УДК 66.096.5 + 662.74

ОПТИМАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕЗЗОЛЬНОГО УГЛЯ

Осипов А.М., Попов А.Ф., Шендрик Т.Г., Грищук С.В.

Институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина

АННОТАЦИЯ

Обсуждены перспективные методы получения беззольного угля: обработка ископаемого угля водными кислотными или щелочными растворами и термическое растворение в жидких продуктах коксования. Рассмотрены оптимальные по тепловому КПД и реализации химического потенциала направления использования беззольного угля: внутрицикловая газификация для производства электроэнергии, каталитическая газификация с целью получения синтез-газа и водорода, добавка в коксовую шихту, углеродные тепловые ячейки, выплавка сверхчистых металлов, получение адсорбентов с заданными свойствами. Показано, что тепловой КПД может достигать 45–48 %; выбросы вредных газов сокращаются на 13–40 % по сравнению со сжиганием ископаемых углей. Цена беззольного угля, полученного по новой технологии, превысит стоимость исходного угля не более, чем на 15–25 %.

ВВЕДЕНИЕ

Среди невозобновляемых источников энергии и сырья для производства разнообразных химических продуктов ископаемый уголь является наиболее широко распространенным, доступным и относительно дешевым. Его использование в промышленности будет играть важную роль в обозримом будущем. Применение угля важно также с точки зрения энергетической безопасности государства. Основным направлением использования угля является его конверсия в электроэнергию. Однако при сжигании угля на единицу получаемой электро- и теплоэнергии выделяется больше парникового газа CO_2, оксидов азота и оксидов серы, чем при сжигании других ископаемых топлив (нефть и природный газ) и образуется огромное количество золы. Кроме того, ультратонкие частицы и даже следовые количества тяжелых металлов, выделяющиеся из угля в окружающую среду, представляют потенциальную угрозу онкологических заболеваний. Учитывая постоянный рост внимания к проблемам экологии и энергетические потребности будущего, актуальным является скорейший поиск более эффективных путей утилизации угля.

В последние годы с целью уменьшения выбросов CO_2 при сжигании угля (путем повышения КПД использования энергии угля) предлагаются различные усовершенствования традиционных методов сжигания углей и комбинированные системы, состоящие из газовой и паровой турбин [1]. Например, такие как сжигание угля в псевдоожиженном слое при повышенном давлении, введение угля в газовую турбину (при получении электроэнергии прямое сжигание угля в газовой турбине приводит к возрастанию ее производительности и сокращению эмиссии CO_2). Однако в этих технологиях существуют серьезные проблемы, такие как коррозия и осаждение (налипание) золы в камерах сгорания, эрозия лопастей турбин, хотя попытки решения этих проблем постоянно предпринимаются.

В 90-е годы прошлого столетия получила развитие внутрицикловая газификация угля для производства электроэнергии, т. е. использование бинарного цикла, при котором горючий газ сжигается в газовой турбине, а продукты сгорания используются при генерации пара для паровой турбины (Integrated Coal Gasification Combined Cycle – IGCC) [2]. Первая коммерческая электростанция с внутрицикловой газификацией была построена в США в 1983 г. Использовался газогенератор Texaco с подачей топлива в виде водоугольной суспензии. После 1993 г. в разных странах введено в эксплуатацию около 20 электростанций.

Повышенный интерес к IGCC в развитых странах объясняется двумя причинами. Во-первых, ТЭС с внутрицикловой газификацией экологически менее опасна. Благодаря предварительной очистке газа сокращаются выбросы оксидов серы, азота и пылевидных твердых частиц. Во-вторых, использование бинарного цикла позволяет существенно увеличить КПД электростанции и, следовательно, сократить удельный расход

топлива. Получены многочисленные данные характерных величин удельных выбросов вредных веществ и КПД для ТЭС с традиционным сжиганием и ТЭС с внутрицикловой газификацией: SO_x = 130 и 10, NO_x = 150 и 30 мг/м^3, электрический КПД, % = 33–35 и 42–46, соответственно.

