

Ing. Stanislav Kapr, Ing. Petr Mika, Sokolovská uhelná, právní nástupce a.s.

Zkušební provoz technologie Využití vedlejších kapalných produktů

Přijato: 4. 8. 2008, recenzováno: 27. 8. 2008

Článek popisuje první zkušenosti s najížděním technologie Využití vedlejších kapalných produktů (VVKP). Podstatou je zplyňování karbochemických produktů vznikajících při výrobě plynu z hnědého uhlí v generátorech se sesuvným ložem. Plyny jsou využívány v paroplynovém cyklu pro výrobu elektrické energie.

Testing operation of the Use of Side Liquid Products process

The article deals with first experiences in starting of liquid by-products gasification in the entrained flow gasifier. The principle is the gasification of carbochemical products rising by the production of syngas from lignite in the fixed-bed Lurgi gasifiers. Both gases are used for power production in IGCC.

Versuchsbetrieb der Technologieanlage der Nutzung von flüssigen Nebenprodukten

Der Artikel beschreibt die ersten Erfahrungen mit dem Anfahren der Technologieanlage der Nutzung von flüssigen Nebenprodukten (VVKP). Die Basis ist die Vergasung der karbochemischen Produkte, die bei der Gasproduktion aus der Braunkohle in Festbettvergäsern entstehen. Die Gase werden in der Gasdampfturbine für Stromerzeugung eingesetzt.

Úvod

Zplyňování hnědého uhlí v tlakové plynárně Vřesová bylo zahájeno (po zkouškách v roce 1969) v roce 1970. Do začátku 90. let minulého století lze hovořit o období jakési „intenzifikace“ výroby plynu. Surový generátorový plyn, který byl čištěn, karbuován a dodáván do poloviny roku 1996 jako svítiplyn do vnitrostátní sítě plynovodů, se nyní transformuje čištěním do energoplynu jako základního paliva pro paroplynový cyklus výroby elektrické energie (IGCC)¹⁾. Předcházející podněty se týkaly výroby syntézního plynu pro následnou výrobu methanolu (ICI&Davy McKee) nebo náhradního zemního plynu (technologie SNG); obě tyto varianty byly zamítnuty jako málo perspektivní.

Pro ostatní (kapalné) produkty byla původně vypracována koncepce finalizace zpracování dehtu, benzinu a fenolového koncentrátu^{2,3)}. Tato koncepce předpokládala využití stávajících produktů tlakového zplyňování hnědého sokolovského uhlí na následující produkty: dehtový topný olej, čistý benzen a fenol, kresol a xylenoly, pyrokatechol, propan-butan, smolu a rozpouštědla C₅ – C₈. S novou technologií ve Vřesové již vybudovanou (paroplynová elektrárna a hořákový generátor) je tato koncepce definitivně

opuštěna i přes – z pohledu nynějších cen – potenciálně zajímavý ekonomický přínos.

S ohledem na negativní vývoj kvality těženého hnědého uhlí při pokračujícím postupu lomů Družba a Jiří dochází k přehodnocování více pohledů na jeho další využívání. Budou například omezovány tříděné druhy pro domácnosti a malé spotřebitele, více bude preferována energetika, pokud bude spojena s efektivními čisticími technologiemi (jde zejména o odsíření kouřových plynů). Bude preferována výroba multiprachy (ke zpracovávanému proudu uhlí by mělo přibýt podsítné) a zcela zastavena by měla být výroba briket. Narůstající deficit výtěžnosti plynu při tlakovém zplyňování hnědého uhlí v důsledku zvyšujících se objemů těžby ze závalových polí bude saturován využitím kapalných produktů z klasického zplyňování v generátorech typu Lurgi. Tyto vedlejší kapalné produkty tlakového zplyňování budou, jak již bylo uvedeno, dle nově přijaté a již realizované koncepce zplyňovány v hořákovém generátoru (Entrained-Flow Generator)⁴⁻⁶⁾.

