

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

ФЕДОРИНА В.Г., ИВАНОВ А.И. (ДонГТУ), МАХОВ Г.Г. (ГОРЛОВСКИЙ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД)

На основе исследования физико-химического взаимодействия сложных газовых систем с железом и его оксидами получены условия десульфурации продуктов газификации серосодержащего топлива.

Вопросы эффективного использования углей на Украине приобретают все большую актуальность в связи с необходимостью замены нефтегазового топлива в структуре топливопотребления страны. В то же время решение этой задачи существенно осложняется из-за ухудшения качества углей, причем снижение теплоты сгорания происходит за счет увеличения зольности углей, а зола топлива, как известно, содержит многие вещества неблагоприятно воздействующие на окружающую природу. Существенный рост количества использования таких углей вызывает острую необходимость в обеспечении приемлемой экологической обстановки, неблагоприятной в настоящее время во многих регионах Украины. Сейчас уже ясно, что без широкого применения энергосберегающих технологий во всех отраслях промышленности и эффективных, природоохранных мер нельзя ожидать позитивных изменений в окружающей среде.

Рост использования угля в народном хозяйстве должен произойти на новой технологической основе, главным содержанием которой должны стать чистые угольные технологии, разрабатываемые в США и других странах [1]. Эти технологии могут быть введены на любой стадии топливного цикла и их можно подразделить на следующие:

1. **Предтопочные.** Сера и другие минеральные включения в угле отделяются до того, как он попадет в огнетехническое устройство. Так, магнитная сепарация угля позволяет удалить часть серного колчедана и золы.
2. **Топочные.** Вредные выбросы внутри предтопка или котла разлагаются или связываются в процессе горения угля.
3. **Послетопочные.** Отходящие газы огнетехнического устройства очищаются в газоходах или в усовершенствованных вариантах современных газоочистных систем. Для очистки дымовых газов от оксидов серы и азота применяются не свойственные энергетикам сложные технологические процессы и химическое оборудование [2].
4. **Переработка угля.** Процесс горения собственно угля исключается полностью: из угля синтезируются горючие газ или жидкость, которые могут быть очищены и использованы как высококачественное энергетическое топливо. Эти процессы позволяют Украине наиболее радикальным образом решить ее основные энергетические и экологические проблемы [3].

В настоящее время прорабатываются возможности оснащения действующих огнетехнических установок высокоэффективными устройствами для улавливания золы и очистки отходящих дымовых газов от оксидов серы и азота. Однако существующие методы очистки дымовых газов требуют больших капиталовложений и весьма плохо вписываются в конструктивное оформление функционирующих производств [4].

Наряду с отмеченным подходом в передовых странах большое внимание уделяется разработке новых технологий сжигания топлива, позволяющих снизить количество выбрасываемых вредных веществ. Из новых технологий следует отметить сжигание серосодержащего топлива в кипящем слое. В результате сжигания топлива при относительно низких температурах и добавок к топливу связывающих серу компонентов (Са, Mg, и др.), выход оксидов серы и азота сокращается в несколько раз.

Очень перспективным и технически обоснованным направлением использования твердого топлива на тепловых электростанциях является применение парогазовых установок с внутрицикловой газификацией твердого топлива. Такие установки по сравнению с угольными ТЭС характеризуются большей экономичностью (экономия топлива, снижение материалоемкости, сокращение сроков строительства), хорошими экологическими показателями, повышенной маневренностью [5].

Наиболее интенсивные работы ведутся по созданию газификаторов в спутном потоке, что обусловлено существенным преимуществом этого способа газификации по сравнению с другими технологиями: технология универсальна по многим видам углей, высокая производительность. К недостаткам можно отнести следующее: использование кислородного дутья, наличие жидкого шлака в зоне реактора газификатора, большая доля физического тепла в генераторном газе.

Наличие жидкого шлака в газозвеси и большая доля физического тепла обуславливают необходимость сооружения радиационных газоохладителей чрезвычайно больших размеров. Высокая запыленность генераторного газа и большое содержание соединений серы приводит к необходимости применения «мокрой» газоочистки, что обуславливает повышенные тепловые потери.

