

УДК 51-73:536.244:662.741.34

DOI: 10.15372/ChUR20160304

## Газификация низкосортных углей и углеотходов в режиме фильтрационного горения

Е. А. САЛГАНСКИЙ, В. М. КИСЛОВ, С. В. ГЛАЗОВ, Ю. Ю. КОЛЕСНИКОВА, А. Ф. ЖОЛУДЕВ

*Институт проблем химической физики РАН,  
проспект Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл. 142432 (Россия)**E-mail: vmkislov@icp.ac.ru*

### Аннотация

На примере бурого угля, золы уноса и КЕКа представлены результаты газификации низкосортных углей и углеотходов в фильтрационном режиме со сверхadiaбатическими разогревами. Газификация низкосортных углей и углеотходов позволяет получать горючий газ с теплотой сгорания от 2 до 5 МДж/м<sup>3</sup> и обеспечивает высокую степень сгорания углерода. Кроме того, можно получить до 10 мас. % жидких углеводородов с теплотой сгорания 32 МДж/кг, представляющих ценность для химической промышленности.

**Ключевые слова:** газификация, фильтрационное горение, пиролиз, низкосортные угли, углеотходы, энергетика, экология

### ВВЕДЕНИЕ

Примерно 70 % запасов угля в России составляют бурые угли, из которых значительная часть относится к низкосортным и некондиционным углям [1]. Эти угли отличаются высокой зольностью (более 30 %) и влажностью (до 30 %), а также низкой теплотой сгорания (обычно не более 12 МДж/кг на рабочую массу угля) [2]. Кроме того, накоплены большие объемы низкокалорийных отходов добычи, обогащения и неполного сгорания углей, близкие по характеристикам к низкосортным углям. Ежегодно образуется до 30 млн т золы, содержащей от 10 до 30 % углерода, из которых используется только примерно 10 %, и более 1 млрд т отходов добычи и углеобогащения, из которых используется или утилизируется (в основном, засыпается обратно в шахты для предотвращения провала грунта) примерно половина [3].

Низкосортные угли и углеотходы, как правило, используются в теплоэнергетике, однако сжигание традиционными методами материалов с содержанием золы выше 40 % за-

труднено, так как значительно повышаются затраты на оборудование, подготовку топлива к сжиганию, обслуживание и ремонт узлов энергосистемы, систему очистки дымовых газов и утилизацию золы. Использование низкосортных углей и углеотходов существенно сдерживается тем, что их состав сильно варьирует [2].

В настоящее время разрабатывается большое число методов сжигания низкосортных углей и углеотходов, в которых стабилизация горения и достижение полноты сгорания углерода достигаются за счет улучшения конструкции (например, создания в печи дополнительной тяги) или совместного сжигания с мазутом или природным газом. Также ведется разработка технологий плазмохимического сжигания низкосортных углей. Тем не менее низкосортные угли и углеотходы нередко выбрасываются в отвалы, поскольку их использование нерентабельно из-за относительно высоких затрат на сжигание и низкой энергоэффективности.

За многие годы интенсивной добычи угля накоплены огромные объемы углеотходов. Углеотвалы требуют больших площадей, а со-

держась в них углерод и другие химические вещества представляют пожарную и экологическую опасность. Земли, занятые под хранение углеотходов, также требуют последующей дорогостоящей рекультивации [4].