Vlastní technologie VVKP (využití vedlejších kapalných produktů) již byla v tomto zpravodaji poměrně obsáhle popsána. Proto

pouze stručná zmínka o začlenění VVKP do zpracovatelské části Sokolovské uhelné a poněkud šířeji o chemismu vzniku syntézního plynu. VVKP (obr. 1) je vybudováno jako součást generátorovny při tlakové plynárně. Při výrobě plynu a následných procesech (čištění a chlazení plynu, čištění odpadních vod) vznikají hnědouhelný generátorový dehet, fenolový koncentrát, surový benzin a organické látky z procesu odčerpávání. Hlavní surovinou pro nový generátor je hnědouhelný generátorový dehet. Dvě zbylé kapalné látky (surový benzin a organické látky z odčerpávání) jsou míseny s dehtem ještě před nástřikem do generátoru čtyřmi hořáky rozmístěnými kolem pilotního hořáku provozovaného na zemní plyn. Poslední látka, fenolový koncentrát, bude s ohledem na větší ekonomický přínos dále prodávána.



Obr. 1: Hlavní část technologie VVKP – ve zřeteli trubek je ukryt samotný generátor

Reaktor VVKP (schéma na obr. 2) vyrábí plyn ze zmíněných chemických produktů.

Zplyňované látky jsou přiváděny do reakčního prostoru paralelně s kyslíkem a vodní parou. V reaktoru dochází při reakci média s kyslíkem a vodní parou k jejich rozštěpení. Nejprve probíhá vlivem vysoké teploty pyrolýza - homolytické štěpení vazeb C-C a C-H. Pyrolýzou za daných teplot (u ústí hořáku nad 2000 °C) je dramaticky zkracován uhlovodíkový řetězec a to až k uhlovodíkům C₁ až C₄, přičemž přechodně vznikají donorové resp. akceptorové radikály - zejména methyl, ethyl a v malé míře isopropyl. Životnost těchto radikálů je počítána na setiny sekundy, neboť jsou velmi reaktivní. Téměř okamžitě proto dochází k jejich parciální oxidaci volným kyslíkem a také kyslíkem vázaným, kteréžto reakce nadále probíhají radikálovým mechanismem. Produkty pyrolyzních a parciálních oxidačních reakcí jsou CH₄, C_(s), CO a H₂. Zároveň s parciální oxidací probíhají spalovací (exothermní) reakce, jejichž produktem jsou CO₂ a H₂O. Oxidace vázaným kyslíkem (endothermní reakce uhlovodíků s H₂O resp. CO₂) probíhá za vzniku CO, CO₂ a H₂. Vodík dále reaguje s CO a CO₂ homogenními reakcemi a s C_(s) heterogenní reakcí za vzniku CH₄, CO₂ a H₂O. Přítomnost vodíku v oblastech dále od hořáku, tedy již s kyslíkovým deficitem, vede při teplotách v reaktoru k redukčním reakcím, které probíhají za daných podmínek v podstatě simultánně, včetně rekombinační reakce H₂O s CO₂ za vzniku CO a H₂. Proto jsou přítomné prvky N, S a Cl v důsledku převažující redukční atmosféry v oblasti mimo plamen (po proběhnutí krakovacích a oxidačních reakcí) přeměněny na NH₃, HCN, H₂S, COS (případně CH₃SH) a HCl.

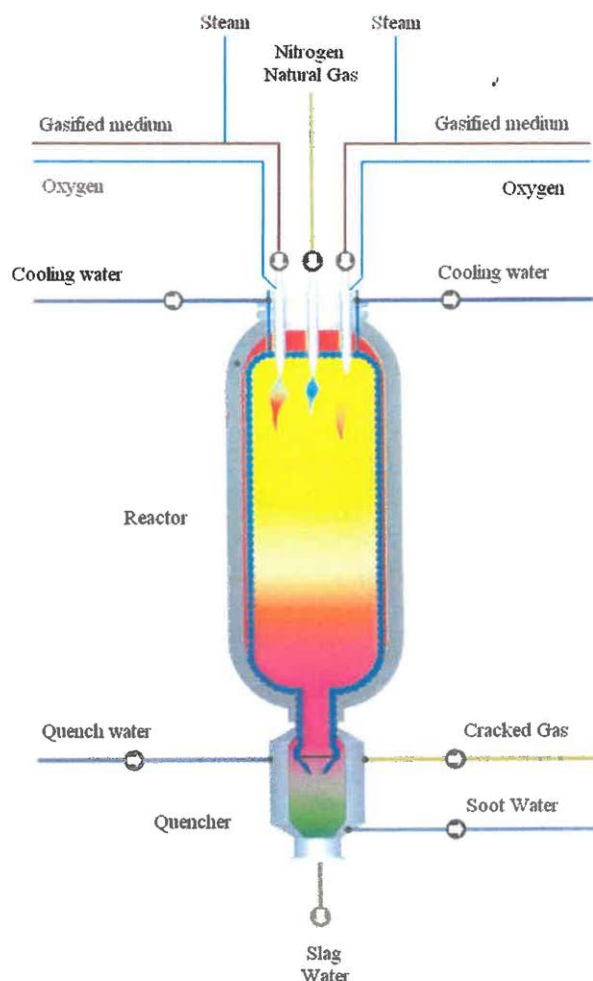
Výsledně tedy vzniká plyn (teoretické parametry jsou uvedeny v tab. 1) obsahující jako hlavní složky H₂, CO a CO₂. V podstatě se jedná o období syntézního plynu, v němž se nevyskytují téměř žádné vyšší uhlovodíky (obsah uhlovodíků vyšších než C₃ bude max. 0,1 % obj.) a rovněž obsah CH₄ se blíží nule.

