УДК 66.096.5 + 662.74

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА «УГОЛЬНОЙ НЕФТИ» ПРЯМЫМ ОЖИЖЕНИЕМ НЕКОНДИЦИОННЫХ УГЛЕЙ УКРАИНЫ

Осипов А.М., Шендрик Т.Г., Грищук С.В., Бойко З.В., Чернышова М.И.

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

АННОТАЦИЯ

Кратко изложено состояние в мире производства различными методами синтетических топлив из углей. Представлены результаты исследования в лабораторных условиях прямого ожижения при температурах 420–430 ^{0}С и рабочем давлении 10–18 МПа сернистых и соленых углей Украины. Показано, что из этих углей может быть получена «угольная нефть» с выходом 50–65 % от органической массы углей. Для удешевления процесса предложено применять в качестве катализаторов отходы металлургических производств Украины, отходящие газы этих же производств вместо чистого водорода и отходы полиолефинов для уменьшения потребления водорода. «Угольная нефть» может непосредственно использоваться как жидкий заменитель кокса, котельное топливо и перерабатываться в бензин, дизельное топливо и разнообразные химические продукты.

ВВЕДЕНИЕ

Энергетическая независимость страны определяется не только запасами энергоносителей (газ, нефть, уголь), но и развитыми технологиями их конверсии в тепловую энергию и технические продукты разнообразного функционального назначения. Особенное значение эти технологии приобретают для тех стран, которые имеют только один вид сырьевых ресурсов. К таким странам относится Украина, которая располагает лишь одним достаточным природным сырьевым ресурсом – запасами ископаемых углей, различающихся по качеству, содержанию серы, солей, степени метаморфизма. Существенная особенность большей части углей Украины всех стадий метаморфизма – повышенное и высокое содержание серы (до 8–9 % от сухой массы). По этой причине их невозможно сжигать, газифицировать или перерабатывать в кокс без предварительного обессеривания.

Одним из возможных путей рационального использования таких углей является перевод их в жидкое топливо методом прямого ожижения (ПОУ, гидрогенизация). В результате ряда технологических усовершенствований процесс ПОУ стал более эффективным и экономичным, чем в 30–40-х годах XX столетия (примеры: США, Япония, Китай) [1–4].

СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ УГЛЕЙ В МИРЕ

В связи с резким ростом потребностей в жидких моторных топливах (особенно в Китае и Индии), сокращением запасов нефти и ее удорожанием в последние годы устойчиво возрос интерес к технологиям CTL (Coal-to-Liquid). Наиболее активно исследовательские и проектно-конструкторские работы (с финансированием в десятки млн USD) ведутся в Китае, Японии, США, Индии, Германии. В настоящее время действуют заводы CTL в ЮАР, США, Китае. Планируется строительство заводов в Китае, Индии, Индонезии, Малайзии, Австралии, США, Монголии. В большинстве этих стран имеются большие запасы ископаемых углей и ограниченные – нефти и природного газа. Одна из главных целей развития и освоения технологий CTL – обретение энергетической независимости.

Прямое ожижение бурых и низкосортных каменных углей в промышленном масштабе (процесс Бергиуса) было осуществлено в Германии в 30-40-х годах XX столетия с получением до 4 млн т жидких продуктов в год (авиа- и автобензины, котельное топливо). Там же производили до 1 млн т дизельного топлива и бензинов с помощью газификации по Лурги с

© Осипов А.М., Шендрик Т.Г., Грищук С.В., Бойко З.В., Чернышова М.И.

последующим синтезом по Фишеру-Тропшу. Последняя технология начала использоваться с 1955 г. в ЮАР с постепенным возрастанием производства синтетических жидких топлив (СЖТ) к настоящему времени до 7,6 млн т/год (потребляется около 33 млн т ископаемых углей, используемых и как сырье, и как источники энергии). Производится около 5 млн т/год дизельного топлива, бензина, пропан-бутановой фракции и 2,6 млн т/год различных химических продуктов не менее 100 наименований: спирты, эфиры, кислоты и т. д.