На промышленных предприятиях Украины применяются в больших количествах тощие угли и антрацитовый штыб, которые отличаются низкой реакционной способностью. Использование этих топлив в газификаторах с кипящим слоем и в спутном потоке связано с большими потерями, с механическим недожогом, а также с необходимостью применения кислородного дутья. Газификация в слое лишено этих недостатков.

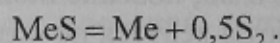
Слоевые процессы можно организовать по противоточному, прямоточному или комбинированному принципу [6]. Противоточные (горновые) процессы широко исследуются в развитых капиталистических странах (методы Lurgi trocken, BGC/Lurgi slagger, KILn GAS и др.). Прямоточные процессы ранее применялись для получения газообразного топлива для двигателей внутреннего сгорания. При прямоточном процессе газификации смола частично сгорает, частично подвергается глубокому крекингу. Содержание смолы в газе обычно составляет 1–2 г/м³ и очистка его от смолы при этом значительно упрощается. При противоточном процессе газификации содержание смолы достигает 30–40 г/м³ [6]. Напряжение колосниковой решетки в таких процессах достигает 1000 кг/м³ и более. Унос золы составляет 1–2%. Температура отходящих газов в зависимости от сорта топлива колеблется от 60 до 600°C, для антрацитов 300–600°C, для бурых углей 80–300°C [6].

Слоевые процессы сжигания топлива широко применяются в энергетике, металлургии и химическом производстве. Высокая стабильность процесса горения в широком диапазоне форсировок, возможность сжигания топлив с различной влажностью, простота в управлении — все эти обстоятельства делают слоевые топочные устройства предпочтительными в установках небольшой производительности. Однако почти все они работают по противоточному принципу. Это объясняется тем, что для осуществления прямоточного процесса необходимо на поверхности слоя под-

держивать источник зажигания, или осуществлять подачу угля снизу слоя, что существенно усложняет систему топливоподачи.

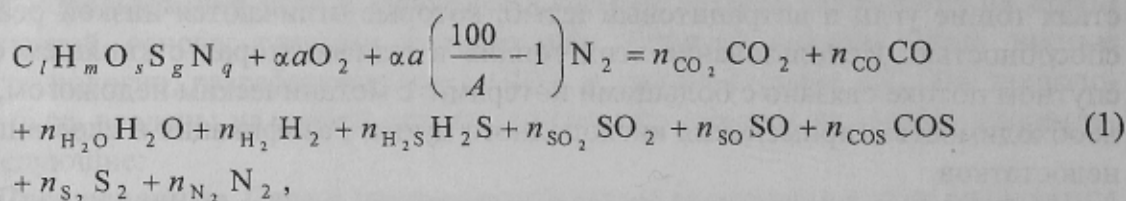
К основным преимуществам процессов газификации относится то, что обработке подвергается в 3–4 раза меньшее количество газа и в результате десульфурации получают сульфиды, что создает предпосылки для применения «сухих» методов очистки от оксидов серы. Это в свою очередь приводит к упрощению всей технологической цепочки получения технологических газов. Кроме того, создаются предпосылки для получения элементарной серы или ее производных ($\text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$), что повышает экономичность процесса газификации и снимает проблему захоронения отходов, присущую «мокрым» и «полусухим» методам десульфурации дыма.

