

Ing. Vlastimil Kadlec, Chemopetrol Group Litvínov, a.s., Odbor technické strategie, Litvínov

Ing. Karel Bořecký, Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s.

## Termochemická úprava a chemické využití hnědé uhlí

### Thermochemische Aufbereitung und chemische Ausnutzung der Braunkohle

Der Beitrag, der über einige neue Veredelungstechnologien und chemische Ausnutzung der Kohlenmasse benachrichtigt, informiert über die Kurzgeschichte der Entwicklung der Produktionstechnologien von chemischer und reiner (ökologischer) Energie aus der Kohle. Für Illustration werden einige sich Hoffnung auf Erfolg machende Prozesse wie beispielweise IGCC Shell, IGCC Texaco, PRENFLO, GSP oder HTW aufgeführt. Viele Technologien werden nur in Form einer Demonstrations- oder Pilotanlage untersucht. Im Artikel werden einige ausgewählte Einzelheiten über die Kapazität und Produkteigenschaften (d.h. organischer Verbindungen und Gase) präsentiert. Als Beispiel eines thermochemischen Prozesses der Aufbereitung der Kohlensubstanz ist kurz die Technologie GRAVIMELT (GCR) einschließlich der Charakteristik von drei Hauptprodukten beschrieben: Brennstoffkohle, metallurgische Kohle und Kohlen-sorbent. Es werden auch einige Informationsergebnisse der Kohleveredelung der Braunkohle von Most durch diese Methode erwähnt.

### Thermochemical preparation and chemical utilization of brown coal

A brief history of chemical treatment of coal is presented to illustrate the development in the field of production of chemicals and clean energy from coal matter. Some examples of hopeful technologies such as IGCC Shell, IGCC Texaco, PRENFLO, GSP or HTW are given. Many of them exist in demonstration or pilot unit scale only. Selected details including capacities and important parameters of products (i.e. organic compounds and gases) are presented. As regards thermochemical

treatment of coal matter the Gravimelt (GCR) technology for low-grade brown coals is described. Properties of three main GCR technology products, i.e. fuel coal, metallurgical coal and activated carbon sorbent are discussed.

### Термохимическое обогащение и химическое использование бурого угля

В статье, занимающейся некоторыми технологиями обогащения и химического использования угольной массы, дается краткая история развития технологий производства химикатов и чистой энергии на базе угля. Для иллюстрации приводятся некоторые много-обещающие перспективные процессы, как например IGCC Shell, IGCC Техасо, PRENFLO, GSP или HTW. Много технологий существует только в качестве демонстрационных или пилотных единиц. В статье представлены некоторые выбранные детали, касающиеся мощностей и свойств продуктов (т.е. органических соединений и газов). В качестве термохимического процесса обогащения угольной массы вкратце описывается технология GRAVIMELT (GCR) включительно характеристики трех основных продуктов, угля для отопления, металлургического угля и угольного сорбента. Приводятся также информативные результаты обогащения северочешского бурого угля данным методом.

### Termochemická úprava a chemické využití hnědé uhlí

V příspěvku, který se věnuje některým technologiím zušlechťování a chemického využití uhelné hmoty, je podána stručná

historie vývoje technologií výroby chemikálií a čisté energie z uhlí. Pro ilustraci jsou uvedeny některé nadějné procesy jako např. IGCC Shell, IGCC Texaco, PRENFLO, GSP alebo HTW. Mnoho technologií existuje jen jako demonstrační nebo pilotní jednotky. V článku jsou prezentovány některé vybrané podrobnosti, týkající se kapacit a vlastností produktů (tj.

organických sloučenin a plynů). Jako příklad termochemického procesu úpravy uhelné hmoty je stručně popsána technologie GRAVIMELT (GCR) včetně charakteristiky tří hlavních produktů: palivového uhlí, metalurgického uhlí a uhelného sorbentu. Jsou také uvedeny některé informativní výsledky zušlechťování uhlí SHP touto metodou.

