

9. Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет / Под ред. Г.Блума, Ф.Гутмана. — М. : Химия, 1982. — 368 с.
10. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение : Справ. изд. / Под ред. Д.Ю.Гамбурга, Н.Ф.Дубовкина. — М. : Химия, 1989. — 672 с.
11. Coughlin R.W., Farooque M. Thermodynamic, Kinetic, and Mass Balance Aspects of Coal-Depolarized Water Electrolysis // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. — 1982. — Vol. 21, № 4. — P. 559–564.
12. Pat. 4670113 US, IC⁴ C 25 B 001/00. Electrochemical activation of chemical reactions / Lewis, Arlin C. — Publ. 02.06.87.
13. Комарь Н.П. Химическая метрология. Гетерогенные ионные равновесия. — Харьков : Выща шк., 1984. — 208 с.
14. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачик З.А. Электролиз воды. — М. : Химия, 1970. — 264 с.
15. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Тридцать первая техническая конференция по использованию угля и топливным системам // Теплоэнергетика. — 2007. — № 3. — С. 71–76.
16. Розміри діючих тарифів на електроенергію на вересень 2009 року // Матеріали сайту Акціонерної компанії Харківоблэнерго.

Поступила в редакцию 10.10.08

Electrochemical Coal Gasification. 2. Thermodynamic Estimations

Troshenkin V.B., Markosova V.P., Troshenkin B.A.

The Institute for Mechanical Engineering Problems of NASU, Kharkov

Thermodynamic analysis of electrolysis of a water and coal suspension in comparison with water electrolysis is adduced. It is displayed that thermodynamics does not limit the displacement of hydrogen by carbon from water velocity. The prospects of the developed process competitiveness achievement with natural gas cost fluctuations taking into account are discussed.

Key words: electrochemical coal gasification, thermodynamics.

Received October 10, 2008

УДК 665.642:65

Газификация топлив с адсорбционным разделением воздуха и производство заменителя природного газа

Степанов А.В., Матусевич Г.Г., Полункин Е.В.

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАНУ, Киев

Представлено техническое обоснование комплексной установки нового типа, включающей адсорбционное разделение воздуха, парокислородную газификацию топлива, ПГУ на синтез-газе и производство заменителя природного газа. Показано, что существенного снижения энергозатрат при получении кислорода можно достичь вследствие адсорбционного разделения воздуха с диверсификацией процессов. Такая технология приводит к повышению КПД-нетто интегрированной установки и к снижению себестоимости электроэнергии и заменителя природного газа.

Ключевые слова: газификация топлив, заменитель природного газа, адсорбционное разделение воздуха.

Наведено технічне обґрунтування комплексної установки нового типу, яка включає адсорбційне розділення повітря, парокисневу газифікацію палива, ПГУ на синтез-газі та виробництво замітника природного газу. Показано, що суттєвого зниження енерговитрат при одержанні кисню можливо досягти шляхом використання адсорбційного розділення повітря з диверсифікацією процесів. Така технологія дає можливість підвищити ККД-нетто інтегрованої установки та знизити собівартість електроенергії й замітника природного газу.

Ключові слова: газифікація палив, замітник природного газу, адсорбційне розділення повітря.

Україна обладает ограниченными запасами нефти и газа и зависит от импортных поставок этих видов энергоносителей. Основным энергетическим ресурсом Украины является уголь, доказанные запасы которого составляют более 30 млрд т. При современном уровне добычи угля в стране этих запасов хватит на 300–400 лет. Поэтому угли должны рассматриваться не только как энергетическое топливо, но и как сырье для производства автомобильных топлив, высококалорийных газов и сырья для химических производств.

Основными способами переработки твердого топлива являются термическая деструкция, термическое ожигение, гидрогенизация, газификация окислителями. Все перечисленные способы являются в разной степени энергозатратными [1].

Достаточно эффективным способом получения экологически чистого топлива для энергетики является газификация твердых топлив с последующей очисткой синтез-газа. В синтез-газ переходит около 70 % химической энергии топлива, и в сочетании с использованием физической теплоты газа энергосырьевой коэффициент достигает 90 %. Поэтому ПГУ-ТЭС с внутрицикловой газификацией топлива являются экологически чистыми и получают все большее признание [2, 3].

