

PRODUCTION OF SYNTHETIC GASEOUS AND LIQUID FUELS BY THE METHODS OF TWO-STAGE THERMAL TREATMENT OF COAL

O. Bulyandra, L. Haponych

National University of Food Technologies

Key words:

Coal two-stage thermal Treatment gasification Pyrolysis catalyst Syngas synthetic motor Fuel

Article history:

Received 27.06.2013

Received in revised form 8.09.2013

Accepted 15.10.2013

Corresponding author:

O. Bulyandra

Email:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

We have studied state-of-the-art of investigations and introduction of the technologies of treating bituminous and brown coal in order to obtain synthetic motor fuels. We have proved the availability of using two-stage technologies for the production of synthetic liquid and gaseous motor fuels. We have determined the reasonability of production of this or that kind of synthetic gaseous and liquid fuel. The main advantages and shortcomings of known technologies of the chemical treatment of coal are also shown. We determine the promising directions of improvement of the processes of producing synthetic fuels from coal. Information on the development of new catalytic processes of coal pyrolysis, gasification, and hydrogenation is presented. Finally, we have proved the topicality and availability of using two-stage technologies of the thermal treatment of coal for the production of synthetic gaseous and liquid motor fuels under Ukrainian conditions.

ОДЕРЖАННЯ СИНТЕТИЧНИХ ГАЗОПОДІБНИХ І РІДКИХ ПАЛИВ МЕТОДАМИ ДВОСТУПЕНЕВОЇ ТЕРМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ

О.Ф. Буляндра, Л.С. Гапонич

Національний університет харчових технологій

У статті вивчено сучасний стан досліджень і впровадження технологій переробки кам'яного та бурого вугілля з метою отримання синтетичних моторних палив. Доведено перспективність використання двоступеневих технологій для одержання синтетичних рідких і газоподібних моторних палив. Показано основні переваги та недоліки відомих технологій хімічної переробки вугілля. Визначено перспективні напрямки удосконалення процесів отримання синтетичних палив з вугілля. Наведено інформацію про розробку нових каталітичних процесів піролізу, газифікації та гідрогенізації вугілля. Доведено актуальність і перспективність застосування двоступеневих технологій термічної переробки вугілля для одержання синтетичних газоподібних і рідких моторних палив для умов України.

Ключові слова: вугілля, двоступенева термічна переробка, газифікація, піроліз, каталізатор, синтез-газ, синтетичне моторне паливо.

Актуальність одержання синтетичних газоподібних і рідких палив з вугілля полягає в необхідності підвищення ефективності та збільшення обсягів використання вітчизняного вугілля, в можливості й доцільності їх застосування при виробництві синтез-газу та рідкого моторного палива, що призведе до зменшення енергетичної залежності держави від імпорту природного газу й нафти. Україна посідає перше місце в Європі та восьме місце у світі за запасами викопного вугілля. У структурі запасів вугілля в Україні представлені всі марки вугілля — від бурого до антрацитів. Розвідані запаси вугілля в Україні значно перевищують резерви рідкого і газоподібного палива, тому розробка нових високоефективних та екологічно чистих технологій двоступеневої термічної переробки твердого палива для виробництва рідкого моторного палива і синтез-газу, що далі може використовуватись для синтезу рідкого моторного палива або як енергетичне паливо (парогенератори, камери згоряння газових турбін парогазових установок), є важливою.

На сьогодні у світі значна кількість енерготехнологічних процесів базується на методах двоступеневої термічної переробки твердого палива. Головними причинами цього є переваги, які властиві двоступеневій формі організації процесу термічної переробки: можливість створення більш ефективної схеми організації процесу порівняно з одноступеневим; висока ефективність переробки твердого палива; додаткові переваги з точки зору екології та викидів забруднюючих речовин; зручність при проектуванні при розрахунках окремих зон (і стадій).

За локалізацією технологічного процесу двоступенева термічна переробка може бути організована як в одному апараті, так і в декількох. Зазвичай, за характерними ознаками технологічного енергетичного процесу виступають стадії спалювання, газифікації та піролізу в різних комбінаціях.

Сьогодні технології двоступеневої термічної переробки твердого палива для котлоагрегатів і парогазових установок (ПГУ) на твердому паливі розробляються провідними світовими енергобудівними компаніями: GE (процес «Техасо»), ConocoPhillips (процес «E-Gas»), KRB (процес «TRIG»), GTI (процес «U-gas»), Foster Wheeler, США; Shell (Голландія); Siemens (процес «GSP»); «Alstom Power» (Франція), а також японськими (Mitsubishi, Hitachi) та китайськими фірмами. Такі установки мають значні переваги з точки зору підвищених технічних та екологічних показників їх експлуатації, широкого діапазону регулювання потужності. Демонстраційні проекти ПГУ за цими технологіями останні п'ять років реалізуються на ТЕС Японії, США, Великої Британії, ПАР, КНР. Процеси двоступеневої термічної переробки твердого палива є також основою для виробництва синтетичних рідких продуктів, в тому числі моторних палив, метанолу, диметилефіру, інших цінних хімічних продуктів, що може бути виправданим при сучасному співвідношенні цін вугілля, імпортованих природного газу та нафтопродуктів.