Tab. 1: Projektové parametry plynu produkovaného hořákovým generátorem

veličina	jednotka	hodnota
množství suchého plynu	m ³ /h	prům. 39 650 ^{*)}
výhřevnost	MJ/m ³	12,2
složení: H ₂	% obj.	35 - 45
CO	% obj.	42 - 55
CO ₂	% obj.	< 16

^{*)} při jmenovitém výkonu: 12 t/h dehtu + 3 t/h surového benzínu

Skutečné hodnoty dosažené ve zkušebním provozu jsou uvedeny v tab. 2.



Obr. 2: Schema hořákového (entrained-flow) generátoru

Vysvětlivky:

steam = pára, gasified medium = zplyňovaná látka (dehet, fenol nebo benzin), nitrogen = dusík, natural gas = zemní plyn, oxygen = kyslík, cooling water = chladicí voda, quench water = quenchová voda, cracked gas = štěpný plyn

Vyrobený plyn je zaveden do proudu surového plynu, vystupujícího ze „starých“ generátorů (systém Lurgi se sesuvným ložem) a směřován přes vypírku systémem Rectisol do paroplynového cyklu. Zde je vyčištěný plyn spalován ve dvou plynových turbínách.

Jmenovitý výkon generátoru je 15t/hod zpracovaných látek. Poměr surovin na vstupu je 4:1, kde 12 tun/hod představuje hlavní surovina dehet, 3 tuny/hod surový benzin nebo fenolový koncentrát.

Zařízení je dimenzováno na zpracování veškeré produkce kapalných produktů, které vznikají při současných výrobách energoplynu. Jedná se o cca 90 tisíc tun hnědouhelného dehtu, 12 tisíc tun fenolového koncentráту a 10 tisíc tun surového benzínu za rok.

Vzhledem k potížím s dodavatelem byla Sokolovská uhelná přinucena v průběhu výstavby zrušit platný kontrakt. Vedení společnosti rozhodlo, že technologie bude zprovoznována vlastními silami pod vedením odborníků z firmy Siemens z Freibergu v SRN. Siemens Fuel Gasification Technology GmbH je vlastníkem patentu na námi využívanou technologii.

Koncem října 2007 byl, po překonání mnoha potíží, zahájen zkušební provoz. Nejdříve byl zapálen pilotní hořák na zemní plyn, který má za úkol zvýšit teplotu a tlak v reaktoru. Dehet byl poprvé zplyňován 26. 10. 2007. Po dosažení tlaku 2,3 MPa a teploty 1 200 °C bylo započato s výrobou surového plynu. Do 30. 11. 2007 probíhal zkušební provoz s množstvím nejrůznějších výpadků. V tomto období bylo vyrobeno 4 592,3 tisíce m³(n) surového plynu, spotřebováno 150 tisíc m³(n) zemního plynu a 1 687 tun hnědouhelného dehtu.

Po odstavení byly zahájeny komplexní prohlídky celé technologie. Hlavním problémem, který vyplynul z krátkodobého provozování, se ukázala navržená geometrie trysek pro spalování dehtu. Proto došlo k narušení vnitřní žáruvzdorné vyzdívky. Narušená část vyzdívky byla opravena a firma Siemens přišla s jiným řešením uspořádání hořáků. Protože se jednalo o řešení složitého problému, trvaly opravy až do června 2008. Kromě změn a oprav „hardware“ byly provedeny i velké zásahy do řídicího systému, takže další najíždění bylo zcela odlišné od prvních pokusů.

