

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕЙ**© 2010 Ковалев Е.Т., д.т.н.,
Шульга И.В., к.т.н. (УХИИ)

В статье по материалам разработок УХИИа проанализированы перспективные технологии термохимической переработки углей: коксование без улавливания химических продуктов с получением кокса и энергоресурсов, газификация и термоллиз. Показана целесообразность промышленной реализации этих процессов в Украине.

The perspective technologies of the thermochemical processing of coals, which have been developed in the institute, are analysed in the article: coking without recovery of chemical products with the obtaining of coke and energetic resources, gasification and thermolysis. The expedience of industrial realization of these processes in Ukraine is shown.

Ключевые слова: уголь, термохимическая переработка, коксование без улавливания химических продуктов, газификация, термоллиз.

В настоящее время более 99 % кокса в мире получают по технологии, предусматривающей обработку коксового газа и улавливание химических продуктов коксования. Эта технология, начиная со второй половины XIX века, стала основной в промышленном производстве кокса (в связи с потребностями химической промышленности). В то же время в современных условиях для конкретных производств более эффективным может быть производство кокса без улавливания химических продуктов либо, наоборот, целенаправленная переработка практически всей органической массы угля в газообразные и жидкие продукты. Исходя из этого, перспективные технологии термохимической переработки углей постоянно находятся в поле зрения специалистов УХИИа.

В последние годы в мире, в связи с недостаточной конкурентоспособностью химических продуктов, выпускаемых на коксохимических предприятиях, а также из-за непрерывно ужесточающихся требований к охране окружающей среды, возрождается интерес к технологии производства кокса в печах без улавливания [1, 2]. При этом в подсводное пространство камеры подается воздух, который взаимодействует с поверхностью засыпи (высотой 0,6-1,0 м, шириной 2,4-4,0 м) и воспламеняет выделяющиеся парогазовые продукты термической деструкции, уходящие из подсводного пространства в боковые и подовые отопительные каналы. В эти каналы также подается воздух, дожигающий парогазовые продукты. Обогрев засыпи ведется за счет утилизации части теплосодержания продуктов горения, покидающих отопительную систему с температурой 1000-1100 °С. Дальнейшее использование теплосодержания продуктов сгорания производится на энергетической установке путем преобразования в тепловую энергию пара и электроэнергию. Затем продукты сгорания с температурой

180 °С поступают на очистку от соединений серы с помощью известкового молока, а после этого сбрасываются в атмосферу через дымовую трубу.

Загрузка камеры осуществляется сбоку через дверь трамбованной или насыпной шихтой. В последнем случае используют охлаждаемые водой конвейеры. Длительность операции загрузки при этом составляет 6-7 минут.

Основные преимущества технологии:

- улучшение технико-экономических показателей производства за счет снижения капитальных и эксплуатационных затрат и отказа от выпуска неконкурентоспособной продукции;

- повышение качества кокса в результате удлинения периода коксования до 24-48 и даже до 72-96 ч;

- практически полное исключение вредных выбросов в атмосферу за счет работы печей под разрежением.

Получаемые продукты – кокс и энергетические ресурсы. Свойства кокса, как и практически для всех технологий коксования, в первую очередь определяются свойствами шихты. Длительное пребывание в зоне высоких температур (наиболее распространенный период коксования – 48 ч) способствует упорядочению структуры получаемого кокса, его упрочнению, улучшению показателей реакционной способности (на 5-7 %) и последействия прочности (на 8-10 %).

На энергетической установке при утилизации избыточного тепла продуктов сгорания (образующихся при сжигании в подсводовом пространстве камеры, а также в отопительной системе прямого коксового газа и в части засыпи), получают электроэнергию и перегретый пар (давление – 2,0 МПа, температура – 370 °С). Удельный выход пара составляет 0,3 т/т кокса, электроэнергии – 700 кВт·ч/т. Вся выпускаемая продукция (кокс и энергоресурсы) является ликвидной.