Ранее было показано, что одним из перспективных методов переработки низкосортных твердых топлив является метод фильтрационного горения со сверхдиабатическими разогревами – метод сверхдиабатического горения (СГ) [5–10]. Он позволяет без дополнительных энергозатрат получить горючий газ и жидкие углеводороды, а зола практически не содержит углерод. Кроме того, процесс мало чувствителен к изменению в широких пределах зольности и влажности топлива.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование газификации различных видов низкосортных углей и углеотходов методом СГ с получением из них энергии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по паровоздушной газификации углей и углеотходов проводили в кварцевом реакторе диаметром 46 мм (рис. 1) [5]. В ходе эксперимента измеряли температурные профили, состав продукт-газа и скорость горения. Анализ проб газообразных продуктов осуществляли с помощью хроматографа “Кристалл-5000” и масс-спектрометра МХ-1302, который позволяет анализировать соединения, находящиеся при нормальных условиях в газообразном состоянии. В качестве окислителя использовали паровоздушные смеси с объемным отношением водяного пара к кислороду  $[H_2O]/[O_2] = 0-6.3$ . Расход воздуха во всех экспериментах оставался постоянным и был равен  $680 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ .

ТАБЛИЦА 1

Характеристики использованных низкосортных углей и углеотходов

Образцы	Элементный состав сухого топлива, %					$A^d$ , %	$Q_H$ , МДж/кг	$T_{пл}$ , °С
	С	Н	О	Н	С			
Зола уноса № 1	8–12	0	0	0	0	88–92	2.7–4.0	800–850
Зола уноса № 2	20	0	0	0	0	80.0	6.8	≤1050
Тульский уголь	39.2	3.2	20.2	1.5	2.3	33.6	14.6	1450
КЕК	57.4	4.4	6.4	2.0	0	28.9	23.2	1000

Примечание.  $Q_H$  – низшая теплота сгорания,  $T_{пл}$  – температура плавления золы.

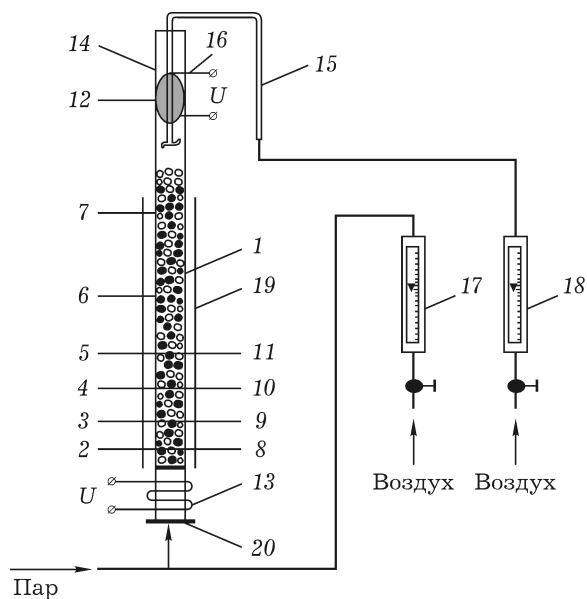


Рис. 1. Схема кварцевой установки фильтрационного горения: 1 – реактор, 2–12 – термометры, 13 – инициатор с нагревающей спиралью, 14 – дожигатель продукт-газа, 15 – воздухопровод дожигателя, 16 – электроспираль поджига продукт-газа, 17, 18 – ротаметры, 19 – теплоотражающий экран, 20 – нижний фланец.

Эксперименты по газификации углеотходов проводили на типичных представителях низкосортных углей и углеотходов: двух видах золы уноса ТЭЦ, тульского угля и отхода углеобогащения методом флотации – КЕКа (табл. 1). В экспериментах использовали тульский уголь марки Б2. Влажность образцов не превышала 50 %, выход летучих – 48–50 %.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния зольности топлива на температуру горения и теплоту сгорания продукт-газа, которая определяет КПД

