

АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭНЕРГИИ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

А.А. ГАЛЬКЕЕВА*, Г.Р. МИНГАЛЕЕВА*, С.Ю. ГОРБУНОВ**

* Казанский государственный энергетический университет

** ООО "ИЦ ВСТ" (Инженерный Центр Высотные Специальные Технологии)

В статье проведен анализ наиболее крупных угольных месторождений России с точки зрения возможности и целесообразности использования добываемых углей в газификационных установках для получения энергии и химических продуктов. Дан обзор современного состояния газификационных технологий в мире и производства химических продуктов на основе синтез-газа. Рассмотрены основы получения метанола, аммиака и монооксида углерода из генераторного газа. Получены расчетные данные по времени проведения газификации угольной пыли и водоугольного топлива и содержанию в газе целевых компонентов, свидетельствующие о возможности применения их для производства метанола, монооксида углерода, аммиака.

Ключевые слова: угольные месторождения, газификация, синтез-газ, производство метанола, производство аммиака, монооксид углерода.

В последние годы в России наблюдается стабильное увеличение темпов добычи угля. Однако, в отличие от мировых тенденций использования твердых топлив в качестве сырья для получения технологических газов, в нашей стране наблюдается недостаточный инновационный потенциал угольной промышленности, ограничивающий применение угля на внутреннем рынке. Этому препятствует существующее соотношение цен на газ и уголь, которое для развития межтопливной конкуренции должно быть доведено до 2:1 [1]. В настоящее время только 1–2% угля используется для производства химической продукции, основная же часть базируется на переработке природного и попутного газов и нефти, что при существующем уровне цен является экономически выгодным [2]. Уголь играет важную роль в производстве альтернативных топлив, таких как жидкие синтетические топлива, ввиду его распространенности и доступности. Современные технологии очистки позволяют минимизировать выбросы в атмосферу [3]. Также стоит отметить, что перечень химических продуктов, получаемых из угля, практически полностью совпадает с продуктами на основе нефти и газа [4]. Однако тенденции сокращения мировых запасов природного газа и нефти, увеличения экспортных поставок этих топлив и сокращения зависимости от «голубого топлива» в обозримом будущем влекут за собой возврат к использованию угля в качестве сырьевой базы для производства широкого спектра промышленной продукции.

На территории Российской Федерации расположены 22 угольных бассейна и 129 месторождений [4]. Согласно стратегии развития угольной промышленности базовыми бассейнами остаются Кузнецкий, Канско-Ачинский и Печорский. Общие запасы по ним превышают 1,5 трлн тонн. В средне- и долгосрочной перспективе будут развиваться новые месторождения Восточной Сибири и Дальнего Востока: Ургальское (Хабаровский край), Апсатское (Забайкальский край) и другие. Также после 2020 года прогнозируется начало производства синтетической нефти из углей Менчерецкого

месторождения Кузбасса и Бородинского, Березовского бурогольных месторождений Канско-Ачинского бассейна [1].

На топливном рынке развита конкуренция между предприятиями по добыче и переработке угля, что обеспечивает стабильность цен и рост производительности. Десять угольных компаний обеспечивают более 76% всего объема добычи угля в России: ОАО «СУЭК», ОАО «УК «Кузбассразрезуголь», ОАО ХК «СДС-УГОЛЬ», ОАО «Мечел-Майнинг», «Евраз», ООО «Компания «Востсибуголь», ОАО «Воркутауголь», ОАО «Кузбасская топливная компания», ООО «Холдинг Сибуглемет», ОАО «Русский Уголь» [4]. В табл. 1 представлены качественные и количественные характеристики четырех крупнейших компаний по добыче угля.

