

УДК662.92+666.747

О.Ф. Буляндра, д-р техн. наук
 Національний університет
 харчових технологій
 Л.С. Гапонич, канд. техн. наук
 М.В. Чернявський, канд. техн. наук
 Інститут вугільних
 енерготехнологій НАН України

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ТЕРМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ КОТЛІВ

Проведено аналіз балансових запасів бурого вугілля на території України, проаналізовано проблеми енергетичного використання бурого вугілля. Наведено результати дослідження закономірностей піролізу бурого вугілля в діапазоні режимних параметрів, характерних для технологій киплячого шару.

Ключові слова: буре вугілля, піроліз, киплячий шар, режимні параметри, енергоустановки, комунальна та промислова енергетика.

We analyze the balance reserves of brown coal on the Ukrainian territory and the problems of its use in power engineering. We present some results of studying the laws of brown coal pyrolysis within the range of regime parameters characteristic for fluidized bed technologies.

Key words: brown coal, pyrolysis, fluidized bed, regime parameters, power plants, municipal and industrial power engineering.

Зростання цін на вуглеводневі палива до світового рівня загострило проблему зменшення використання природного газу та мазуту в теплоенергетиці України. Основним споживачем газу в Україні є

комунальна та промислова теплоенергетика. Річне споживання газу в комунальній та промисловій теплоенергетиці перевищує 25 млрд. м³. Для порівняння — на ТЕЦ і котельнях Мінпаливенерго України у 2009 році було використано 3,4 млрд м³ газу, а на всіх ТЕС України — 0,4 млрд. м³. Поряд з цим, подорожчання цін на природний газ сприяло подальшому збільшенню дефіциту енергетичного вугілля.

Перспективним паливом для зменшення дефіциту енергетичного вугілля і заміщення газу в комунальній та промисловій теплоенергетиці є буре вугілля. Його загальні розвідані запаси — 8,7 млрд т (6,6 % в структурі балансових запасів України), балансові запаси — 2,24 млрд т, у тому числі придатні для відкритих робіт більше 500 млн т.

Поклади бурого вугілля в Україні знаходяться на території Кіровоградської, Черкаської, Житомирської, Дніпропетровської та Харківської областей. Існує 27 родовищ, що мають промислове значення. Вугілля (за вітчизняною класифікацією Б1) має вологість робочого палива $W^r = 54-58\%$, зольність на суху масу $A^d = 15-45\%$, вихід летких на суху масу $V^d = 45-55\%$, загальний вміст сірки на суху масу $S_1^d = 2,5-4,6\%$, нижчу теплоту згоряння робочого палива $Q^r = 6,6-9,0$ МДж/кг.

Найбільш розвіданим та перспективним для експлуатації є Олександрійський буровугільний басейн. У ньому підготовлено до експлуатації 8 родовищ загальною потужністю 115 млн тонн, у тому числі 6 — для відкритої розробки загальною потужністю 85 млн тонн. Річний видобуток бурого вугілля в Олександрійському басейні постійно зменшувався з 11 млн тонн — в 1975 р. до 4,6 млн тонн — в 1995 р., 1,2 млн тонн — в 2000 р., 0,36 млн. тонн — в 2006 р., 41,2 тис. тонн — в 2008 р.

На сьогодні буре вугілля практично не використовується в енергетиці. В той же час його запаси дозволяють щорічно залучати до паливно-енергетичного балансу України до 3 млн тонн умовного палива, і, за рахунок цього, економити близько 1 млрд м³ природного газу. Але існуючі ТЕС України не пристосовані для спалювання бурого вугілля. Проблеми енергетичного використання бурого вугілля можна вирішити впровадженням нових високоефективних і екологічно чистих вугільних технологій. Буре вугілля доцільно спалювати в енергетичних котлоагрегатах з різними модифікаціями киплячого шару (КШ), у діючих промислових та комунальних котлоагрегатах, в тому числі і на ТЕЦ цукрових заводів, за рахунок встановлення перед ними передтопків КШ [3, 5]. Так, за технологією циркулюючого киплячого шару на польському бурому вугіллі працює ТЕС «Електровня Турів» (Богатиня, Польща): потужність — 3×235 МВт, 3×262 МВт; блоки введені в експлуатацію з 1998 до 2004 р.

