

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА В ТЕХНОЛОГИЯХ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Технологии двухступенчатой термической переработки угля в кипящем слое (КС) характеризуются высоким КПД за счет повышения калорийности синтез-газа, подаваемого в камеру сгорания ГТУ/ПТУ [1], а также надежностью работы за счет предохранения нижней части слоя и циклона от перегрева, связанного с горением летучих.

Идея организации сжигания угля с предварительным пиролизом была высказана в 50-е годы для использования газообразных и жидких продуктов пиролиза в качестве котельных и моторных топлив и химического сырья. Долгое время эта идея не получала развития из-за отсутствия энерготехнологии с эффективным теплоносителем в цикле сжигание - пиролиз - сжигание. Только в 80-е годы с

широким распространением топок КС и с появлением топок циркулирующего КС возникли предпосылки для ее промышленной реализации. Наиболее удобными теплоносителями для осуществления предварительного пиролиза угля оказались донная зола КС либо циркулирующий материал циркулирующего КС с низким содержанием углерода, с температурой 950 – 1200 К, не балластирующие жидкие и газообразные продукты. Наиболее характерными представителями технологии двухступенчатой термической переработки угля являются технологии:

- ♦ УТТ-3000 для сжигания сланцев в азрофонтанной топке с предварительным пиролизом [2];
- ♦ Топпинг-Цикл корпорации Бритиш Коул,

где на первой ступени производится пиролиз и частичная газификация угля в реакторе-карбонизаторе под давлением, со сбросом синтез-газа в камеру сгорания ГТУ, на второй - полукоксовый остаток дожигается в топке атмосферного давления с утилизацией тепла в ПТУ [3];

- ♦ Фостер Уилер, где при том же типе карбонизатора применено дожигание полукоксового остатка в циркулирующем кипящем слое под повышенным давлением (ЦКСД), а синтез-газ дожигается в камере сгорания ГТУ для повышения температуры дымовых газов до 1560 К [4].

Надо отметить также возможность достижения высоких экологических показателей при использовании упомянутой технологии. При сжигании в различных модификациях КС выбросы  $\text{NO}_x$  значительно ниже, чем при факельном сжигании, за счет низкой температуры горения (1123 – 1223 К), и при оптимальном распределении первичного и вторичного воздушного дутья существует возможность обеспечения содержания  $\text{NO}_x$  в дымовых газах менее 400 мг/м<sup>3</sup> [5], что соответствует международным нормативам. Распространенным является метод связывания  $\text{SO}_x$  при сжигании угля в КС известняком [6], добавляемым в топку с молярным соотношением к сере, входящей с углем, на уровне  $\text{Ca/S}=1.8 - 2.5$ , что обеспечивает 90 – 95-процентное связывание  $\text{SO}_x$  без дополнительной серочистки.

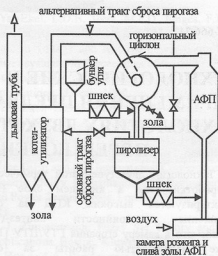
Относительно технологий с предварительным пиролизом вопрос связывания  $\text{SO}_x$  не вполне ясен по следующим причинам.

- ♦ Первая из них заключается в том, что оптимальные температуры связывания  $\text{SO}_x$  известняком соответствуют оптимальным температурам протекания первой стадии процесса ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ), а именно 1113 – 1163 К. При сжигании/газификации в различных модификациях КС этот уровень температур обеспечивается самой организацией процесса, чего нельзя сказать о предварительном пиролизе, где температурный уровень определяется соотношением расходов золы - теплоносителя и исходного твердого топлива, т.е. кратностью циркуляции, и всегда будет ниже, чем характерные среднеточечные температуры КС.
- ♦ Вторая причина отсутствия ясности по вопросу связывания  $\text{SO}_x$  в реакторе

предварительного пиролиза заключается в возможном воздействии тяжелых смольных остатков на реагирующую поверхность термообработанного известняка, что способно снизить скорость процесса связывания  $\text{SO}_x$ .

