

УДК 533.9.004.14; 621.039.6

## ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТОПЛИВ

*Мессерле В.Е., \*Устименко А.Б., \*Осадчая Э.Ф.*

*Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия,  
Институт проблем горения,*

*\* НТО Плазмотехника, научно-исследовательский Институт  
экспериментальной и теоретической физики КазНУ им. аль-Фараби,  
г. Алматы, Казахстан, E-mail: ust@physics.kz*

В настоящей работе представлены результаты многолетних исследований плазмохимических технологий пиролиза, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации и комплексной переработки твердых топлив и крекинга углеводородных газов [1]. Применение этих технологий для получения целевых продуктов (водород, технический углерод, углеводородные газы, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы угля (ММУ)) соответствует современным эколого-экономическим требованиям, предъявляемым к энергетике, металлургии и химической промышленности.

Технологии плазменной конверсии углеродсодержащего сырья (уголь, нефтяной кокс, углеводородные газы) характеризуются высоким уровнем температур и, соответственно, высокой степенью его термохимических превращений в целевые продукты.

На рис. 1а–в для примера представлен характерный равновесный состав газовой и конденсированной фаз при плазменной комплексной переработке низкосортного каменного угля зольностью 40% и теплотой сгорания 16632 кДж/кг. Состав смеси: 100 кг угля + 40,25 кг пара. Газовая фаза (рис. 1а) продуктов комплексной переработки угля представлена главным образом синтез-газом, концентрация которого достигает при 1500 К 99 об.%. Суммарная концентрация атомарного и молекулярного водорода, изменяясь в диапазоне 48 – 59 %, выше концентрации СО во всем диапазоне температур. С увеличением температуры концентрация монооксида углерода снижается с 47 % при 1500 К и до 34 % при 4000 К. Большая часть компонентов ММУ начинает переходить из конденсированной фазы (рис. 1в) в газовую (рис. 1б) при температуре выше 1500 К и полностью переходят в газовую фазу при температуре выше 2600 К (рис. 1в). При температурах, превышающих 3000 К, в газовой фазе присутствуют в основном Si, Al, Ca, Fe, Na и соединения SiO, SiH, AlH и SiS. Последние с повышением температуры диссоциируют на соответствующие элементы. Отметим, что при этом удельные энергозатраты монотонно возрастают от 1 кВт ч/кг при температуре 1000 К до 6,9 кВт ч/кг при 4000 К. Из рис. 1г видно, что при комплексной переработке угля в паровой плазме степень газификации достигает 100% при температурах, превышающих 1800К. В области температур 1300–1700К наблюдается замедление роста степени газификации. Это связано с тем, что практически весь вносимый в систему пар израсходован и в газовой фазе не остается кислорода, необходимого для газификации оставшегося твердого углерода. При увеличении температуры начинаются процессы конверсии составляющих минеральной массы угля. В результате в газовой фазе появляется кислород в достаточном количестве, чтобы завершить процесс газификации углерода.