Для реалізації технологій киплячого шару на ТЕЦ, окрім результатів кінетичних досліджень горіння бурого вугілля, необхідно мати результати дослідження закономірностей його піролізу в діапазоні режимних параметрів, характерних для технологій КШ.

Експерименти по визначенню закономірностей виходу летких при піролізі бурого вугілля проводились на лабораторній установці з реактором КШ у діапазоні температур 1073–1253 К, тисків 0,1–2,5 МПа, розмірів вугільних частинок 0,63–2,5 мм, швидкостей газу-носія у всьому діапазоні існування киплячого шару в інертному середовищі (гелій, азот) та в середовищі CO₂. Умови КШ моделювалися введенням холодних дискретних наважок вугілля у прогрітий шар інертного матеріалу значно більшої ваги. Аналіз газових продуктів на виході реактору здійснювався мас-спектрометром по компонентах H₂, CO, CH₄, CO₂.

В експериментах використовувалося попередньо підсушене буре вугілля Б1. У таблиці 1 наведено його технічний та елементний склад.

Процес запалювання і горіння частинок натурального твердого палива можна умовно розділити на стадії: нагрів і сушка частинок, вихід і горіння летких, горіння твердого залишку. Стосовно режимних параметрів дослідження, були розраховані тривалості нагрівання частинок Б1 класів крупності 0,63–1,0, 1,0–1,6, 1,6–2,5 мм до температур 1073–1273 К при атмосферному тиску для різних газів-носіїв. Для He вони складають 0,24–1,58 с; для CO₂ — 0,7–4,0 с. Отже, діапазон середніх швидкостей нагріву частинок бурого вугілля в інертному середовищі — 0,7...5·10³ К/с, в середовищі CO₂ — 0,3...1,8·10³ К/с.

Таблиця 1. Характеристики бурого вугілля Б1

Класкрупності δ, мм	W ^a , %	A ^d , %	V ^d , %	V ^{daf} , %	Елементний склад, % daf				
					C	H	N	O	S
1,6 — 2,5	6,8	45,1	30,2	51,1					
1,0 — 1,6	6,4	40,4	32,4	54,4	71,4	5,4	1,3	19,8	2,1
0,63 — 1,0	6,2	42,1	28,9	49,9					

На рис. 1 показана типова картина динаміки швидкості виходу dW_i/dt і концентрації n_i основних компонентів летких при піролізі в КШ наважки Б1 при атмосферному тиску і середній швидкості газу-носія $w_{га}$.

Вигляд кривої аналогічний теоретичній динамічній кривій швидкості виходу компонентів, отриманий для випадків, в яких після швидкого нагріву частинок відбувається тривала ізотермічна витримка до припинення виходу компонентів летких [2, 7]:

$$\frac{dW_i}{dt} = W_{oi} k_i \exp(-k_i \tau),$$

де W_{oi} і W_i — відповідно кінцевий і поточний об'єми i -го компонента летких, k_i — константа швидкості, що залежить від температури за Арреніусом.

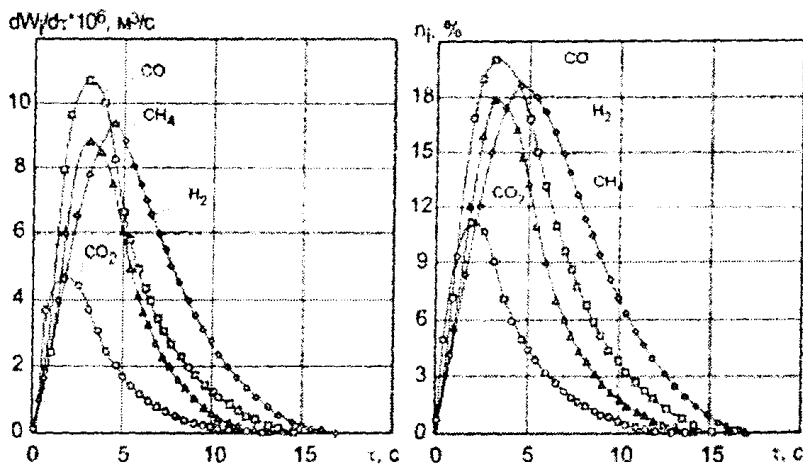


Рис. 1. Динаміка виходу і концентрації піролізних газів при піролізі в КШ наважки Б1 ($T_b=1123$ К, $w_m=0,11$ м/с, $\delta=1,0-1,6$ мм, $M_0=1$ г)