Внедрение технологий двухступенчатой термической переработки угля должно базироваться на комплексном исследовании, включающем в себя изучение газовой выделенности при пиролизе угля, характерном для первой ступени термической переработки и происходящем в автотермическом карбонизаторе или пиролизере, и кинетики горения/газификации коксозольного остатка, поступающего на вторую ступень термической переработки в реактор КС.

Экспериментальное исследование проводилось на установке УТТ-2-2.76 производительностью по углю до 1000 кг/час, принципиальная схема которой показана на рисунке. Это установка двухступенчатой термической переработки твердого топлива с предварительным пиролизом за счет тепла циркулирующей золы, на первой ступени и дожиганием коксозольного остатка в аэрофонтанном предтопке (АФП).



Принципиальная схема установки УТТ-2-2.76

Объектом исследования был выбран высокосольный львовско-волинский газовый уголь (ЛВГ) ( $W^r=4 - 6\%$ ,  $A^r=54 - 63\%$ ,  $V^r=10 - 13\%$ ,  $S_t^r=3.4 - 3.5\%$ , размер частиц 0 – 7 мм).

Технологические эксперименты планировались на основании установленных в лабораторных исследованиях закономерностей

газовыделения при пиролизе дискретных порций угля в диапазоне режимных параметров, характерных для технологий КС [7]: того, что в условиях, когда пиролиз угля протекает в среде собственных продуктов пиролиза, газовой выделение характеризуется парциальными давлениями насыщения  $P_{oi}$ , превысить которые в экспериментах не удается, по крайней мере для  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ; установленных для этих газов температурных зависимостей максимально достигаемых давлений насыщения. Указанные закономерности позволяют оценить ожидаемое содержание в пиролизном газе  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ .

При кратности циркуляции 6 – 8 и температуре циркулирующих зольных частиц на выходе аэрофонтанного предтопка и в циклоне 1100 – 1200 К (оптимальных для сжигания ЛВГ) в смесителе пиролизера устанавливается средняя температура 1000 К [2], при этом в пиролизный газ переходит 30 – 80% по массе от стандартно определяемого выхода летучих. Для этой температуры установлены следующие значения  $P_{oi}$  [7]: для  $H_2$  – 0,009 МПа,  $CO$  – 0,006 МПа,  $CH_4$  – 0,013 МПа. При давлении в пиролизере, близком к атмосферному, ожидаемые предельно достижимые объемные доли для указанных газов составляют соответственно 9%, 6%, 13%. Кроме указанных газов, парогазовая смесь продуктов пиролиза включает газообразные углеводороды  $C_nH_m$  (до 6 – 10% об.), пары тяжелых углеводородов и смол,  $N_2$ ,  $CO_2$  (из дымовых газов и продуктов пиролиза) и  $H_2O$ .

При условии отсутствия принудительного разбавления газообразных продуктов эвакуирующим агентом и с учетом оцененного различия в истинном и измеряемом объемном составе пиролизного газа, вызванного присутствием  $H_2O$  и других конденсирующихся компонентов, получим:

- ♦ при полном выходе летучих:
  - объемный состав пирогаза  $H_2+CO+CH_4=28\%$ ,  $H_2O=31\%$ , остальное – 41%;
  - состав на сухой объем пирогаза  $H_2+CO+CH_4=41\%$ , остальное – 59%;
- ♦ при половинном выходе летучих:
  - объемный состав пирогаза  $H_2+CO+CH_4=28\%$ ,  $H_2O=6\%$ , остальное – 10%;
  - состав на сухой объем пирогаза  $H_2+CO+CH_4=73\%$ , остальное – 27%.

Хотя приведенный оценочный расчет не учитывает целый ряд факторов, таких как реагирование остаточного кислорода дымовых

газов с продуктами пиролиза и вторичные гомогенные реакции, его результаты можно рассматривать в качестве наилучших ожидаемых показателей работы пиролизера.

Таким образом, исходными данными для поиска оптимального режима работы пиролизера при температуре пиролиза 1000 К можно считать: конверсия (переход из угля в пирогаз) летучих в пиролизере не менее 80%; состав пирогаза на сухой объем  $H_2+CO+CH_4=40 - 70\%$ , остальное 30 – 60% (в том числе до 10 – 5%  $C_nH_m$ ).