Доцільність отримання різних видів синтетичного газоподібного та рідкого палива визначається вартістю й достатніми запасами первинної енергоносії (вугілля, сланців, біомаси) і часткою теплоти згоряння твердого палива, що переходить у синтетичне (хімічний ККД). Твердопаливна сировина відрізняється від нафтової більш низьким вмістом водню і підвищеним вмістом кисню, азоту і сірки (табл. 1). При їх переробці на синтетичні палива необхідно

ТЕПЛО- І ЕНЕРГОПОСТАЧАННЯ

видаляти небажані гетероатоми (сірка, азот, кисень), мінеральну складову і насичувати сировину воднем. Позитивним наслідком цього є значно менші викиди шкідливих речовин при спалюванні синтетичних палив, ніж вугілля.

Таблиця 1. Хімічний склад моторних палив і різних видів сировини

Паливо і сировина	Елементний склад, об. %				
	С	Н	N	S	O
Автомобільний бензин	85,5—86,0	14,4—14,0	0—0,03	0,01	—
Дизельне паливо	85,8—87,0	14,0—12,8	0,01—0,03	0,2—1,0	—
Нафта легка важка	84,0—87,0	14,0—12,5	0,1—1,2	0,1—4,3	0,1—2,0
	83,0—87,0	12,0—10,0	0,3—1,2	3,0—8,0	0,5—2,0
Природний газ	75,0	25,0	—	—	—
Вугілля кам'яне буре	76,0—94,0	4,0—6,0	1,5—1,8	0,5—7,0	2,0—17,5
	65,0—76,0	4,0—6,8	0,1—3,0	0,3—6,3	17,0—28,0

До синтетичних рідких палив (СРП) відносять котельні палива (замінники нафтового мазуту), моторні палива і метанол. Газоподібні палива, що одержують з вугілля, — це паливний газ, замінник природного газу (ЗПГ) і синтез-газ. Паливний газ використовують в енергетиці, металургії та інших галузях промисловості. Особливістю ЗПГ є низький вміст СО і відносно низька токсичність, що дозволяє застосовувати його для побутових потреб. Синтез-газ використовується для хімічної переробки на СРП або для отримання водню. Отримання з вугілля синтетичних палив здійснюється різними методами [1].

Для виробництва рідких продуктів використовують процеси гідрогенізації вугілля (отримується «вугільна нафта» або «синтетична нафта»), піролізу (отримується смола піролізу), розчинення в органічних розчинниках (отримуються важкі рідкі продукти), а також процеси, що поєднують отримання синтез-газу з твердої сировини і його подальшу переробку на метанол (з використанням каталізатора Cu-Zn-Cr), моторні палива (каталізатор типу ZSM), котельні палива (каталізатори на основі заліза, такі як солі заліза, залізовмісні руди та концентрати). Рідкі палива із синтез-газу екологічно набагато безпечніші, ніж палива, що одержують прямим зрідження вугілля. Останні містять високу кількість канцерогенних поліциклічних сполук.

Процеси гідрогенізації вугілля. Принципова відмінність у хімічному складі вугілля і нафти полягає в різному співвідношенні Н/С (становить близько 0,7 для вугілля і близько 1,2 для нафти). Приєднанням до вугілля додаткової кількості водню можна отримати «синтетичну нафту». Це досягається використанням молекулярного водню або органічних сполук, здатних виступати донорами водню. Для гідрогенізації вугілля застосовують неокислене буре і низькометаморфізоване кам'яне вугілля. Вміст мінеральної частини в них не повинен перевищувати 5—6 %, відношення С:Н — 16, вихід легких повинен бути більше 35 %, вміст петрографічних компонентів групи вітриніту і липтиніту — більше 80 %.

Промисловість синтетичних рідких палив, заснована на процесі каталітичного гідрування вугілля, функціонувала на початку 40-х років ХХ ст. у Німеччині (процес Бергіуса). Практично це виглядає таким чином: сухий вугільний пил з додатком кам'яновугільної смоли й каталізатора

замішують в пасту і подають в реактор, туди ж подається водень. Процес відбувається при тиску 25—70 МПа і температурі 400—600 °С. У результаті отримують суміш, з якої виділяють бензин, а кам'яновугільну смолу повертають у процес. Супутній синтетичний газ використовують як паливо. Як каталізатор використовують відходи бокситного виробництва. Водень отримували шляхом окислювальної конверсії метану. Але ці процеси відрізнялися високою металоємністю і складним апаратурним оформленням, відбувалися при високих тисках і супроводжувалися великими витратами водню.

У 1941—1943 рр. щорічне виробництво СРП в Німеччині становило 600 тис. т на рік. Було налагоджено виробництво синтетичного бензину (когазін-І) з октановим числом 40—55, синтетичної високоякісної дизельної фракції (когазін-ІІ) з цетановим числом 75—100 і твердого парафіну. Синтетичне паливо майже повністю покривало потреби Німеччини в авіаційному бензині, але синтетичний німецький бензин був у десять разів дорожчим за американський нафтовий. Після Другої світової війни у зв'язку з бурхливим розвитком нафтовидобування і падінням цін на нафту необхідність синтезу рідких палив із вугілля тимчасово відпала [2—3], проте при сучасному співвідношенні цін на вугілля та нафту (рис. 1) технології отримання СРП знову викликають інтерес.