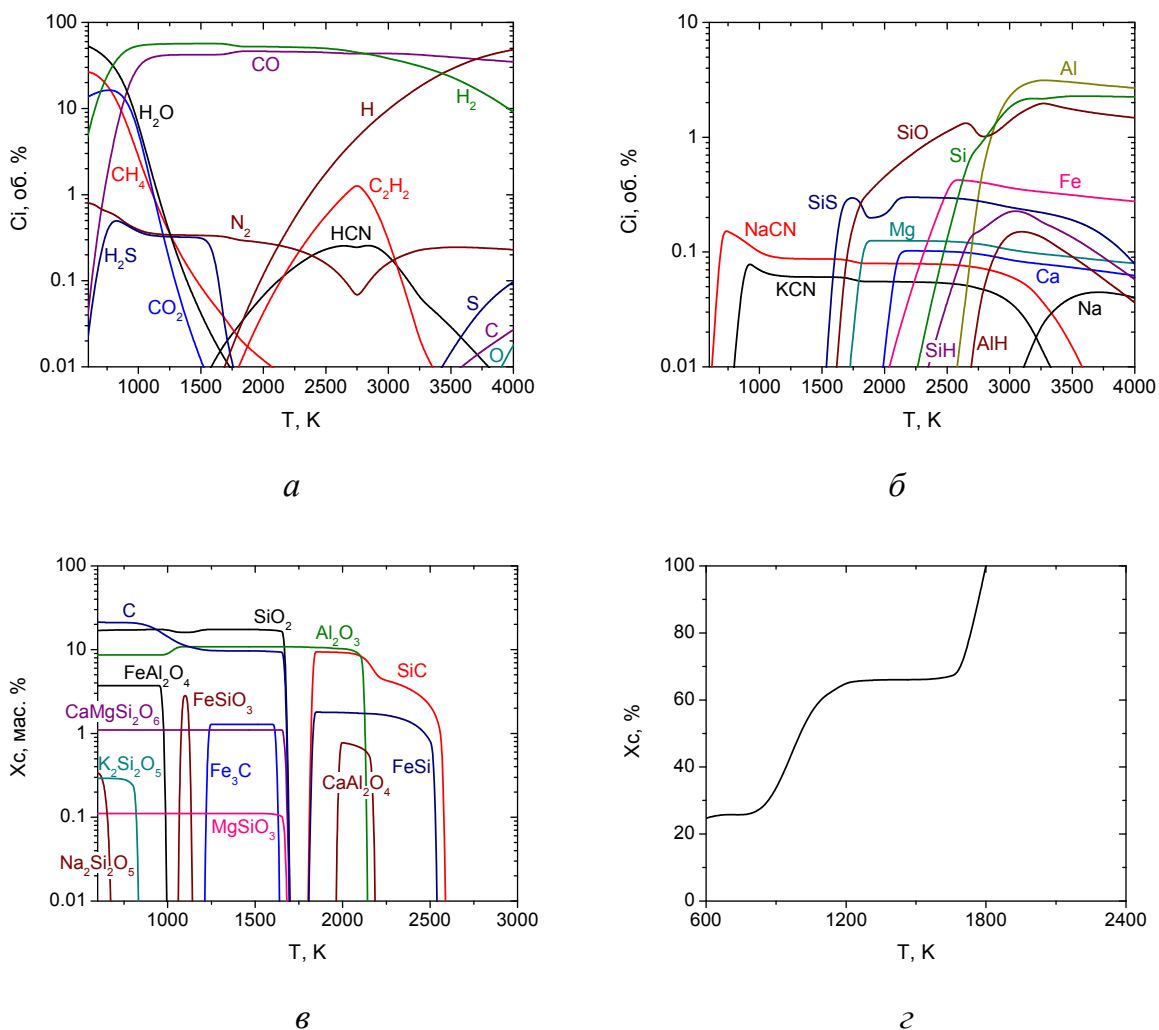


Рис. 1. Температурная зависимость концентраций органических (а) и минеральных (б) компонентов в газовой фазе и компонентов конденсированной фазы (в) и степени газификации угля (г) на процесс при комплексной переработке угля

Технология плазмохимического крекинга заключается в нагреве углеводородных газов в электродуговом совмещенном реакторе (рис. 2) до температуры их пиролиза (1900–2300 К) с образованием в едином технологическом процессе высокодисперсного технического углерода и водорода. Термодинамические расчеты пиролиза пропано-бутановой смеси по программе TERRA показали, что практически во всем диапазоне температур в газовой фазе преобладает водород с концентрацией, близкой к 20 масс. %. В интервале температур 2500–5000 К в газовой фазе присутствует ряд углеводородов (C<sub>3</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> и др.), которые с повышением температуры диссоциируют на составляющие их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод (C(c)) полностью переходит в газовую при температуре выше 3200 К.