В экспериментах поддерживались: температура в аэрофонтанном предтопке и циклоне 1083 – 1193 К; кратность циркуляции коксозольного остатка 5,8 – 7,0; температура в смесителе пиролизера 993 – 1023 К, в пиролизере 893 – 923 К; перепад давлений в аэрофонтанном предтопке 4,5 – 5,5 кПа. Таким образом, эксперименты характеризовались близостью основных диагностируемых параметров по установке в целом, что позволяло сравнивать их результаты прежде всего по признаку различных режимов работы пиролизера. Измеренная температура в смесителе пиролизера поддерживалась на уровне, выбранном для оценочного расчета ожидаемых показателей работы пиролизера.

Было реализовано три различных по условиям эвакуации режима работы пиролизера (табл.1).

В режиме принудительной эвакуации продуктов пиролиза достигалась высокая (до 70%) степень отгонки летучих в пиролизере при высоком разбавлении (более 70 % балласта) парогазовых продуктов дымовыми газами. Это свидетельствует об отсутствии торможения газовой выделение в условиях принудительной эвакуации.

В режиме ухудшенной эвакуации продуктов пиролиза выход летучих из пиролизера происходил главным образом под действием их собственного избыточного давления. В этом режиме наблюдалась относительно низкая (30%) степень отгонки летучих (скорость газовой выделение лимитирована при парциальных давлениях газообразных продуктов, близких к вышеуказанным равновесным значениям) при высокой чистоте (менее 12% негорючего балласта) пиролизного газа.

В режиме авторегулируемой эвакуации выход продуктов пиролиза из пиролизера происходил за счет эжектирующего динамического разрежения на выходе тракта сброса пирогаза на выход циклона. Авторегуляция эвакуации сводилась к тому, что

Таблица 1

Усредненные диагностируемые параметры и результаты балансовых расчетов в опытах на установке УТТ-2-2.76 по различным режимам работы пиролизера

Показатель	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Температуры, К:			
АФП	1153	1083	1093
циклон	1103	1193	1103
смеситель пиролизера	1023	993	1003
пиролизер	923	903	893
Степень связывания серы (при Ca/S=1.8-2.0), %:			
• в пиролизере	96	92	95
• в целом	94	90	92

при увеличении расхода угля, приводящего к увеличению выхода пирогаза, для поддержания условий полного сгорания в аэрофонтанном предтопке одновременно увеличивался расход воздуха, а увеличение расхода дымовых газов через циклон вело к росту динамического разрежения на его выходе. В этом режиме удалось достичь оптимального сочетания высокой степени отгонки летучих в пиролизере (более 80%) и относительно низкого разбавления пиролизного газа. Содержание горючих компонентов в парогазовой смеси составляло до 60% об.сух., в том числе  $H_2+CO+CH_4$  – 47.4% об.сух., что близко к наилучшим ожидаемым показателям работы пиролизера при температуре в системе пиролиза 1000 К.

По данным технологических экспериментов с балансом серы при сжигании сланцев с предварительным пиролизом на установке УТТ-3000 было установлено [2], что более 98% серы связывается в пиролизере. Это связывали не только с высоким содержанием карбонатов в золе прибалтийских сланцев, но и с их разложением до CaO в аэрофонтанном предтопке при благоприятном температурном режиме.

Обеспечение высоких экологических показателей технологии Фостер Уилер ( $SO_x=200-250$  мг/м<sup>3</sup>; степень связывания серы 0.95) достигается за счет оптимальных температур в реакционной зоне (1120 – 1200 К) и добавления известняка (Ca/S = 1.5) [4, 8]. Отметим, что эти результаты получены в масштабе демонстрационной установки на относительно малосернистом угле. Для случая средне- и высокосернистых углей вопрос о соотношении Ca/S, которое понадобится для эффективного связывания серы, не был изучен, поскольку разложение известняка до CaO происходило в карбонизаторе (в окислительной зоне) без возврата в карбонизатор уноса непрореагировавшего CaO.