Необходимо отметить, что удельные капитальные затраты при использовании IGCC примерно в 1,2–1,5 раза выше, чем для традиционной угольной ТЭС. Ясно, что ТЭС с IGCC более привлекательна при учете экологических ограничений и использовании относительно дорогого топлива, так как расход топлива на 1 кВт сокращается. В настоящее время использование IGCC считается самым перспективным направлением в энергетике.

МЕТОДЫ ОБЕЗЗОЛИВАНИЯ УГЛЯ

Наиболее выгодным направлением улучшения показателей современных процессов сжигания или газификации ископаемого угля представляется предварительное удаление его минеральной части, а также серы и азота.

Существуют традиционные промышленные методы уменьшения содержания минеральных компонентов в углях (точнее, обогащения), такие как отсадка, флотация, магнитная сепарация и другие. Однако в лучшем случае эти методы позволяют получать угли с зольностью 0,2–0,7 мас. %.

Одним из возможных перспективных способов удаления водорастворимой минеральной части и ионообменных катионов из углей является промывка угля водой или кислотными или основными водными растворителями. Такие работы ведутся, например, в Австралии в рамках проекта «Ультрачистый уголь» (Ultra Clean Coal (UCC) Project) [3]. При удалении золы из угля с помощью растворов кислот и щелочей (HCl, HF, NaOH, KOH) обработанный уголь еще содержит 0,1–0,7 мас. % золы, включая 60 млн$^{-1}$ Na. Это превышает уровень, приемлемый для прямого введения угля в газовые турбины. К тому же, стоимость указанной обработки угля является достаточно высокой, прежде всего из-за проблемы утилизации огромных объемов минерализованных растворов, образующихся при промывке углей.

Для создания экономичного способа получения обеззоленного угля требуются другие доступные и способные к рециркуляции растворители. Принципиально отличным от обеззоливания с помощью кислот и щелочей (удаление неорганической части угля) является применение для обработки углей органических растворителей. В этом случае из углей экстрагируются только органические компоненты. Используемый растворитель должен удовлетворять главным требованиям: 1) обладать высокой растворяющей способностью в отношении органической части углей; 2) быть доступным и подходящим по стоимости и 3) иметь высокую стабильность при температурах 350–430 ^{0}C (оптимальных для экстракции) для обеспечения количественной рециркуляции в процессе производства обеззоленного угля.

Поиски приемлемых по стоимости промышленных органических растворителей и разработка технологии их применения для получения беззольного угля были начаты и осуществляются прежде всего в Японии с 1995 г. [4–6]. Исследования координируются государственной Организацией развития новых энергетических и промышленных технологий (New Energy and Industrial Technology Development Organization – NEDO), которая объединяет работы по новым технологиям использования и переработки углей университетов, научно-исследовательских центров, крупных компаний и корпораций и несколько банков Японии. Беззольный уголь был назван гипереуглем (ГУ), (Hyper–Coal – HC). Экстракция исходного угля проводится в достаточно мягких условиях (не более 380 ^{0}C, давление 1 МПа) без дополнительного использования водорода. Для того, чтобы гипереуголь экономически выгодно было применять в качестве топлива для газовых турбин, достигнуть высокого энергетического КПД (около 48 %) и сократить выбросы CO_2 (примерно на 20 %), необходимый выход ГУ в процессе экстракции должен быть не менее 50 мас. % от горючей массы угля, а содержание минеральных компонентов в гипереугле должно быть не более 200 млн$^{-1}$ (0,02 мас. %), причем содержание натрия и калия должно быть менее 0,5 млн$^{-1}$ [4].