Таблица 1

Крупнейшие российские угледобывающие компании

Компания по добыче угля	Субъект РФ	Добыча угля, млн. тонн/год	Месторождения	Марка угля
ОАО «СУЭК» (Кузнецкий бассейн)				
ОАО «СУЭК-Кузбасс»	Кемеровская обл.	32,6	Ленинское, Егозово-Красноярское, Ленинск-Кузнецкое, Соколовское, Талдинское, Северо-Талдинское	Каменный Г, Д, ДГ, Д
(Канско-Ачинский бассейн)				
ОАО «СУЭК-Красноярск»	Красноярский край	26,5	Бородинское, Назаровское	Бурый Б2, Б3
ОАО «Разрез Тугнуйский»	Бурятия	12,6	Олонь-Шибирское	Каменный Д
ООО «СУЭК-Хакасия»	Хакасия	10,6	Черногорское	Каменный Д
ООО «Восточно-Бейский разрез»	Хакасия	3	Бейское	Каменный Д
ОАО «Разрез Изыхский»	Хакасия	0,5	Изыхское	Каменный Д
ОАО «Ургалуголь»	Хабаровский край	4,6	Ургальское	Каменный Г
ОАО «Разрез Харанорский»	Забайкальский край	5,4	Харанорское	Бурый Б2
ООО «Читауголь»	— —	1,4	Татауровское	Бурый БР2
ОАО «Приморскуголь»	Приморский край	4	Липовецкое каменноугольное, Павловское и Нежинское бурогольные	Каменный Д, Бурый Б1, Б2
ОАО «УК Кузбассразрезуголь» (Кузнецкий бассейн)				
Филиал «Талдинский угольный разрез»	Кемеровская обл.	13	Талдинское	Каменный ОКП, ОК1, ГЖ, ДГ, Д, Г
Филиал «Бачатский угольный разрез»	— —	9	Бачатское	Каменный КС, СС
Филиал «Краснобродский угольный разрез»	— —	9	Краснобродское, Новосергеевское	Каменный Т, СС, КС, КО, 1-СС, ДГ

Филиал «Кедровский угольный разрез»	— —	5	Кедровское	Каменный СС
Филиал «Моховский угольный разрез»	— —	7	Егозово-Красноярское, Борисовское, Уропское, Караканское	Каменный Д
Филиал «Калтанский угольный разрез»	— —	3,5	Чернокалтанское	Каменный Т
ОАО ХК «СДС-Уголь» (Кузнецкий бассейн)				
ОАО «Черниговец»	Кемеровская обл.	6,5	Кедровско-Крохалевское	Каменный ССШ, КСН КСНСШ, СС,
ООО «Шахта «Листвяжная»	— —	4,2	Егозово-Красноярское	Каменный Д
ЗАО «Салек» (Разрез «Восточный»)	— —	3,6	Северо-Талдинское	Каменный Д
Шахта «Южная» - Филиал АО «Черниговец»	— —	3	Глушинское	Каменный КС
ЗАО «Разрез Первомайский»	— —	10	Соколовское	Каменный Д
ООО «Разрез Киселевский»	— —	2	Киселевское	Каменный Д
ООО «СибЭнергоУголь »	— —	1,5	Бунгуро-Чумышское	Антрацит, каменный Т
ООО «Разрез энергетик»	— —	0,6	Соколовское	Антрацит, каменный Д
ООО «Объединение Прокопьевскуголь »	— —	4,5	Прокопьевско- Киселевское	Каменный КС
ЗАО «Прокопьевский угольный разрез»	— —	1	Прокопьевско- Киселевское	Каменный СС, Г, КСН
ОАО «Мечел-Майнинг» (Кузнецкий бассейн)				
ОАО «Южный Кузбасс»	Кемеровская обл.	15	Ерунаковское	Каменный К
ОАО ХК «Якутуголь»	Якутия	10	Эльгинское	Каменный К9

В настоящее время уголь в основном рассматривается в качестве топлива для крупных тепловых электростанций и сырья для производства кокса и полукокса. Однако уголь, также как и нефть, может служить основой для производства широкого спектра продукции (аммиак, метанол, уксусная кислота, топливный газ, водород, монооксид углерода, жидкие синтетические топлива, ацетилены и др.). При этом на этапе проектирования предприятий данного профиля уголь зачастую не рассматривается в качестве возможного сырья и выпадает из анализа сырьевого рынка для химической и других отраслей промышленности, что не позволяет провести

объективную технико-экономическую оценку, особенно на долгосрочную перспективу. Вместе с тем, анализ наилучших доступных технологий, например, по производству аммиака показывает, что использование угля в качестве сырья является актуальным и перспективным. Актуальным становится внедрение совместного производства энергии и химических продуктов на основе угля по принципу полигенерации [6, 7].