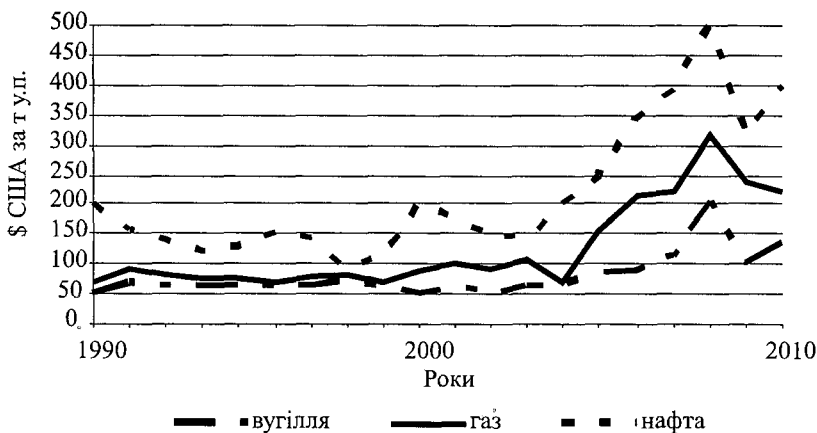


Рис. 1. Середні ціни на основні енергоресурси для Північно-Західної Європи за даними BP Statistical Review of World Energy 2011 за останні 20 років

Зараз у світі працює понад 80 дослідних установок каталітичного зрідження вугілля [1, 3]. Основними компаніями-власниками передових технологій зрідження вугілля є Chevron, General Electric, Lurgi, ExxonMobil, Sasol і Shell. Дослідження з гідрогенізації вугілля широко проводяться в Австралії, Великій Британії, Німеччині, Іспанії, Індонезії, Колумбії, Китаї, Пакистані, Японії, Польщі та США. В табл. 2 і 3 наведено деякі технології й основні характеристики процесів прямого зрідження вугілля.

У Німеччині фірмами Veba Oil, Рурколе AG, Saarbergwerke AG розроблена і відпрацьована на дослідно-промисловій установці (продуктивність по вугіллю до 200 т на добу) «нова» технологія гідрогенізації вугілля під тиском 20—30 МПа

NDT (модифікований метод Бергіуса), в якій порівняно з процесом 40-х рр. ХХ ст. вдосконалені стадії підготовки вугілля, переробки продуктів зрідження, в т. ч. із застосуванням процесу гідропіролізу твердих залишків [3]. На дослідно-промислому підприємстві в м. Боттроп перероблено на рідкі продукти понад 350 тис. т вугілля різних родовищ Німеччини, випробуване вугілля США і Австралії. Розроблено технічні проекти для отримання 1—3 млн т моторних палив і хімічних продуктів з вугілля на рік.

Таблиця 2. Технології прямого зрідження вугілля і їх основні характеристики (Німеччина та Росія)

Параметр	Бергіуса		NDT	Pyrosol	ИГИ
	кам'яне вугілля	буре вугілля			
	Німеччина				
Продуктивність установки, т/доба	300*		200	—	5
Температура, °С	480		480	450	420—440
Тиск, МПа	70	23	30	20	10
Витрата водню, %	8,8	6,7	6	6	3,5
Каталізатор	Fe		—	—	Fe-Mo-S
Вихід рідких продуктів, %	45,5	61	57	7	53,0
Вихід вуглеводневих газів C ₁ —C ₄ , %	10	22	16	48—58	12,5

*одна лінія об'ємом 32 м³

Таблиця 3. Технології прямого зрідження вугілля і їх основні характеристики (США та Японія)

Параметр	H-Coal	SRC	EDC	BCL	Nedol
	США			Японія	
Продуктивність установки, т/доба	200	250	250	50	150
Температура, °С	435—450	425	427—450	440	445
Тиск, МПа	18—20	7—20	14—18	10—15	15—20
Витрата водню, %	5—5,8	4,3	4,3	5	5,2—5,5
Каталізатор	Co-Mo	Al-Co-Mo	немає	—	Fe
Вихід рідких продуктів, %	75—78	42,8	36,8	48—58	52—58
Вихід вуглеводневих газів C ₁ —C ₄ , %	5—10	16,3	7,3	7	5

У США [3] фірмами Exxon, Gulf Oil Corporation, Pittsburgh та Midway Coal Mining відпрацьовані технології гідрогенізації вугілля під тиском до 20 МПа з рециркулюючим пастоутворювачем — донором водню за наявності алюмокобальтмолібденового каталізатора — процеси SRC та H-Coal. Каталітичний двостадійний метод H-Coal апробовано на експериментальному заводі продуктивністю 6 т на добу. Фірмою Hydrocarbon Research відпрацьовано некаталітичний процес EDS. За цією технологією розпочато будівництво установки з переробки 1500 т вугілля на добу [3].