В результате многолетних исследований найдено [4], что оптимальными растворителями являются ароматические растворители, содержащие производные нафталина, такие как метил- и диметилнафталины, и два промышленных растворителя – легкое циркуляционное масло и сырое метилнафталиновое масло (СМНМ) (продукты коксования углей). Наиболее эффективным растворителем является СМНМ. Получены выходы экстракции 60–80 % от органической массы угля (ОМУ). Такие высокие выходы обусловлены в значительной степени термическим воздействием и ослаблением нековалентных связей в угольной структуре, вызванным введением подходящего растворителя [4].

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕЗЗОЛЬНОГО УГЛЯ

Принципиальная технологическая блок-схема процесса получения гипероугля состоит из четырех основных секций (рис. 1) [4]. Первая секция – получение пасты – смеси угля с рециркулирующим растворителем в соотношении примерно 1 : 5 по массе. Вторая секция – экстракция угля, где угольная паста нагревается и экстрагируется в относительно мягких условиях (350–380 ^{0}C). Третья секция (самая важная) – разделение твердых и жидких компонентов в горячем сепараторе. Твердая часть угольной экстракционной пасты, так называемый остаточный уголь, который состоит из нерастворенной ОМУ и неорганической части (золы), отделяется методом гравитации и концентрируется в нижней части сепаратора. Угольный раствор образует верхнюю часть. Нижняя часть из сепаратора снова смешивается с циркулирующим растворителем и вводится в другой сепаратор, где угольный экстракт дополнительно разделяется. Верхние части из сепараторов вводятся в фильтр с катионообменной смолой, в котором улавливаются остаточные твердые компоненты и практически полностью задерживаются катионы K, Na и Ca. Осаждение гипероугля происходит при охлаждении в бункере. Четвертая секция – полное выделение растворителя из всех потоков в скоростных сепараторах и возврат его в секцию получения пасты.

Для отработки технологии построена и с 2004 г. эксплуатируется лабораторная (опытная) установка мощностью 0,1 т угля/день в Takasago Works, KOBE Steel, Hyogo (Япония) [4].

Найдено, что для получения ГУ более всего пригодны угли низкой и средней стадии метаморфизма (Д, Г, Ж). Выходы ГУ хорошо коррелируют с суммарным содержанием в исходных углях серы и азота, а содержание золы влияет мало. Неорганическая сера и тяжелые металлы удаляются полностью, но органическая сера в основном остается в ГУ. Получаемый ГУ состоит из сферических частиц микронных размеров.

Хотя выходы гипероугля из бурого угля были не очень высокими (< 30 % на сухую беззольную основу – daf), но значения теплоты сгорания гипероугля и нерастворимого угля значительно возросли как следствие удаления кислородсодержащих функциональных групп при термообработке и перегруппировки молекул экстрагируемого угля (рис. 2). Интересно отметить, что в случае каменных углей остаточный уголь имеет более низкую теплоту сгорания, чем исходный ископаемый уголь, а для бурого угля, наоборот, ее значение выше в 1,4 раза. Это показывает, что процесс получения гипероугля будет представлять собой эффективный способ повышения качества низкометаморфизованных углей, позволяющий получить уголь, не только не содержащий минеральных компонентов, но и имеющий высокую теплотворную способность [5].

ГУ характеризуется очень хорошими термопластическими свойствами в широком диапазоне температур, даже если исходный уголь не обладал такими свойствами [6]. Поэтому беззольный уголь является подходящим компонентом шихты для коксования. Он делает кокс более прочным и позволяет сократить расход коксующихся углей высокой стадии метаморфизма (может заменить до 50 % коксующегося угля).

Скорость каталитической газификации ГУ (например, с K_2CO_3 при 650 ^{0}C) остается постоянной длительное время, так как катализатор не дезактивируется благодаря отсутствию некоторых компонентов золы. При этом выход газов возрастает до 125 мас. %. от взятого ГУ по сравнению с 95 мас. % для исходного угля. Существенно возрастает доля H_2 в смеси газов: до 59 об. % ($CO_2 \approx 39$ об. %). Это позволяет рассматривать процесс газификации ГУ как источник получения чистого H_2 при почти нулевой эмиссии вредных веществ в окружающую среду.