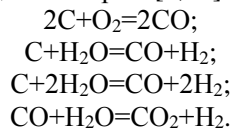
Страны, обладающие крупными запасами угля (в первую очередь – Китай и США), используют технологию газификации, как наиболее распространенный способ термической переработки твердого топлива [2]. В Китае, из-за ограниченных запасов нефти и газа, уголь широко используется для производства олефинов, диметилового эфира и этиленгликоля [8]. Термохимическая переработка угольной пыли в синтез-газ чаще всего осуществляется поточным способом, в результате чего обеспечивается высокая конверсия углерода, а благодаря режимным параметрам процесса генераторный газ практически не содержит смол. В табл. 2 представлены современные газификационные технологии и спектр получаемых из синтез-газа продуктов.

Таблица 2

Мировое распределение современных газификационных технологий

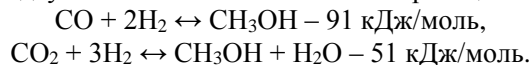
Страна	Количество установок/ из них поточных	Мощность, ГВт	Производимые продукты	Технологии (компании)
Китай	133/108	113,88	Аммиак, метанол, уксусная кислота, топливный газ, водород, монооксид углерода и др.	General Electric (GE), Lurgi, U-Gas, Shell, Siemens Fuel Gasification (SFG), Kellogg Brown and Root (KBR), Opposed Multi-Burner Gasifier (OMB), Combined hydrothermal liquefaction (HT-L), Multi-component slurry gasification (MSCG), Oxygen-staged gasification (OSG), Institute of Coal Chemistry (ICC), SEDIN, Choren, E-Gas
ЮАР	4/4	14,9	Жидкие синтетические топлива, топливный газ	Lurgi, USG, Sasol
Индия	7/2	10,1	Топливный газ, DRI-Gas, сингаз	Lurgi, E-Gas, Exxon
США	26	7,8	Энергетические газ – аналог природного, метанол, CO, аммиак, эл. энергия	Lurgi, General Electric (GE), E-Gas, BP, Samsung, Sinopec, Shell, Portucel, IndianoilCorp., AGIP
Корея	2/2	2,1	Энергетические газ – аналог природного, эл. энергия	Shell, E-Gas
ЕС	более 30	более 12	Метанол, аммиак, эл. и тепл. энергия, моторное топливо, химикаты, ацетилены	Nippon, BASF, Mitsui, Exxon, Shell, Sinopec и др.
Япония	6/3	1,2	Аммиак, эл. энергия, метанол	General Electric (GE), MHI, EAGLE, Sunoco, NFL
Вьетнам	2/2	0,39	Аммиак	Shell

Генераторный газ, в зависимости от состава исходного угля и окислителя, режимных параметров и способа реализации процесса, в основном содержит монооксид углерода и водород, получаемые в результате реакций неполного окисления углерода топлива и конверсии водяным паром [9,10]:



Дальнейшая каталитическая переработка синтез-газа возможна при определенном мольном соотношении CO/H_2 , для большинства производств химических продуктов оно колеблется в пределах 0,44–1 [11]. Синтез метанола, аммиака, водорода и оксида углерода основан на одних и тех же сырьевых источниках – уголь, кокс, коксовый газ, нефть, природный газ [12]. В настоящее время при разработке и усовершенствовании технологий глубокой переработки угля упор делается на снижение выбросов углекислого газа (*Clean coal technologies*) [13]. В России производство химических продуктов из угля носит второстепенный характер, т.к. производимые продукты являются побочными при производстве доменного кокса путем пиролиза [14]. При этом согласно «Долгосрочной программе развития угольной промышленности России на период до 2030 года» предполагается развитие угольной отрасли путем внедрения «чистых угольных технологий», таких как газификация, создания территориальных кластеров и производства широкого спектра химической продукции [15,16]. Рассмотрим получение наиболее распространенных веществ – метанола, аммиака, монооксида углерода из генераторного газа, полученного при газификации углей перспективных месторождений России.