Сопоставление результатов балансовых расчетов по степени связывания серы и

режимных параметров в экспериментах на установке УТТ-2-2.76 с подачей известняка совместно с углем с молярным соотношением Ca/S = 1.8 – 2.0 показывает следующее (табл. 1):

- ♦ несмотря на температуры в пиролизере не более 923 К, во всех экспериментах степень связывания серы в пиролизере превышала 90%;
- ♦ наименьшая степень связывания серы (92%) наблюдалась в режиме 2, отличавшимся условиями ухудшенной эвакуации продуктов пиролиза;
- ♦ во всех проведенных экспериментах степень связывания серы в пиролизере наблюдалась выше, чем в установке в целом.

Анализ результатов позволяет заключить, что связывание серы известняком происходит главным образом в пиролизере при условии разложения известняка до CaO в аэрофонтанном предтопке при оптимальных температурах разложения (1113 – 1163 К). Температурный режим пиролиза и точка ввода в установку известняка здесь играют значительно меньшую роль. Вместе с тем, условия ухудшенной эвакуации не являются благоприятными для связывания серы, поскольку повышается риск закрытия реагирующей поверхности известняка тяжелыми смоляными остатками.

На основании результатов технологических испытаний можно сделать следующие выводы.

1. Подтверждено определяющее влияние условий эвакуации продуктов пиролиза на эффективность их отгонки в пиролизере установки двухступенчатой термической переработки углей. При прочих равных условиях (общее время пребывания частиц в пиролизере 30 – 60 мин, температура в смесителе 993 – 1023 К, в пиролизере 893 – 923 К, размер частиц угля 0 – 7 мм) ухудшение условий эвакуации продуктов пиролиза вызывает снижение степени отгонки летучих с 68 – 84% до менее 30%, что наиболее вероятно связано с химическим торможением

процесса газовой выделения.

2. Доказана возможность использования установленных в лабораторных экспериментах предельно достижимых парциальных давлений пиролизных газов для расчета ожидаемого оптимального состава продуктов пиролиза.
3. Экспериментально определены оптимальные режимы работы пиролизера, обеспечивающие высокую степень отгонки летучих при низкой степени разбавления пиролизного газа эвакуирующим агентом.
4. Показано, что при двухступенчатой термической переработке угля с предварительным пиролизом сера из угля выделяется и может быть связана в основном в пиролизере известняком ( $Ca/S=1.8 - 2.0$ ), предварительно разложенным в топке КС до  $CaO$  и присутствующим в циркулирующей золе-теплоносителе.

#### Литература

1. Rajaram S. Next generation CFBC // Chem. Eng. Sci. -1999. -V.54. - P.5565-5571.
2. Новые способы использования низкосортных топлив в энергетике: Сб. научн. тр. - М.: ЭНИН им. Кржижановского, 1989. - 230 с.

3. Topper J. M. Hybrid gasification system // Proc. commission European communities directorate general energy. - №23. - Kiev. - 1997. - 18 p.
4. Clean Coal Technology Demonstration Program. Program Update 1994. - Washington: US Department of Energy, April 1995.
5. Wagener-Lohse.G., Kremer H. Finding physical understanding of  $NO_x$  reduction in fluidized bed combustion of high-ash coal by regression analysis // Proc. of VTT Symposium 108. - V.II. - Finland (Helsinki). - 1990. - P. 187-201.
6. Hiltunen M.  $SO_2$ ,  $NO_x$  and halogens emission control in Pyroflow circulating fluidized-bed boilers when using low grade fuels // Proc. of VTT Symposium 108. - V.II. - Finland (Helsinki). - 1990. - P. 203 - 214.
7. Гапонич Л.С., Чернявський М.В. Використання термоконтактного піролізу при двоступеневій переробці кам'яного та бурого вугілля // Энергетика: экономика, технологии, экология - 2000. - №4, - С.41-46.
8. Вольчин И.А., Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И., Яцкевич С.В. Сжигание твердого топлива в кипящем слое под давлением - К.: 1997. - 85 с. (Препр./НАН-Минэнерго Украины, НТЦВЕ).