Сопоставительный технико-экономический анализ коксования с улавливанием химических продуктов и двухпродуктовой технологии показывает, что при строительстве завода без улавливания величина капитальных затрат снижается в среднем на 20 %. Производительность труда в этом случае возрастает на 10 % в результате уменьшения числа работающих и повышения выхода кокса из одной камеры. Технология отработана в промышленных масштабах на ряде предприятий США, Австралии, Китая, Индии и других стран [3, 4].

Гипрококсом и УХИНОм в 2004-2006 гг. за счет средств бюджетного финансирования по заданию Минпромполитики были выполнены исследования и опытно-конструкторские проработки по технологии коксования в печах без улавливания [5]. В результате были разработаны исходные данные для проектирования опытно-промышленной коксовой батареи без

улавливания химических продуктов производительностью 200 тыс. т кокса в год. На этой батарее предусмотрено перерабатывать предварительно уплотненную (трамбованную) шихту.

Разработано два варианта сырьевой базы процесса коксования без улавливания химических продуктов (Ю.С.Кафтан). Первый из них базируется на ресурсах типичных украинских углей, используемых для коксования в настоящее время и в перспективе. Он характерен для большинства предприятий подотрасли и дает возможность получения кокса в соответствии с требованиями действующего нормативно-технического документа (ТУ У 322-00190443-114-96). Второй вариант – на базе малосернистых углей – дает возможность получения кокса улучшенного качества для доменных печей, использующих технологию вдвигания пылеугольного топлива.

При определении выхода кокса в печах без улавливания необходимо учитывать его угар вследствие контакта с воздухом верхней части засыпи. Анализ данных УХИНа о выходе кокса в промышленных печах и данных зарубежных заводов, эксплуатирующих печи без улавливания, позволит получить следующее уравнение для прогноза угара (% от массы шихты):

$$Y = \frac{0,034V^d - 0,094}{Hy^d},$$

где V^d – выход летучих веществ из сухой массы шихты, %;

H – высота засыпи, м;

y^d – насыпная плотность шихты (в пересчете на сухую массу), т/м³.

Сводные данные о свойствах шихты, выходе и качестве кокса представлены в таблице.

Материальный баланс коксования отличается от традиционного (для печей с улавливанием) тем, что в нем отсутствуют образующиеся при коксовании коксовый газ и химические продукты, так как в печах без улавливания (в камере коксования, боковых и подовых каналах) они превращаются в продукты сгорания. Кроме того, в состав этих продуктов входит водяной пар – не только образовавшийся непосредственно при сжигании парогазовых продуктов и части засыпи, но также испаренный из исходной шихты и образовавшийся в результате реакций поликонденсации, сопровождающих процесс коксообразования (пирогенетическая вода).

Процесс коксования в печах без улавливания характеризуется большими расходом воздуха и количеством образующихся продуктов сгорания (соответственно 3,5-3,8 и 4,0-4,3 тыс. м³/т сухой шихты). Это обусловлено выделением большого

количества горючих парогазовых продуктов (более 400 м³/т сухой шихты), угаром части засыпи и необходимостью осуществления сжигания с повышенным коэффициентом избытка воздуха (1,7-1,8).

Составляющие теплового баланса также существенно отличаются от характерных для печей с улавливанием химических продуктов. В частности, в приходной части необходимо учитывать теплоту сгорания газа и химических продуктов, а в расходной – теплосодержание образующихся в камере продуктов

сгорания, скрытую теплоту испарения влаги шихты и пирогенетической воды. Для водяных паров, образующихся непосредственно при сжигании, эту величину не учитывают, если в приходной части баланса используют низшую теплоту сгорания. Кроме того, при расчете тепловых потерь следует учитывать потери не только через конструктивные элементы печи и отопительной системы, но и через поверхность коллектора для продуктов сгорания, по которому они поступают на энергетическую установку.