## 1. Úvod

I když stále platí, že uhlí je pro lidstvo především zdrojem energie, a tak se s ním také nakládá, nepřeberné množství sloučenin anorganického i uhlovodíkového charakteru obsažených v uhelné hmotě znovu a znovu láká chemiky a technology k pokusům využít tento významný přírodní zdroj ušlechtleji než jej pouze spálit. Tyto pokusy byly a jsou vyvíjeny minimálně dvěma směry. První si klade za cíl zlepšit nebo změnit kvalitu uhelné hmoty ať už z hlediska vlastního spalování anebo z pohledu použití jiného než v energetice. Druhý směr se zaměřuje na úplnou přeměnu uhelné hmoty s cílem vydobýt z ní všechny užitečné chemické sloučeniny, které jsou v ní skryty. I když byla navržena celá řada zajímavých postupů (10) a technologií chemického zpracování uhlí, většina má jedno společné a velmi závažné omezení - ekonomiku. Díky celosvětovému vývoji cen surovin i chemických produktů tak bohužel zůstává nejedna technologie chemického zpracování uhlí prozatím jen na laboratorním stole nebo nejvýše ve formě pilotní jednotky. Následující příspěvek je zpracován jako stručná a zdaleka ne vyčerpávající informace o některých technologiích chemického zpracování uhlí, které byly průmyslově realizovány nebo mají, popř. v nedávné době měly, velkou naději na uvedení do života ve velkoobjemovém měřítku.

## 2. Termochemická úprava uhlí

Příkladem technologie zaměřené na vylepšení kvality méně hodnotného uhlí je postup termochemické úpravy známý pod jménem GRAVIMELT. Jeho vývojem se od sklonku sedmdesátých let zabývali zkušení pracovníci americké společnosti TRW v Kalifornii (6). Proces byl zpočátku chápán jako nástroj určený pro odsiřování uhlí chemickou cestou, později se vyvinul v samostatný technologický cyklus zaměřený na produkci minimálně tří uhelných výrobků a po řadě ověřovacích testů na poloproduktu pilotní jednotce je dnes prakticky připraven k průmyslovému využití.

Základní myšlenkou procesu Gravimelt je interakce uhelné hmoty s roztaveným hydroxidem (louhem) za vzniku sloučenin, které jsou mnohem přístupnější následnému odstranění (7, 8). Z balastních látek tak např. pyritická síra přechází po reakci s hydroxidem do rozpustného sulfidu příslušného kationtu a také železo a další prvky, především alumosilikátové matrice popelotvorných složek, přecházejí z významné části do chemických forem, které mohou vstupovat do následné vypírky popř. do dalších rafinačních reakcí jakými jsou např. selektivní srážení nebo neutralizace zásaditých iontových sloučenin. Z uhelné hmoty tak lze odstranit přes 90 % popelovin. Organická hmota ztrácí lehčí alifatické složky, které přecházejí do karbonátů nebo do plynných produktů tvořených především metanem a vodíkem a v původní hmotě se zvyšuje podíl

karboxylových funkčních skupin, které jsou pak nositeli některých výhodných vlastností finálních produktů, jako jsou např. vysoká sorpční kapacita nebo dobrá odolnost proti samovolné oxidaci.

Vlastní proces interakce hydroxidu s mletým uhlím probíhá při teplotách okolo 450 °C ve speciálním rotačním reaktoru, na jehož materiál jsou kladeny značné technické nároky. Za reaktorem následuje neutralizační a prací linka, v nichž dochází k odstranění nežádoucích složek uhlí a celý proces završují sekce regenerace a zakoncentrování hydroxidů a sekce úpravy vody. Kromě výše zmíněných hydroxidů a vody jsou dalšími vstupy kyselina sírová a vápenec pro rafinační reakce. Výstupy pak jsou vedle uhelných produktů především minerály (hlavně železa, ale i celé řady dalších kovů) ve formě koncentráту a sádra. Vhodnou volbou typu hydroxidu (nejčastěji se jedná o hydroxid sodný nebo draselný), vzájemného poměru mezi hydroxidem a uhlím na vstupu a změnou reakčních podmínek (především teploty a reakční doby) lze získat uhelné produkty, které se liší svým chemicko-fyzikálním složením a tedy i vlastnostmi a způsobem použití.