Метанол (CH_3OH) используется для производства широкого спектра продукции: формальдегида, сложных эфиров, аминов, растворителей, органических кислот. Объемы его производства превышают 15 млн. тонн в год [18], из угля производится 9% мирового объема метанола. В настоящее время используются реакторы производительностью до 5000 тонн метанола в сутки [2] и применяются катализаторы на основе оксидов меди и цинка, позволяющие смягчить режимные условия. Синтез метанола протекает по двум основным каталитическим реакциям:



Требуемое отношение CO/H_2 в исходном генераторном газе находится в пределах 0,44–0,66, причем чем ниже это соотношение, тем выше степень превращения CO в CH_3OH . При получении газа с высоким содержанием монооксида углерода проводят конверсию его водяным паром с последующей отмывкой от CO_2 , таким образом доводят содержание водорода до необходимого: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [18].

Применение монооксида углерода не ограничивается использованием его в составе синтез-газа, он также необходим для получения уксусной кислоты, фосгена (промежуточный продукт при производстве полиуретана и муравьиной кислоты) [2], оксоспиртов (которые используются в качестве растворителей и пластификаторов) в качестве восстановителя в металлургии, для получения разветвленных и ненасыщенных карбоновых кислот и в других областях химической промышленности [17]. Для получения спиртов необходимым является соотношение $\text{CO}/\text{H}_2=1$. В промышленности CO получают отделением его от других газообразных продуктов газификации топлив. Выделение монооксида углерода из смеси газов осуществляется конденсацией при низкотемпературном разделении смеси в жидкой фазе или селективной абсорбцией. Каталитическим метанированием CO получают газ,

содержащий метан, который может использоваться в качестве заменителя природного [18].

Производство аммиака, основанное на газификации угля, составляет около 10% от всего объема. В основном его получают паровой конверсией природного газа – 77%, также частично его получают паровой конверсией попутного газа и неполным окислением тяжелых углеводородных фракций [19]. Аммиак является сырьем для производства азотсодержащих удобрений и кислот. Генераторный газ для производства должен быть предварительно очищен от смол и взвешенных частиц и обессерен. Получение аммиака из синтез-газа основывается на каталитических процессах паровой конверсии оксида углерода с целью получения водорода, последующей отмывке смеси газов от диоксида углерода и метанировании азотом, полученным из атмосферного воздуха: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. Необходимо обеспечить мольное соотношение $\text{N}_2/\text{H}_2 = 1/3$ [2].

Для производства аммиака в настоящее время используют 2 типа коммерциализированных газогенераторов, основанных на газификации угольного топлива в потоке и в псевдооживленном слое. Эти технологии применяются в диапазоне давлений 30–80 бар. Газификация в потоке в основном соответствует концепции частичного окисления тяжелых углеводородов и проводится в резервуаре пустого давления. Отличие от технологии неполного окисления углеводородных фракций, где требуется 38 ГДж первичной энергии на тонну аммиака, состоит, главным образом, в методе введения сырья в газогенератор. Уголь поступает в газогенератор или в виде сухой пыли с помощью воронок-затворов и роторных питателей или вводится в виде концентрированной водоугольной суспензии с помощью возвратно-поступательного насоса. Направление потока и использование котлов-утилизаторов и их степень интеграции в процесс могут отличаться в отдельных стадиях, таких как обеспечение сбора и удаления шлака из нижней части газификатора. Разделение сырого газа, содержащего некоторое количество взвешенных частиц, очень похоже на удаление углерода при газификации тяжелых углеводородов. Температура реакции примерно 1500 °С. Сырой газ содержит небольшое количество метана, умеренное количество CO_2 и отношение CO/H_2 больше единицы [19].

В данной работе проведен расчет времени газификации и состава газа, полученного при газификации углей, наиболее крупных угольных месторождений России, которые интенсивно разрабатываются в настоящее время или считаются перспективными на ближайшие годы. Расчет проводился с использованием современного программного комплекса «*Comsol multiphysics*», который позволяет учитывать режимные параметры процесса газификации, состав и свойства топлива и окислителя, количество летучих веществ, химические реакции, протекающие в реакторе, кинетические параметры процесса, а также дает возможность привязки химического модуля к блокам тепломассообмена и геометрии реактора.