Начиная с середины XX столетия, технологии CTL постоянно совершенствовались. Особенно интенсивно НИР и НИОКР велись в США в 70–80-х годах.

Основные достижения и изменения:

DCL (Direct Coal Liquefaction – прямое ожижение угля):

- снижение давления с 70 МПа до 15–17 МПа,
- разработка и использование наноразмерных катализаторов,
- увеличение выхода жидких продуктов с 44 мас. % до 60 мас. % от органической массы угля (ОМУ) (1990 г.),
- снижение стоимости продукции до $30/бар (1995 г.) вместо $50/бар;

ICL (Indirect Coal Liquefaction – непрямое ожижение угля):

- переход от реактора с неподвижным слоем угля к псевдоожиженному слою,
- разработка системы совмещения газификации с выработкой электроэнергии,
- получение супердизельного топлива с цетановым числом более 70.

Однако существенные проблемы остаются:

- высокие капиталовложения (не менее $1000/т топлива),
- неопределенность в стоимости продукции,
- изменения в цене ископаемой нефти.

Все это предопределяет высокие экономические риски в развитии производства СЖТ из угля. Снижают эти риски два фактора: хорошо обоснованная стоимость СЖТ около $30/бар (Department of Energy, US, 1995 г.); цена природной нефти не будет меньше $25/бар в обозримом будущем. В принципе процессы CTL расточительны по расходу сырья (на производство 1 т СЖТ необходимо затратить не менее 3–5 т угля). Однако термический КПД получения из угля СЖТ равен 45–60 %, в то время как при сжигании углей на ТЭЦ он составляет 33–45 %.

В связи со строительством завода DCL (Erdos, провинция Внутренняя Монголия, Китай) и планированием строительства 7 заводов ICL в Китае проведен в 2007 г. сравнительный технико-экономический анализ на основании лабораторных и пилотных исследований (Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute) технологий DCL и ICL для суббитуминозного угля (по нашей классификации примерно бурый уголь). Некоторые результаты по экономике процессов и влиянию на нее различных типов углей представлены в таблице.

	DCL	ICL
Инвестиции:		
на т продукции, $/т	1500	1600
на единицу произведенной энергии, $/ГДж	35,89	38,28
Стоимость СЖТ (при цене угля $15/т)		
на т СЖТ, $/т	256	286
на единицу произведенной энергии, $/ГДж	6,12	6,84
Максимальная прибыль (при цене сырой нефти $50/бар)		
на т СЖТ, $/т	338	301
на единицу произведенной энергии, $/ГДж	8,09	7,20
Влияние типов угля на стоимость СЖТ		
лигнит,		
$/т	280–307	293–320
$/ГДж	6,8–7,5	7,2–7,9
каменный уголь,		
$/т	267–293	280–307
$/ГДж	6,5–7,2	5,2–6,4

Табл. Экономика технологий DCL и ICL

Таким образом:

- процессы CTL являются реальными источниками жидких моторных топлив и разнообразных химических продуктов для стран с большими запасами дешевых ископаемых углей;
- технологии CTL технически сложны, требуют больших капитальных затрат, их экономика неопределенна и рискована, но доказано, что стоимость продукции может быть не более $30/бар (в ценах 1995 г.);
- для улучшения экономических показателей производства возможно совмещение процессов DCL и ICL;
- термическая эффективность процессов CTL составляет 45–60 %.

В конце 2008 г. в Китае запущен завод производительностью около 1 млн. т жидких продуктов в год по технологии DCL (Erdos, корпорация Shenhua). Основная лицензия получена от HTI (Hydrocarbon Technologies Incorporated), являющейся дочерней компанией Headwaters Incorporated (США). Участвуют также фирмы Германии, Японии, Китая. Основные продукты завода (тыс т/год): дизельное топливо – 591,9; бензин – 174,5; пропан-бутановая фракция – 70,5;

жидкий аммиак – 8,3. Найдено, что стоимость моторных топлив составляет $25/бар при цене угля $22/т (данные 2010 г.).