Диссоциацию сульфидов можно представить в виде обратимой реакции:



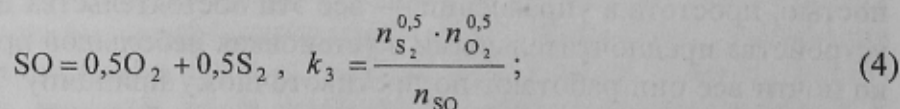
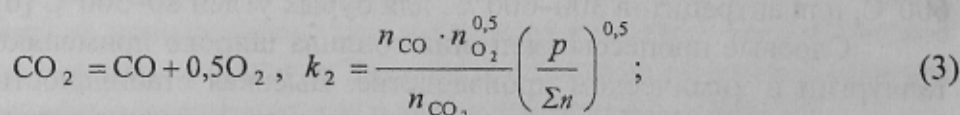
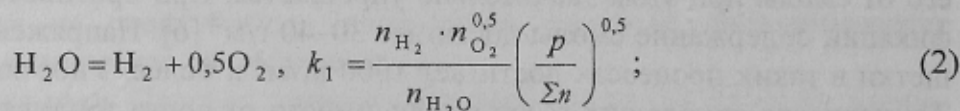
Если в газовой атмосфере парциальное давление серы выше упругости диссоциации, то направление реакции будет обратной, то есть, сера будет переходить из газовой фазы к металлу и наоборот.

Содержащаяся в топливе сера в процессе газификации претерпевает сложные превращения и в газообразных продуктах находится в виде серосодержащих соединений. Расчет состава серосодержащих веществ в продуктах газификации приведен в работе [7]. Для определения парциального давления серы в продуктах газификации применим методы, разработанные в вышеприведенной работе, следуя которой топливо представим условной химической формулой $\text{C}_l\text{H}_m\text{O}_s\text{S}_g\text{N}_q$, тогда процесс газификации в азотно-кислородной смеси запишется в виде реакции:



где α — коэффициент расхода окислителя; A — содержание кислорода в азотно-кислородной смеси, %; n с соответствующим индексом — количество молей компонента; $a = l + g + \frac{m}{4} - \frac{s}{2}$ — стехиометрическое количество молей кислорода.

Для расчета парциального давления газообразной серы в качестве определяющих примем следующие реакции и их константы равновесия:



$$\text{SO}_2 = \text{SO} + 0,5\text{O}_2, \quad k_4 = \frac{n_{\text{SO}} \cdot n_{\text{O}_2}^{0,5}}{n_{\text{SO}_2}} \left(\frac{p}{\Sigma n} \right)^{0,5}; \quad (5)$$

$$\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + 0,5\text{S}_2, \quad k_5 = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{S}_2}^{0,5}}{n_{\text{H}_2\text{S}}} \left(\frac{p}{\Sigma n} \right)^{0,5}; \quad (6)$$

$$\text{COS} = \text{CO} + 0,5\text{S}_2, \quad k_6 = \frac{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{S}_2}^{0,5}}{n_{\text{COS}}} \left(\frac{p}{\Sigma n} \right)^{0,5}. \quad (7)$$

Парциальное давление серы определяется решением системы уравнений, состоящей из уравнений материального баланса и уравнений констант равновесия соответствующих реакций.

Балансовые уравнения запишем в виде баланса серосодержащих компонентов и остальных компонентов [7].

Баланс серы:

$$g = n_{\text{H}_2\text{S}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{SO}} + n_{\text{COS}} + 2n_{\text{S}_2}. \quad (8)$$

Баланс остальных компонентов:

$$\Sigma n_i = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}. \quad (9)$$

Таким образом, суммарное количество компонентов, получаемых в результате процесса горения моля топлива можно записать так:

$$\Sigma n = \Sigma n_i + g. \quad (10)$$

В соответствии с методом, изложенным в работе [7], будем рассматривать горение доли моля (λ), выбранного таким образом, чтобы величина $\frac{p}{\lambda \Sigma n}$ была равна единице, в этом случае парциальные давления газов будут равны мольным долям компонентов и уравнение (3) запишется в виде:

$$\lambda g = n_{\text{H}_2\text{S}} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{SO}} + n_{\text{COS}} + 2n_{\text{S}_2}. \quad (11)$$

