт. сектор	2612 тыс. Гкал	3,84	10030
	Всего				87870
	Итого баланс по отношению к базовому варианту				+42370

В расчетах использованы энергетические тарифы, действующие в январе 2002 года.

Укрупненно эксплуатационные издержки, связанные с функционированием нового производства, оценивается в 8,6 млн долл./год.

Принимая себестоимость исходного сырья 3 долл./т, можно предположить, что окупаемость инвестиционного проекта составит:

$$4 \ 37700 / (42370 - 8600) = 4,5 \text{ года}$$

после выхода на проектную мощность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ запасов невозобновляемых источников энергии не дает оснований всерьёз рассуждать о глобальной замене нефтяного сырья углем в обозримом будущем. Масштабы переработки угля будут определяться только конкурентоспособностью получаемых из угля целевых продуктов.

Обзор технологий переработки угля, реализованных в промышленном масштабе, и оценка их применимости для Шубаркольского угольного разреза позволяют сделать вывод, что наиболее перспективными являются внутрицикловая газификация с производством электроэнергии и термическая переработка угля с получением твердого углеродсодержащего продукта – полукокса, используемого как технологическое топливо, и сырье для формованного кокса и брикетов.

Технологический процесс комбинированного производства горючего газа и полукокса из Шубаркольского угля наиболее полно отвечает современным требованиям к технологиям переработки угля и, благодаря простоте аппаратного оформления и экологической безопасности, позволяет создать эффективный энерготехнологический комплекс, включающий выпуск нескольких видов продукции:

- сортового угля;
- зерненого буроугольного полукокса;
- электрической и тепловой энергии;
- гранулированного и формованного полукокса;
- бездымного бытового топлива.

За счет внутреннего перераспределения потоков сырья и полупродуктов имеется возможность гибкого реагирования на изменение спроса изменением доли того или иного продукта. Этот фактор, кроме экономической эффективности, обеспечивает оперативную адаптацию производства к изменениям рынка.

Список использованных источников

1. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей. – М.: Химия, 1996, – С. 50-57
2. Алиев С.Б. Реструктуризация угольной промышленности Казахстана. // Уголь. – 2001. – № 9. – С. 54-55.
3. Саламов А.А. Парогазовые установки с газификацией топлива. // Теплоэнергетика. – 2002. – № 6. – С. 74-77.
4. Уилсон, К.Л. Уголь – мост в будущее / К.Л. Уилсон. – М.: Недра, 1985. – 264 с.
5. Chohey, N.P. Gasification and liquefaction alike find timely roles that keep coal-processing technology up-to-date / N.P. Chohey, J. Chowdhury, Ch. Crabb et al. // Chemical Engineering (USA). – 1998. – Vol. 105, No 10. – P 35-40.
6. Гориславец С. П. Пиролиз углеводородного сырья/ С. П. Гориславец, Д. Н. Тменов, В. И. Майоров; АН УССР, Институт газа. – Киев: «Наук. Думка», 1977. – 307 с.
7. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов 4-е изд., перераб. доп. – М. Химия, 1988. – 592 с.
8. Химические вещества из угля: Пер. с нем. / Под ред. И.В. Калечица – М.: Химия, 1980. – 616 с.
9. Mastral, A.M. Application of coal conversion technology to tire processing / A.M. Mastral, R. Murillo, M.S. Callen, T. Garcia // Fuel Processing Technology. – 1999. – Vol. 60, No 3. – P. 231-242.
10. Степанов, С.Г. Промышленные технологии переработки угля: перспективы использования в Канско-Ачинском угольном бассейне / С.Г. Степанов. – Красноярск: Краснояр. гос. ун-т, 2002. – 85 с.
11. Школлер, М.Б. Полукоксование каменных и бурых углей / М.Б. Школлер. – Новскузнецк: Инженерная академия России. Кузбас. филиал, 2001. – 232 с.
12. Motheson, T.W. Smokeless fuels, carbonized coal and the British experience with domestic appliances / T.W. Motheson. – Lower Hutt, UK: CRL Energy Ltd, 2001. – 17 p.
13. Dry, M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000 / M.E. Dry // Catalysis Today. – 2002. – Vol. 71, No 3. – P. 227-241.
14. Березинец, П.А. Перспективные парогазовые установки с газификацией канско-ачинского угля для экологически чистой Березовской ГРЭС-2 / П.А. Березинец, В.И. Горин, Ю.В. Нестеров и др. // Теплоэнергетика. – 1991. – № 6. – С. 18-24.
15. Прутковский, Е.Н. Повышение экологической эффективности ТЭС при поэтапном совершенствовании ПГУ с газификацией угля / Е.Н. Прутковский, Л.П. Сафонов, В.С. Варварский и др. // Теплоэнергетика. – 1993. – № 9. – С. 50-56.
16. Someus, G.E. Clean coal: preventive pretreatment – solid fuel cleaning technology for 50 MW-300 MW solid fuel clean power generation / G.E. Someus //

