

Комплексная переработка твердых горючих ископаемых: состояние и перспективы

Руководитель: д.х.н., профессор Каирбеков Ж.

Докладчик: PhD Желдыбаева И.М.

E-mail: Jeldybayeva@gmail.com

Перспективными синтетическими моторными топливами из альтернативных источников сырья являются:

- 1. Жидкие топлива из природного газа или биомассы.**
- 2. Моторные топлива из твердых горючих ископаемых, в частности из угля.**
- 3. Метанол, получаемый из природного газа, твердых горючих ископаемых или биомассы.**
- 4. Диметиловый эфир – продукт переработки природного газа, твердых горючих ископаемых или биомассы.**
- 5. Сжиженный нефтяной газ (LPG) – продукт нефтедобычи или нефтепереработки, основным компонентом которого обычно является пропан.**
- 6. Компримированный (CNG) или сжиженный (LNG) природный газ.**
- 7. Эфиры растительных масел, получаемые из плодов или семян (биодизельное топливо или биодизель).**
- 8. Этанол, производимый из биомассы различного происхождения (биоэтанол).**
- 9. Водород, получаемый газификацией угля, электролизом воды или риформингом других видов топлив.**

Зарубежные технологии прямого ожижения угля

Одностадийный процесс ожижения угля

- На основе одностадийного процесса ожижения угля было разработано множество технологии, однако немногие из этих технологий достигли коммерческой реализации

- Разрабатываемые технологии на основе одностадийного процесса

- Kohleol (Ruhrkohle, Германия)
- NEDOL (NEDO, Япония)
- H-Coal (HRI, США)
- Exxon Donor Solvent (Exxon Mobil, США)
- SRC (Gulf Oil, США)
- Imhausen (Германия)
- Conoco (США)

- Технологии Kohleol и NEDOL являются наиболее отработанными

- Министерство экономики, торговли и промышленности Японии намерено осуществить трансфер технологии NEDOL в Китай в среднесрочной перспективе

Двухстадийный процесс прямого ожижения НТИ

- Технологии на основе двухстадийного процесса ожижения угля разрабатывались в 1970х гг. и было ответом на резкий скачок цен на нефть. Немногие из технологий были доведены до опытного производства, хотя принцип процессов одинаков

- Технологии на основе двухстадийного процесса

- Catalytic Two-Stage Liquefaction (CTSL) (USDOE и HRI, США)
- Liquid Solvent Extraction (LSE) (British Coal Corporation, Великобритания)
- Brown Coal Liquefaction (BCL) (NEDO, Япония)
- Consol Synthetic Fuel (CSF) (Consolidation Coal Co, США)
- Lummus ITSL (Lummus Grest, США)
- Chevron Coal Liquefaction (CCLP) (Chevron, США)
- Kerr-McGeeITSL (Kerr-McGee, США)
- Mitsubishi Solvolysis (Mitsubishi Heavy Industries, Япония)
- Pyrosol (Saarbergwerke, Германия)
- Amoco CC-TSL (Amoco, США)
- Supercritical Gas Extraction (SGE) (British Coal Corporation, Великобритания)

DCL Commercialization Road Map



**Pioneer plant
4000t of coal/day**

24,000 BPD Pioneer Plant
Erdos, Inner Mongolia, China



**Demo plant
300t coal/day**

1,800 BPD Demo Plant



**Pilot plant
2,5t coal/day**

15 BPD Pilot Plant
Hightstown, NJ



Source: World CTL 2009, Washington DC (USA)

HEADWATERS

УСТАНОВКА 200 Т УГЛЯ / СУТКИ, Г. БОТТРОП (ГЕРМАНИЯ)

IGOR Process (Integrated Gross Oil Refining)

Overall View of the Coal Oil Plant Bottrop.



Катализатор – $Fe_2O_3 + Na_2S$, твердые эксцуданты

Температура – 480°C

Давление – 31,5 МПа

Время реагирования – 45 мин.

Расход водорода, мас.% на ОМУ – 5,8

Выход жидких продуктов на уголь – 67,7%

Бензин – 10,8%; Дизельное топливо – 32,5%

Высококипящий остаток – 24,4%

Газ+вода – 11,1%

УСТАНОВКА 150 Т УГЛЯ/СУТКИ, Г.КАШИМА (ЯПОНИЯ)

NEDOL-NBCL PROCESS

石炭液化パイロットプラント(温育炭 ISO/日)
Coal Liquefaction Pilot Plant (Wanyukan ISO/Day)



Катализатор – Fe_2O_3 (3% в расчете на сырье)+S, натуральный пирит Fe 46,1%; S 52,5%; Si- 0,7%; Al < 0,1%

Температура – 450-462°C

Давление – 17-19 МПа

Время реагирования – 60 мин.