Původním záměrem bylo zprovoznit nový generátor v době, kdy budou v provozu dva paroplynové bloky, aby odlišný plyn z VVKP co nejméně ovlivnil spalovací proces v turbínách. Bohužel kvůli jedinečné technologii, která je stále částečně ve vývojové fázi, se opravy protáhly až do června. V té době byl již v provozu pouze jeden blok paroplynové elektrárny (druhý byl v celkové inspekci). Vzhledem k nutnosti co nejdříve zařízení důkladně vyzkoušet, bylo rozhodnuto zahájit ověřovací provoz i při nižších výrobách.

K opětovnému zapálení pilotního hořáku došlo 23. 6. 2008. Do 27. 6. probíhala najížděcí fáze, pak následovalo opětovné zahájení zplyňování hnědouhelného dehtu. Zpočátku se jednalo o 6 700 kg/h, postupně bylo množství upraveno na 8 000 kg/h. Odběr páry se ustálil na

4 100 kg/h (3,3 MPa, 320 °C), kyslíku bylo dodáváno 6 100 m³(n)/h. Do 3. 7. byl generátor provozován s menšími potížemi a postupně opravovány nedostatky, které se objevovaly. Denní výroba plynu se pohybovala kolem 500 tis. m³(n)/h.

Následně byla provedena zkouška zvyšování výkonu zařízení. Množství nastříkovaného dehtu bylo postupně navyšováno až na 12 000 kg/h. Výroba plynu dosahovala 870 tis. m³(n)/den, spotřeba kyslíku 8 650 m³(n)/h a

odběr páry byl 4 900 kg/h. Také bylo vyzkoušeno zplyňování druhé suroviny – surového benzínu. K 8 000 kg dehtu/h bylo přidáno 2 000 kg surového benzínu/h a výroba plynu se pohybovala kolem 660 tisíc m³(n)/h.

Poté bylo rozhodnuto vrátit se zpět ke stabilnímu provozu se spalováním 8 tun dehtu hodinově. Zkušební provoz byl ukončen 22. 7. 2008. Zařízení bylo odstaveno k celkové prohlídce a opravám. S dalším provozem počítáme od druhé poloviny září 2008.

Tab. 2: Parametry plynu dosažené při provozu hořákového generátoru

veličina	jednotka	hodnota
množství suchého plynu	m ³ /h	max. 20 000 ^{*)}
H ₂	% obj.	43,56 - 44,50
O ₂ + Ar	% obj.	0,02 - 0,05
N ₂	% obj.	1,35 - 1,43
CH ₄	% obj.	0,07 - 0,21
CO	% obj.	44,71 - 46,04
CO ₂	% obj.	8,28 - 9,84
H ₂ S	mg/m ³	1,13 - 1,36
C (spalovací potenciál)	-	95,16 - 96,13
W	MJ/m ³	14,27 - 14,46
W'	MJ/m ³	13,82 - 13,97
Q _s	MJ/m ³	11,30 - 11,40
Q _i	MJ/m ³	10,41 - 10,51
d	-	0,6204 - 0,6274
ρ	kg/m ³	0,8020 - 0,8111

^{*)} při výkonu 8 - 10 t dehtu/h

Plyn z VVKP má nižší výhřevnost (10,5 MJ/Nm³) než energoplyn (plyn vyrobený v Lurgi generátorech - 12,0 MJ/Nm³). Směs obou plynů pak měla v průměru výhřevnost kolem 11,6 MJ/Nm³ (viz tab. 3).

Tab. 3: Výhřevnost hlavních médií

Médium	výhřevnost	
energoplyn	MJ/m ³ (n)	12,0
plyn z VVKP	MJ/m ³ (n)	10,5
směs plynů	MJ/m ³ (n)	11,6
dehet	MJ/kg	38,0
benzin	MJ/kg	41,3
fenolový konc.	MJ/kg	31,7

Ekonomické aspekty

Jedním z podstatných aspektů vedoucích k využití vedlejších kapalných produktů zplyňování uhlí v následném zplyňovacím procesu vedoucím ke zvýšení efektivity využití hnědého uhlí je aktuálně dosahovaná realizační cena při prodeji těchto produktů. Pro ekonomické úvahy je významný fakt, že tržní cena ekvivalentu elektrické energie získané z energoplynu v paroplynové elektrárně výrazně

převyšuje dosahované ekonomické zhodnocení kapalných produktů.