Основные показатели процесса: температура 430–465 ^{0}C; рабочее давление 15–19 МПа; количество катализатора: Fe/сухой уголь = 0,5–1,0 вес. %. В качестве катализатора используется наноразмерный оксид-гидроксид FeOOH, технология его производства разработана в Coal Science Academy Beijing Coal Chemistry Branch. Капитальные вложения в строительство завода составили $1,5 млрд. В Китае полагают, что с запуском завода открывается новая эра в получении СЖТ из углей. Планируется, что через 10 лет мощность заводов DCL в Китае будет доведена до 1,2 млн бар/сут. Примерно к 2020 г. планируется построить также не менее 7 заводов по технологиям ICL суммарной производительностью по СЖТ в несколько раз больше, чем по процессам DCL.

Согласно проведенным расчетам (2007 г., Китай) стоимость барреля СЖТ может достигать $61 и $73 для производства DCL и ICL, соответственно) при цене угля $50/т. Из опубликованных данных следует также, что цена угля в стоимости СЖТ может составлять 25–45 % в зависимости от цены угля, типа процесса и т. д. При этом учитывается, что уголь используется и как сырье, и как источник энергии для всех потрбностей завода (выработка электроэнергии, пара и др.). Есть пример конкретного расчета, проведенного в 2003 г. (Китай, Institute of Coal Chemistry Chinese Academy of Sciences): при стоимости СЖТ, равной 30 $/бар, вклад угля составляет $12,4 при цене угля 22,7 $/т.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЕЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ УГЛЕЙ В УКРАИНЕ

Украина относится к странам с большими запасами ископаемых углей. Балансовые запасы каменных углей категории А + В + С Украины составляют 43 млрд т (данные на 2005 г. Института геотехнической механики НАНУ). Бурые и низкометаморфизованные каменные энергетические угли Украины, отличающиеся низкой теплотворной способностью, повышенной влажностью, зольностью, сернистостью и засоленностью, можно условно объединить в группу низкосортных углей, запасы которых составляют 22,6 млрд т, в том числе 2,6 млрд т бурых и 19,6 млрд т каменных углей марок Д (12,9 млрд т), ДГ (5,1 млрд т) и Г (4,6 млрд т). Бурые и низкометаморфизованные каменные угли залегают преимущественно на небольших глубинах, отрабатываются в относительно благоприятных горно-геологических условиях, частично даже открытым способом. Поэтому себестоимость их добычи по сравнению с высококачественными углями ниже.

По результатам предварительной оценки углей Украины в качестве наиболее пригодного сырья для получения СЖТ можно предложить бурые угли Днепровского, Ново-Димитровского и Сула-Удайского месторождений, длиннопламенные и газовые угли Западного Донбасса и длиннопламенные угли Северного Донбасса. Для газификации подходят все угли, а для прямого ожижения – преимущественно бурые и длиннопламенные угли.

Вместе с тем, высокая влажность, сернистость (до 8–9 % от сухой массы), засоленность, зольность – качества, которые затрудняют эффективное энергетическое использование значительной части таких углей, являются положительными факторами при получении синтетического топлива, которое используется как заменитель кокса и как моторное и котельное топливо.

Только при гидрогенизации углей происходит удаление из конечных продуктов практически всей серы и минеральных примесей. Полученную на начальной стадии «угольную нефть» (УН) уже можно применять вместо мазута как добавку к углю на ТЭС, как жидкий заменитель кокса или в последующих стадиях перерабатывать в моторные топлива. Подсчитано, что стоимость одностадийной переработки угля до УН примерно в 3 раза ниже стоимости его переработки до моторных топлив [5].