Выразив из уравнений (2-7) все неизвестные через n_{S_2} и подстав в уравнение баланса серы (8) определяем парциальное давление паров серы:

$$p_{\text{S}_2}^{0,5} = n_{\text{S}_2}^{0,5} = \frac{(b^2 + 8\lambda g)^{0,5} - b}{4}, \quad (12)$$

$$\text{где } b = \frac{n_{\text{O}_2}^{0,5}}{k_3} \left(\frac{n_{\text{O}_2}^{0,5}}{k_4} + 1 \right) + \frac{n_{\text{H}_2}}{k_5} + \frac{n_{\text{CO}}}{k_6}.$$

Сумму молей и парциальное давление кислорода, количество молей водорода и оксида углерода находим по формулам, приведенным в работе [7]:

$$n_{\text{O}_2}^{0,5} = p_{\text{O}_2}^{0,5} = \left\{ \left(d^2 + 8a(1-a) + \left[\frac{m}{2} + 1 - 2a(1-a) \right] k_1 k_2 \right)^{0,5} - d \right\} / 4a(1-a),$$

$$n_{H_2} = \frac{\lambda m k_1}{2(k_1 + n_{O_2}^{0,5})}, \quad n_{CO} = \frac{\lambda l k_2}{2(k_2 + n_{O_2}^{0,5})},$$

$$\Sigma n = 1 + g + \frac{m}{2} + \frac{q}{2} + \alpha a \left(\frac{100}{A} - 1 \right).$$

Здесь $d = 2a(1-\alpha)(k_1 + k_2) - \left(\frac{m}{2}k_1 + lk_2 \right)$.

При этом в соответствии с определением параметра λ мольные доли равны парциальным давлением компонентов.

На основании разработанной методики были произведены расчеты парциального давления серы, получающиеся при сжигании мазута, имеющего состав по рабочей массе:

$$C^P = 83,0\%; H^P = 10,4\%; S^P = 2,8\%; W^P = 3,0\%; A^P = 0,1\%; N^P = 0,7\%; O^P = 0,7\%,$$

условная химическая формула которого $C_{6,910}H_{10,650}O_{0,210}S_{0,087}N_{0,500}$.

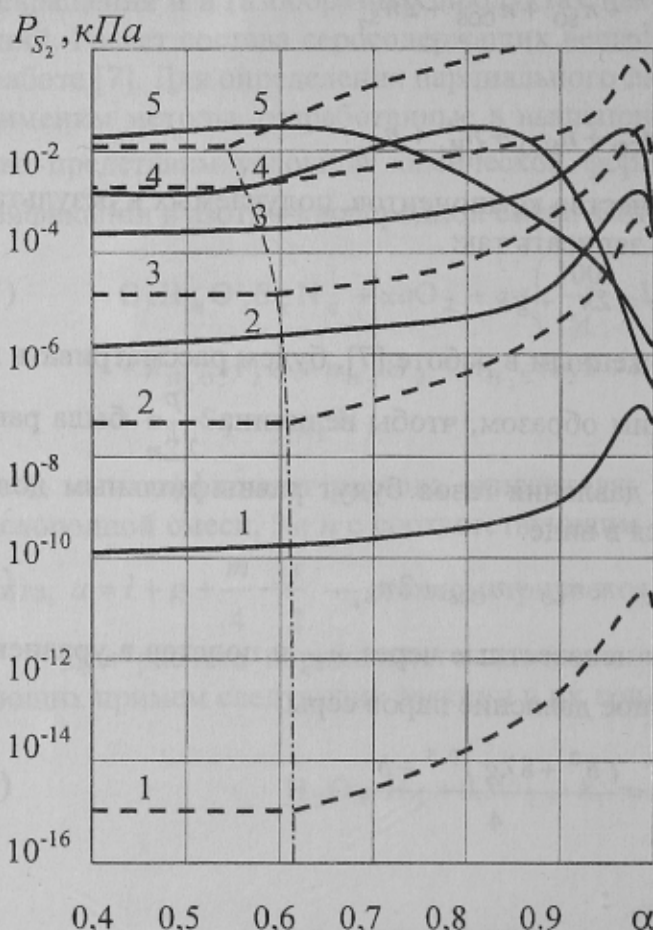


Рисунок 1 — Зависимость парциального давления серы от условий сжигания мазута: 1 — 700 К, 2 — 1000 К, 3 — 1300 К, 4 — 1500 К, 5 — 1800 К