Эффективность процесса газификации и получение генераторного газа с заданными характеристиками напрямую зависит от состава исходного топлива и окислителя и режимных параметров. Для численного исследования этих характеристик были отобраны 5 марок углей базовых и перспективных месторождений (табл. 1): Соколовское ДГ, Бейское Д, Бородинское Б, Олонь-Шибирское Д, Ургальское Г. Были проведены расчеты по методике газификации угольной пыли и водоугольного топлива (ВУТ), представленной авторами ранее в работе [20], в температурном диапазоне 800–1500 °С.

Проведение процесса газификации в поточном реакторе подразумевает время пребывания угольной частицы в активной зоне не более 3 с. Данное время обеспечивается при температуре 1100 °С и выше (рис. 1).

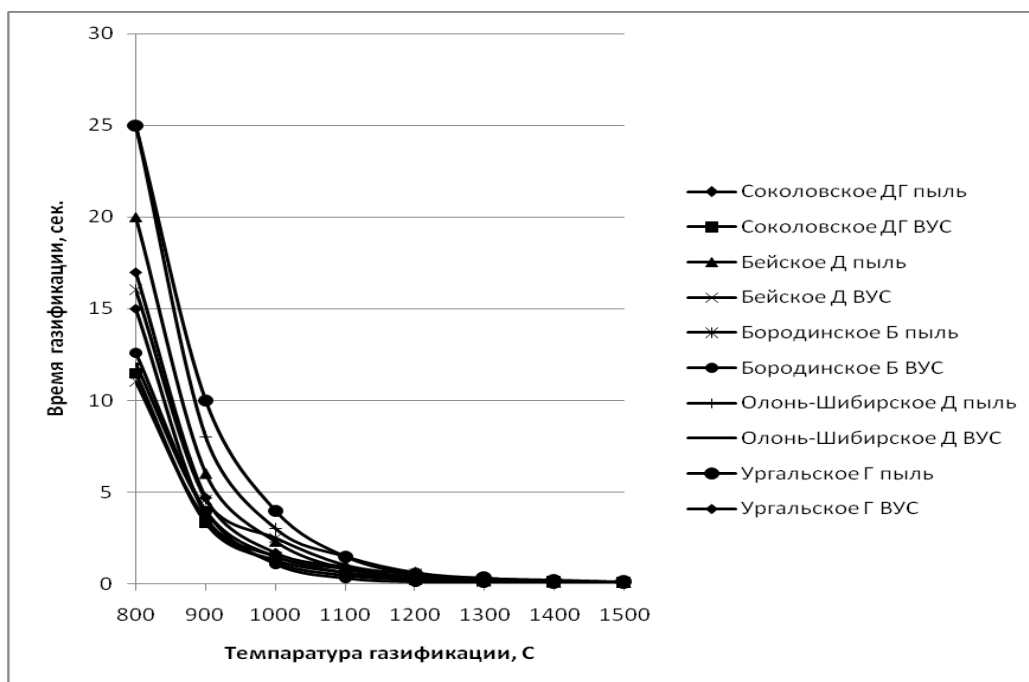


Рис. 1. Время газификации в зависимости от температуры

При газификации угольной пыли мольное соотношение CO/H_2 выше, чем при газификации водоугольного топлива (рис. 2). Это объясняется большим содержанием углерода в топливе и преобладанием реакции неполного окисления углерода с образованием монооксида углерода. Газ, полученный при термической переработке угля, может быть использован в качестве сырья для получения CO , оксоспиртов и для энергетических целей. Расчетные данные демонстрируют, что наибольшее количество монооксида углерода содержится в газе, полученном при газификации угля марки Д Олонь-Шибирского месторождения, откуда его целесообразно извлекать в качестве целевого продукта. Генераторный газ из угля Бородинского месторождения обладает $CO/H_2 = 1$, что позволяет использовать его в качестве сырья для производства спиртов. Газ, полученный при газификации ВУТ, может быть использован для производства широкого спектра химической продукции. Для получения метанола лучшим соотношением компонентов синтез-газа обладают продукты газификации водоугольного топлива из углей Бородинского, Ургальского, Соколовского и Бейского месторождений.

Содержание водорода достигает максимума при температуре 900-1100°C, далее снижается (рис.3). Таким образом, для производств, где необходимо высокое содержание водорода, целесообразно проводить процесс в данном температурном диапазоне.