Для удешевления процесса можно использовать железосодержащие шламы металлургических производств в качестве катализаторов одноразового применения на первой стадии ПОУ. Высокое содержание серы в углях не препятствует проведению процесса. Для самой реакции гидрогенизации наличие различных видов серы играет положительную роль [6]. Пирит, особенно тонко рассеянный в угле, и нестехиометрические сульфиды железа являются хорошими катализаторами. Выделяющийся при нагревании из пирита и органических форм серы H_2S обладает каталитическими и сульфидирующими свойствами [7]. Он ускоряет перенос H_2 между пастообразователем и ОМУ. Благодаря этим факторам некоторые образцы сернистых углей могут ожижаться без дополнительных катализаторов, давая хороший выход «угольной нефти». Кроме того, H_2S сульфидирует оксиды и гидроксиды Fe, содержащиеся в «красном шламе» (образуются более активные катализаторы ПОУ).

После завершения процесса избыточный H_2S может быть переработан в серу или H_2SO_4 по

известным технологиям. Недостаток процесса, кроме относительно высоких температур (430–450 ^{0}C) и давлений (14–18МПа), – потребление большого количества H_2 (до 6–8 % от органической массы перерабатываемого сырья) для ожижения и обессеривания.

Опыты по прямому ожижению образцов соленых углей Западного Донбасса проведены в лаборатории гидрогенизации топлив Института горючих ископаемых (г. Москва) при 425 ± 5 ^{0}C и рабочем давлении газов 10 МПа [8]. В качестве катализаторов использовались водорастворимые соединения Fe (III) и Mo (VI), а пастообразователя – фракции нефти или тетралин. Найдено, что степени превращения органической массы соленых углей (70–80 %) составляют величины, близкие к показателям гидрирования перспективных для ожижения углей Кузбасса и Канско-Ачинского бассейна. Содержание наиболее ценных легкокипящих фракций (до 300 ^{0}C) в гидрогенизатах достаточно высоко, как правило, 20–30 мас. %. Общий выход продуктов, растворимых в н-гексане (мальтенов), достигает 40–60 % от ОМУ.

Одним из вариантов удешевления производства «угольной нефти» является совместная переработка (соконверсия, соожижение) углей и отходов пластмасс (ПМ) с высоким содержанием водорода (до 14 мас. % в полиолефинах). Эти отходы являются более дешевым сырьем, чем уголь, а их хранение обходится дорого. Найдено, что при использовании смешанных отходов пластмасс (основные компоненты – полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП)) потребление H_2 уменьшается на 2 мас. %. [9, 10]. Предполагается, что в процессе соожижения пластик передает свой избыточный по сравнению с ОМУ водород углю и таким образом может быть сокращено потребление дорогостоящего молекулярного H_2. Показано, что для процесса соожижения наиболее оптимальными являются отходы ПЭ и ПП (по содержанию водорода, доступности, распространенности, выходу и качеству целевых продуктов) [9]. Предполагается, что процесс соожижения по сравнению с ожижением одного угля может обеспечить повышение производительности процесса, улучшить экономические и экологические показатели и стать перспективным источником транспортных топлив и некоторых необходимых химических продуктов.

Сравнение содержания H и S в исходных углях и «угольной нефти» приведено на рис.1 и 2.

Показано, что из сернистых углей в одну стадию может быть получена «угольная нефть», по составу и свойствам подобная природной нефти. В результате ее дальнейшей переработки в конечном итоге из 1 т органической массы длиннопламенного угля Северного Донбасса может быть получено не менее 140 кг бензина, 210 кг дизельного топлива, 160 кг котельного топлива, не менее 170 кг углеводородных газов, 90 кг фенолов, 30 кг серы (или 100 кг серной кислоты) [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решение такой сложной проблемы, как переработка низкосортных углей для получения СЖТ и сопутствующих продуктов для химической и металлургической промышленности не по плечу отдельной организации или группе организаций, специализирующихся в данном направлении.