Třemi hlavními uhelnými produkty procesu GRAVIMELT jsou: uhlí s nízkým obsahem síry a popela, použitelné jako velmi čisté palivo, uhlí pro metalurgické účely a produkt označovaný jako aktivní uhlí.

Charakteristickými parametry palivového uhlí je obsah síry v sušině kolem 0,2 % a obsah popela v sušině okolo 0,4%. Toto palivo je produkováno ve formě prachu a může být dále využito ve směsi s vodou, topnými oleji nebo může být briketováno.

Ultračisté metalurgické uhlí je charakterizováno obsahem prchavé hořlaviny přibližně mezi 20 až 30 % (v sušině), přičemž díky fyzikálně-chemickým podmínkám, jimž je uhlí během procesu vystaveno, je prchavá hořlavina výhodně tvořena především aromatickými uhlovodíky.

Produkt označovaný jako aktivní uhlí má velmi dobré sorpční vlastnosti a značný měrný povrch a lze jej použít jako sorbent např. pro odstraňování organických sloučenin i stopových prvků při úpravě pitné vody (9, 11).

Během téměř dvacetiletého vývoje procesu GRAVIMELT proběhla řada poloprovozních zkoušek různých druhů uhlí na speciálně postavené pilotní jednotce nedaleko Los Angeles v Kalifornii. Jednotka má výkon několika kilogramů „gravimeltovaného“ uhlí za hodinu a je dosud funkční a tak bylo možno v letech 1991 - 1994 provést průzkum možností použití procesu GRAVIMELT také pro úpravu kvality hnědého uhlí z České republiky. Kromě řady předběžných laboratorních zkoušek tak bylo na větším množství severočeského uhlí uskutečněno i několik poloprovozních testů. V tab.1 jsou uvedeny některé výsledky demonstrující účinek procesu GRAVIMELT na testované uhlí SHP. Testy prokázaly, že tato cesta zušlechtění naší nejvýznamnější energetické suroviny by mohla být z technického hlediska velmi nadějná, což podporuje i skutečnost, že trh projevil o všechny uhelné produkty procesu GRAVIMELT značný zájem.

### **3. Chemické využití uhlí**

#### **3.1. Stručně z poválečné historie chemického využití uhlí**

Přestože uhlí nacházelo své místo v průmyslovém využití pro výrobu syntetických paliv a chemikálií i v minulosti, jeho uplatnění bylo spíše časově omezené a vynucené okolnostmi. Jednalo se především o výrobu syntetických paliv na území Německa a

okupovaných států v době druhé světové války technologií pyrolýzy hnědého uhlí s následným zpracováním hnědouhelného dehtu a technologií zplyňování s následnou Fischer-Tropschovou (F-T) syntézou ze syntézního plynu. Tyto technologie byly po válce odstaveny z důvodu neschopnosti konkurence vůči zpracování ropy.