В отличие от получения синтез-газа производства синтетического жидкого топлива (СЖТ) и заменителя природного газа (ЗПГ) являются энергоемкими и в настоящее время не получили широкого распространения. Однако в связи с непрерывным удорожанием нефти и природного газа создание таких производств приобретает все большее значение.

Например, при полукоксовании углей расход топлива составляет 1800–2500 МДж/т органической массы угля, а выход жидких продуктов и газа — 30–40 %. Затраты энергии на гидрогенизацию углей невелики, основной составляющей затрат является водород. Если водород получать из природного газа, то расход энергии составляет 15–16 МДж/м³ технического водорода с содержанием Н₂ 97–98 % (об.). Наиболее энергозатратным является процесс

получения СЖТ в результате синтеза Фишера — Тропша. Например, для получения 1 т СЖТ необходимо 9–10 т каменного угля в зависимости от его состава [1].

В настоящее время политика большинства стран с развитой угольной промышленностью направлена на то, чтобы непрерывно обеспечивать состояние технической готовности к тому моменту, когда замена нефти углем станет объективно выгодной с экономических позиций, либо в силу стратегической необходимости.

Большая часть добываемых в настоящее время углей (около 70 %) сжигается в энергетических установках, но имеется большая группа углей, которые по составу и свойствам целесообразнее использовать в качестве сырья для получения вторичных топлив и нетопливных продуктов — это так называемые технологические угли. Их органическая масса представляет собой сложную гетерогенную смесь различных соединений, в которой могут происходить химические превращения при нагревании, при взаимодействии с кислородом, водородом и другими веществами. Поэтому такие угли имеют большую ценность как сырье для получения жидких топлив и химических продуктов [1].

В последние годы доля угля в мировой электроэнергетике возрастает и сейчас составляет около 37 %. Но строительство традиционных пылеугольных ТЭС сдерживается необходимостью очистки дымовых газов от сернистых соединений, что увеличивает капитальные вложения на создание ТЭС и энергозатраты на собственные нужды. Поэтому в последние десятилетия прошлого века широкое развитие получила внутрицикловая газификация углей для использования очищенного газа в парогазовых установках (ПГУ) [4–6].

Установка газификации интегрируется с ПГУ, и электрический КПД-нетто комбинированной установки в зависимости от установленного оборудования, качества сырья газификации и других факторов находится в пределах 40–46 %, то есть на 15–20 % ниже, чем у ПГУ на природном газе на аналогичные параметры. Это связано со значительными энергозатратами на собственные нужды.

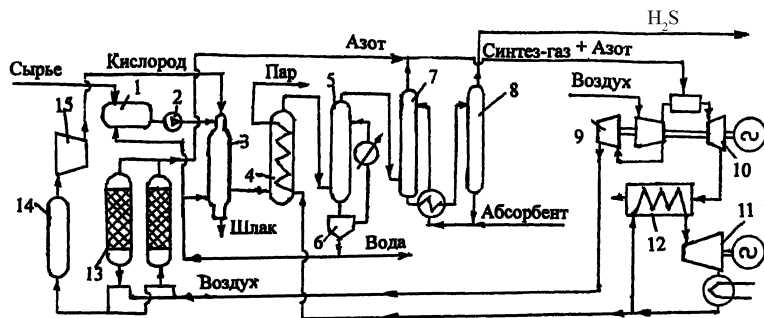


Рис.1. Технологическая схема интегрированной установки газификации топлива и ПГУ: 1 – смеситель; 2 – насос; 3 – газификатор; 4 – котел-утилизатор; 5 – скруббер; 6 – отстойник; 7 – абсорбер; 8 – десорбер; 9 – дожимной компрессор; 10 – газотурбинный агрегат; 11 – паровая турбина; 12 – котел-утилизатор ПГУ; 13 – адсорберы; 14 – уравнивательная емкость; 15 – кислородный компрессор.

Основным фактором снижения КПД установок с парокислородной газификацией топлива являются большие затраты на получение кислорода криогенным разделением воздуха, при котором энергозатраты составляют 0,45–0,5 кВт·ч на 1 м³ 95–98 %-го кислорода при низком давлении, что приводит к существенному снижению КПД-нетто энергетической установки. Кроме того, установка криогенного разделения является дорогостоящей. Сжижение воздуха в зависимости от давления производится при температуре минус 180–190 °С. Поэтому криогенная аппаратура изготавливается из нержавеющей стали и медных сплавов. Большая масса аппаратуры и высокая стоимость материалов обуславливают большие капитальные вложения на криогенную установку.