Программа должна включать решение следующих задач:

- фундаментальные исследования возможностей и экономической целесообразности переработки конкретных углей конкретного региона страны для получения СЖТ и остродефицитных сопутствующих продуктов для энергетики, химической и металлургической промышленности;
- создание лабораторной и опытно-промышленной базы исследований методов гидрогенизации и газификации и их параметров для изучения физико-химических особенностей процессов термодеструкции углей Украины различных марок конкретного региона на базе ведущих научно-исследовательских институтов;
- создание пилотных проектов для промышленного производства СЖТ из различных марок низкосортных углей;
- создание благоприятного инвестиционного климата для решения данной проблемы в рамках Украины с возможностью обмена опытом и консультациями с ведущими компаниями ближнего и дальнего зарубежья, имеющими опыт по промышленной переработке углей различного состава,
- предусматривать участие в выполнении работ академической и отраслевой науки, всех заинтересованных министерств и ведомств, предприятий угольной и смежных отраслей промышленности, а также заинтересованных инвесторов.

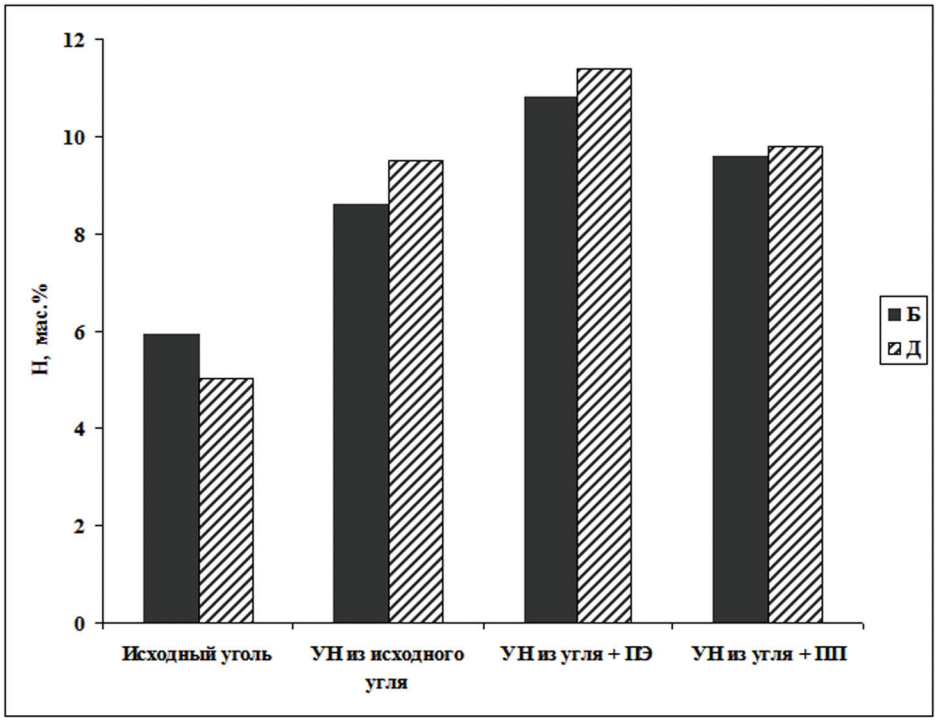

Рис.1 Содержание водорода в исходном угле и «угольной нефти»

