

Топливо и энергетика

УДК 66.096.5+662.74

Перспективные методы производства беззольного угля из энергетических углей (Обзор)

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

Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ, Донецк

Проведено краткое сравнение методов получения обеззоленного угля. Основное внимание уделяется наиболее перспективному методу производства беззольного угля (гиперугля) с зольностью менее 0,02 % (мас.). Метод заключается в термической экстракции до 70 % (мас.) органической части ископаемых энергетических углей растворителями — отходами коксования. Беззольный уголь характеризуется повышенной теплотой сгорания. При его сжигании сокращаются выбросы оксидов углерода, серы и азота. Гиперуголь можно использовать для непосредственного введения в газовую турбину, для газификации в синтез-газ, как добавку в коксовую шихту, материал для прямой выплавки железа и других металлов, получения высококачественных углеродных адсорбентов. Цена гиперугля превысит стоимость исходного угля только на 15–25 %.

Ключевые слова: термическая экстракция углей, беззольный уголь, гиперуголь.

Проведено стисле порівняння методів отримання беззольного вугілля. Головна увага приділяється найбільш перспективному методу виробництва беззольного вугілля (гіпервугілля) із зольністю менш 0,02 % (мас.). Метод полягає в термічній екстракції до 70 % (мас.) органічної частини вихідного енергетичного вугілля розчинниками — відходами коксування. Беззольне вугілля характеризується підвищеною теплотою згорання. При його спалюванні зменшуються викиди оксидів карбону, сульфур та нітрогену. Гіпервугілля можна використовувати для безпосереднього введення у газову турбину, газифікації у синтез-газ, як домішку до коксової шихти, матеріал для прямої виплавки заліза та інших металів, отримання високоякісних вуглецевих адсорбентів. Ціна гіпервугілля перевищуватиме вартість вихідного вугілля тільки на 15–25 %.

Ключові слова: термічна екстракція вугілля, беззольне вугілля, гіпервугілля.

Ископаемый уголь является одним из основных источников энергии и широко используется во всем мире благодаря распространенности его запасов и относительно низкой цене. Его применение важно также с точки зрения энергетической безопасности государства. Однако при сжигании угля на единицу получаемой энергии выделяется больше парникового газа CO₂, оксидов азота и оксидов серы,

чем при сжигании других ископаемых топлив (нефть и природный газ), и образуется огромное количество золы. Учитывая проблемы защиты окружающей среды и энергетические потребности будущего, актуальным является поиск более эффективных путей утилизации угля.

Золу угля образуют его минеральная часть и связанные с органическим веществом угля неорганические элементы: Na, K, Mg, Ca. Мине-

ральная часть углей состоит в основном из силикатов, оксидов, карбонатов, сульфидов, сульфатов, галогенидов и фосфатов. В настоящее время во многих процессах использования углей (сжигание, газификация, пиролиз, прямое ожижение) широко применяется пылевидный уголь. В связи с этим существенный интерес представляет наличие в угольной золе мельчайших частиц. Основной вклад в образование таких частиц вносит присутствие органометаллических алюмосилоксанов наряду с катионами, способными к ионному обмену.

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, сжигание угля в псевдоожиженном слое при повышенном давлении, введении угля в газовую турбину (при получении электроэнергии прямое сжигание угля в газовой турбине приводит к возрастанию ее производительности и сокращению эмиссии CO_2) и интегрированный с газификацией угля комбинированный цикл (Integrated Coal Gasification Combined Cycle – IGCC) [2]. Однако в этих технологиях существуют такие серьезные проблемы, как коррозия и осаждение (налипание) золы в камерах сгорания, эрозия лопастей турбин, хотя попытки решения этих проблем предпринимаются. Поэтому выгодным представляется предварительное удаление минеральной части угля перед его сжиганием или газификацией по современным технологиям.

Существуют традиционные промышленные методы уменьшения содержания минеральных компонентов в углях (точнее, обогащения): отсадка, флотация, магнитная сепарация и др. [3, 4]. 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 либо кислотными или основными водными растворителями. Такие работы ведутся в Австралии в рамках проекта «Ультрочистый уголь» (Ultra Clean Coal (UCC) Project) [5]. 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 $60 \text{ млн}^{-1} \text{ Na}$ [6]. Это превышает уровень, приемлемый для прямого введения угля в газовые турбины. К тому же, стоимость указанной обработки угля является достаточно высокой, преж-

де 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. Приемлемый растворитель должен удовлетворять главным требованиям: 1) обладать высокой растворяющей способностью в отношении органической части углей; 2) быть доступным и подходящим по стоимости; 3) иметь высокую стабильность при температурах 350–430 °С (оптимальных для экстракции) для обеспечения количественной рециркуляции в процессе производства обеззоленного угля.