На основе анализа процессов разделения воздуха было установлено, что к существенному снижению энергозатрат приводит адсорбционное выделение кислорода по измененной технологии.

Разделение воздуха короткоцикловой адсорбцией (КЦА) при переменном давлении производится на углеродистых или алюмосиликатных молекулярных ситах. В условиях равновесия поглощение азота или кислорода этими адсорбентами практически одинаково, но скорости сорбции N₂ и O₂ различны. Углеродистыми молекулярными ситами значительно быстрее адсорбируется O₂, а алюмосиликатными – N₂. Используя эти свойства сорбентов, производят разделение воздуха. Адсорбционно-кислородные установки производят технический кислород при достаточно высоком давлении с содержанием O₂ до 95 % [7]. Азот десорбируется при низком давлении и обычно не используется. Кислородные установки с КЦА значительно проще и дешевле криогенных, но в парогазовых установках они не применяются. Это в ос-

новном объясняется тем, что вследствие адсорбции большого количества азота, которого в воздухе около 80 %, энергетические затраты несколько ниже, чем при криогенном разделении, но не обеспечивают значительного повышения КПД ПГУ по сравнению с криогенными установками.

Мы считаем, что существенного снижения энергозатрат можно достичь диверсификацией адсорбированного разделения воздуха, заключающегося в том, что на углеродистых

молекулярных ситах адсорбируется кислород, а неадсорбируемый азот при высоком давлении используется как дополнительное рабочее тело в газовой турбине. Кислород десорбируется при низком давлении и затем компримируется до давления в газификаторе. Это приводит к снижению энергозатрат на получение кислорода [3].

Снижение энергозатрат осуществляется таким образом. В адсорберах адсорбируется кислород в количестве 16–19 % от подаваемого воздуха. Остаточный кислород уходит вместе с азотом. Энергия сжатия кислорода до давления в газификаторе (с учетом потерь) составляет 20–22% от энергии сжатия воздуха. Суммарная энергия на сжатие воздуха и кислорода до 2,5 МПа составляет приблизительно 0,2 кВт·ч/м³ O₂. Азот смешивается с полученным и очищенным синтез-газом, смесь подается в камеру сгорания газовой турбины. Вследствие увеличения количества рабочего тела мощность турбины возрастает при неизменной мощности воздушного компрессора. Дополнительная мощность примерно на 55–60 % компенсирует энергозатраты на получение кислорода. Таким образом снижаются затраты на собственные нужды и повышается КПД-нетто комбинированной установки.

С последнего десятилетия XX в. практически все установки с внутрицикловой газификацией топлива работают по технологии «Техасо», которая использует газификацию водно-угольных суспензий в потоке с применением парокислородного дутья [8]. Нами разработана технологическая схема интегрированной установки с использованием этого метода газификации (рис.1).

Работа комбинированной установки осуществляется следующим образом. Сырье (пылевидный уголь или нефтяной остаток) и вода подаются в смеситель 1, оборудованный механическими или кавитационными мешалками. Образовавшаяся суспензия (пульпа) специальным

насосом 2 подается в горелочное устройство газификатора 3, куда подается также кислород, с помощью которого производится распыл эмульсии или суспензии. Давление в газификаторе обусловлено давлением в камере сгорания газовой турбины (в пределах 1,4–2,0 МПа). Максимальная температура в реакционной зоне достигает 1500 °С, а на выходе из газификатора 1100–1200 °С. Синтез-газ из газификатора поступает в скруббер, где охлаждается и промывается водой. Промывочная вода с частицами золы и сажи стекает в отстойник 6, откуда она частично рециркулирует в смеситель, а частично выводится на очистные сооружения. Синтез-газ очищают от сернистых соединений в абсорбере 7. Низшая теплота сгорания очищенного синтез-газа в зависимости от состава сырья, параметров процесса и других факторов составляет 9300–9500 кДж/м³. Синтез-газ смешивают с азотом, выходящим из адсорбера 13. Полученная смесь является хорошим топливом для газотурбинных двигателей, обеспечивающим очень малый выход оксидов азота. Эта смесь поступает в камеру сгорания газотурбинного двигателя, а продукты сгорания генерируют пар в котле-утилизаторе ПГУ.