Показано, что ГУ можно использовать для производства кремния высокой чистоты (например, для солнечных батарей). Перспективным является использование ГУ в углеродных топливных элементах. При этом энергетический КПД составляет не менее 60 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Области использования беззольного угля: а) топливо для газовых турбин; б) топливо с повышенной теплотворностью для традиционного сжигания; в) газификация с целью получения синтез-газа и водорода; г) добавка к ископаемому углю для производства кокса; д) углеродный материал для топливных элементов и прямой выплавки металлов; е) сырье для получения высококачественных углеродных адсорбентов и т. д.

С точки зрения экологии преимущество технологии гипероугля заключается в сокращении выбросов CO_2 (на 13–40 %), NO_x, SO_x. В Японии планируется в 2012–2015 гг. отработать технологию на опытной установке мощностью 100 т/сут и в 2015–2020 гг. построить демонстрационную установку на 5000 т/сут.

Предполагается использовать в основном угли Австралии и Индонезии. По предварительным оценочным расчетам стоимость самого производства гипероугля составит 9–11 долларов США на тонну. С учетом стоимости исходных углей цена гипероугля может составить 45–55 долларов США за тонну [4].

По оценочным расчетам, стоимость завода производительностью 1,4 млн т гипероугля в год (мощностью 2,3 млн т исходного угля) составит 375 млн долларов США (для экономических и финансовых условий Японии и Австралии) [4].

По мнению авторов, проблема получения беззольного угля очень актуальна для Украины, в которой практически отсутствуют ископаемые малозольные угли. Особенно важно, что в переработку могут быть вовлечены некондиционные энергетические угли, запасы которых в Украине составляют несколько миллиардов тонн (особенно сернистые, высокосернистые, соленые). Такие угли не могут быть использованы в процессах газификации и горения без предварительной обработки.

Авторами планируется развить исследования по совершенствованию методов получения гипероугля из отечественных низкосортных углей с целью получения высококалорийного топлива, восстановителя для выплавки металлов, а также сырья для производства углеродных сорбентов с заданными свойствами.