Одним из первых вариантов технологии термического растворения углей был процесс Потт-Брохе (Pott-Broche), предложенный в Германии в 1920-х гг. [7]. Было найдено, что при 430 °С и давлении водорода 10–15 МПа можно экстрагировать до 80 % (мас.) исходного каменного угля с помощью так называемого среднего масла (продукта гидрогенизации углей с температурой кипения 300–400 °С). Часть своего H_2 среднее масло передает углю, и благодаря этому достигается высокая степень экстракции. Нерастворившиеся составные части исходного угля отделялись фильтрованием. После отгонки растворителя-экстрагента остаток представляет собой ломкую асфальтоподобную массу с температурой размягчения около 220 °С и зольностью 0,15–0,20 % (мас.).

Усовершенствованием процесса Потт-Брохе являются технологии, разработавшиеся в США в 1950-х гг. Наиболее известные из них EDS (Exxon Donor Solvents), SRC-I и SRC-II (Solvent Refined Coal) [7, 8]. Эти технологии были проверены на установках мощностью 200–250 т угля в сутки. Процессы EDS и SRC-II в дальнейшем совершенствовались в направлении получения синтетических моторных топлив. Процесс SRC-I разработан для высокосернистых каменных углей (4–6 % (мас.) общей серы) и позволяет снизить содержание S до 1,0–1,5 % (мас.). Уголь SRC-I имеет температуру размягчения 180 °С и зольность 0,15–0,40 % (мас.) [7, 9]. Высокие температуры размягчения экстрактов процессов Потт-Брохе и SRC-I облегчают их применение в качестве топлива для электростанций. Они могут храниться при обычных температурах и вдуваться в топку в измельченном состоянии (как угольная пыль).

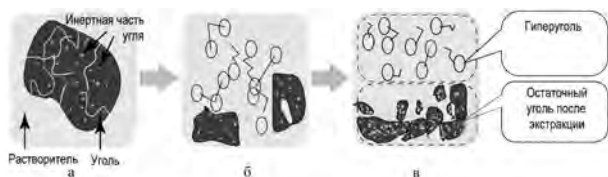


Рис.1. Концептуальная схема получения гиперугля из ископаемого угля: а — проникновение растворителя в уголь; б — ослабление нековалентных связей в ОМУ и переход растворимой части угля в раствор; в — осаждение и удаление нерастворимой части угля и золы.

Недостатками производства очищенных термическим растворением углей являются относительно высокие давления и температуры проведения процессов. Это может повысить стоимость конечного продукта в несколько раз по сравнению с исходным углем. Кроме того, водорододонорные растворители нерационально использовать в качестве экстрагентов, так как невозможно избежать эмиссии больших объемов CO_2 в процессе получения водорода методом газификации углей, необходимого для регенерации подобных растворителей.

Поиск приемлемых по стоимости промышленных органических растворителей и разработка технологии их применения для получения беззольного угля были начаты и проводятся прежде всего в Японии с 1995 г. [10–18]. Эти 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 более 30 университетов и научно-исследовательских центров, не менее 10 крупных компаний и корпораций и несколько банков Японии. Беззольный уголь был назван гиперуглем (ГУ) (Hureg Coal — HC). Экстракция исходного угля проводится в достаточно мягких условиях (не более 380°C , давление 1 МПа) без дополнительного использования водорода. Для того, чтобы гиперуголь экономически выгодно было использовать 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 гиперугле должно быть не более 200 млн^{-1} (0,02 % (мас.)), причем содержание натрия и калия должно быть менее $0,5 \text{ млн}^{-1}$ [10].

В результате многолетних исследований найдено [12, 15], что оптимальными являются ароматические растворители, содержащие производные нафталина (метил- и диметилнафталины), и два промышленных растворителя (продукты коксования углей): легкое циркуляционное масло и сырое метилнафталиновое масло (СМНМ). 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 [15]. Выходы экстракции и температуры размягчения углей очень хорошо коррелируют между собой: выход гиперугля тем выше, чем ниже температура размягчения исходного угля [15]. Схема получения гиперугля из исходного угля представлена на рис.1.