- World Sustainable Energy Journal. – 2001. – Vol. 5, No 2. – P. 16-18.
17. Stambler, I. Improved IGCC designs cutting costs and improving efficiencies / I. Stambler // Gas Turbine World. – 2001. – Vol. 31, No 5. – P. 22-26.
 18. Schobert, H.H. Chemicals and materials from coal in the 21st century / H.H. Schobert, C. Song // Fuel. – 2002. – Vol. 81, No 1. – P. 15-32.
 19. Альтшулер, В.С. Новые процессы газификации твердого топлива / В.С. Альтшулер. – М.: Недра, 1976. – 279 с.
 20. Coal Gasification Processes / Ed. by P. Nowacki. – Park Ridge: Noyes Data Corporation, 1981. – 386 p.
 21. Померанцев, Б.В. Основы практической теории горения / Б.В. Померанцев, К.И. Арефьев, Д.Б. Ахмедов. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
 22. Розен, А.М. Масштабный переход в химической технологии. Разработка промышленных аппаратов методом гидродинамического моделирования / А.М. Розен. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
 23. Виленский, Т.В. Динамика горения пылевидного топлива / Т.В. Виленский, Д.М. Хзмалян. – М.: Энергия, 1977. – 248 с.
 24. Бабий, В.И. Газогенератор горнового типа для парогазовой установки мощностью 250 МВт / В.И. Бабий, С.Н. Сушков, Е.В. Щукин и др. // Процессы горения и газификации твердого топлива: Сб. научн. тр. ЭНИН им. Г.М. Кржижановского. – М., 1983. – С. 107-113.
 25. Кузнецов, Б.Н. Новые подходы в переработке твердого органического сырья / Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, С.А. Кузнецова. – Красноярск: Ин-т химии природн. органич. сырья, 1991. – 372 с.
 26. Степанов, С.Г. Производство полукокса из канско-ачинских углей и использование его в цветной металлургии / С.Г. Степанов // Ресурсы России. – 2002. – № 2. – С. 36-42.
 27. Хзмалян, Д.М. Теория топочных процессов / Д.М. Хзмалян. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
 28. Рамбуш Н.Э. Газогенераторы / Н.Э. Рамбуш. – М.: ГОНТИ, 1939. – 248 с.
 29. Твердохлебов С.А., Каулин В.В. Исследование физико – химических характеристик материала по длине печи. Вестник ПаУ.-2004.- №1.-С.199-205.
 30. Мальц Н.С. Новое в производстве глинозёма по схемам Байер-спекание. М.: «Металлургия», 1989 - 176с.
 31. Степанов, С.Г. Технология совмещенного производства полукокса и горючего газа из угля / С.Г. Степанов, С.Р. Исламов, А.Б. Морозов // Уголь. – 2002. – № 6. – С. 27-29.