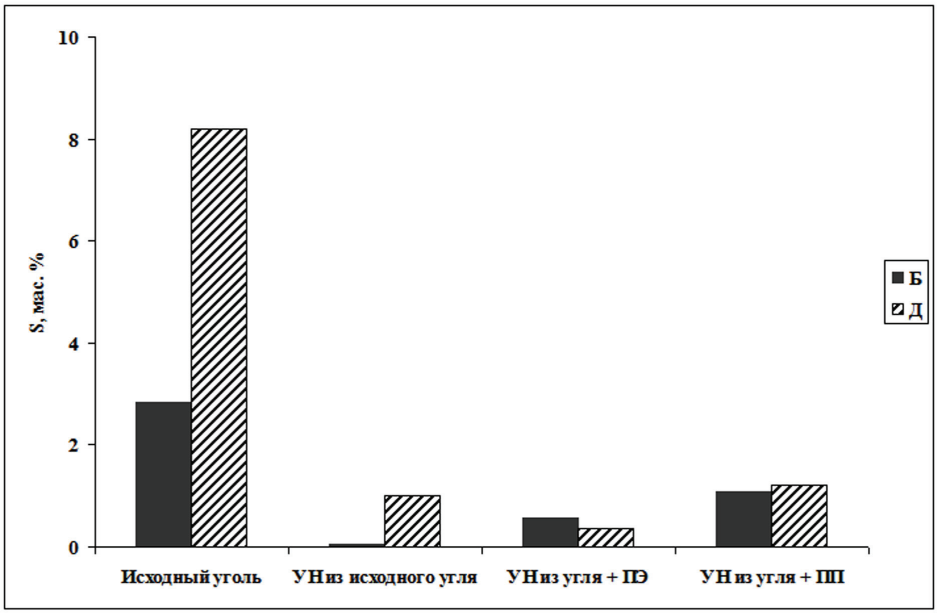

Рис.2 Содержание серы в исходном угле и «угольной нефти»

ЛИТЕРАТУРА

1. Калечиц, И. В. Уголь в современном мире, перспективы его изучения и использования [Текст] / И. В. Калечиц // Химия тверд. топлива. – 2001. – № 3. – С. 3–9.
2. Кричко, А. А. Прогресс в области получения жидкого топлива гидрогенизацией углей [Текст] / А. А. Кричко, А. С. Малолетнев, В. В. Заманов // Химия тверд. топлива. – 2004. – № 6. – С. 32–42.
3. Осипов, А. М. Производство синтетического жидкого топлива из углей [Текст] / А. М. Осипов, Т. Г. Шендрик // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. –№ 1. – С. 3–11.
4. Comparative Analysis of Costs of Alternative Coal Liquefaction Processes [Text] / Q. Sun, J. J. Fletcher, Y. Zhang, X. Ren // Energy and Fuels. – 2005. – Vol. 19, № 3. – P. 1160–1164.
5. Производство жидких заменителей кокса – перспективный путь переработки бурых углей [Текст] / В. И. Большаков, Н. М. Можаренко, А. Д. Джигота, А. Ф. Попов, А. М. Осипов, С. И. Шахадынец, Т. В. Барна // Уголь Украины. – 1997. –№ 7. – С. 24–25.
6. Каталитические свойства серусодержащих соединений железа при гидрогенизации бурого угля [Текст] / А. М. Осипов, З. В. Бойко, Л. Н. Афанасьева, С. В. Грищук // Химия тверд. топлива. – 1994. – № 2. – С. 11–14.
7. Влияние состава сернистых углей Украины на выделение сероводорода при гидроожижении [Текст] / А. М. Осипов, С. Н. Лящук, З. В. Бойко, С. В. Грищук // Химия тверд. топлива. – 2003. – № 5. – С. 68–75.
8. Шендрик, Т. Г. Соленые угли [Текст] : монография / Т. Г. Шендрик, В. И. Саранчук / ДонГТУ. – Донецк : Східний видавничій дім, 2003. – 296 с.
9. Direct liquefaction of waste plastics and coliquefaction of coal-plastic mixtures [Text] / Z. Feng, J. Zhao, J. Rockwell, D. Bailey, G. Huffman // Fuel Process. Technol. – 1996. – Vol. 49, Is. 1–3. – P. 17–30.
10. Производство синтетического топлива совместной переработкой ископаемых углей и отходов пластмасс (обзор) [Текст] / А. М. Осипов, А. Ф. Попов, С. В. Грищук, И. Е. Носырев, З. В. Бойко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С. 26–35.
11. Сернистые угли Северного Донбасса – резерв производства синтетического жидкого топлива [Текст] / А. М. Осипов, З. В. Бойко, С. В. Грищук, Я. Ф. Гвоздь // Уголь Украины. – 2005. – № 6. – С. 42–44.