Принципиальная технологическая блок-схема процесса получения гиперугля состоит из четырех основных секций (рис.2) [15]. Первая секция — получение пасты — смеси угля с рециркулирующим растворителем в соотношении примерно 1 : 5 по массе. Вторая секция — экстракция угля, где угольная паста нагревается в устройстве для предварительного нагрева и экстрагируется в мягких условиях ($350\text{--}380^\circ\text{C}$). Третья секция (самая важная) — разделение твердых и жидких компонентов в сепараторе № 1. 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 № 1 снова

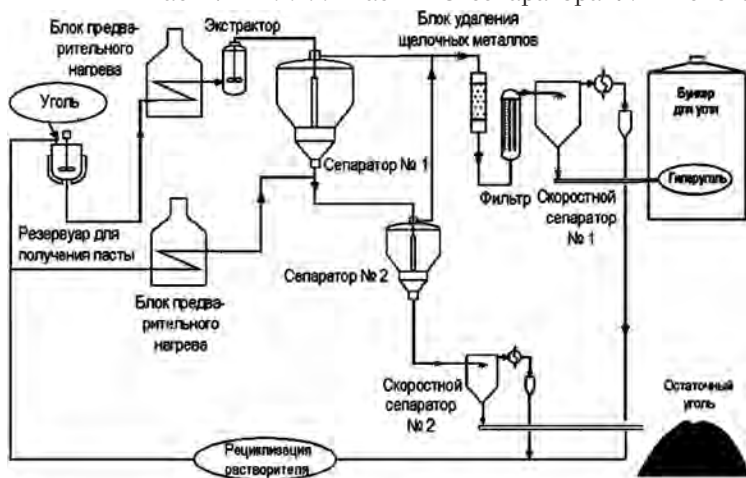


Рис.2. Принципиальная технологическая блок-схема процесса получения гиперугля.

Таблица 1. Технический и элементный анализы углей и выходы гиперугля

Уголь	Страна	Зольность, % (мас.)*	Летучие, % (мас.)*	C, % (мас.)**	H, % (мас.)**	S, % (мас.)**	Выход гиперугля, % от ОМУ
Camberwell	Австралия	8,2	37,3	82,3	5,5	0,6	51,5
Guregory	Австралия	6,0	33,5	84,7	5,4	0,6	68,8
Guregory-B	Австралия	7,7	33,3	84,4	5,4	0,7	59,4
Hunter valley	Австралия	8,4	36,6	83,0	5,4	0,6	51,4
Kestrel	Австралия	5,8	34,0	84,4	5,4	0,6	61,1
Moura	Австралия	7,3	27,3	87,3	4,9	0,4	53,1
Oaky creek	Австралия	8,5	28,0	86,6	5,2	0,7	66,7
Stratford	Австралия	10,3	28,8	87,0	5,5	0,7	66,1
Enshu (Yanzhou)	Китай	12,6	39,3	78,9	5,4	4,2	69,2
Kouryusho	Китай	8,4	36,3	82,5	5,1	0,5	50,7
Gnang bayan	Индонезия	5,6	44,2	76,4	5,5	0,9	58,0
Yakut 9	Россия	9,5	17,7	90,6	4,5	0,2	30,2
Illinois № 6	США	15,4	40,9	76,2	5,4	5,7	59,4
Pittsburg	США	5,0	39,0	82,9	5,6	1,0	51,5
Upper Freeport	США	13,1	28,2	86,2	5,1	2,2	72,5

* На сухую основу; ** на сухую беззольную основу — daf.

смешивается с циркулирующим растворителем и вводится в сепаратор № 2, где угольный экстракт дополнительно разделяется. Верхние части из сепараторов № 1 и № 2 вводятся в фильтр с катионообменной смолрой, в котором улавливаются остаточные твердые компоненты и практически полностью задерживаются катионы K, Na и Ca. Осаждение гиперугля происходит при охлаждении в бункере. Четвертая секция — полное выделение растворителя из всех потоков в скоростных сепараторах и возврат его в секцию получения пасты. Возможная потеря растворителя в процессе может быть восполнена небольшим количеством масла, которое образуется в процессе из угля, поскольку основной компонент углепроизводного масла — двухъядерные ароматические соединения, подобные циркулирующему растворителю.

Для отработки технологии с 2004 г. эксплуатируется лабораторная (опытная) установка мощностью 0,1 т угля в день в Takasago Works, KOBEL Steel, Hyogo (Япония) [15].