Найбільш інтенсивно технології гідрогенізації розробляються в Японії, де фірмою Nippon Coal Oil і корпорацією Nedol експлуатується дослідно-промислова установка продуктивністю 150 т вугілля на добу. Процес відбувається під тиском 15—20 МПа за наявності залізвмісного каталізатора-природного піриту. При тиску 19 МПа, температурі до 462 °С і витраті водню 5,5 % отримують 58 % рідких продуктів, газів – 22 %, вихід води — 10 %, залишку — 16 %. За цією технологією в 2012 р. створено підприємство продуктивністю 30 тис. т вугілля на добу в Індонезії [3]. Двостадійний процес зрідження BCL розроблено для австралійського бурого вугілля і перевірено на установці 50 т вугілля на добу.

У Казахстані ведеться будівництво Приозерського експериментального вуглехімічного комплексу прямої гідрогенізації вугілля (тиск 4—5 МПа, температура 400—420 °С) з переробки 65 тис. т на рік каражиринського вугілля в рідке паливо та інші продукти паливного призначення. Комплекс розрахований на щорічне виробництво 9 тис. т бензину, 16 тис. т низькосірчастого ($S < 0,05$ %) дизельного палива і 40 тис. т вугільних брикетів.

Російським лідером у галузі досліджень гідрогенізації є Інститут горючих копалин (ІГК) (м. Москва). Технологія ІГК — це технологія каталітичної гідрогенізації вугілля при тиску водню до 6 МПа для бурого вугілля і до 10 МПа — для кам'яного вугілля. У реакції використовується деструктивна гідронізація 1—2% молібдено-залізного каталізатора та інгібітора реакцій радикальної полімеризації. Апробований у дослідно-промислових умовах процес може відбуватися в практично замкнутому режимі при регенерації 95—97 % вихідного каталізатора. Метод ІГК дозволяє з високою ефективністю переробляти позабалансові вугілля. Основним продуктом реакції є вугільна нафта, яка за своїм хімічним складом близька до традиційної нафти з великою кількістю важкої фракції і може піддаватися більш глибокій переробці з отриманням палив різного класу, а за необхідності й інших продуктів нафтохімії.

Технологія виробництва синтетичного рідкого палива (СРП) з вугілля має дуже високу вартість. Капіталовкладення в заводи з виробництва СРП з вугілля високі — близько 5 млрд. дол. США за комплекс продуктивністю 80 тис. барелів на добу порівняно з 2 млрд. дол. США за завод з виробництва СРП з синтез-газу такого ж розміру. Крім того, процеси виробництва СРП з вугілля енергоємні.

Процеси піролізу вугілля. Піроліз вугілля для отримання синтетичного палива здійснюють у різних температурних інтервалах залежно від призначення одержуваних продуктів. Низькотемпературний піроліз (або напівкоксування) проводиться при 500—600 °С, а високотемпературний піроліз (або коксування) — при 900—1100 °С. Сучасні процеси низькотемпературного піролізу бурого вугілля орієнтовані переважно на отримання синтетичного рідкого палива та напівкоксу. Гідрогенізацією смол піролізу можна отримувати моторні палива, проте їхня вартість поки вища, ніж вартість моторних палив з нафти. Тверді продукти піролізу бурого вугілля мають більш широке застосування (збагачене енергетичне паливо, брикетоване паливо комунально-побутового призначення, відновники у кольоровій і чорній металургії, компоненти шихти при отриманні металургійного коксу, вуглецеві сорбенти).

Принципова відмінність піролізу від гідрогенізації і газифікації — збільшення співвідношення Н:С не за рахунок додання водню, а за рахунок неповної конверсії вуглецю (інший вуглець залишається в коксовому залишку). При піролізі вугілля визначальний вплив на питомий вихід продуктів мають швидкість і кінцева температура нагрівання. При повільному піролізі біомаси в газ переходить до 40 %, у рідину — до 30 % сухої маси палива. При швидкому напівкоксуванні вихід рідини збільшується до 80 % сухої маси палива, при швидкому коксуванні збільшується вихід газу — понад 70 % сухої маси палива. Ті ж закономірності справедливі і для вугілля. Для одержання синтетичних моторних палив (рідких або газоподібних) швидкий піроліз ефективніший, ніж повільний.

Для вугілля найбільш зручним способом швидкого піролізу є піроліз за допомогою твердого теплоносія (частіше за все золи), нагрітого за рахунок спалювання коксового залишку в киплячому шарі. Це дозволяє використовувати дешевий окислювач — повітря; використовувати як паливо вугільний дріб'язок, у тому числі високозольний; зв'язувати сірку в піролізері вапняком, розкладеним до CaO в зоні горіння.

Фірма Ensyn (Канада) у 90-і роки ХХ ст. розробила технологію швидкісного піролізу біомаси при температурах до 600–650 °С в комбінації двох реакторів киплячого шару або циркулюючого киплячого шару із піском-теплоносієм. Продуктивність серійних установок по сировині від 1 до 110 т за добу, сумарна продуктивність у 1999 р. склала до 400 тис. сировини (сухої деревини) і до 300 тис. т синтетичного рідкого палива.