Свойства шихты, выход и качество кокса

Показатели, их обозначения и единицы измерения	Численные значения по вариантам составов шихты	
	1	2
Шихта		
A ^d , %	8,1	8,2
S _t ^d , %	1,75	0,97
V ^{daf} , %	33,2	29,7
Толщина пластического слоя, мм	16	15
Спекающая способность по Рога, ед.	72	62
Температурные интервалы пластичности, °С:		
t ₁	386	390
t ₂	432	435
t ₃	466	475
Δt	80	85
Вязкость пластической массы по Гизелеру, °/мин	4011	1800
Размолоспособность по Хардгроу	64	78
Петрографический состав, %:		
V _t	83	87
S _v	1	1
I	12	9
L	3	3
ΣОК	13	13
Средний показатель отражения витринита R _o , %	0,95	1,07
Кокс доменный		
Выход от сухой шихты, %	73,8	75,0
A ^d , %	11,0	10,9
S _t ^d , %	1,49	0,83
M ₂₅ , %	88,2	88,3
M ₁₀ , %	≤6	≤6
CRI, %	34,3	28,5
CSR, %	47,0	56,8

При расчете теплового баланса использовали закон Гесса, в соответствии с которым тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояний системы, а не от пути осуществления процесса. Начальное состояние в нашем случае – исходная шихта, конечное – кокс и продукты сжигания. Для упрощения расчетов теплового баланса условно

приняли, что сначала происходят процессы без доступа воздуха (коксование), а затем – сжигание газа, химических продуктов и части кокса. Аналогично рассчитываются и другие процессы термохимической переработки угля – в частности, газификация [6]. При этом необходимо учитывать теплоты сгорания газа, химических продуктов и части кокса.

Основной особенностью теплопередачи в печах без улавливания является перенос тепла в вертикальном направлении – сверху из подсводового пространства к засыпи практически без теплового сопротивления и снизу от подовых каналов через стенку. Для определения уровня температур в подсводовом пространстве и подовых каналах, обеспечивающих к концу периода коксования температуру по горизонтальной оси засыпи на уровне 1000-1100 °С, использовали общее дифференциальное уравнение нестационарного теплообмена с источниками, которое для условий преимущественного теплопереноса лишь в одном (вертикальном) направлении превращается в уравнение Фурье. Его решение при соответствующих начальных и граничных условиях, с учетом найденной из теплового баланса величины тепловых потерь, позволила определить средний уровень температур в отопительной системе на уровне 1235 °С. При этом в подсводовом пространстве уровень температур не должен превышать 1100 °С во избежание перегрева кокса в верхней части засыпи. Тогда в подовых каналах температура должна составлять около 1370 °С. Расчеты температуры горения показали, что для обеспечения требуемого температурного режима в подсводовое пространство камеры необходимо подавать около 40 % общего количества воздуха (постепенно уменьшая его подачу в течение периода коксования), а остальные 60 % должны подаваться в подовый канал.

В результате совместных проработок специалистов УХИНа и Гипрококса установлено, что наиболее полно положительные стороны данной технологии могут быть реализованы при использовании сухого тушения кокса. Кроме известных преимуществ (улучшение прочности и ситового состава кокса, снижение его реакционной способности), сочетание печей без улавливания с сухим тушением позволит впервые в мире реализовать маловодную технологию производства кокса – на предприятии практически не будет потребляться вода из внешних источников (за исключением воды, необходимой для работы энергетических установок) и не будут образовываться требующие очистки стоки.

В 2009-2010 гг. выполнены предварительные проработки по технологии коксования в печах без улавливания применительно к созданию коксовых заводов на углях марки К Любелского месторождения (Львовская область) и марок ГЖ и Ж разрезов Каахемский и Улутхемский (Республика Тыва, Россия).

Для Украины, как и для других стран, не располагающих собственными значительными источниками жидкого и газообразного углеводородного сырья, важнейшее значение имеют технологии переработки углей в заменители продуктов, получаемых из нефти и природного газа [7]. Среди таких технологий в мире наибольшее развитие получила газификация углей – высокотемпературный

процесс взаимодействия топлива с окислителями (воздух, кислород, водяной пар, углекислый газ либо их смеси) с целью получения горючих газов (водорода, метана, оксида углерода).