Тривалість початкової ділянки процесу (до досягнення максимуму газовиділення) залежить від тривалостей послідовно-паралельних стадій прогріву й перемішування вугільних частинок у шарі. Тривалості перемішування залежать від геометрії реактору киплячого шару, температури шару, швидкості газу-носія і для режимних параметрів експериментів складають 0,04–1,5 с. Проведені розрахунки показують, що сума часів стадій прогріву (0,24–1,58 с) й перемішування (0,04–1,5 с) частинок Б1 в інертному середовищі не перевищує часів початкової ділянки експериментальних кривих (рис. 1). В проведених експериментах частинки вугілля на протязі основного часу виходу летких після максимуму мають постійну температуру, близьку до температури шару.

Першою стадією будь-якої термічної переробки твердого палива є піроліз. Піроліз вугілля складається з послідовно-паралельних конкуруючих реакцій деструкції і синтезу, в основі яких лежить ланцюговий вільно-радикальний механізм [2, 7]. Вихід і склад продуктів піролізу залежить від ступеня метаморфізму вугілля, розміру частинок, температури та швидкості нагріву, а також від середовища.

Однією з основних задач при дослідженні піролізу вугілля є визначення складу газоподібних продуктів. Леткі, що утворюються в результаті термічної деструкції вугілля, складаються з компонентів, що конденсуються (у тому числі H_2O), і піролізного газу, що включає H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_nH_m . Експерименти в інертному середовищі показали, що питомий вихід H_2 , CO , CH_4 , CO_2 залежить від температури та корелює з елементним, петрографічним складом та ступенем метаморфізму вугілля. Змінення розміру частинок в діапазоні 0,63–2,5 мм та швидкостей газу-носія у вказаних межах не впливає на кількісний і якісний склад піролізних газів при піролізі бурого вугілля у киплячому шарі в інертному середовищі. Встановлені значення питомих виходів H_2 , CH_4 , CO , CO_2 для різних температур шару T_b , наведені у табл. 2. Питомі виходи H_2 , CH_4 , CO і CO_2 у діапазоні температур шару 1023–1223 К збільшуються з підвищенням температури до максимального значення, подальше підвищення температури шару призводить до деякого зниження питомих виходів CH_4 і CO_2 , зв'язаного з вторинними реакціями цих газів при високих температурах.

Співставивши склад піролізних газів з елементним складом летких вугілля за стандартним вивільненню газів H_2 , CH_4 , CO , CO_2 виходить основна частина елементів летких: до 56 % C, 50 %

Н і 96 % О. Зменшення спостережуваної кількості Н, С и О в області температур вище 1223 К пояснюється тим, що результатом вторинних реакцій є водяна пара й сажа, які не реєструються в експерименті. Аналіз даних елементного складу ($H/C = 0,92$, $O/C = 0,21$) [1] показує, що для Б1 характерний високий вихід летких за рахунок смол, при порівняно низькому виході газів.

Таблиця 2. Температурі залежності питомих покомпонентних виходів та елементних складів газоподібних продуктів піролізу вугілля Б1

T, К	Питомий вихід $W_i \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{кг} \text{ (daf)}$				Елементний склад, % (daf)		
	H_2	CH_4	CO	CO_2	С	Н	О
1023	90	25	80	30	6,7	1,1	9,2
1063	125	35	90	40	8,2	1,6	11,2
1103	175	45	100	55	10,0	2,2	13,8
1143	190	50	110	63	11,0	2,4	15,5
1183	195	65	120	75	12,8	2,7	17,8
1223	200	70	120	90	13,6	2,8	19,1
1273	200	50	120	60	11,4	2,5	15,8
Вихідний елементний склад летких					24,8	5,6	20,1