Содержание монооксида углерода увеличивается с повышением температуры во всем диапазоне (рис. 4), однако необходимо учитывать и увеличение содержания диоксида углерода.

Анализ полученных в ходе расчета зависимостей показывает, что для обеспечения оптимального времени процесса и получения определенного состава газа, термическую переработку угольной пыли следует вести при температуре более 1000 °C, а целевыми продуктами при этом могут быть монооксид углерода и энергия. Газификацию ВУТ с целью получения генераторного газа, предназначенного для

получения химической продукции, рекомендуется проводить при температуре не более 1200 °С.

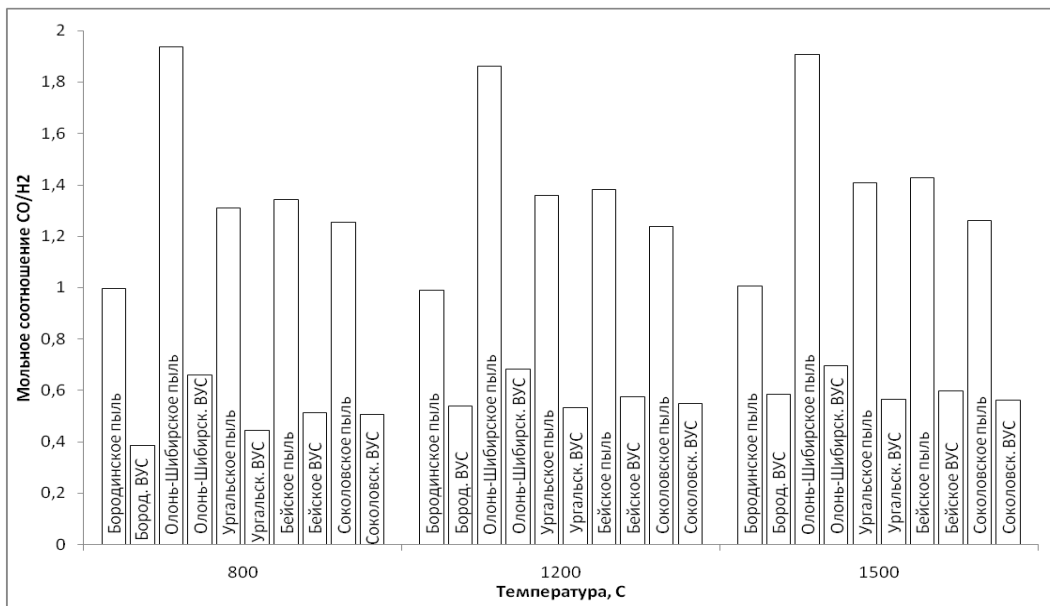


Рис. 2. Мольное соотношение CO/H₂ в генераторном газе

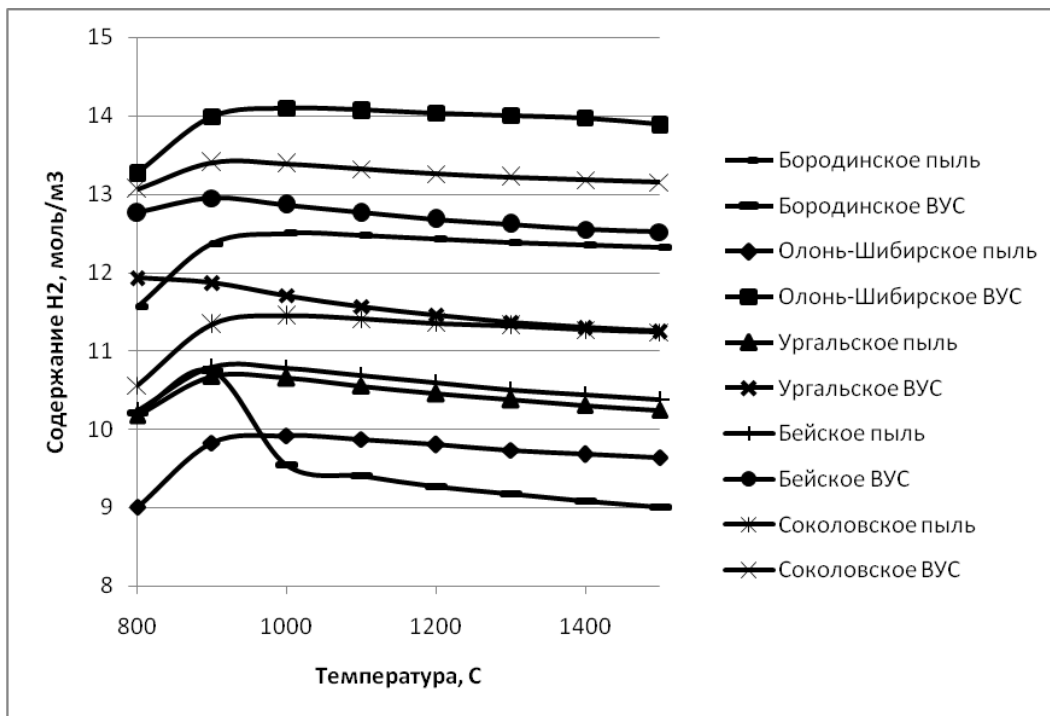


Рис. 3. Содержание водорода в генераторном газе

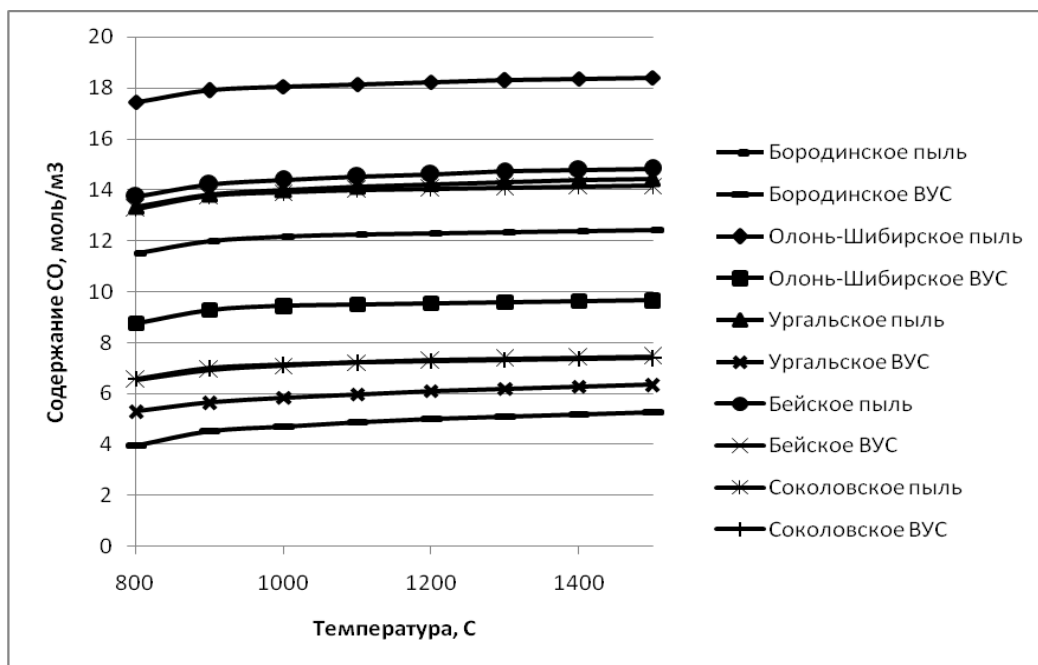


Рис. 4. Содержание монооксида углерода в генераторном газе

Кроме того, технологии получения химических продуктов на основе газификации угля обладают еще одним преимуществом. Производство продуктов химической промышленности из природного газа подразумевает предварительный этап конверсии метана в синтез-газ с определенным соотношением CO/H_2 . При переработке угольной пыли и водоугольного топлива синтез-газ с определенным составом является продуктом газификации, а расчет влияния режимных параметров и исходного состава позволяет выявить возможность переработки различных марок углей с целью получения определенного продукта химической и энергетической промышленности.

Основываясь на полученных расчетных данных, можно сделать вывод, что производство монооксида углерода целесообразно размещать вблизи Олонь-Шибирского месторождения в Бурятии, а производство спиртов – вблизи бурогоугольных месторождений. Производство широкого спектра химической продукции на основе синтез-газа, полученного из водоугольного топлива, возможно на территории перспективных месторождений Кемеровской области, Красноярского края, Хакасии и Хабаровского края.