Технология газификации направлена в основном на получение крупнотоннажных продуктов относительно простой структуры, прежде всего газа для энергетических установок либо химического использования. Сырьем для такого процесса могут быть практически любые твердые и даже тяжелые жидкие топлива. Наиболее перспективным является использование малометаморфизованных углей, составляющих более 60 % балансовых запасов, отходов обогащения угля, других твердых горючих отходов (производственных и бытовых).

Несмотря на широкий опыт промышленного использования газогенераторов в бывшем СССР в 50^х-60^х годах прошлого века, данное техническое направление было практически свернуто, начиная с 70^х годов, в связи с широкомасштабным освоением нефтегазовых месторождений азиатской части страны. Это привело к тому, что отечественная наука отстала от передовых в данном вопросе зарубежных разработчиков примерно на 30 лет, а промышленность Украины не располагает ни одной действующей установкой по газификации (последний промышленный газогенератор в Украине был остановлен в 1981 г.). В то же время газификация одного миллиона тонн угля в год позволит получать 1,9-2,2 млрд. м³ генераторного газа парокислородного дутья для химического либо энергетического использования.



Рис. 1 Лабораторный стенд для исследования процессов газификации углеродных материалов

Исследования газификации и других процессов химической переработки углей были возобновлены в УХИНе в 90^х годы по инициативе М.Г.Скляра. Одними

из первых работ в этом направлении были исследования по газификации углей в расплаве золы и по очистке генераторного газа применительно к условиям Харьковской ГРЭС-2 (п.г.т. Эсхар) совместно со специалистами ПО «Харэнерго», а также по подземной газификации угля (А.Н.Силка, Е.Т.Ковалев, И.В.Шульга) совместно с Днепропетровским национальным горным университетом. Создан лабораторный стенд для исследования процессов газификации углеродных материалов (рис. 1), на котором изучали влияние на выход и свойства газа технологических параметров процесса газификации, а также определяли рациональные технологические параметры оборудования.

Среди работ, выполненных за три последних года, необходимо отметить исследования по газификации отходов углеобогащения – промпродукта ЦОФ «Киевская» и хвостов флотации ОАО «АКХЗ» (И.Д.Дроздник, И.В.Шульга, Н.И.Топоркова), проработки по созданию мини-ТЭС мощностью 6 МВт для обеспечения энергопотребления шахты «Коммунарская» № 22 шахтоуправления «Донбасс» путем газификации рядового угля марки Т в количестве 3 т/ч, расчеты по подземной газификации малометаморфизованных каменных углей участка «Кировский Западный» Лисичанского горно промышленного района (Луганская обл.).

Тем не менее, несмотря на возобновление в последние годы в ряде научных и проектных организаций работ в области газификации различных материалов и создание при этом определенного технологического задела, сейчас нет оснований рассчитывать на создание в обозримой перспективе современных крупномасштабных промышленных установок по газификации угля силами только отечественных специалистов. Выход следует искать в сотрудничестве с зарубежными разработчиками, занимающими передовые позиции в данном вопросе.

В 1994 г. УХИНОм, Гипрококсом и Институтом «Химтехнология» (г. Северодонецк) по заданию Минпрома Украины был разработан технико-экономический доклад по вопросу создания на ОАО «Баглейкокс» производства по газификации угля мощностью 2,3 млн. т в год с получением генераторного газа парокислородного дутья для последующего использования в синтезе метанола. Установлено, что наиболее перспективными в плане промышленного внедрения в Украине являются следующие технологии газификации:

– противоточная парокислородная газификация угля (минимальный размер зерна 3-13 мм в зависимости от единичной производительности агрегата) в стационарном слое по технологии германской фирмы Лурги [8];

– прямоточная высокотемпературная кислородная газификация водоугольной пульпы по технологии американской фирмы Тексако [9].

Выполненные проработки позволили выявить положительные и отрицательные стороны различных технологий газификации угля. Процесс Лурги занимает лидирующее положение по объемам промышленного внедрения. Но в последние десятилетия большее количество производственных мощностей вводится в мире по технологии Тексако.