Плазмохимическая гидрогенизация твердых топлив, представляющая собой пиролиз угля в водородной среде, позволяет получить из дешевых низкосортных углей путем их обработки водородной плазмой ацетилен и другие непредельные углеводороды (этилен C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, пропилен C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, этан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и др.) [2]. Плазмохимическая гидрогенизация угля является новым и малоизученным про-

цессом прямого получения ацетилена и алкенов в газовой фазе в отличие от традиционных процессов гидрогенизации (ожижения) углей. В результате экспериментов по гидрогенизации низкосортного угля в плазмохимическом реакторе (рис. 2) при его мощности 50 кВт и расходах угля 3 кг/ч и пропанобутановой смеси 150 л/ч получен газ следующего состава, масс. %:  $C_2H_6=50$ ,  $C_2H_2=30$ ,  $C_2H_4=10$ .

Плазменное воспламенение углей основано на плазмохимической подготовке топлив к сжиганию, результатом которой является образование из низкосортного угля высокорекреакционного двухкомпонентного топлива (горючий газ и коксовый остаток). Высокореакционное двухкомпонентное топливо образуется уже при  $T = 900-1200$  К, что позволяет проводить данный процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,05-0,4 кВт ч/кг угля) и эффективно использовать на ТЭС для безмазутной растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела [3]. На рис. 3 показан процесс самовоспламенения высокорекреакционного двухкомпонентного топлива в открытом пространстве.

Плазменная газификация и комплексная переработка углей для получения синтез-газа и ценных компонентов из ММУ исследовались на универсальной экспериментальной установке (рис. 2). С экологической точки зрения эти технологии наиболее перспективны. Их сущность состоит в нагревании угольной пыли электродуговой плазмой, являющейся окислителем, до температуры полной газификации, при которой органическая масса угля превращается в экологически чистое топливо – синтез-газ, свободный от частиц золы, оксидов азота и серы. При комплексной переработке углей одновременно с газификацией органической массы в том же реакционном объеме происходит восстановление оксидов ММУ углеродом коксового остатка (рис. 1) и образование ценных компонентов, таких как технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций, а также микроэлементы редких металлов: уран, молибден, ванадий и др.

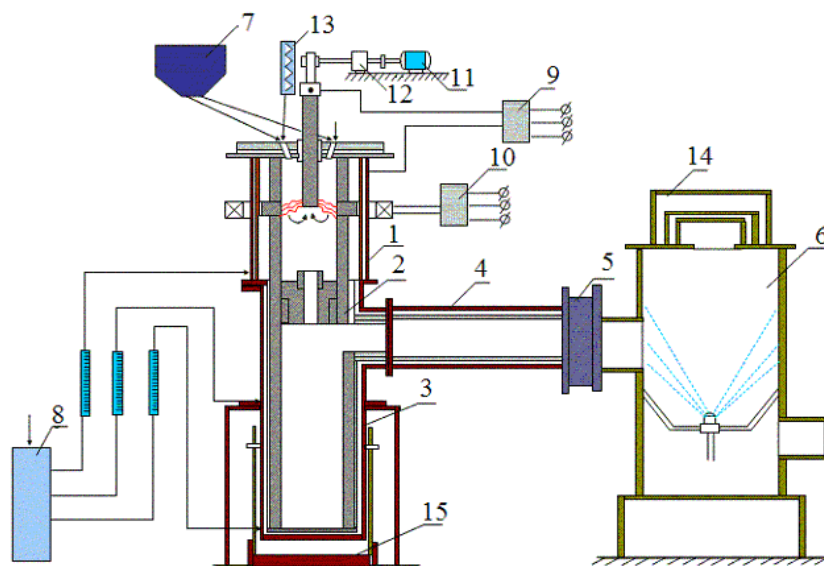


Рис. 2. Схема установки для плазмохимической переработки топлива: 1 – плазмохимический реактор; 2 – диафрагма и камера разделения газа и шлака; 3 – шлакосборник; 4 – камера окисления; 5 – диафрагма; 6 – водяной скруббер; 7 – подача твердого топлива; 8 – система водяного охлаждения; 9, 10 – система электроснабжения;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



Рис. 3. Факел высокорреакционного двухкомпонентного топлива (расход угля 1 т/ч).