Швидкісний піроліз бурого вугілля в КШ у діапазоні температур 1023–273 К і розмірів вугільних частинок 0,63–2,5 мм відбувається у дві стадії: на початковій стадії має місце нагрів вугільних частинок до температури шару (середня швидкість нагріву 10^3 К/с), на основній стадії — вихід летких в ізотермічних умовах. Для виявлення залежності констант швидкостей виходу компонентів летких від температури шару і впливу швидкості газу-носія на динаміку виходу піролізних газів на основній стадії було проведено серію експериментів, в яких при атмосферному тиску і фіксованій температурі наважка вугілля ($M_0 = 1 \text{ г}$) піддавалася піролізу при різних швидкостях газу-носія. Результати проілюстровані на рис. 2, де для температури шару 1128 К наведені часові залежності швидкостей виходу H_2 , CH_4 , CO , CO_2 при піролізі в інертному середовищі наважки Б1.

Константи швидкостей на ділянках спаду динамічних кривих, що спостерігаються в експерименті, визначаються температурою шару, видом компоненти та режимними умовами експерименту. С погіршенням умов евакуації, тобто із зниженням швидкості газу-носія для кожної температури шару, константи швидкостей газовиділення, що спостерігаються, зменшуються.

Експерименти з варіюванням класу крупності вугілля ($\delta = 0,63\text{--}1,0, 1,0\text{--}1,6, 1,6\text{--}2,5 \text{ мм}$) показали, що розмір впливає тільки на тривалість нагрівання частинки до температури шару і не впливає на константи швидкості виходу піролізних газів. Для кожної температури шару при достатньо високих швидкостях газу-носія константи швидкостей газовиділення досягають максимальних значень, незалежних від розмірів частинок у дослідженому діапазоні та зростаючих з температурою шару. У таблиці 3 наведені усереднені максимальні константи швидкостей виходу основних компонентів летких при піролізі в киплячому шарі при атмосферному тиску наважок частинок Б1 класів крупності 0,63–1,0, 1,0–1,6, 1,6–2,5 мм для різних температур.

Незалежність питомих виходів та констант швидкостей виходу піролізних газів від розміру частинок та швидкостей газу-носія показує, що газовиділення при швидкісному піролізі у вказаних умовах відбувається у кінетичній області, тобто визначається тільки швидкістю термодеструкції. При швидкісному піролізі на першій стадії, коли температура частинки збільшується, закономірності виходу компонентів летких залежать від транспорту теплоти до частинки й у глибину частинки, а на основній стадії (ізотермічні умови) вихід летких відбувається в області хімічного контролю [7].

Таблиця 3. Температурні залежності констант швидкостей виходу основних піролізних газів для частинок Б1

T_p, K	k_{H_2}, c^{-1}	k_{CO}, c^{-1}	k_{CH_4}, c^{-1}	k_{CO_2}, c^{-1}
1073	0,33	0,8	0,72	1,0
1098	0,38	1,10	0,92	1,1
1128	0,43	1,20	1,36	1,7
1138	0,46	1,46	1,18	1,8
1142	0,52	1,28	1,63	2,0
1223	0,71	1,76	1,64	2,2
1273	0,71	1,72	1,63	1,9

Контрольні експерименти з 2-3^ю кратним підвищенням маси наважки при постійних температурах шару і швидкостях газу-носія показали, що динамічні криві швидкості парціального газовиділення для високих і середніх швидкостей газу-носія є адитивними. При малих швидкостях газу-носія подібного ефекту не спостерігається, навпроти, при цьому змінюється характер залежностей (рис. 2, точки 4, 5). При малих швидкостях газу-носія спостережувана динаміка газовиділення залежить як від швидкості газу-носія, так і від маси наважки. Зниження швидкості газу-носія та/або підвищення вихідної маси наважки приводить до зменшення спостережуваних констант швидкостей виходу. Це свідчить про наявність хімічного гальмування процесу виходу легких режимними параметрами експерименту.