Обе рассмотренные технологии являются непрерывными, что позволяет значительно снизить уровень выбросов вредных веществ в атмосферу, повысить уровень механизации и автоматизации производства, улучшить условия труда. Технико-экономическая оценка технологий свидетельствует, что данные процессы являются конкурентоспособными при стоимости природного газа, превышающей 160 долларов США за 1000 м³, то есть уже сейчас.

В целом же вопрос об окончательном выборе базовой для Украины технологии газификации угля остается открытым, и для его решения необходимо проведение комплекса научных и проектных проработок – очевидно, во взаимодействии с зарубежными специалистами. После выбора базовой технологии (с учетом ресурсного обеспечения, направлений использования получаемой продукции, технико-экономических показателей, условий возможного контракта) необходимо, на наш взгляд, заключение соглашения с одной из ведущих иностранных фирм о создании головной промышленной установки.

После освоения головной установки появится возможность тиражирования в Украине промышленных технологий газификации силами, в основном, отечественных специалистов с привлечением иностранных фирм лишь в случае необходимости для выполнения отдельных этапов работ.

Примером эффективности такого подхода является опыт промышленности Китая, где после приобретения первой лицензии на строительство установки газификации по технологии Тексако действует уже более десяти таких установок.

В то же время имеющийся в нашей стране научно-технический, проектный и промышленный потенциал позволяет ожидать в перспективе создания отечественных высокоэффективных технологий химической переработки угля, что позволит нашей стране занять место в ряду ведущих разработчиков аналогичных процессов [10].

В частности, в нашем институте разработан процесс комплексной химико-технологической переработки (термолиза) малометаморфизованных углей в непрерывном процессе. Сущностью процесса является нагрев углей без доступа воздуха до температуры 600-700 °С по оси засыпи, газификация образовавшегося твердого

остатка, отдельный отвод и обработка образующихся на предыдущих стадиях парогазовых продуктов. Сырьём для такого процесса являются

малометаморфизованные угли марок Б, Д и Г. Принципиальная блок-схема процесса приведена на рис. 2.