Эксперименты по плазменному пиролизу (крекингу) пропанобутановой газовой смеси были проведены в плазмохимическом реакторе номинальной мощностью 100 кВт (рис. 2). В экспериментах расход пропанобутановой смеси составлял 300 л/мин, а электрическая мощность плазмохимического реактора 60 кВт. Во время экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз 2. Водород удалялся в камеру окисления 4, а технический углерод высаживался на стенках реактора, медных водоохлаждаемых спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диафрагме реактора, а также в сажесборнике 3. Физико-химический анализ проб сажи проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа, который показал, что продукты плазменного пиролиза пропанобутановой смеси, сконденсированные на поверхности графитовых электродов, представляют собой различные наноуглеродные структуры преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью. Во время экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз 2. Водород удалялся в камеру окисления 4, а технический углерод высаживался на стенках реактора 1, медных водоохлаждаемых спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диафрагме реактора 2, а также в сажесборнике 3. После завершения экспериментов был произведен отбор проб из вышеуказанных узлов реактора. Физико-химический анализ проб технического углерода проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Фотографии ряда проб технического углерода, полученного плазменным пиролизом пропанобутановой газовой смеси в плазменном реакторе идеального вытеснения и собранного с его стенок, представлены на рис. 4.

В отличие от одностеночных и многостеночных углеродных нанотрубок, полученных методом конденсации продуктов окислительного пиролиза пропанобутановой газовой смеси на медных водоохлаждаемых поверхностях электродов плазмотрона [4], на рис. 4 показаны различные наноуглеродные структуры преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок. Это отличие связано с тем, что продукты плазменного пиролиза пропанобутановой смеси в последнем случае конденсировались на поверхности графитовых электродов плазменного реактора 1. На негативе 9090 проба в основном состоит из крупных «мохнатых» углеродных нанотрубок диаметром около 100 нм и длиной, превышающей 5 мкм. На негативе 9094 видны колоссальные углеродные нанотрубки с включением внутри металлической фазы каплевидной формы. Их диаметр достигает 300 нм. Негатив 9104 представляет «коленчатую» углеродную нанотрубку с диаметром 200 нм и более с внутренней перегородкой. Колоссальные нанотрубки могут представлять собой структуры в форме «октопуса» (негатив 9110).

Диаметр такого октопуса в месте своего разветвления составляет около 400 нм. Характерно, что толщина стенок колоссальных нанотрубок может варьироваться от 30 нм (негатив 9104) до 100 нм (негативы 9094 и 9110).

Физико-химическое исследование технического углерода показало наличие в нем наноструктур в виде колоссальных углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани. Результаты экспериментов подтвердили возможность получения водорода и конденсированного углерода, содержащего наноструктуры в виде колоссальных углеродных нанотрубок. На основании полученных результатов разработано техническое решение по созданию пилотной установки мощностью 1 МВт и производительностью по исходному природному газу 330 нм<sup>3</sup>/ч для осуществления плазменного крекинга углеводородных газов. Ожидаемый выход целевых продуктов составит 74% технического углерода (171 кг/ч) и 25% водорода (58 кг/ч).