На Естонській ТЕС у 80-і роки ХХ ст. створена установка УТТ-3000 для піролізу сланцевого дріб'язку продуктивністю 3000 т за добу. При температурі піролізу 650–690 °С вихід топкового масла складав 34 %, рідкого газотурбінного палива — 7% від горючої маси сланцю. Зв'язування сірки здійснювалося за рахунок високого вмісту карбонатів у золі сланцю. Сьогодні в Естонії рідкі продукти отримують зі смол газифікації/піролізу прибалтійських сланців. До 2016 р. естонський концерн Eesti Energia планує збільшити виробництво рідкого палива з 200 тис. т до 1 млн т (20 тис. барелів на добу). Відбувається будівництво нового заводу з виробництва сланцевого масла на основі технології Enefit-280 з продуктивністю по вугіллю 2,26 млн. т сланцю в рік, сланцевого масла 290 тис. т (20 тис. барелів на добу) і 75 млн. м³ напівкоксуваного газу. Сланцеве масло піддаватиметься глибокій хімічній переробці, при цьому буде отримуватися легке топкове масло, дизельне паливо і бензин сирець. Крім того, естонський концерн передбачає до 2016 р. в штаті Юта (США) побудувати завод з переробки американських горючих сланців продуктивністю 50 тис. барелів дизельного палива на добу.

У Росії розроблено технологію швидкісного піролізу фірмою «Альтернативная Эко Био Энергия». Технологія передбачає термічну переробку попередньо подрібненого і підсушеного в КШ торфу та бурого вугілля. Процес є замкнутим, після пуску установки не потребує підведення теплоенергії зовні. Кінцевими продуктами є синтез-газ (метан, пропан, водень), високовуглецевий матеріал, що може використовуватися в енергетиці, агрохімії та хімії, рідке паливо. Отримане рідке паливо не може використовуватися в двигунах внутрішнього спалювання без додаткової термічної переробки.

Синтез-газ, що отримується, це висококалорійний газ з низьким вмістом шкідливих домішок, який може використовуватися як паливо в енергетиці. Співвідношення виходу синтез-газу до рідкого моторного палива регулюється швидкістю реакції розкладання вихідного палива та температурою процесу. Частка синтез-газу може бути доведена до 70—90 % (високотемпературний швидкісний піроліз). Технологія пройшла стадію апробації на дослідно-промисловій установці для торфу.

Основними недоліками відомих технологій хімічної переробки вугілля порівняно з технологіями нафтопереробки і нафтохімії є висока вартість продуктів, що отримуються, відносно низька продуктивність і жорсткі умови їх здійснення (високі T і p). Для усунення зазначених технологічних недоліків все ширше застосовуються каталізатори і нові каталітичні процеси, що дозволяють отримувати з вугілля різноманітні продукти паливного і хімічного призначення. Серед відомих методів отримання напівкоксу з бурого вугілля перспективний для промислового освоєння каталітичний піроліз у КШ каталізатора окислення [1, 4]. Найважливішою перевагою технології каталітичного піролізу є підвищення екологічної чистоти, обумовлене відсутністю смолоутворення, різким зменшенням вмісту канцерогенних речовин у твердому продукті, зменшенням обсягу газових викидів і концентрації в них шкідливих речовин.

Процеси газифікації вугілля. Більш сприятлива ситуація в плані промислового освоєння склалася з технологіями, в яких поєднані процеси газифікації вугілля до синтез-газу (суміш CO і H_2) та подальша переробка в метанол або рідкі вуглеводневі суміші (рис.2).

У 1922—1926 рр. у промисловому масштабі був здійснений процес отримання СРП з одержаної при газифікації вугілля суміші оксиду вуглецю і водню (синтез-газу) за наявності каталізатора під низьким тиском - синтез Фішера-Тропша (СФТ). У результаті цього процесу утворюється складна суміш рідких вуглеводнів, з яких виділяють синтетичний бензин. Як каталізатор використовується залізо або кобальт. Умови проведення процесу — тиск від 1 атм (для кобальтових каталізаторів) до 30 атм., температура 190—240 °С (низькотемпературний варіант, для кобальтового і залізного каталізаторів) або 320—350 °С (високотемпературний варіант, для залізного).

Недоліками технології вугілля — синтез-газ — рідке паливо порівняно з прямою гідрогенізацією є більш низький ККД процесу, вихід рідкого палива до 45 % та високі капітальні витрати на будівництво. Перевагами технології є більша екологічність кінцевих продуктів, переробці може піддаватися вугілля широкого діапазону метаморфізму.

У промисловому масштабі на основі синтез-газу здійснюють виробництво таких продуктів: метанолу, рідких аліфатичних вуглеводнів та метану. Технології синтезу рідких палив з CO і H_2 пройшли промислову перевірку у двох варіантах, відомих як процес Фішера-Тропша і процес Мобіл. Технологія Мобіл, заснована на використанні цеолітів (ZSM—5) як каталізаторів перетворення метанолу при температурі 350—400 °С і тиску 15 атм в бензин, характеризується високою продуктивністю і якістю продукту (отримується бензин має октанове число 91—98). В принципі з синтез-газу можна отримати майже будь-які органічні продукти, вироблені зараз нафтохімічним синтезом.