Dalšími podstatnými faktory jsou:

- náhrada zemního plynu v případech, kdy:

- a) zemní plyn je v paroplynové elektrárně využíván zejména při výkonových změnách, kdy zvyšování výkonu požadované dispečinkem je saturováno zemním plynem, přičemž hořákový generátor může svůj výkon měnit operativněji než klasické generátory

b) zemním plynem je v současné době saturována snížená produkce energoplynu v období zpracovávání méně hodnotné vsázky uhlí (více popelnatého a z přerubaných polí se sníženou karboxireaktivitou, kdy výtěžnost vyráběného plynu klesá)

S těžebním postupem narůstá podíl uhlí z partií po předchozí hlubinné těžbě (přerubaných slojí). Jde o uhlí více rozpadavé a zároveň méně reaktivní; vedle poklesu výtěžnosti plynu se přidružují doprovodné negativní jevy (komplikace při zpracovávání plynového kondenzátu a surové fenolové vody). Produkt hořákového generátoru doplní snížený výkon stávajících generátorů, takže jeho exploataci dochází k úsporám.

Uváží-li se skutečnost, že cena fosilních plynů a kapalných surovin stoupá, pak je ekonomická výhodnost nové technologie jednoznačná. Pro její hodnotové vyjádření lze použít tento přibližný vztah:

10 t dehtu = 26,7 tis. m³(n) energoplynu = až 40 MWh.

Hořákový generátor je rovněž výhledově schopen zpracovávat alternativní kapalná paliva (jako sekundární) jejich zplyněním v objemu do 3 t/h (a po ověření provozu i více). Vzhledem ke skutečnosti, že vyrobený plyn je v průběhu čištění zbavován sulfanu a ostatních organických sirných látek, je velkou předností této technologie možnost zpracovávání vhodných kapalných látek i se zvýšeným obsahem síry. K tomu, aby bylo možné uvažovat o využití nové technologie také k likvidaci kapalných odpadů a alternativních energetických surovin, je nezbytné splnění následujících podmínek:

- zvládnutí variant technologického procesu,
- konzistence uvažovaných kapalných látek (zejm. kinematická viskozita) musí být

zhruba shodná s látkami, pro něž byly konstruovány hořáky,

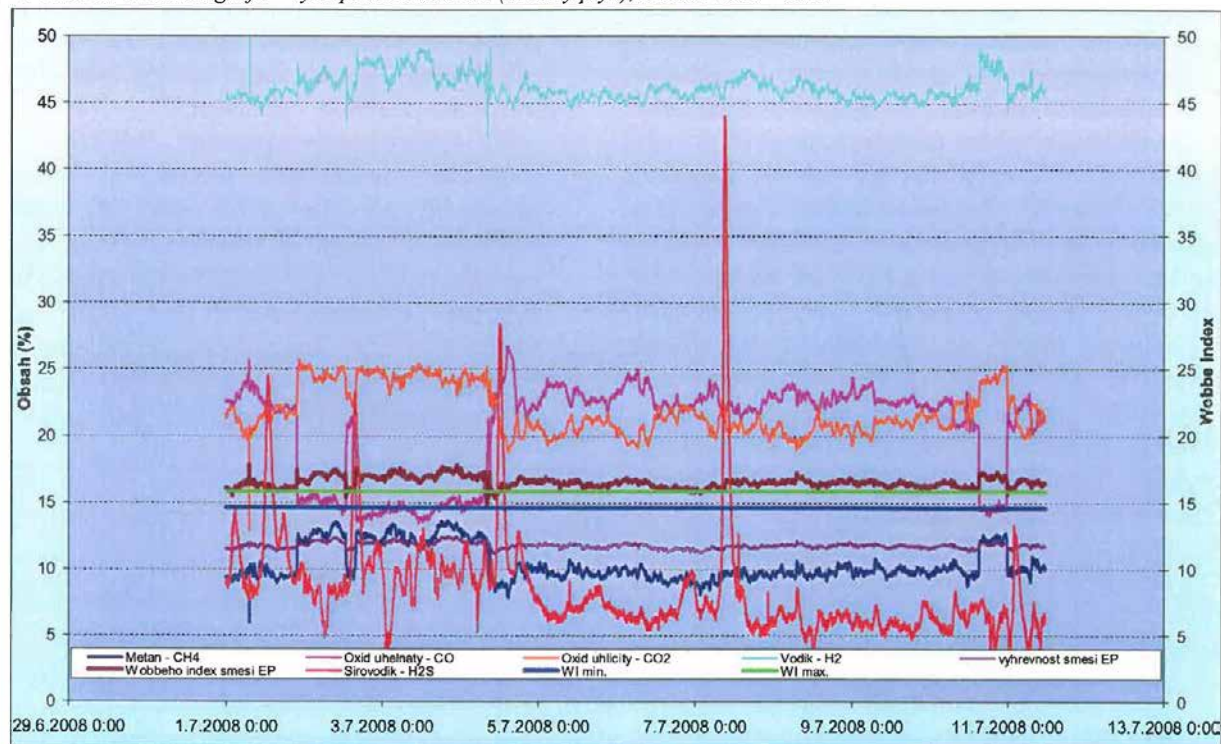
- alternativní kapalná látka nesmí obsahovat abrazivní částice a obsažené popeloviny nesmí mít chemický vliv na vyzdívku použitou v reaktoru,