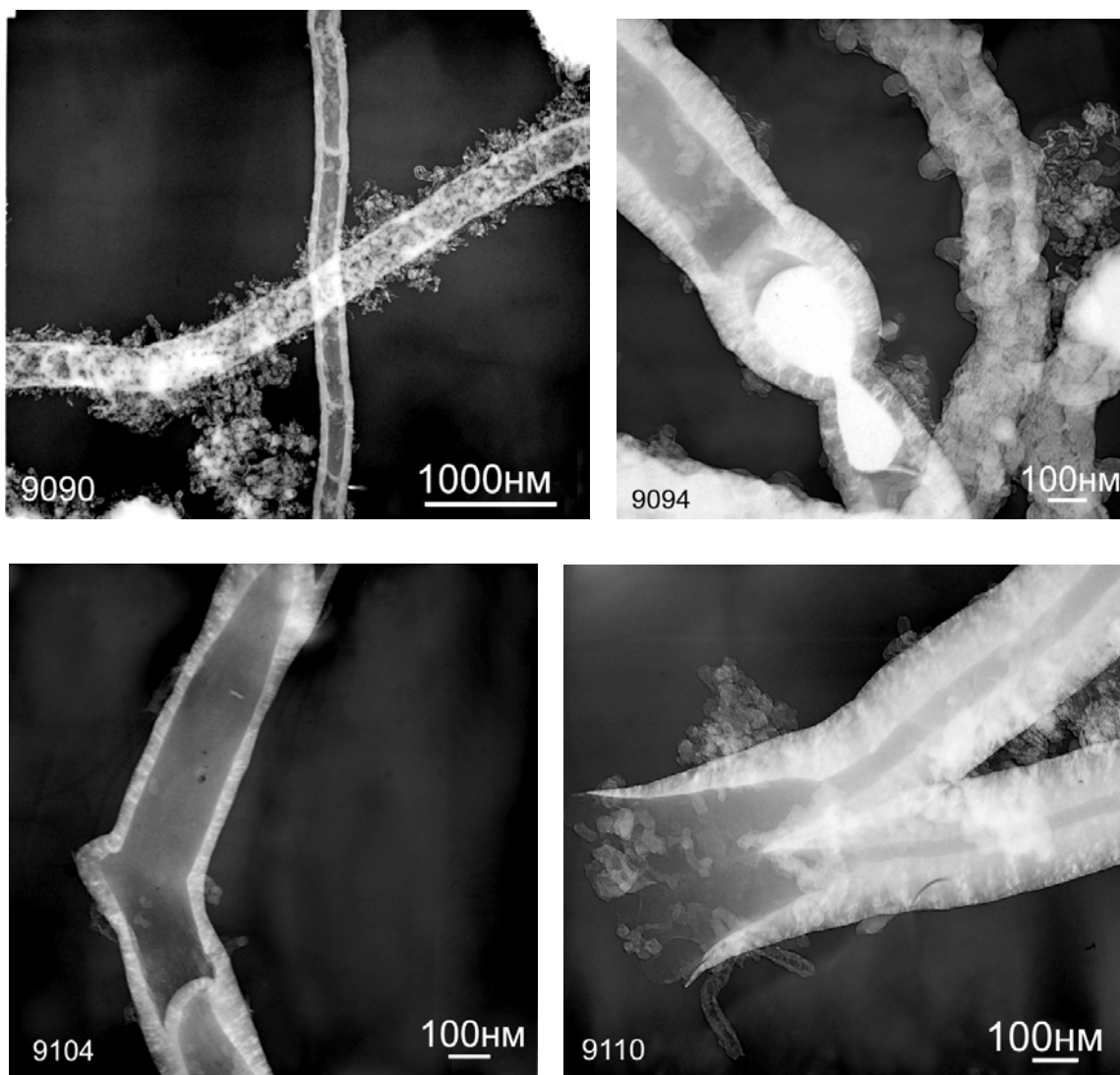


Рис. 4. Фотографии наноуглеродных структур, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа.



Полученные результаты согласуются с данными работ [5, 6]. Авторы [5] описали процесс формирования так называемых «колоссальных углеродных трубок» (colossal carbon tubes, CCT). Колоссальные углеродные трубки имеют диаметр около 40–100 микрон, а в длину достигают сантиметра. Но эти размеры превышают размеры уже ставших привычными углеродных нанотрубок в тысячи раз, что и позволило назвать их колоссальными.