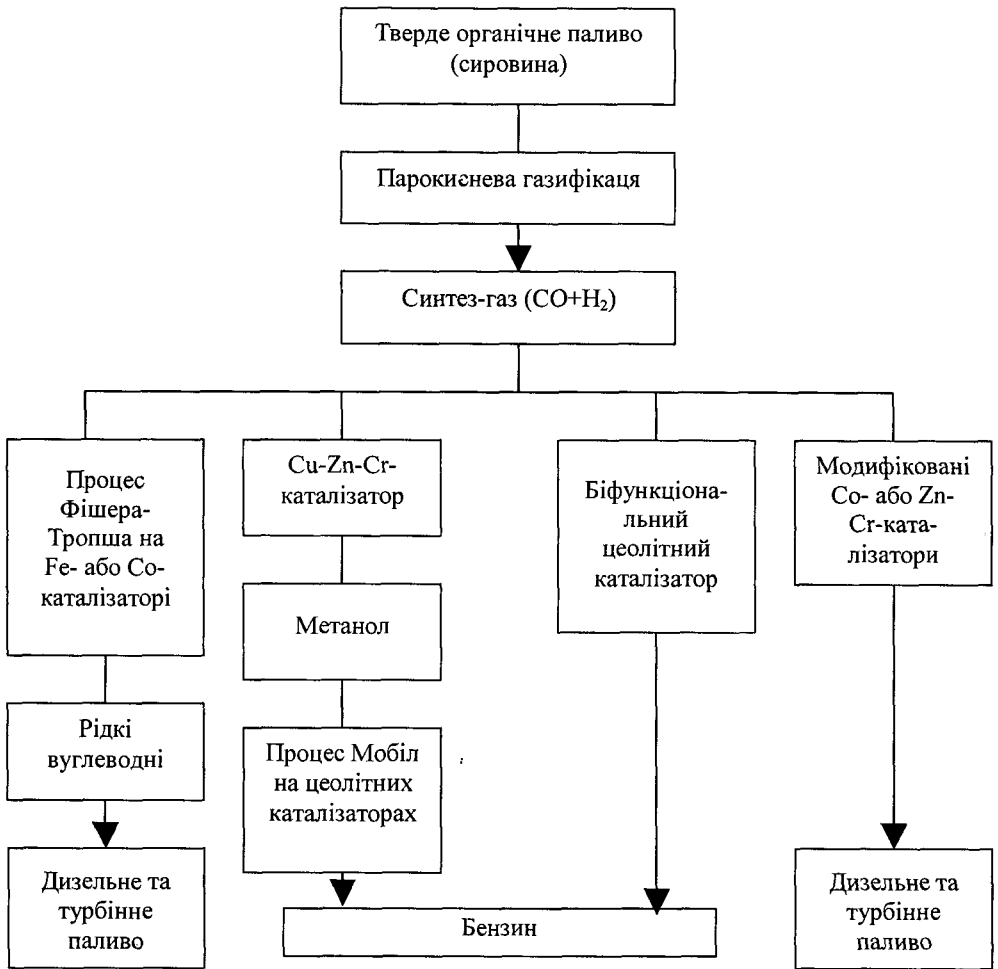


Рис. 2 Схема двостадійних процесів отримання рідких синтетичних палив із вугілля

У промисловому масштабі виробляють рідке паливо з вугілля шляхом каталітичної переробки синтез-газу, отриманого газифікацією вугілля, на заводах Sasol у ПАР: сьогодні працює два заводи загальною продуктивністю по вугіллю 33 млн. т та по моторним паливам 4,5 млн. т у рік. В основу технології покладено газифікацію вугілля за методом Лургі під тиском з наступним синтезом вуглеводнів за методом Фішера-Тропша (процес у псевдозрідженому шарі порошкоподібного катализатора за способом фірми Келлог, і високопродуктивний синтез на стаціонарному залізнму катализаторі за способом Рурхеми-Лургі) [3]. У 2008 р. на заводах компанії був вперше отриманий авіаційний гас. Планується введення в дію заводів з виробництва синтетичного рідкого палива з вугілля в 2016 р. в Китаї (спільний проект компанії Сасол та китайської корпорації Шеньхуа), в 2018 р. — в Індії (Тата-Сасол) продуктивністю 80 тис. барелів нафти на добу.

Продукти газифікації, що містять СО і водень, рідше метан і продукти піролізу, різною мірою забаластовані азотом, СО₂ і водяною парою, використовують як паливо для газових турбін у складі ПГУ та для двигунів внутрішнього згоряння, для стабілізації пиловидного спалювання вугілля, як сировину для отримання ЗПГ, СРП та інших продуктів органічного синтезу, що особливо актуально для України з урахуванням нестачі вуглеводневих ресурсів. ЗПГ отримують з продуктів газифікації головним чином шляхом каталітичної метанізації $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, СРП — каталітичним СФТ $\text{CO} + 2\text{H}_2 = (\text{—CH}_2\text{—}) + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CO} + \text{H}_2 = (\text{—CH}_2\text{—}) + \text{CO}_2$ [5, 6].

Найбільша вугільна компанія Польщі «Kompania Weglowa» («Копальні Венглови») розробила проект заводу з виробництва рідкого моторного палива з вугілля на основі модифікації методу непрямого зрідження Фішера-Тропша. Вартість будівництва заводу оцінюється в 645 млн. дол. США. Щороку завод буде переробляти 5 млн. т вугілля.