Некоторые результаты фундаментальных исследований углей разных стадий метаморфизма различных месторождений из разных стран представлены в табл.1 (растворитель — 1-метилнафталин, 360 °С) [15]. Результаты показывают, что для получения гиперугля более всего пригодны угли средней стадии метаморфизма (Д, Г, Ж). Выходы гиперугля хорошо коррелируют с суммарным содержанием в исходных углях серы и азота, а содержание золы влияет

мало. Получаемый гиперуголь состоит из сферических частиц микронных размеров. В табл.2 показано изменение зольности и теплоты сгорания некоторых углей [15].

Хотя выходы гиперугля из бурого угля были не очень высокими (< 30 % на сухую беззольную основу — daf), но значения теплоты сгорания гиперугля и неразстворимого угля значительно возросли как следствие удаления кислородсодержащих функциональных групп при термообработке. Это показывает, что процесс получения гиперугля будет представлять собой эффективный способ повышения качества низкометаморфизованных углей, позволяющий получить уголь, не только не содержащий минеральных компонентов, но и имеющий высокую теплотворную способность [16].

Гиперуголь характеризуется очень хорошими термопластическими свойствами, даже если исходный уголь не обладал такими свойствами [17]. 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).

Использование для газификации беззольного угля вместо ископаемого имеет такие преимущества: повышается скорость процесса; существенно уменьшается дезактивация катализатора (например, поташа K_2CO_3) благодаря отсутствию некоторых компонентов золы и облегчается его регенерация; в несколько раз возрастает со-

Таблица 2. Свойства гиперугля и остаточного угля

Уголь	Зольность, % (мас.) на сухую основу	Теплота сгорания, ккал/кг
Stratford	10,0	7330
Гиперуголь	0,05	8310
Остаточный уголь	25,4	5660
Oakycreek	10,4	7380
Гиперуголь	0,03	8510
Остаточный уголь	20,8	6450
Gregory	6,6	7460
Гиперуголь	0,08	8200
Остаточный уголь	15,7	6730
Enshu	12,6	6740
Гиперуголь	0,02	8090
Остаточный уголь	31,9	5220

держание водорода в получаемом синтез-газе по сравнению с газом из исходного угля [19].

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

Преимущество технологии гиперугля заключается в сокращении выбросов CO_2 (на 20–40 %), NO_x , SO_x . В Японии планируется в 2010–2015 гг. отработать технологию получения гиперугля 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 гиперугля составит 9–11 долл./т. С учетом стоимости исходных углей цена гиперугля может составить 45–55 долл./т [15].

По оценочным расчетам, стоимость завода производительностью 1,4 млн т гиперугля в год (мощностью 2,3 млн т исходного угля) составит 375 млн долл. (для экономических и финансовых условий Японии и Австралии) [15].

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.

Список литературы

1. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И. Экологически чистые угольные технологии. — Киев : Наук. думка, 2004. — 188 с.
2. Махорин К.Е., Хинкис П.А. Сжигание топлива в псевдооживленном слое. — Киев : Наук. думка, 1989. — 204 с.
3. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. — М. : Химия, 1986. — 352 с.
4. Харитонов В.Г., Ремезов А.В., Сорокина О.В. и др. Обогащение полезных ископаемых. Комплексное использование сырья, продуктов и отходов обогащения : Учеб. пособие. — Кемерово : КузГТУ, 2006. — 327 с.
5. Steel K.M., Patrick J.W. The production of ultra clean coal by chemical demineralisation // *Fuel*. — 2001. — Vol. 80, Is. 14. — P. 2019–2023.
6. Steel K.M., Besida J., O'Donnell T.A., Wood D.G. Production of Ultra Clean Coal : Part I. Dissolution behaviour of mineral matter in black coal toward hydrochloric and hydrofluoric acids // *Fuel Proc. Technol.* — 2001. — Vol. 70, Is. 3. — P. 171–192.
7. Химические вещества из угля / Под общ. ред. Ю.Фальбе. — М. : Химия, 1980. — 616 с.
8. Осипов А.М., Шендрик Т.Г. Производство синтетического жидкого топлива из углей // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. — 1995. — № 1. — С. 3–11.
9. Уайтхерст Д.Д., Митчелл Т.О., Фаркаши М. Ожигание угля. — М. : Химия, 1986. — 256 с.
10. Yoshida T., Takanohashi T., Sakanishi K. et al. The effect of extraction condition on «HyperCoal» production (1) — under room-temperature filtration // *Fuel*. — 2002. — Vol. 81, Is. 11–12. — P. 1463–1469.
11. Sakanishi K., Saito I., Ishom F. et al. Characterization and elution behaviors of organically associated minerals in coals during acid treatment and solvent extraction // *Ibid.* — P. 1471–1475.
12. Yoshida T., Li C., Takanohashi T. et al. Effect of extraction condition on «HyperCoal» production (2) — effect of polar solvents under hot filtration // *Fuel Proc. Technol.* — 2004. — Vol. 86, Is. 1. — P. 61–72.
13. Sakanishi K., Akashi E., Nakazato T. et al. Characterization of eluted metal components from coal during pretreatment and solvent extraction // *Fuel*. — 2004. — Vol. 83, Is. 6. — P. 739–743.
14. Masaki K., Yoshida T., Li C. et al. The effects of Pretreatment and the Addition of Polar Compounds on the Production of «HyperCoal» from Subbituminous Coals // *Energy and Fuels*. — 2004. — Vol. 18, Is. 4. — P. 995–1000.
15. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T. et al. Hyper-coal process to produce the ash-free coal // *Fuel Proc. Technol.* — 2004. — Vol. 85, Is. 8–10. — P. 947–967.
16. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T. Study on the hyper-coal process for brown coal upgrading // *Coal Preparation*. — 2005. — Vol. 25, № 4. — P. 295–311.
17. Okuyama N., Furuya A., Komatsu N., Shigehisa T. Development of a Hyper-coal Process to Produce Ash-free Coal // *Research and Development. Kobe Steel Engineering Reports*. — 2006. — Vol. 56, № 2.
18. Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. Characterisation of HyperCoals from coals of various ranks // *Fuel*. — 2008. — Vol. 87, Is. 4–5. — P. 592–598.
19. Sharma A., Takanohashi T., Saito I. Effect of catalyst addition on gasification reactivity of HyperCoal and coal with steam at 775–700 °C // *Fuel*. — 2008. — Vol. 87, Is. 12. — P. 2686–2690.