Часть воздуха из компрессора ГТД подают в дожимной компрессор, необходимый только для преодоления гидравлического сопротивления адсорберов. Адсорбированный в адсорберах 13 кислород десорбируется вследствие сброса давления. В зависимости от мощности установки, допустимого колебания давления кислорода и других факторов устанавливается от 2 до 8 аппаратов. Таким способом получают технический кислород с содержанием O₂ до 95 %. Для выравнивания давления кислород поступает в уравнительную емкость, а затем в компрессоре 15 сжимается до рабочего давления в газификаторе.

Характеристики процессов получения ЗПГ из тощего угля

Показатель	Процессы				
	1	2	3	4	5
Коэффициент преобразования $\eta_{пр}$, %	78	99	93	79	99
Теплота сгорания газа на 1 т ОМ, кДж	27770	27490	25570	20200	20000
Состав газа, % (об.):					
H ₂	37,8	39,6	58,0	0,6	0,765
CO	41,3	40,4	19,2	0,02	0,025
CO ₂	16,7	16,2	19,0	21,0	0,81
CH ₄	1,0	1,0	1,0	77,1	95,1
N ₂ + Ar	2,8	2,8	2,8	3,2	3,3
H ₂ S + COS	0,4	–	–	–	–
Теплота сгорания газа, кДж/м ³	9660	9740	9030	27750	34150

В процессах парокислородной газификации обычно используют кислород с чистотой 98–95 %, получаемый на выпускаемых промышленностью установках разделения воздуха. Но оптимальной для процессов конверсии является концентрация кислорода 85–90 %. Это связано с тем, что при увеличении концентрации O₂ возрастают затраты на его получение, а при уменьшении концентрации O₂ возрастают затраты на очистку синтез-газа. В современных энергетических установках с парокислородной газификацией углей используют кислород с концентрацией O₂ 85–95 % [8]. Концентрацию кислорода 85–92 % обеспечивает одноступенчатое адсорбционное разделение воздуха с небольшими энергозатратами [7].

В установках «Техасо» затраты электроэнергии на собственные нужды составляют около 20 %, из них 14 % расходуется на получение кислорода. Если применить адсорбционное разделение воздуха по описанной выше технологии, то расход энергии на получение кислорода снизится до 6–7 %, а КПД-нетто ПГУ возрастет от 40 до 47 %.

В середине XX в. большинство потребителей газового топлива во всем мире было переведено на природный газ, и в некоторых странах стал ощущаться дефицит последнего. Поэтому были разработаны промышленные процессы получения заменителя природного газа и в 1970-е годы были построены заводы (США, Япония) мощностью до 2,5 млрд м³/год ЗПГ [9]. В настоящее время в связи с ростом цен на энергоносители и прогнозами их дефицита возобновился интерес к производству ЗПГ из углей, нефтяных остатков, горючих сланцев, битуминозных песков, растительного сырья.

Технологические комплексы для производства ЗПГ значительно отличаются от таковых для генерации электроэнергетики. Полная технологическая схема включает такие основные процессы и установки: разделение воздуха; газификация угля; рекуперация тепла (получение пара); очистка синтез-газа; конверсия CO; метанирование; извлечение CO₂; получение серы; очистка сточных вод; парогазовая или паротурбинная установка. Технологическая схема переработки синтез-газа в ЗПГ приведена на рис.2.

Для получения ЗПГ более приемлемой является «холодная» очистка газа с высокой степенью извлечения сернистых соединений для обеспечения длительной работы низкотемпературных катализаторов метанирования. Газ после очистки нагревается в теплообменнике 1 «сырым» газом до 260–300 °С и подается в конвертер CO, в котором получается газ с отношением H₂ : CO = 3 : 1, необходимым для синтеза метана (таблица).

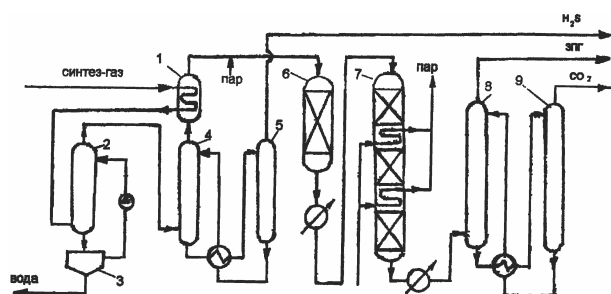
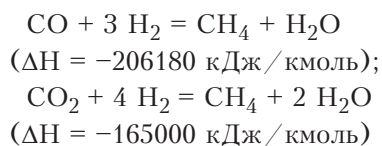


Рис.2. Технологическая схема производства ЗПГ из синтез-газа: 1 – газо-газовый теплообменник; 2 – скруббер; 3 – отстойник; 4 – абсорбер; 5 – десорбер; 6 – конвертер; 7 – метанатор; 8 – абсорбер CO₂; 9 – десорбер CO.