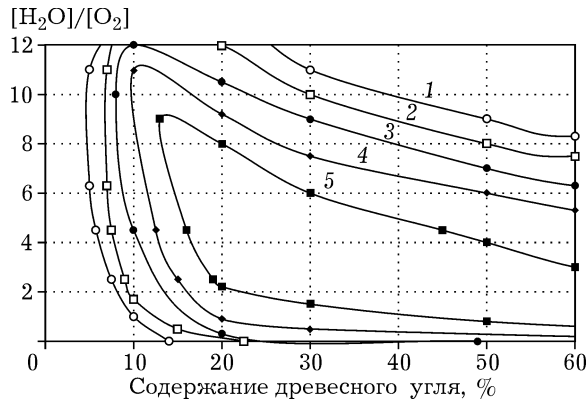


Рис. 2. Диаграмма равных значений теплоты сгорания продукт-газа при паровоздушной газификации различных модельных смесей древесного угля и крошки шамотного кирпича. Теплота сгорания, МДж/м³: 2.0 (1), 2.5 (2), 3.0 (3), 3.5 (4), 4.0 (5).

процесса, проведены эксперименты на модельных смесях, состоящих из древесного угля и инертного материала. При паровоздушной газификации смесей с содержанием углерода 5–60 % образуется горючий газ с теплотой сгорания 2–4.5 МДж/м³. Существенное увеличение максимальной для данных смесей теплоты сгорания продукт-газа (с 2.1 до 4.5 МДж/м³) происходит с повышением содержания угля с 5 до 20 %. При увеличении содержания угля в смеси до 60 % максимальная теплота сгорания продукт-газа постепенно снижается до 4.1 МДж/м³ (рис. 2). Наибольшая для этих составов теплота сгорания продукт-газа (до

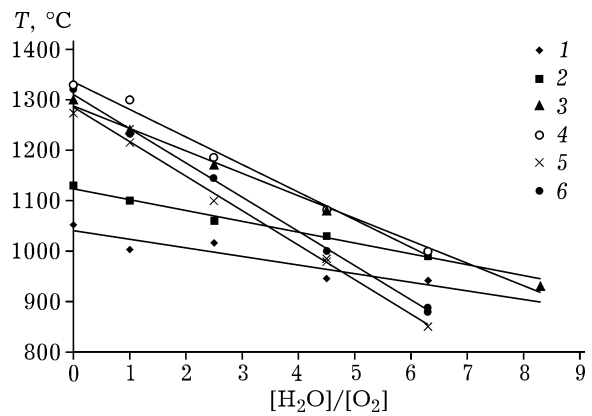


Рис. 3. Зависимость температуры горения при паровоздушной газификации различных модельных смесей древесного угля и крошки шамотного кирпича. Содержание угля, %: 5 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 50 (5), 60 (6).

4.5 МДж/м³) достигается в узкой области (на рис. 2 не показана), примерно соответствующей содержанию углерода 20–27 % и объемному отношению в окислителе водяного пара к кислороду  $[H_2O]/[O_2] = 4.5-6.3$ .

Температура горения смесей с содержанием угля 5–60 % при  $[H_2O]/[O_2] = 0-6.3$  варьирует в диапазоне 900–1300 °С (рис. 3). Увеличение содержания пара в окислителе для всех составов смесей приводит к линейному снижению температуры горения. Чем выше доля угля в смеси, тем значительно снижается температура горения при увеличении расхода водяного пара. Во всех экспериментах имеет

ТАБЛИЦА 2

Характеристики газификации золы уноса

Показатели	Зола уноса № 2		Зола уноса № 1	
Содержание углерода в брикете, %	15	15	10	7.5
Размер брикетов, мм	10×10×10	10×10×10	7×7×7	7×7×7
$[H_2O/O_2]$	1	3	2	2
Температура горения, °С	1170	1055	970	920
Состав газа, %:				
CO <sub>2</sub>	18.2	17.1	16.3	19.2
Ar	0.75	0.74	0.86	0.9
N <sub>2</sub>	62.7	62.2	72.08	76.2
CO	7.52	9.16	4.62	1.4
CH <sub>4</sub>	0.06	0	0.47	0.04
H <sub>2</sub>	10.7	10.7	5.67	2.2
Q, МДж/м³	2.13	2.32	1.1	0.5
Содержание углерода в остатке, %	10–12	5–6	3–5	3–5

место полный расход находящегося в смеси древесного угля и кислорода, содержащегося в окислителе.