Поступила в редакцию 13.04.09

The Prospect Methods of Ash-Free Coal Manufacture from Power-Generating Coals (Review)

**Osipov A.M., Shendrik T.G.,
Popov A.F., Grishchuk S.V.**

*The Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry of NASU, Donetsk*

The brief comparison of ash-less coal obtaining methods is performed. The main attention is given to hyper coal production as the most perspective method of ash-free coal with ash content below 0,02 wt.% manufacture. The method substantially is thermal extraction up to 70 wt. % of raw power-generating coals organic part by solvents such as carbonization waste products. Ash-free coal is characterized by increased calorific value. The emission of carbon, sulfur and nitrogen oxides during its combustion is decreased. Hyper coal can be applied for direct injection into gas turbine, gasification into synthesis gas, as the addition to coke blend, for iron and other metals direct melting, for high-grade carbon adsorbents obtaining. It is estimated that hyper coal cost will exceed raw coal price only on 15–25 %.

Key words: thermal coal extraction, ash-free coal, hyper coal.

Received April 13, 2009

УДК 662.76:622.7.002.82

Электрохимическая газификация угля. 2. Термодинамические расчеты

Трошенькин В.Б., Маркосова В.П., Трошенькин Б.А.

Институт проблем машиностроения НАН Украины, Харьков

Проведен термодинамический анализ процесса электролиза водно-угольной суспензии в сравнении с электролизом воды. Показано, что термодинамика не ограничивает скорость вытеснения водорода из воды углеродом. Обсуждены перспективы достижения конкурентоспособности разрабатываемого процесса с учетом колебаний стоимости природного газа.

Ключевые слова: электрохимическая газификация угля, термодинамика.

Проведено термодинамічний аналіз процесу електролізу водно-вугільної суспензії в порівнянні з електролізом води. Показано, що термодинаміка не обмежує швидкість витиснення водню з води вуглецем. Обговорено перспективи досягнення конкурентоспроможності процесу, що розроблюється, з урахуванням коливань вартості природного газу.

Ключові слова: електрохімічна газифікація вугілля, термодинаміка.

Уголь — основной энергоресурс Украины. Большую часть энергии добываемого угля тепловые электростанции (ТЭС) бесполезно рассеивают в окружающую среду с продуктами сгорания и конденсации. Весьма сомнительно, чтобы предпринимаемые в настоящее время усилия по совершенствованию технологии тепловых процессов привели к преодолению ограничений, накладываемых вторым законом тер-

модинамики на повышение КПД ТЭС. Поскольку тепло невозможно полностью переработать в кинетическую энергию, то идти по пути преобразования химической энергии в тепловую, а затем в механическую бесперспективно. Нагретое упругое рабочее тело необходимо вернуть в его начальное состояние, следовательно, часть энергии неизбежно уходит в холодильник.