Summary

The analysis of the largest Russian coal fields in terms of possibility of mined coal use in gasifiers for energy and chemical production was conducted in the article. A review of the current worldwide gasification technology and the chemicals production from syngas was given. The bases of methanol, ammonia and carbon monoxide production from syngas were presented. The data for the gasification time of coal dust and coal-water fuel and required components content for methanol, carbon monoxide, ammonia production were calculated.

Key words: coal fields, gasification, syngas, methanol, carbon monoxide, ammonia production.

Литература

1. Энергетическая стратегия России до 2030 года. URL: <http://minenergo.gov.ru/activity/energostrategy/> (дата обращения: 15.02.2016).
2. Higman C., Burt M. Gasification // Elsevier science. 2003. Vol. 391.
3. Coal: liquid fuels // World Coal Institute. UK. 2006. Vol. 30.
4. Wang J, Li Y, Han Y, Sun Y, Fang Y, Zhao J, Qin Z. Coal to Liquid Fuels by Gasification and the Associated Hot Gas Cleanup Challenges // Chin J Catal. 2009. № 30(8). P. 770–775.
5. Итоги работы угольной промышленности России за 2013 год (аналитический обзор) // Уголь. 2014. №3. С. 53-66.
6. Cormos C-C. Techno-economic and Environmental Analysis of Hydrogen and Power Co-generation based on Co-gasification of Coal and Biomass / Solid Wastes with Carbon Capture // Chemical engineering transactions. 2014. № 37. P. 139-144.
7. Perez-Fortes M., Bojarski A. D., Puigjaner L. Co-Production of Electricity and Hydrogen from Coal and Biomass Gasification // Chemical engineering transactions. 2011. № 25. P. 507-512.
8. A. J. Minchener. Coal-to-oil, gas and chemicals in China February // IEA Clean Coal Centre. 2011. Vol. 49.
9. Канторович Б.В. Основы горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 600 с.
10. Алешина А.С., Сергеев В.В. Газификация твердого топлива: учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 202 с.
11. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Пер. с англ. / Под ред. проф. С.М. Локтева. М.: Химия. 1987. 248 с.
12. Караваяев М.М. Технология синтетического метанола / М.М. Караваяев, В.Е. Леонов, И.Г. Попов. М.: Химия, 1984. 240 с.
13. Николаева С.В., Латыпова Ф.Н., Шавшукова С.Ю. Современные процессы переработки угля // Башкирский химический журнал. 2009. № 3. С. 122-132.
14. Новые направления переработки химических продуктов пиролиза угля / Н.Б. Школлер // Перспективы развития углехимии в России: Материалы докладов научно-практической конференции. Кемерово. 2014. URL: <http://www.uk42.ru/index.php?id=2374> (дата обращения: 15.02.2016).
15. Программа развития инновационного территориального кластера «Комплексная переработка угля и техногенных отходов» в Кемеровской области. 2012. URL: <http://cluster.hse.ru/upload/iblock/0fc/0fc2bcb4ce87ed723701bae62af9c1df.pdf> (дата обращения: 15.02.2016).
16. Патраков Ю.Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 12. С. 581-585.
17. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Гладкова О.С. Механохимические методы в углепереработке // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2008. №12. С. 95-100.
18. Химические вещества из угля / Пер. с нем. / Под ред. И.В. Калечица. М.: Химия, 1980. 660 с.
19. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers, August 2007.
20. Галькеева А.А., Мингалеева Г.Р. Возможности промышленного использования генераторного газа // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2014. №11-12. С. 22-31.

Поступила в редакцию

18 января 2016 г.

Галькеева Айгуль Ахтамовна – аспирант кафедры «Котельные установки и парогенераторы» (КУПГ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: rgujinka1990@mail.ru.

Мингалева Гузель Рашидовна – д-р техн. наук, заведующий кафедрой «Котельные установки и парогенераторы» (КУПГ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: mingaleeva-gr@mail.ru.

Горбунов Сергей Юрьевич – главный инженер, эксперт в области промышленной безопасности ООО "ИЦ ВСТ" (Инженерный Центр Высотные Специальные Технологии).