Zřejmě nejrozsáhlejší využití uhlí v rafinersko-chemickém komplexu se uskutečnilo v JAR. První závod SASOL I v Sasolburgu byl uveden do provozu v roce 1955. Při zplyňování byly použity generátory LURGI a pro F-T syntézu trubkový reaktor ARGE a reaktor s cirkulujícím katalyzátorem typu SYNTOL, vyvinutý firmou KELLOGG. Po získání zkušeností z dlouhodobého provozu byl vyprojektován, postaven a uveden do provozu modernější komplex SASOL II v Secundě v roce 1980 za 3,4 mld. USD a SASOL III v roce 1984 za 4,4 mld. USD. Ke zplyňování v obou komplexech se používá generátor LURGI IV o průměru 4 m a pro F-T syntézu reaktor s cirkulujícím katalyzátorem SYNTOL. Celkem se zpracovává v SASOL I - III 36 mil. t uhlí za rok - viz informace (1). SASOL produkuje více jak 100 druhů rafinerských a chemických produktů včetně hnojiv, výbušnin, fenolů, alkoholů, ketonů, vosků, rozpouštědel, polypropylenu, pohonných látek, alfaolefinů atd. Široká škála vyráběné produkce zlepšuje ziskovost společnosti. Přesto je nutné konstatovat, že pouze zvláštní hospodářská situace JAR v minulosti, tj. politické postavení JAR ve světě a tomu odpovídající hospodářské sankce, chybějící zdroje ropy a na druhé straně zásoby levného uhlí, umožnily vybudování komplexů SASOL I, II a III za vysoké státní dotace mající značné příjmy z produkce zlata a drahokamů. Pro zvýšení efektivity těchto komplexů byly a jsou používány technologie výroby a výrobní zařízení neustále modernizovány. Proto veškeré zařízení F-T syntézy v SASOL I má být odstaveno (2) a nahrazeno reaktory SYNTOL FFB. Oligomerace propylenu na cenově nevýhodná paliva byla nahrazena výrobou polypropylenu s kapacitou 120 000 t/rok, rozšířila se výroba kvalitních parafinických vosků s vysokou prodejní cenou, byla zavedena výroba polyetylenů z etylenu získaného pyrolýzou produkovaného etanu a byla zahájena výroba alfaolefinů - v první fázi pentenu a hexenu.

Jako další pozdější příklad průmyslového využití uhlí a to pro výrobu náhradního zemního plynu lze uvést největší podnik tohoto druhu - GREAT PLAINS SYNFUELS PLANT v severní Dakotě (USA). Tato továrna byla postavena v letech 1980 - 84 za 2,1 mld. USD. Projektovaná kapacita zpracování lignitu je 17 000 t/den s výrobou 148 MMSCFD (million standard cubic feet per day) se současnou denní výrobou 70 t čpavku a 50t síry.

Základním článkem závodu je 16 plynových generátorů typu LURGI IV. Dalšími výrobními úseky jsou konverze generátorového plynu, čištění plynu postupem Rectisol, výroba síry procesem Sulfolin a závěrečné čištění plynu metanizací.

Technologie závodu byla postupně doplněna o výrobu fenolu a kresolu z čistírny odpadních vod extrakcí fenolsolvanem a o výrobu kryptonu a xenonu při rektifikaci vzduchu.

Když se připravovala koncepce celého závodu, tj. na začátku 70. let, byl v USA nedostatek zemního plynu a jeho cena byla v rozmezí 6-8 USD/Mcf. Později však cena zemního plynu v USA silně poklesla na úroveň pod 2 USD/Mcf. Z tohoto důvodu technologie výroby SNG nebyla konkurence schopná se zemním plynem a firma DAKOTA GASIFICATION COMPANY - DGC připravovala za spolupráce MITRO CORP a DOE (ministerstvo energetiky USA) alternativní využití komplexu pro výrobu syntetické ropy, resp. pro současnou výrobu syntetické ropy a SNG.



### 3.2. Chemické využití uhlí z dnešního pohledu

Vývoj technologií perspektivního využití uhlí pro výrobu chemikálií a čisté energie nadále pokračuje. Převážně se jedná o charakter demonstračních jednotek, kde velké firmy realizují výsledky svého dlouhodobého výzkumu. Jako příklady lze uvést tyto jednotky:

#### Demonstrační jednotka Dow Chemicals Plaquemine, Louisiana, USA

Jedná se o provozní jednotku na zpracování 2 600 t/den subbituminosního uhlí, resp. lignitu. Uhlí se zplyňuje kyslíkem a parou v hořákovém generátoru, tam přichází ve formě vodní suspenze. Generátorový plyn po odstranění  $H_2S$  a části  $CO_2$  se používá pro výrobu elektrické energie ve spalovacích turbinách WESTINGHOUSE D 501. Jednotka provozuje od roku 1987.