Золу уноса компактировали с помощью добавок глины (до 20 %) или 5–7 % цемента марки М-500, что снижало долю горючей части с 10–12 до 7.5–10 % (зола уноса № 1) и с 20 до 15 % (зола уноса № 2), а также затрудняло взаимодействие углерода с окислителем. Результаты экспериментов по газификации компактированной золы уноса приведены в табл. 2.

Основная трудность при горении данной золы уноса заключается в низкой температуре плавления минеральной части (800–1000 °С), что вынуждало вести процесс при низких температурах горения. При соблюдении этих условий твердые продукты сгорания представляли собой довольно прочные гранулы. Содержание в них остаточного углерода в зависимости от режима горения изменялось от 3 до 10 %. При низких температурах горения (800–850 °С и ниже) уменьшение степени выгорания обусловлено низкой скоростью химических реакций. При температурах горения, превышающих температуру плавления минеральной компоненты, снижение степени выгорания вызвано оплавлением частиц, что препятствовало проникновению окислителя в глубь частицы.

Наличие в твердых продуктах несгоревшего углерода указывает на повышение доли негорючего компонента.

Для систем с содержанием углерода менее 20 % это сильно влияет на характеристики СГ. Как показали эксперименты на модельных смесях, при газификации составов с содержанием углерода 7.5–15 % может быть получен горючий газ с тепловой сгорания 2–3.5 МДж/м<sup>3</sup>, однако при СГ составов с золой уноса продукт-газ с теплотой сгорания 2 МДж/м<sup>3</sup> получен только из составов с содержанием углерода 15 %. Если содержание углерода в составе равно 7.5–10 %, то при горении получают практически негорючие газообразные продукты с теплотой сгорания до 1.1 МДж/м<sup>3</sup>.

Таким образом, полученные результаты показали, что при паровоздушной газификации золы уноса в режиме СГ можно получить низкокалорийный горючий газ и снизить остаточное содержание углерода до 3–5 %. Основная сложность при горении золы уноса состоит в необходимости проведения процесса при низких температурах (900 °С) из-за низкой температуры плавления минеральной части. Это отражается на теплоте сгорания газообразных продуктов и степени превращения горючего материала.

Эксперименты показали, что при газификации топлива с содержанием углерода более 30 % и температурой плавления золы не ниже 1100–1200 °С в топливо целесообразно добавлять некоторое количество инертного компонента. Высокая температура плавления

ТАБЛИЦА 3

Газификация образцов тульского угля с различным содержанием пара в окислителе

Показатели	Соотношение [H <sub>2</sub> O]/[O <sub>2</sub> ], моль/моль					
	0	1	1.5	2	3	4
Температура горения, °С	1300	1210	1160	1150	1070	1010
Состав газа, об. %:						
CO <sub>2</sub>	7.14	8.97	9.1	10.2	12.27	15.2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.09	0.05	0.05	0.04	0.04	0.09
Ar	0.76	0.63	0.59	0.58	0.55	0.58
O <sub>2</sub>	0.28	0.07	0.07	0.11	0.04	0.4
N <sub>2</sub>	63.86	52.09	49.71	48.96	46.21	49
CO	21.12	23.08	21.53	20.6	16.68	14
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.29	0.29	0.27	0.28	0.26	0.37
CH <sub>4</sub>	1.0	1.24	1.4	1.43	1.35	1.46
H <sub>2</sub>	5.46	14.58	17.28	17.8	22.6	18.8
Q, МДж/м <sup>3</sup>	3.9	5.1	5.3	5.2	5.2	4.6

золы тульского угля (1450 °С) снимает ограничения на работу в высокотемпературных режимах СГ.