Как и следовало ожидать, полые трубки из легкого углерода (рис. 5 и 6), да еще и с полыми стенками, оказались невероятно легки. Их плотность соответствует плотности углеродной нанопены – порядка  $10 \text{ мг/см}^3$ . Прочность же таких трубок на растяжение очень высока, около 7 ГПа, что превышает прочность волокон из углеродных нанотрубок сопоставимого размера. В итоге колоссальные углеродные трубки оказались прочнее кевларового волокна в 30 раз, а основной текстильный материал, хлопок, превзойден по прочности в 200 с лишним раз.

Колоссальные трубки также выделяются хорошей электропроводностью – около  $10^3 \text{ Ом/см}$ , что на порядок больше, чем у волокон из многостенных углеродных нанотрубок. При этом электропроводность трубок растет с увеличением температуры, что означает полупроводниковый характер проводимости.

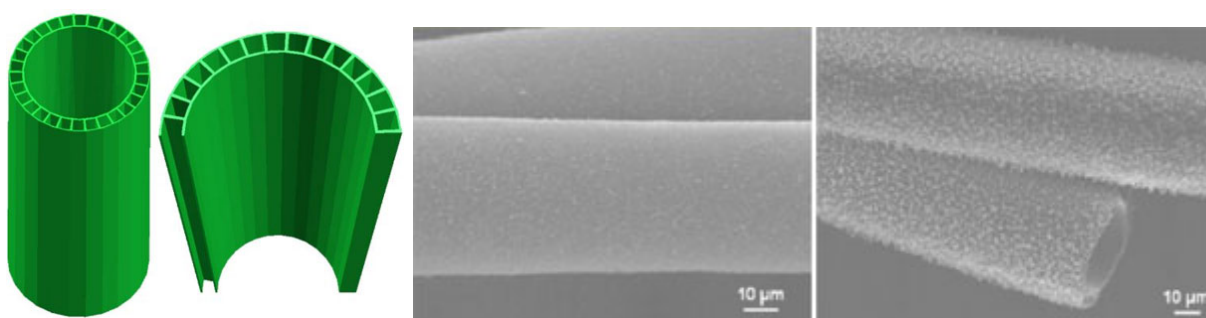


Рис. 5. Структура (слева) и микрофотографии (справа) колоссальных углеродных трубок

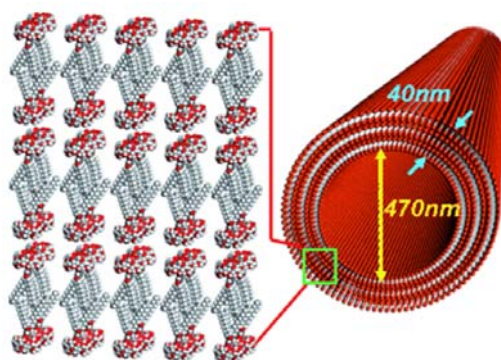


Рис. 6. Структура гигантских нанотрубок

В работе [6] используется термин «гигантские нанотрубки» (giant nanotubes, GNT), структура которых представлена на рис.6. Они были получены самосборкой суперамфифильного вещества на основе циклодекстрина.

В табл. 1 обобщены результаты исследований плазменной конверсии углеродсодержащего сырья. Массовые отношения твердое топливо/окислитель варьируются в интервале 1.3–2.75, отношение уголь/водород составило 10 кг/кг,

а расход пропанобутановой смеси для переработки в плазмохимическом реакторе мощностью 60 кВт составляет 18 м<sup>3</sup>/ч. Среднемассовые температуры процессов варьировались от 800 до 3200 К. Поскольку плазмохимическая подготовка угля к сжиганию основана на частичной газификации (степень конверсии 15–30 %), то температуры (800–1200 К) и удельные энергозатраты на этот процесс (0,05–0,40 кВтч/кг) невысокие.