Для кожної температури шару при малих швидкостях газу-носія досягався режим, коли залежність парціальних тисків газоподібних компонентів легких P_i у максимумі від швидкості газу-носія та маси наважки зникала, газовиділення набувало рівноважний характер (рис. 2, точки 4). Це пояснюється ефектом стабілізації вільних радикальних зв'язків, що утворюються при термодеструкції, газоподібними компонентами (водорозмісними донорами), що при певних умо-

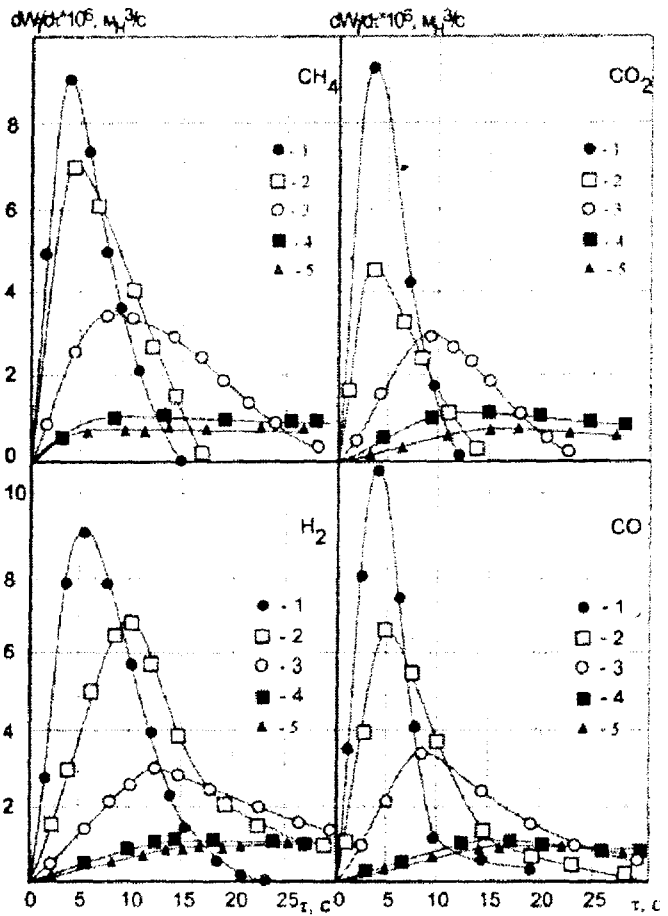


Рис.2. Динаміка швидкостей виходу компонентів легких при піролізі в КШ в інертному середовищі при температурі шару $T_p=1128 K$ частинок Б1 класу крупності 1,0-1,6 мм для різних швидкостей газу-носія ($w_n, m/c$: 1 — 0,1; 2 — 0,04; 3 — 0,02; 4,5 — 0,01) та мас наважок (M_p, g : 1,2,3,4 — 1; 5 — 3)

Розділ 2. Процеси та апарати ... виробничих процесів

вах гальмує газовиділення. Цей ефект експериментально досліджений та використовується у вуглекімічних технологіях.

У табл. 4 наведено максимально досяжні в експериментах парціальні тиски продуктів газовиділення P_{oi} при піролізі в киплячому шарі наважок частинок Б1 в інертному середовищі.

Додаткове хімічне гальмування процесу газовиділення спостерігається у широкому діапазоні умов евакуації поряд з газотранспортним викривленням і може бути описане виразом:

$$\frac{1}{k_i} = \frac{1}{k_{i1}} + \frac{W_{oi} T_o p_o}{P_{oi} w S_r T} + \frac{l_r}{w}$$

де k_{i1} — константа прямої реакції газовиділення (таблиця 3), s^{-1} ; W_{oi} — кінцевий об'єм i -го компонента летких (таблиця 2), m_n^3/kg ; S_r — площа перерізу реактору, m^2 ; l_r — висота реактору, m ; p_o , T_o — тиск (МПа) та температура (К) при нормальних умовах.