Проведены эксперименты по газификации смесей тульского угля с инертным материалом. Соотношение масс инертного материала к углю варьировало от 0 до 2, объемное отношение  $[H_2O]/[O_2]$  в окислителе изменялось в интервале от 0 до 4. Обнаружено (табл. 3), что при СГ смесей угля с добавкой инертного материала увеличение количества последнего слабо влияет на температуру горения (970–1060 °С); содержание в продукт-газе СО и  $H_2$  значительно снижается, а теплота сгорания газообразных продуктов уменьшается с 5 до 3 МДж/м<sup>3</sup>.

Оценки показали, что при СГ тульского угля без добавок инертного материала содержание углерода в коксе, попадающем в зону горения, близко к таковому в условиях теплового резонанса в волне горения. Добавка инертного материала приводит к отклонению от оптимума и снижению теплоты сгорания газообразных продуктов.

При газификации тульского угля без добавки инертного материала температура горения изменялась от 1000 до 1300 °С, содержание углерода в продуктах сгорания не превышало 2–5 % (см. табл. 3). Максимальная теплота сгорания продукт-газа (5.3 МДж/м<sup>3</sup>) выше, чем в случае сгорания древесного угля, за счет высококалорийных газов пиролиза.

В исходном виде образцы КЕКa представляют собой пастообразную массу с влажностью 40 %. После высыхания до 20 % КЕК отвердевает и пригоден для дробления и последующего сжигания. Эксперименты показали (табл. 4), что состав сухого продукт-газа и скорость горения сухого и влажного КЕКa практически не изменяются, однако выход смол снижается с 10 до 7.5 %.

Как и при СГ золы уноса, температура плавления золы КЕКa (1000 °С) существенно ограничивает выбор режима газификации и влияет на содержание углерода в твердых продуктах сгорания. Уменьшение среднего размера частиц с 10 до 4 мм позволило снизить содержание углерода в золе с 10–14 до 2–3 %, при этом температура горения (примерно 1000 °С) и теплота сгорания газообразных продуктов (2.5–2.7 МДж/м<sup>3</sup>) практически не изменились. При добавке в окислитель паров воды при соотношении  $[H_2O]/[O_2] = 2$  температура горения понизилась до 960 °С, теплота сгорания продукт-газа выросла до 3.9 МДж/м<sup>3</sup>, при этом степень выгорания углерода не уменьшилась.

Добавив к частицам КЕКa инертный материал и увеличив расход пара, можно получить продукт-газ с теплотой сгорания выше 3.9 МДж/м<sup>3</sup>. Так, при увеличении доли минеральной компоненты в КЕКe с 30 до 65 % и

ТАБЛИЦА 4  
Характеристики газификации образцов КЕКa с различной влажностью

Показатели	Влажность, %							
	0	20	20	0	0	0	0	0
Зольность, %	29.8	29.8	29.8	29.8	29.8	29.8	56.2	64.4
Размер частиц, мм	10×10×3	10×10×3	3–5	3–5	5–7	5–7	5–7	5–7
$[H_2O]/[O_2]$	0	0	0	2	1	2	4.5	
Температура горения, °С	1000	1064	990	963	910	1000	910	
Состав газа, %:								
CO <sub>2</sub>	14.6	12.3	12.1	13.08	13.6	13.81	12.22	12.88
Ar	0.89	0.89	0.91	0.88	0.76	0.86	0.74	0.72
N <sub>2</sub>	67.3	67.0	68.8	67.65	57.1	65.51	55.44	54.25
CO	7.73	11.1	12.5	11.71	11.7	9.34	13.73	12.39
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.11	0.08	0.08	0.07	0.11	0.07	0.07	0.09
CH <sub>4</sub>	2.43	1.97	1.34	1.41	2.36	1.85	1.46	2.16
H <sub>2</sub>	6.83	6.54	3.64	5.2	14.2	8.56	16.34	17.51
Q, МДж/м <sup>3</sup>	2.65	2.86	2.50	2.6	3.9	2.8	4.1	4.3
Доля углерода в золе, %	11.0	13.0	3.0	2.5	5.0	12.0	15.5	

соотношения  $[H_2O]/[O_2]$  с 2 до 4.5 образуется продукт-газ с теплотой сгорания 4.3 МДж/м<sup>3</sup>. Однако при этом содержание несгоревшего углерода возрастает до 15.5 %, поэтому применять такой способ повышения теплоты сгорания продукт-газа нецелесообразно.