Конвертированный газ охлаждается до 380–250 °С в зависимости от применяемого в метанаторе катализатора.

Реакции метанирования



являются экзотермическими с большим тепловым эффектом, поэтому необходимо промежуточное охлаждение газа. Применяют каскад адиабатических реакторов и охладителей или один реактор с несколькими слоями катализатора и охладителями между ними. При этом генерируется пар среднего или низкого давления, либо производится подогрев питательной воды для ПТУ.

Если требуется полноценный заменитель природного газа, то проводится абсорбция CO₂. Полученный ЗПГ имеет удельную теплоту сгорания 33–35 МДж/м³, содержание CO – 0,03–0,08 % (об.), H₂ – 0,6–1,0 % (об.). Количество азота зависит от содержания его в техническом кислороде и топливе и обычно колеблется в пределах 2–7 %.

Рассмотрим энергосырьевую эффективность переработки топлив в ЗПГ и электроэнергию. Основными критериями – энергосырьевой КПД η_{эс} и коэффициент преобразования энергии η_{пр}.

Эффективность энерготехнологических установок может быть оценена энергосырьевым КПД, который определяется как отношение химической и электрической энергии всех продуктов к суммарным энергосырьевым затратам:

$$\eta_{эс} = (\sum G_i Q_i^H + 3600 N_э) / (G_c Q_c^H + B Q_T^H - \sum G_j Q_j^H \pm Q_{теп} / \eta_{теп}),$$

где G_i, G_j – выход i-го целевого и побочного продукта, кг/ч; Q_i^H, Q_c^H, Q_T^H, Q_j^H – низшая теплота сгорания целевых продуктов, сырья, топлива и побочных продуктов, кДж/кг; N_э – элект-

рическая мощность-нетто, кВт; 3600 N_э – часовая выработка электроэнергии, кДж/ч; G_c, B – расход сырья и топлива, кг/ч; Q_{теп} – расход (+) или выработка (–) тепловой энергии с КПД η_{теп}.

При производстве ЗПГ и электроэнергии, когда единственным сырьем и энергоносителем является уголь или другое топливо, энергосырьевой КПД можно представить в виде:

$$\eta_{эс} = (G_{ЗПГ} Q_{ЗПГ}^H + 3600 N_э) / (G_c Q_c^H).$$

Электричество и ЗПГ производятся из синтез-газа, поэтому он распределяется на получение этих продуктов. Если производится в основном ЗПГ, то мощность ПГУ должна обеспечивать только собственные нужды интегрированной установки. Для этого используется весь пар из котлов-утилизаторов и около 3 % синтез-газа.

Коэффициент преобразования энергии η_{пр} показывает, какая доля химической энергии (теплоты сгорания) первичного топлива (G_{пр} Q_{пр}^H) перешла во вторичное топливо (G_{вт} Q_{вт}^H):

$$\eta_{пр} = (G_{вт} Q_{вт}^H) / (G_{пр} Q_{пр}^H).$$

Коэффициенты преобразования энергии процессов, представленных на рис.1, имеют ориентировочно следующие значения, %: газификация топлива – η_{газ} = 74–83; очистка синтез-газа – η_{оч} = 98–99; конверсия CO – η_{кон} = 90–93; метанирование – η_{мет} = 80–85; извлечение CO₂ – η_{изв} = 98–99.

Все процессы осуществляются последовательно, поэтому общий коэффициент преобразования топлива в ЗПГ определяется произведением указанных частных коэффициентов:

$$\eta_{пр} = \eta_{газ} \eta_{оч} \eta_{кон} \eta_{мет} \eta_{изв}.$$

Для каменных углей в зависимости от их элементарного состава и совершенства процессов η_{пр} составит 53–66 %, то есть теплота сгорания ЗПГ не будет превышать 2/3 теплоты сгорания угля. Снижение теплоты сгорания топлива в процессах газификации, конверсии CO происходит в основном вследствие экзотермических реакций, а в процессах очистки и извлечения CO₂ вследствие потери горючих компонентов с абсорбентами.