Піроліз вугілля у реакторах КШ відбувається у середовищі продуктів горіння (до 20 % CO_2 , до 80 % N_2). Тому були проведені експериментальні дослідження динаміки виходу летких при піролізі у середовищі CO_2 . Експериментальне дослідження піролізу в КШ частинок Б1 у середовищі CO_2 показало наступне. Питомі виходи H_2 та CH_4 , що спостерігаються при піролізі в середовищі CO_2 , в порівнянні з інертним середовищем знижуються у всьому діапазоні температур. Зі збільшенням температури шару питомі виходи H_2 та CH_4 , що спостерігаються, збільшуються до температури 1233 К. При подальшому збільшенні температури вони зменшуються. Динаміка газовиділення також має екстремальний характер, константи швидкостей парціального газовиділення для кожної температури шару з зростанням швидкості газу-носія збільшуються до максимальних значень, незалежних від розміру частинок. Зростання констант швидкостей газовиділення H_2 та CH_4 при піролізі у середовищі CO_2 із збільшенням температури шару відбувається значно повільніше, ніж в інертному середовищі, а при підвищенні температури шару до 1248 К спостерігається зниження констант швидкостей газовиділення (табл.5).

Таблиця 4. Температурні залежності максимально досяжних тисків основних компонентів летких для Б1

T_b , К	P_{OH_2} , МПа	P_{CO_2} , МПа	P_{CH_4} , МПа	$P_{C_2H_6}$, МПа
1073	0,021	0,014	0,015	0,010
1123	0,031	0,014	0,020	0,012
1158	0,032	0,017	0,023	0,015
1173	0,040	0,019	0,025	0,016

Таблиця 5. Температурні залежності констант швидкостей виходу H_2 та CH_4 при швидкісному піролізі наважок Б1 в середовищі CO_2

T_b , К	k_{H_2} , s^{-1}	k_{CH_4} , s^{-1}
1123	0,28	0,55
1173	0,34	0,79
1203	0,38	1,29
1233	0,71	1,25
1248	0,68	1,12

Більш низькі значення констант швидкостей виходу H_2 та CH_4 у середовищі CO_2 порівняно з інертним середовищем пов'язані з протіканням проміжних гомогенних реакцій газоподібних продуктів піролізу, що мають кінцеву швид-

кість, та зниженням температури вугільних частинок за рахунок реакцій газифікації, які відбуваються у середовищі CO_2 паралельно з піролізом [6]. Зниження питомих виходів H_2 та CH_4 , що спостерігаються у середовищі CO_2 , пов'язано з протіканням гомогенних реакцій конверсії метану та водяного зсуву.

Висновки. Проведені дослідження докладно описують поведінку частинок бурого вугілля при швидкісному піролізі в інертному середовищі та в продуктах горіння. Сукупно з кінетичними даними [7], вони є достатніми для використання в якості вихідних даних для інженерних оцінок потрібного часу перебування частинок бурого вугілля в реакторах киплячого шару.

ЛІТЕРАТУРА

1. Van Krevelen D.W. Coal and its properties related to conversion //CHEMsa, — 1983, — V. 9, — #11, — P. 214-217.
2. Грязнов Н.С. Піроліз углей в процесі коксовання. — М.: Metallургия, 1983. — 184 с.
3. Майстренко А.Ю. Использование технологий кипящего слоя для реконструкции угольных котлоагрегатов малой мощности// 4. Промышленная тепло-техника. — 1997. — Т. 19. — № 6. — С. 106-109.
- Майстренко О.Ю. Основні закономірності горіння та газифікації високозольного вугілля в різних модифікаціях киплячого шару: Автореф. дис. докт. техн. наук: 05.14.04 — К.: Ін-т газу НАН України, 1999. — 35 с.
5. Майстренко О.Ю., Топал О.І. Нові енерготехнології для термічної переробки бурого вугілля та відходів вуглезбагачення // Теплова енергетика — нові виклики часу. — Львів: НВФ «Українські технології», 2009. — 660 с.
6. Messenbock R., Dugwell D.R., Kandiyoti R. CO_2 and steam-gasification in a high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars // Fuel. — 1999. — V. 78. — P. 781 — 793.
7. Solomon P.R., Serio M.A., Suuberg E.M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms// Prog. En. Comb. Sci. — 1992. — V.18. — P. 133-220.

Надійшла до редакції 16.07.10