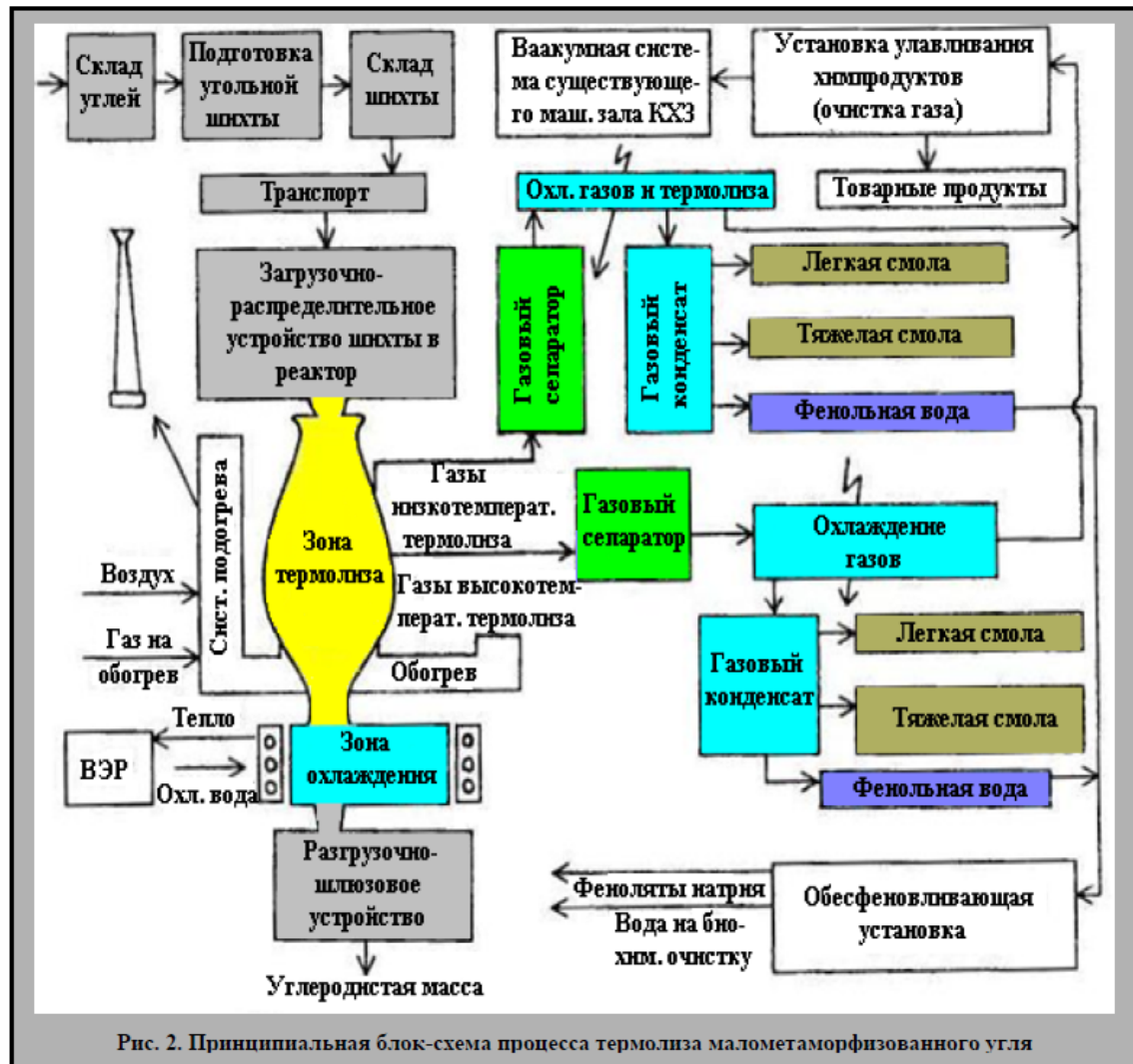


Рис. 2. Принципиальная блок-схема процесса термоллиза малометаморфизованного угля

Экспериментально установлены следующие основные технологические принципы термоллиза: начальную стадию процесса (сушку угля) целесообразно проводить бесконтактным способом – через греющую стенку с тем, чтобы предотвратить ухудшение качества выделяющихся в камере термоллиза парогазовых продуктов парами воды и отработанным сушильным агентом (продуктами сгорания). Конечная

температура этой стадии 110-150 °С по оси засыпки. Температура греющей поверхности в верхней части камеры – 500-600 °С. Скорость подъема температуры на последующих стадиях – 40-50 °С/ч до достижения конечной температуры по оси засыпки 600-700 °С. Для интенсификации термоллиза бурых углей их необходимо подвергать предварительному подсушиванию в отдельных аппаратах до уровня влажности 19-21 %.

Получены уравнения для прогноза выхода основных продуктов в зависимости от свойств перерабатываемого сырья.

Термолиз осуществляется в вертикальной печи непрерывного действия с внешним обогревом. Специфические свойства получаемого при термолизе твердого остатка – мелкодисперсный состав, высокая реакционная способность и относительно небольшой выход из угля – потребовали разработки специальной технологии его газификации во вращающейся барабанной печи. Материал на газификацию передается в горячем состоянии.

Исследования по разработке технологии термолиза ведутся в УХИНе, начиная с 1993 г. Создан комплекс лабораторного оборудования для оценки пригодности углей для новой технологии и определения параметров их переработки. Основные технические решения экспериментально проверены на полупромышленной установке непрерывного слоевого коксования Харьковского КХЗ, разработано технологическое задание на проектирование опытной установки производительностью 10 тыс. т сырья в год. Имеется задел по проектной и технологической документации на опытную установку.

Промышленная реализация рассмотренных термохимических технологий переработки углей предусмотрена утвержденной Кабинетом Министров Энергетической стратегией Украины на период до 2017 года.