— — — равновесное с вюститом
 - - - в равновесных продуктах сгорания

На рисунке 1 в полулогарифмических координатах приведены кривые зависимости парциального давления серы от условий сжигания мазута для разных температур. Для тех же температур приведена упругость диссоциации сульфида железа, то есть парциального давления, при котором железо и его оксиды будут находиться в равновесии с газообразной серой. Разность парциального давления серы в газовой фазе и упругости диссоциации сульфида железа характеризует движущую силу процесса десульфурации газовой фазы.

Анализ полученных данных показывает, что со снижением температуры движущая сила процесса увеличивается. Если сплошная линия проходит выше пунктирной линии, то при наличии железа или его оксидов в газовом потоке протекает десульфурация с образованием сульфида железа. Точка пересечения сплошной и пунктирной линии характеризует равновесное состояние системы, то есть, в этой точке не

протекают никакие процессы. Если пунктирная линия выше сплошной, то сера будет переходить из сульфида железа в газовую фазу. Эти результаты можно использовать для анализа любых процессов газификации и находить наиболее оптимальные процессы с точки зрения экологии.

Все поле парциальных давлений разбито вертикальной штрих-пунктирной кривой на две области. Левая область относится к взаимодействию серосодержащих соединений с железом, так как при этих условиях оксиды железа восстанавливаются до металлического железа. Эти результаты показывают, что оксиды являются также мощным десульфуратором, особенно при низких температурах.

Таким образом, при соответствующей организации процесса газификации серу можно вывести со шлаком и золой, используя для этого содержащиеся в золе оксиды железа. Так, например, их содержание в золе донецких углей изменяется от 14 до 22%. Эти данные показывают, что прямоточный процесс позволяет десульфурацию газов совместить с газификацией твердого топлива при правильной организации процесса. В противоточных процессах это осуществить невозможно.

Список литературы

1. Нечаев В.В. Чистая угольная технология для ТЭС в США // Электрические станции, — 1991. — № 5. — С. 6–11.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1989. — 512 с.
3. Иванов А.И., Махов Г.Г., Федорина В.Г. Газификация твердого топлива — выход из энергетического и экологического кризиса Украины // Вестник ДГСА. — 1998. — № 98. — 2(10). — С. 103–105.
4. Широков С.Н. Состояние и перспективы улавливания диоксида серы из дымовых газов тепловых электростанций // Тяжелое машиностроение, 1990. — № 9. — С. 13–15.
5. *Опытно-промышленная* парогазовая установка с внутрицикловой газификацией угля / Н.М. Макаров, Е.Н. Прушковский, Ю.Г. Корсов, Е.К. Чавчанидзе // Теплоэнергетика, 1985. — № 9. — С. 18–23.
6. Федосеев С.Д., Чернышов А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. — М.: Гостоптехиздат, 1960. — 326 с.
7. Федорина В.Г. Термодинамический анализ состава продуктов сгорания серосодержащего топлива // Известия АН СССР. Металлы, 1991. — № 2. — С. 45–48.

© Федорина В.Г., Иванов А.И., Махов Г.Г., 1999.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕФОСФОРАЦИИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ В ГАЗОВУЮ ФАЗУ

ТРОЯНСКИЙ А.А., КОСТЕЦКИЙ Ю.В., ДОВГОНЮК С.В. (ДонГТУ)

Предложена методика оценки направления изменения концентрации элементов в металле при обработке газовыми смесями. На примере стали 08X18N10 проведен термодинамический анализ возможности дефосфорации за счет перевода фосфора в газовую фазу при продувке кислородом, азотом, водородом, водяным паром и инертным газом.

На сегодняшний день проблема эффективной дефосфорации высоколегированных расплавов в массовом металлургическом производстве не решена. Это об-