Більша частина відомих технологій газифікації твердих палив є авто-термічною, в них потрібну для ендотермічної газифікації теплоту отримують за рахунок спалювання частини палива, що подається в той же реактор (процес газифікація-спалювання). У меншій частині алотермічних технологій теплота в реакційну зону подається ззовні, але джерелом теплоти зазвичай також є частина палива або одержуваних продуктів. За організацією процесу основні технології газифікації можна згрупувати таким чином: в щільному шарі з низхідним або висхідним потоком газу; в різних модифікаціях КШ; у потоці [7].

Газифікатори з щільним шаром палива застосовують для кускового вугілля і для брикетованої біомаси [7, 8]. Вони відрізняються повільним нагріванням паливних частинок і діляться на системи з висхідним (ВРГ) і низхідним рухом газу (НРГ). Газифікатори з ВРГ (для вугілля — технології Wellman, Lurgi, для біомаси — Bioneer, Volund, Daneco) мають зону горіння коксового залишку на решітці з видаленням шлаку, вище — зону газифікації напівкоксу, у верхній частині шару відбуваються піроліз і сушка палива, з надшарового простору виводяться парогазові продукти. Переваги — глибока конверсія палива, його допустима вологість до 30—50 %, збагачення газу висококалорійними продуктами піролізу. Недолік — наявність у продуктах помітної кількості вологи і смол (до 100 г/м³), що вимагає їх глибокого очищення. Давня спроба усунення цього недоліку циркуляцією продуктів піролізу через нижню частину шару в схемі ІГ НАН України [9] приводила до зниження калорійності продуктів. Продуктивність таких газифікаторів по вугіллю — до 3—5 т/год при атмосферному тиску на повітряному дутті, і до 15 т/год під тиском на парокисневому дутті; досяжна калорійність очищеного газу — до 5 МДж/м³ і до 12 МДж/м³ відповідно.

У газифікатора з НРГ (для вугілля — не використовуються, для біомаси — технології Chevet, Wamsler, Shelde та ін.) дуття подається в середню частину шару, де і відбувається горіння. Пара від вологи палива скидається з верхньої частини шару. Зона газифікації — над решіткою. Перевага — відсутність у газі смол завдяки проходженню продуктів через високотемпературну зону. Недоліки — великий мехнедопал і продуктивність по вугіллю лише кілька

тонн на добу. Загальний недолік газифікаторів зі щільним шаром — необхідність очищення продуктів від сірководню.

Газифікатори з киплячим шаром (КШ), які застосовують для вугілля, торфу, біомаси, відрізняються високою інтенсивністю тепломасопереносу, завдяки чому умови в реакторі майже ізотермічні — 800—950 °С [10, 11]. Вони не потребують брикетованого або грубокусового палива, їх продуктивність значно вища, ніж у щільному шарі, особливо в газифікаторах з циркулюючим киплячим шаром (ЦКШ), — близько 10 т/год для біомаси (Ahlstrom, Lurgi) [11], понад 100 т/год для вугілля під тиском з парокисневим дуттям (Kobra) [12]. При температурах, характерних для КШ, легкі вугілля не повністю розкладаються, що надає можливість підвищити теплоту згоряння газу за рахунок метану і газоподібних вуглеводнів. Смоли в газі менше 10 г/м³, і, на відміну від щільного шару, існує можливість вловлювання сірки вапняком, що дозволяє обходитися без глибокої газоочистки. Фонтануючий шар як різновид псевдозрідженого використовують для попереднього піролізу вугілля з частковою газифікацією — карбонізації (British Coal, Foster Wheeler) [13]. Забезпечення автотермічності реактора-карбонізатора із застосуванням повітряного дуття призводить до баластування продуктів азотом і знижує їх калорійність.

Якісно новим кроком у розвитку технологій з КШ стала організація двоступеневого процесу з рознесенням ступенів на два реактори (піролізу з частковою газифікацією вихідного палива та допалювання коксового залишку), пов'язаних твердим теплоносієм, що знімає необхідність повітряного дуття в перший реактор. Такі технології для біомаси та бурого вугілля називають «2 реактори КШ» і застосовують для отримання рідких продуктів, у тому числі котельних, турбінних і моторних палив (дослідна установка ІНФОРУ НАН України, промислові Exxon, Occidental Petroleum) [14—16], для кам'яного вугілля — «газифікація в циркулюючому киплячому шарі під підвищеним тиском ЦКШТ 2-го покоління» (Foster Wheeler) і застосовують у складі ПГУ. Висока теплоємність твердого теплоносія допускає кондуктивний нагрів піролізера до 850 °С [15]. При двоступеневій газифікації вугілля мехнедопал низький, досяжна калорійність сухого газу — 20 МДж/м³, вміст смол на рівні газифікаторів з КШ [8].

Аналіз досвіду експлуатації існуючих газифікаторів зі щільним шаром і КШ [17—18] показує, що:

– газифікатори зі щільним шаром більш застосовні для малого масштабу енергоустановок, з КШ і ЦКШ — для середнього і великого;

– КШ має перевагу над щільним шаром завдяки невимогливості до крупності палива, можливості форсування процесу, зв'язування сірки вапняком, зниження мехнедопалу, калорійності газу та розкладу смол;

– двоступенева й алотермічна організація процесу мають перевагу перед одноступеневою автотермічною з точки зору калорійності синтез-газу, а двоступенева — з точки зору механічного недопалу;

– твердий теплоносій має перевагу перед газоподібним з точки зору більшої теплоємності, яка дозволяє регулювати в широких межах температуру в реакторі швидкісного піролізу.