Таблица 1. Оптимальные диапазоны технологических параметров для плазменной конверсии углеродсодержащего сырья

Топливо / плазмообразующий газ	T, К	Удельные энергозатраты, кВтч/кг топлива	Степень конверсии топлива, %	Концентрация, мг/нм <sup>3</sup>	
				NO <sub>x</sub>	SO <sub>x</sub>
<b>1. Плазмохимическая подготовка угля к сжиганию (воздух)</b>					
1,5–2,5	800–1200	0,05–0,40	15–30	1–10	1–2
<b>2. Комплексная переработка углей (пар)</b>					
1,3–2,75	2200–3100	2–4	90–100	1–2	1
<b>3. Плазменная газификация углей (пар)</b>					
2,0–2,5	1600–2000	0,5–1,5	90–100	10–20	1–10
<b>4. Плазмохимическая гидрогенизация углей (водород)</b>					
10	2800–3200	6,5–8	70–100	0	0
<b>5. Плазмохимический крекинг пропанобутановой смеси</b>					
18 м <sup>3</sup> /ч	1500–2500	2,2–3,8	98–100	0	0

При комплексной переработке углей конверсия их минеральной массы требует высоких температур (2200–3100 К), что приводит к повышению удельных энергозатрат до 2–4 кВтч/кг. При этом достигается высокая степень конверсии угля (90–100%).

Плазменно-паровая газификация обеспечивает перевод в газовую фазу в основном органической массы угля, что не требует столь высоких температур, как при комплексной переработке, и позволяет осуществлять процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,5–1,5 кВтч/кг) и достигать высокой степени конверсии (90–100 %).

Плазмохимическая гидрогенизация угля требует высоких температур (2800–3200 К), что приводит к высоким удельным энергозатратам на этот процесс (6,5–8 кВтч/кг), позволяющих достигнуть высокой степени конверсии (70–100%) при прямом (одностадийном) получении ацетилена и алкенов в газовой фазе.

Для обеспечения высокой степени конверсии (98–100%) углеводородного газа в совмещенном плазмохимическом реакторе не требуются такие высокие температуры, что позволяет осуществлять процесс при относительно невысоких удельных энергозатратах (2,2–3,8 кВтч/кг).

Отметим, что для всех исследованных процессов плазмохимической переработки топлив (табл. 1) характерно крайне малые концентрации вредных выбросов оксидов азота и серы, не превышающих 20 мг/нм<sup>3</sup>, что на порядок ниже, чем при традиционном использовании топлив.

## Литература

1. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазмохимические технологии переработки топлив // *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2012. Т. 55, Вып. 4. С. 30-34.
2. Жуков М.Ф., Калинин Р.А., Левицкий А.А., Полак Л.С. Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука. 1990. 200 с.
3. Karpenko E. I., Karpenko Yu. E., Messerle V. E., Ustimenko A. B. Using Plasma-Fuel Systems at Eurasian Coal-Fired Thermal Power Stations // *Thermal Engineering*. 2009. V.56. N 6. P.456-461.
4. А. М. Ильин, В. Е. Мессерле, А. Б. Устименко. Формирование углеродных нанотрубок на медных электродах в условиях электродугового разряда. // *Химия высоких энергий*, 2010, том 44, № 4, С. 1–6
5. Huisheng Peng, Daoyong Chen, Jian-Yu Huang, S. B. Chikkannanavar, J. Hähnisch, Menka Jain, D. E. Peterson, S. K Doorn, Yunfeng Lu, Y. T. Zhu, and Q. X. Jia. Strong and Ductile Colossal Carbon Tubes with Walls of Rectangular Macropores // *Phys. Rev. Lett.* 101, 145501 (2008)
6. Yong Tang, Lipeng Zhou, Jiayi Li, Quan Luo Dr., Xin Huang Dr., Ping Wu, Yongguo Wang, Jiayun Xu, Jiacong Shen Prof., Junqiu Liu Prof. Dr. Giant Nanotubes Loaded with Artificial Peroxidase Centers: Self-Assembly of Supramolecular Amphiphiles as a Tool To Functionalize Nanotubes // *Angewandte Chemie International Edition*. V. 49, Issue 23, P. 3920–3924, May 25, 2010