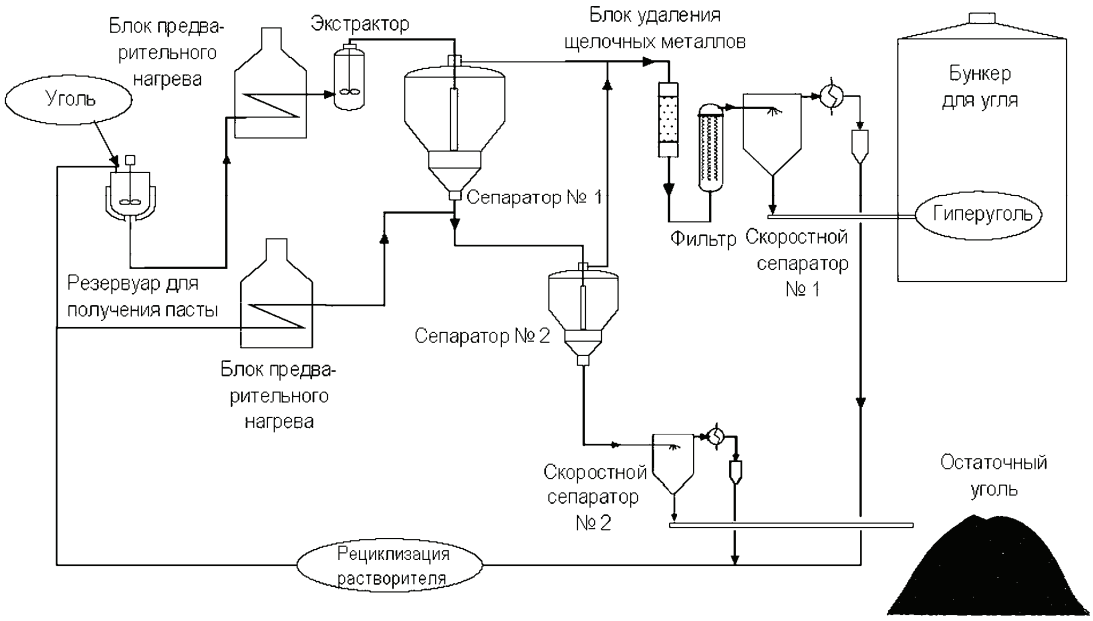

Рис.1 Принципиальная технологическая блок-схема получения гипероугля

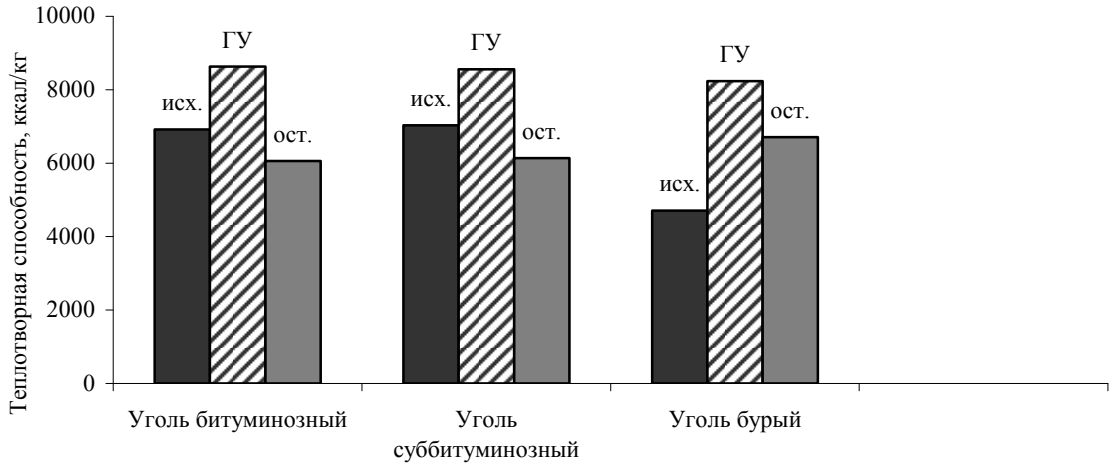

Рис.2 Свойства исходного, гипероугля и остаточного угля

ЛИТЕРАТУРА

1. Корчевой, Ю. П. Экологически чистые угольные технологии [Текст] / Ю. П. Корчевой, А. Ю. Майстренко, А. И. Топал. – Киев : Наук. думка, 2004. – 188 с.
2. Махорин, К. Е. Сжигание топлива в псевдоожиженном слое [Текст] / К. Е. Махорин, П. А. Хинкис. – Киев : Наук. думка, 1989. – 204 с.
3. Steel, K. M. The production of ultra clean coal by chemical demineralisation [Text] / K. M. Steel, J. W. Patrick // Fuel. – 2001. – Vol. 80, Is. 14. – P. 2019–2023.
4. Hyper-coal process to produce the ash-free coal [Text] / N. Okuyama, N. Komatsu, T. Shigehisa, T. Kaneko, S. Tsuruya // Fuel Process.Technol. – 2004. – Vol. 85, Is. 8–10. – P. 947–967.
5. Okuyama, N. Study on the hyper-coal process for brown coal upgrading [Text] / N. Okuyama, N. Komatsu, T. Shigehisa // Coal Preparation. – 2005. – Vol. 25, № 4. – P. 295–311.
6. Characterisation of HyperCoals from coals of various ranks [Text] / T. Takanohashi, T. Shishido, H. Kawashima, I. Saito // Fuel. – 2008. – Vol. 87, Is. 4–5. – P. 592–598.