#### Demonstrační jednotka IGCC s využitím hořákového generátoru na zplyňování uhlí SHELL v Buggennum

Podklady pro projekci této jednotky byly získány na velké poloprovozní jednotce s hořákovým generátorem v Deer Park (Houston, Texas, USA), která byla v provozu od července 1987 do března 1991. Na této jednotce byly testovány různé druhy uhlí včetně uhlí kamenného a lignitu. Kapacita jednotky v Deer Parku byla 230 t/den černého a 400 t/den hnědého uhlí.

Jednotka v Buggennum je projektována na kapacitu 2 000 t/den uhlí. Komplexně řeší energetické využití uhlí v rámci IGCC. Celkový elektrický výkon je 284 MW, z toho pro vlastní spotřebu 31 MW. Podle informace z dubna 1995 (3) byla jednotka IGCC v Buggennum zprovozněna. Vytížení zplyňování se pohybovalo v rozmezí 50 - 80 % projektovaného výkonu. Zplyňovalo se zatím uhlí z naleziště El Cerrejou (Kolumbie) a z Draytonu (Austrálie). Během najíždění se vyskytla řada závad, z nichž většina již byla odstraněna. Největším problémem byla nedostatečná kapacita na úseku zpracování odpadních vod. Emisní limity  $SO_2$ ,  $NO_x$  a popílku byly dodrženy.

#### Demonstrační a provozní jednotky s hořákovým zplyňováním uhlí TEXACO

Demonstrační jednotka s hořákovým generátorem TEXACO byla v provozu v Barstow-Dagget v letech 1984-89. Generátor měl výkon 1000 t/den černého uhlí. Generátorový plyn se po odsíření dále využil pro výrobu energií v rámci IGCC.

V současnosti již existují další komerční jednotky na zplyňování uhlí v generátoru TEXACO s následujícím výkonem a využitím generátorového (syntetického) plynu:

|                                |             |                                |
|--------------------------------|-------------|--------------------------------|
| Cool Water (USA)               | 900 t/den   | IGCC                           |
| Tennessee Eastman (USA)        | 800 t/den   | výroba metanolu, acetanhydridu |
| UBE Ammonia (Japonsko)         | 1 500 t/den | výroba čpavku                  |
| Synthese Gas Anlage Ruhr (SRN) | 750 t/den   | organické chemikálie           |
| Lunan Fertilizer (Čína)        | 400 t/den   | hnojiva                        |
| Shongong Run and Steel         | 1 100 t/den |                                |

#### Demonstrační jednotka IGCC s využitím hořákového generátoru PRENFLO v Puertollano (Španělsko)

Jedná se o demonstrační jednotku IGCC o elektrickém výkonu 335 MW s využitím hořákového generátoru PRENFLO. Jednotka je projektována na společně

zplyňování směsi vysokopopelnatého uhlí (obsah popela 47,1 % hm.) a vysokosírného petrokoksu (obsah síry 5,4 % hm.) v poměru 50/50. Jednotka je ve výstavbě a má být uvedena do provozu v roce 1996.

#### Demonstrační hořákový generátor GSP

Gaskombinát Schwarze Pumpe (bývalá NDR) vyvinul hořákový generátor GSP, který jako demonstrační jednotku uvedl do provozu v prosinci 1983. Generátor měl výkon až 720 t/den hnědého uhlí. Předpokládalo se využití v rámci IGCC, ale i pro chemické využití syntézního plynu, např. pro syntézu metanolu.

#### Demonstrační generátor s tlakovým fluidním zplyňováním uhlí HTW

Pro získání podkladů pro projekci demonstrační jednotky IGCC vybudovaly firmy Rheinbraun a Uhde ve Wesselingu (SRN) experimentální jednotku fluidního tlakového zplyňování uhlí s použitím generátoru HTW o výkonu cca 160 t/den uhlí. V současné době se odsířeného plynu z této jednotky používá pro syntézu metanolu v DEA Mineraloel AG Wesseling.

Obecně platí, že na bázi základních komponent generátorového plynu, tj. vodíku a oxidů uhelnatého a uhlíčitého lze získat širokou škálu paliv a organických chemikálií jako jsou metanol, olefiny, MTBE, acetanhydrid, TAME, oxoalkoholy, vysokocetanová motorová nafta, čpavek, močovina, benzin, chlormetany, formaldehyd, dimetyltereftalát (DMT), kyselina octová, metylmetakrylát, acetaldehyd, metylamin atd.