Висновки

Головними напрямками подальшого заміщення вуглеводневих палив в енергетиці вітчизняним твердим паливом мають бути підвищення ефективності використання енергетичного вугілля, залучення до паливної бази позабалансового вугілля. Це може бути досягнуто не тільки розробленням технологій їх спалювання, а також розробкою технологій термічної переробки твердих палив з одержанням енергетичного синтез-газу та сировини для виробництва синтетичних рідких палив. З-поміж них, за попередніми оцінками, більшу ефективність і кращі екологічні характеристики мають двоступеневі технології термічної переробки в різних модифікаціях кипячого шару.

Література

1. Кузнецов Б.Н. Моторные топлива из альтернативного нефти сырья / Кузнецов Б.Н. // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — № 4 — С. 51—56.
2. Малолетнев А.С. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей / А.С. Малолетнев, А.А. Кричко, А.А. Гаркуша. — М.: Недра, 1992. — 129 с.
3. Малолетнев А.С. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей / А.С. Малолетнев, М.Я. Шпирт // Российский химический журнал. — 2008. — № 6. — С. 44—52.
4. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей / Б.Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. — 1996. — № 6 — С. 51—57.
5. Печуро Н.С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа / Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. — М.: Химия, 1986. — 352 с.
6. Лом У.Л. Заменители природного газа. Производство и свойства / У.Л. Лом, А.Ф. Уильямс; пер. с англ. под ред. Н.А. Федорова. — М.: Недра, 1979. — 247 с.
7. Шиллинг Г.-Д. Газификация угля: Горное дело — сырье — энергия / Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У.; пер. с нем. — М.: Недра, 1986. — 175 с.
8. Гелетуха Г.Г. Обзор технологий газификации биомассы / Г.Г. Гелетуха, Т.А. Железная // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1998. — № 2. — С. 21—29.
9. Газификация твердого топлива: труды 3-ей научн.-техн. конф. — М.: Гостоптехиздат, 1957. — 374 с.
10. Майстренко А.Ю. Технологии газификации углей для парогазовых установок / Майстренко А.Ю., Дудник А.Н., Яцкевич С.В. — К., 1993. — 68 с.
11. Перспективы использования в Украине современных технологий термохимической газификации и пиролиза биомассы / Г.Г. Гелетуха, Т.А. Железная [и др.] // Пром. теплотехника. — 1997. — Т. 19, № 4—5. — С. 115—120.
12. KoBra will demonstrate High Temperature Winkler IGCC / K. Schippers, R. Wishnewski, J. Keller [at al.] // Modern Power Systems. — 1993. — V. 13, № 2. — P. 41—50.
13. Корчевой Ю.П. Экологически чистые угольные энерготехнологии / Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И. — К.: Наукова думка, 2004. — 185 с.

14. Саранчук В.И. Термохимическая деструкция бурых углей / Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. — К.: Наук. думка, 1993. — 224 с.
15. Гелетуха Г.Г. Обзор современных технологий получения жидкого топлива из биомассы быстрым пиролизом, Ч. 1. / Г.Г. Гелетуха, Т.А. Железная // Экологические и ресурсосбережение — 2000. — № 2. — С. 3—10.
16. Демина Н.С. Обзор зарубежной патентной информации по конструктивно-технологическим разработкам процесса термодиффузионного коксования углей / Демина Н.С. // Новые способы использования низкосортных топлив в энергетике: сб. научн. трудов — М.: ЭНИИ им. Кржижановского, 1989. — С. 151—159.
17. Майстренко А.Ю., Топал А.И., Гапонич Л.С. Технологии газификации угля для парогазовых установок на твердом топливе / Тепловая энергетика — новые вызовы времени / Под общ. ред. П. Омеляновского, И. Мысака. — Львов: НВФ «Українські технології», 2010. — С. 272—283.
18. Майстренко А.Ю., Топал А.И., Гапонич Л.С. Технологии сжигания и газификации углей в кипящем и циркулирующем кипящем слое под давлением для парогазовых установок на твердом топливе / Тепловая энергетика — новые вызовы времени / Под общ. ред. П. Омеляновского, И. Мысака. — Львов: НВФ «Українські технології», 2010. — С. 283—289.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ ТОПЛИВ МЕТОДАМИ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

О.Ф. Буляндра, Л.С. Гапонич

Национальный университет пищевых технологий

В статье изучено современное состояние исследований и технологий переработки каменного и бурого угля с целью получения синтетических моторных топлив. Доказана перспективность использования двухступенчатых технологий для получения синтетических жидких и газообразных моторных топлив. Показаны основные преимущества и недостатки известных технологий химической переработки угля. Определены перспективные направления совершенствования процессов получения синтетических топлив из угля. Приведена информация о разработке новых каталитических процессов пиролиза, газификации и гидрогенизации угля. Доказана актуальность и перспективность применения двухступенчатых технологий термической переработки угля для получения синтетических газообразных и жидких моторных топлив для условий Украины.

Ключевые слова: уголь, двухступенчатая термическая переработка, газификация, пиролиз, катализатор, синтез-газ, синтетическое моторное топливо.