Библиографический список

1. Westbrook R.W. and Schuett K.J. Two years of heat recovery coke production at Sun Coke Company's Indiana Harbor facility / *Proceedings of the 4th European Coke and Ironmaking Congress*. Paris, June 19-21, 2000. – P. 640-645.

2. Арент П., Лунсен Х.Б., Райнке М. Традиционная печь щелевого типа или печь с утилизацией тепла? // *Черные металлы (бюл.)*. – 2006. – Июнь. – С. 30-39.

3. Рудыка В.И., Малина В.П., Ковалев Е.Т., Старовойт А.Г. Коксовое производство в новом тысячелетии // *Углекимический журнал*. – 2000. – № 3-4. – С. 66-72.

4. Толстой А.П., Ковалев Е.Т., Рудкевич М.И. Экологический контроль на коксохимических предприятиях США // *Углекимический журнал*. – 2004. – № 1-2. – С. 49-51.

5. Рудыка В.И., Зингерман Ю.Е., Каменюка В.Б. и др. Технические разработки Гипрококса для строительства новых и реконструкции существующих коксовых батарей на современном этапе // *Углекимический журнал*. – 2009. – № 3-4. – С. 41-47.

6. Тютюнников Ю.Б., Шептовичкий М.С., Шульга И.В. Технологические схемы, расчет и моделирование промышленных процессов газификации угля. – Харьков: ХГЭУ, 1996. – 67 с.

7. Шульга И.В., Скляр М.Г., Кувшинов В.Е. Комплексная химико-технологическая переработка угля на предприятиях корпорации "Сасол" (ЮАР). Перспективы реализации подобных процессов на Украине // *Кокс и химия*. – 1997. – № 6. – С. 23-28.

8. Shellhorse V.H., Garstang J.H., Herbert P.K. Repowering applications using the British gas/Lurgi fixed-bed gasification process // *Proceeding American Power Conference*. – V. 57. – Pt. 1. – 57th Annuals Meeting American Power Conference "Technology for Competition World", Chicago, III, 1995. – Chicago (III). – 1995. – P. 70-77.

9. Jahnke Fred C. Current plans for the Texaco gasification power systems (TGPS) // *Proceeding American Power Conference*. V. 57. P. 1. 57th Annuals Meeting American Power Conference "Technology for Competition World". Chicago, III., 1995. – Chicago (III). – 1995. – P. 84-89.

10. Ковалев Е.Т., Шульга И.В. Анализ перспективных для Украины технологий производства из угля аналогов продуктов переработки нефти и природного газа // *Углекимический журнал*. – 2007. – № 1-2. – С. 37-43.

Рукопись поступила в редакцию 14.01.2010

**Директору института
Ковалеву Евгению Тихоновичу
Украинский государственный научно-исследовательский
углехимический институт**

*Уважаемый господин директор,
Имеем честь поздравить Вас и всех Ваших сотрудников
и выразить слова уважения и признания
с замечательным Юбилеем*

80-летия Украинского государственного научно-исследовательского углехимического института.

*Это значительное событие подтверждает значимую
позицию Института, относящегося к ведущим научным
учреждениям международного значения.
Богатые научные результаты и исследовательские достижения
являющиеся заслугой многочисленного круга превосходных,
преданных науке сотрудников,
среди которых есть выдающиеся ученые, имена которых навсегда
вписаны в историю науки, вызывают чувство гордости и
удовлетворения.*

*С так великолепным Юбилеем мы хотим поблагодарить Вас
также за многолетнее эффективное сотрудничество
и дружеские соотношения с нашим Институтом
и желать Вам, господин директор, и всем сотрудникам
дальнейших научных успехов, удовольствия от профессиональных
достижений а в личной жизни благополучия, удовлетворения и
семейного счастья.*

Aleksander Sobolewski
*Заместитель Директора
по Испытаниям и Развитию*

Marek Ściążko
Директор

г. Забже, 2010г.



INSTYTUT CHEMICZNEJ PRZERÓBKI WĘGLA