- nízký obsah halogenů.

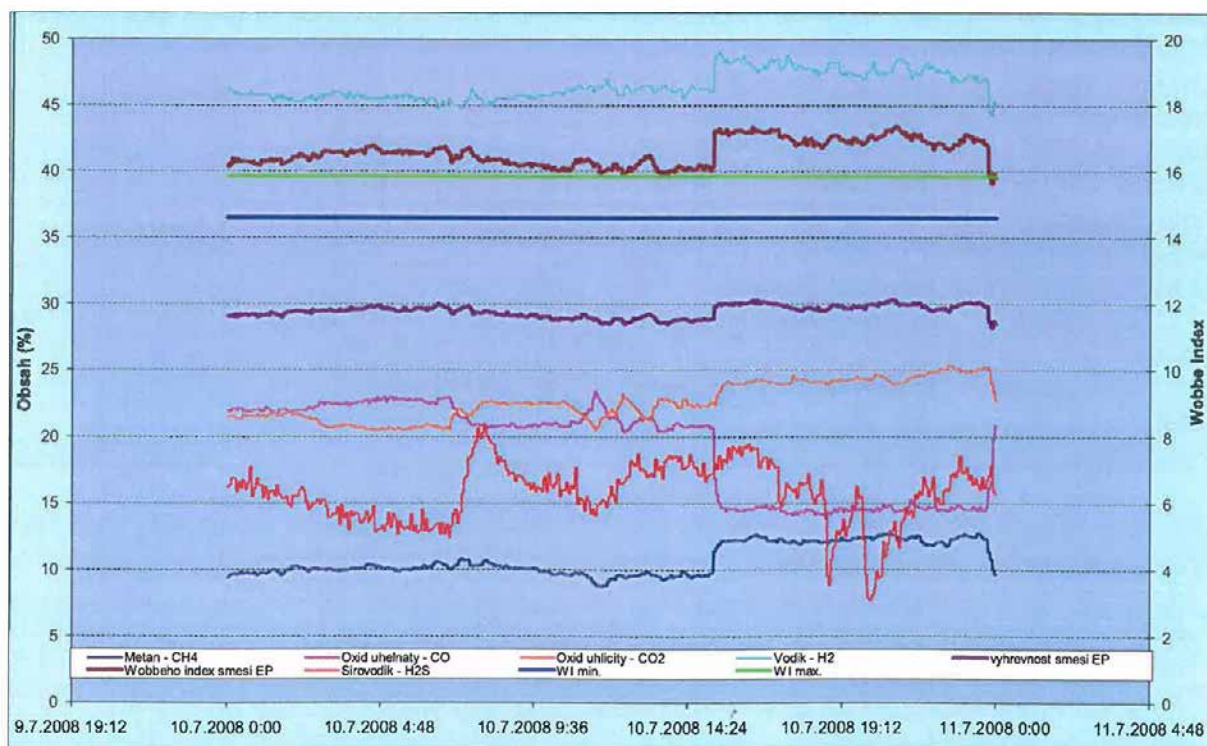
Při teoretické úvaze o možnosti alternování hlavního paliva (dehtu) je nutné mít na vědomí dopad na hodnotu λ^* a tedy na vlastní vedení a bezpečnost zplyňovacího procesu. Je ovšem také zřejmé, že při splnění všech podmínek by zpracování diskutovaných látek výrazným způsobem vylepšilo ekonomiku celého procesu zplyňování.