При газификации некондиционных углей и углеотходов в режиме СГ помимо газообразных продуктов можно получать смолы пиролиза – ценное сырье для химической промышленности. В наших экспериментах выход смол из тульского угля и КЕКа составлял 10 %, их средний элементный состав следующий, %: С 77, Н 7, О 12, N 2, S 2; теплота сгорания 32 МДж/кг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты на смесях, моделирующих различные виды углеотходов, показали, что при паровоздушной газификации смесей с содержанием углерода 5–60 % в режиме СГ температура горения может изменяться в диапазоне 900–1300 °С. При этом образуется горючий газ с теплотой сгорания 2–3 МДж/м<sup>3</sup> (при содержании угля 5–10 %) и 4.0–4.5 МДж/м<sup>3</sup> (при содержании угля 20–60 %). Из низкосортных углей и углеотходов горючий газ с теплотой сгорания более 2 МДж/м<sup>3</sup> удалось получить только при СГ топлив с содержанием углерода выше 15 %.

Путем СГ низкосортных углей и углеотходов можно получать горючий газ с теплотой сгорания 2–5 МДж/м<sup>3</sup> и обеспечивать высокую степень сгорания углерода. Кроме того, при переработке углеотходов, не подвергавшихся сильному тепловому воздействию, можно получить до 10 мас. % жидких углеводородов, представляющих ценность для химической промышленности.

Выбор режима переработки низкосортных углей и углеотходов методом СГ определяется содержанием в них углерода и температурой плавления золы. Низкая температура плавления золы низкосортных углей и углеотходов служит основной причиной выбора низкотемпературных режимов СГ с относительно невысокими параметрами. Для переработки низкосортных углей и углеотходов в режиме СГ дополнительных затрат энергии (газ, мазут, электроэнергия) не требуется, поскольку процесс можно осуществить за счет сгорания коксового остатка.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН №14 “Научные основы создания новых функциональных материалов”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Горная энциклопедия / Под ред. Е. А. Козловского. М.: Сов. энциклопедия, 1984–1991.
- 2 Белосельский Б. С., Барышев В. И. Низкосортные энергетические топлива: Особенности подготовки и сжигания. М.: Энергоатомиздат, 1989. 136 с.
- 3 Сборник удельных показателей образования отходов производства и потребления. М.: Гос. комитет РФ по охране окружающей среды, 1999, 71 с.
- 4 Сенкус В. В., Майер В. Ф. // ЭКО-бюллетень ИнЭКА. 2002. № 2 (73).
- 5 Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 3. С. 30–38.
- 6 Манелис Г. Б., Глазов С. В., Салганский Е. А., Лемперт Д. Б. // Усп. химии. 2012. 81 (9). С. 855–873.
- 7 Toledo M. G., Utria K. S., González F. A., Zúñiga J. P., Saveliev A. V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 6942–6948.
- 8 Lutsenko N. A. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. Vol. 72. P. 602–608.
- 9 Anufriev I. S., Strizhak P. A., Chernetskiy M. Yu., Shadrin E. Yu., Sharypov O. V. // Techn. Phys. Lett. 2015. Vol. 8(41). P. 727–730.
- 10 Manelis G. B., Glazov S. V., Salgansky E. A., Lempert D. B., Gudkova I. Yu., Domashnev I. A., Kolesnikova A. M., Kislov V. M., Kolesnikova Yu. Yu. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2016. Vol. 92. P. 744–750.