#### **4. Závěr**

Existují i další studie a projekty na zdokonalení společné výroby elektrické energie a chemikálií z uhlí - případně společně z uhlí a ropných zbytků. Jako příklad lze uvést tzv. „koprodukční demonstrační projekt“ (CDP) na společnou výrobu elektřiny a močoviny na bázi zplyňování uhlí (4) nebo projekt SYNCHEM (5), který byl v původní verzi směřován na společnou výrobu elektřiny a metanolu současným zplyňováním uhlí a ropných zbytků.

Znovu však zdůrazňujeme, že valná část technologií chemického zužitkování uhlí existuje nanejvýše ve formě poloprovozních nebo pilotních jednotek a že při jejich uvedení do provozu v průmyslovém měřítku hraje podstatnou roli celková ekonomika výstavby a provozu.

Lze ovšem očekávat, že jakmile dojde k radikálnějšímu zvýšení cen ropy a zemního plynu, urychlí se průmyslové zavádění výroby karbochemikálií. Jako nejvhodnější technologický postup se jeví proces zplyňování uhlí - samotného, případně společně s ropnými zbytky nebo petrokoksem s následnou výrobou čistého syntézního plynu pro účely syntéz na bázi  $H_2$ , CO a  $CO_2$  a pro současnou výrobu elektrické energie v integrovaném paroplynovém cyklu.

#### **Literatura**

1. Naudé S.: Korespondence Sasol - Chemopetrol z 13.6.1991 (1991)
2. Marriott J.N.: „Advances in synfuels from coal and gas“, konference Alternate Energy, Scottsdale, Arizona, USA, (1991)

3. Willeboer W.: „IGCC environmental in practice“, konference o čistých technologiích na zpracování uhlí, , Szczyrk, Polsko, duben (1995)
4. Pech J.W., Wright T.C.: „Coproduction of electricity and fertilizers“, konference Energetika a životní prostředí, Praha, duben (1992)
5. Ekonom, 4, str.39-40, (1994)
6. Meyers A.R.(ed.): „Coal Handbook“, Energy, power and environment 11, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, (1981)
7. U.S. patent 5.069.037: „Process for Upgrading Coal“, (1991)
8. U.S. patent 5.085.764: „Process for Upgrading Coal“, (1992)
9. U.S. patent 5.169.534: „Metal Ion and Organic Contaminate Disposal“, (1992)
10. Marchant K.S.: „The U.S. Department of energy's Coal technology program“, Sborník mezinárodního semináře „Vývojové trendy v baníctve a energetike z pohľadu perspektívnej aplikácie „clean coal technologies“, Ústav geotechniky SAV, Košice, (1996)
11. Valášek V. a kol.: „Studie sektoru uhlí, úprava a užití hnědého uhlí - čisté technologie“, projekt PHARE D2/92, VÚHU Most, (1995)

Tab. 1

**Vybrané výsledky poloprovozních zkoušek  
zušlechtování hnědé uhlí SHP  
procesem GRAVIMELT**

| Parametr kvality                   |                      | Uhlí před<br>zušlechtěním | Produkty zušlechtění: |                   |              |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|--------------|
|                                    |                      |                           | palivové uhlí         | metalurgické uhlí | aktivní uhlí |
| Popel A <sup>d</sup>               | /%/                  | 14,5 - 19,9               | 0,3 - 1,3             | 0,4               | 0,2 - 0,3    |
| Síra S <sup>d</sup>                | /%/                  | 1,4 - 1,9                 | 0,2 - 0,5             | 0,6               | 0,4 - 0,5    |
| Prchavá hořlavina V <sup>daf</sup> | /%/                  | 49,7 - 51,5               | 25,8 - 33,6           | 23,8              | 26,6 - 28,7  |
| Velikost povrchu (BET)             | /m <sup>2</sup> /g / | -                         | -                     | -                 | 590          |