* Množství kyslíku přiváděné k hořákům se řídí vypočtenou hodnotou λ . Tato kontrolní hodnota je stanovována řídicím systémem procesu jako MIN z kombinace min. kyslík a max. palivo a MAX z kombinace max. kyslík a min. palivo. Mezní hodnoty je možné variabilně přizpůsobit procesním podmínkám. Zadávaná hodnota λ byla pro každou komponentu (dehet, fenolový koncentrát, surový benzin, organické látky) stanovena tak, aby za zplyňovacích podmínek byla dodržena přibližně rovnovážná teplota 1300 - 1400 °C. Jde o poměr $\lambda_i = V_{O2i}/f_i$, kde V_{O2i} je objem kyslíku přiváděného k hořáku a f_i je teoretická potřeba kyslíku k úplnému spálení paliva (složky i).

Graf 1: Záznam chromatografu – výstup za Rectisolem (směsný plyn), období 29.6. - 13.7.



Graf 2: Záznam chromatografu – výstup za Rectisolem (směsný plyn), období 10.7.2008: na záznamu je vidět odstavení VVKP (10.7. ve 14:56) a pak najetí (10.7. ve 23:20)



Poznámka: chromatografický rozbor plynu je získáván z chromatografu Siemens Maxum II, odběr vzorků plynu automatický.

Závěr

Zkušební provoz VVKP prokázal, že použitá technologie je schopna vyrobit plyn ze surovin, vznikajících při zplyňování hnědého uhlí v generátorech se sesuvným ložem. Vyrobený plyn vyhovoval požadavkům pro jeho spalování ve směsi s energoplynem v plynových turbínách (Frame 9A) paroplynové elektrárny. Podíl plynu z VVKP se pohyboval do 25 %. Kvalitu výsledného plynu je možné odečíst z grafů 1 a 2 a z tab. 2.

Využitím energie z chemických produktů z technologie tlakového zplyňování Sokolovské uhelné, p.n., a.s. se zvýší vlastní kapacita výroby plynu a tím dojde kromě výše uvedené saturace snížené výtěžnosti plynu z tlakového zplyňování uhlí také ke snížení závislosti společnosti na dodávkách zemního plynu. V plynových turbínách paroplynového cyklu ve Vřesové je v současnosti kromě energoplynu spalován také zemní plyn, zejména při výrobách elektrické energie nad 280 MW nebo při poruchách a nutných opravách v systému tlakového zplyňování. Významným přínosem je rovněž výrobní flexibilita zařízení, které je schopné reagovat na rychlé změny výkonu paroplynové elektrárny.

Literatura:

- [1] Buryan, P., Bučko, Z., Mika, P.: *Sokolovská Uhelná, JSC - The pure energies producer, poster na International Freiberg Conference on IGCC&XtL Technologies, 16.-18. 6. 2005, Freiberg* (http://www.iec.tu-freiberg.de/conference/conference_05/pdf/42_Mika.pdf?PHPSESSID=e3bd9913a48e01222042709374c8551e) - ověřeno k 31. 7. 2008.
- [2] Pfeffer, J. a pracovní skupina pro alternativní koncepce výroby: *Situační zpráva k 8. únoru 1991 o stavu řešení dílčího úkolu Rozšíření chemické výroby v PKV, 1991.*
- [3] Machač, J. a kol.: *Využití hnědouhelných dehtů a rektisolového benzínu v KVHUV, studie Chemoprojektu Litvínov, 1973.*
- [4] Mika, P.: *Use of Liquid By-Products of Pressure Gasworks in Vřesová, poster, International Freiberg Conference on IGCC&XtL Technologies, 16.-18. 6. 2005, Freiberg* (http://www.iec.tu-freiberg.de/conference/conference_05/pdf/42_Mika.pdf?PHPSESSID=e3bd9913a48e01222042709374c8551e) - ověřeno k 31. 7. 2008.
- [5] Mika, P.: *Využití vedlejších kapalných produktů tlakové plynárny ve Vřesové, Plyn 86 (2), 34-38 (2006).*
- [6] Meyer, B., Seifert, P., Zeißler, R., Walter, S.: *Synthesegaserzeugung durch Hochdruck-Partialoxidation (HP POX®), Erdöl Erdgas Kohle 121 (5), 190-195 (2005).*