Рассмотрим газификацию донецкого угля марки Т. Расчет проводится на органическую массу (ОМ) угля. В рассматриваемом угле она равна 78 % от рабочей массы угля и имеет такой состав, %: С – 90,5; Н – 4,3; N – 1,5; O – 2,4; S – 1,3. Теплота сгорания – 35,6 МДж/кг.

При газификации 1 т органической массы угля в зависимости от ее состава, $C_nH_m : O_2 : H_2O$ и других факторов образуется 540–620 м³ ЗПГ, в нашем примере — 585 м³. Удельная теплота сгорания ЗПГ — 34,15 МДж/м³. Следовательно, общий коэффициент преобразования топлива $\eta_{пр} = 56,2\%$. Остальная часть теплоты сгорания частично может быть использована для получения пара (рис.1 и 2), а частично теряется. Таким образом, из 1 т тощего угля, имеющего 78 % ОМ, образуется около 450 м³ ЗПГ, то есть на получение 1000 м³ ЗПГ потребуется около 2,2 т угля.

Основная масса донецких каменных углей (рабочее топливо) содержит 15–20 % золы и 5–10 % влаги. Следовательно, расход углей на производство 1000 м³ ЗПГ по описанной технологии составит 1,8–3,0 т угля в зависимости от его марки.

Себестоимость угля в Украине в 2008 г. была примерно 100 долл./т. При такой себестоимости угля себестоимость 1000 м³ ЗПГ будет 250–300 долл. Приведенные затраты составят 300–350 долл./1000 м³, цена ЗПГ должна быть 360–400 долл./1000 м³. Такая цена газа уже в настоящее время может быть приемлемой. Если в Украине 10 % природного газа заменить ЗПГ, надо будет построить заводы на 6 млрд м³/год ЗПГ. Общие капиталовложения составят около 3 млрд долл., ежегодно надо будет добывать и перерабатывать около 15 млн т углей для производства ЗПГ. Поэтому производство ЗПГ в Украине в ближайшие годы осуществляться не будет. Но, как и во многих странах, следует проводить научные разработ-

ки, создавать опытно-промышленные установки получения ЗПГ из различных видов топлива. Более приемлемые экономические показатели будут достигнуты при комплексной переработке углей на синтетические жидкие топлива, высококалорийные газы и химические продукты [3].

Список литературы

1. Химические вещества из угля / Под ред. Ю.Фальбе. — М. : Химия, 1980. — 516 с.
2. Сульжик Н.И., Степанов А.В. Ресурсосбережение в нефтяных производствах. — К. : Наук. думка, 2000. — 240 с.
3. Степанов А.В., Ковтун Г.А., Матусевич Г.Г., Сульжик Н.И. Ресурсосбережение и энергохимическое использование нефти. — К. : Наук. думка, 2008. — 240 с.
4. Масленников В.М., Выскубенко Ю.А. и др. Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией и экологические проблемы энергетики. — М. : Наука, 1983. — 260 с.
5. Ольховский Г.Г. Технологии для тепловых электростанций // Теплоэнергетика. — 1999. — № 8. — С. 20–25.
6. Саламов А.А. Парогазовые установки с газификацией топлива и сокращением выбросов CO₂ // Там же. — 2005. — № 2. — С. 78–80.
7. Кепсель К. Промышленные области применения короткоцикловой адсорбции при переменном давлении // Технич. газы. — 2005. — № 2. — С. 36–32.
8. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И. Экологически чистые угольные технологии. — К. : Наук. думка, 2004. — 186 с.
9. Лом У.П., Уильямс А.Ф. Заменители природного газа. — М. : Недра, 1979. — 248 с.

Поступила в редакцию 16.02.09

Fuel Gasification with Adsorptive Air Separation and Natural Gas Substitute Manufacture

Stepanov A.V., Matusevich G.G., Polunkin E.V.

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU, Kiev

The technical substantiation of the new type complex installation including adsorptive air separation, steam and oxygen fuel gasification, steam and gas power plant on synthetic gas and natural gas substitute manufacture is presented. It is displayed that energy consumption essential decrease in oxygen manufacture can be achieved by adsorptive air separation and processes diversification. The technology results in net efficiency factor of integrated installation increase, natural gas substitute production and electric power cost price decrease.

Key words: fuel gasification, natural gas substitute, adsorptive air separation.

Received February 16, 2009