Расход водорода, мас.% на ОМУ – 5,0-5,5

Выход жидких продуктов на уголь - 52-58%

Бензин + Дизельное топливо -26-42%

Высококипящий остаток – 26-16%

Газ + вода -29-32%



Одностадийный процесс (Россия)

IGI PROCESS



основное производство
блок производства водорода
резервуарный парк
азотно-кислородная станция
блок оборотного водоснабжения
заводская лаборатория
объекты вспомогательного назначения
бытовой корпус

Катализатор (водорастворимые соли Mo, Со или Ni; 0,03-0,05% в расчете на уголь) +2-4 %S+2% ингибитора реакций радикальной полимеризации (лигнин)
Температура – 425-430 °C
Давление – 6-10 МПа
Время реагирования – 30-60 мин.
Расход водорода, мас.% на ОМУ – 2,5-3,0

Выход жидких продуктов на уголь - 67% + жидкие после центрифугирования шлама 10,8% ИТОГО жидких – 77,8% в т.ч.:
Бензин -13,5%; Дизельное топливо -36,5%
Соотношение бензин: дизельное топливо может меняться от 1:3 до 1:1 в зависимости от потребности
Высококипящий остаток (на приготовление угольной пасты) – 27,8%
Газ+вода – 13,6%

Сравнительные показатели процессов получения СЖТ из бурых углей

| Показатели | НИИ НХТиМ (Казахстан) | ИГИ (Россия) | Pygosol (Германия) | NBCL (Япония) |
|--|--------------------------|-----------------|---|----------------------|
| Производительность опытных установок, угля т/сутки | 60 | 0,07-0,15; 7 | 4-6 | 1,0; 50; 150 |
| Технологические параметры процесса: температура, К | 673-693 | 698-703 | 703-733 | 703-723 |
| давление, МПа | 3-6 | 6-10 | 20 | 15-20 |
| время пребывания, мин | 15-45 | 30-60 | 30-60 | - |
| Катализатор, мас.% на ОМУ | Цеолит, Боксит, 3-5 | Mo 0,05; S 2-4 | Fe ₂ O ₃ +Na ₂ S | FeS ₂ 3,0 |
| Расход водорода, % на ОМУ | 2,0-2,5 | 2,5-3,0 | 3-4 | 5,0 |
| Степень превращения угля, % | 85-95 | 87-92 | - | 98 |
| Выход продуктов, % | | | | |
| газ+вода | 8,0-10 | 13,0-13,5 | 8,0 | 10-20 |
| углеводородные газы C ₁ -C ₄ | - | 3,0 | 7,0 | - |
| бензиновая фракция | 11,9 | 10,9 | 5,0 | 41,6 |
| дизельная фракция | 55-63 | 44,9 | 20 | 39,8 |
| Остаток | 10-12 | 41,2 | - | - |
| вода + непревращенный уголь | 4-6 | 6-10 | 5,0 | 30-40 |



**РАЗРАБОТКА
КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ В
ДГП НИИ НХТИМ
РГП КАЗНУ ИМ.АЛЬ-ФАРАБИ**

Характеристика углей различных месторождений Республики Казахстан

| Характеристики | Месторождения | | | | | |
|---|---------------|--------|-------|-----------|----------|-----------|
| | Ой-карагай | Киякты | Мамыт | Екибастуз | Каражира | Кендерлык |
| Влага аналитической пробы W^a , % | 7,8 | 9,5 | 8,0 | 5,8 | 8,8 | 8,0 |
| Зола сухого состояния, A^a , % | 12,0 | 11,1 | 11,3 | 40,5 | 7,2 | 15,2 |
| Летучие вещества сухого беззольного состояния, V^{daf} , % | 35,8 | 41,2 | 34,8 | 26,8 | 47,2 | 38,2 |
| Углерод общий, сухого состояния, C^{daf} , % | 74,1 | 4,3 | 73,1 | 76,0 | 70,9 | 73,0 |
| Водород общий, сухого состояния, C^{daf} , % | 4,7 | 4,7 | 4,7 | 5,3 | 5,7 | 4,3 |
| Азот общий, сухого состояния, N^{daf} , % | 1,0 | 0,8 | 1,9 | 1,3 | 1,2 | 1,7 |
| Сера общая, сухого состояния, S^{daf} , % | 0,1 | 0,9 | 0,3 | 0,5 | 0,2 | 0,3 |
| Кислород общий, сухого состояния O^{daf} , % | 15,4 | 19,3 | 20,0 | 16,9 | 22,0 | 20,7 |
| Атомные соотношения Н/С | 0,6 | 0,75 | 0,77 | 0,83 | 0,96 | 0,70 |
| Соотношение С:Н | 15,7 | 15,8 | 155 | 14,3 | 12,4 | 16,9 |
| Соотношение Н:С | 6,3 | 6,3 | 6,4 | 7,0 | 8,1 | 5,9 |
| Теплота сгорания высшая, Сухого беззольного состояния, Q^{daf} , ккал/кг | 6950 | 6620 | 6900 | 6320 | 7430 | 7244 |
| Теплота сгорания брикета, сухого беззольного состояния, Q^{daf} , ккал/кг | 8550 | 8275 | 8625 | 8325 | 8545 | 8693 |
| Гуминовая кислота, сухого беззольного состояния, $(HA)^{daf}$, % | 40,5 | 54,2 | 28,6 | 4,5 | 5,8 | 11,5 |
| Выход жидких продуктов на ОМП (Т=420°C, 15=мин., уголь:ПО=1:2, kat-боксит), % | 60,5 | 59,5 | 61,4 | 43,5 | 60,5 | 51,3 |

ПРОЕКТ «СОЗДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО НАУКОЕМКОГО УГЛЕНЕФТЕХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА, ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ 65 ТЫС.Т. УГЛЯ В ГОД»

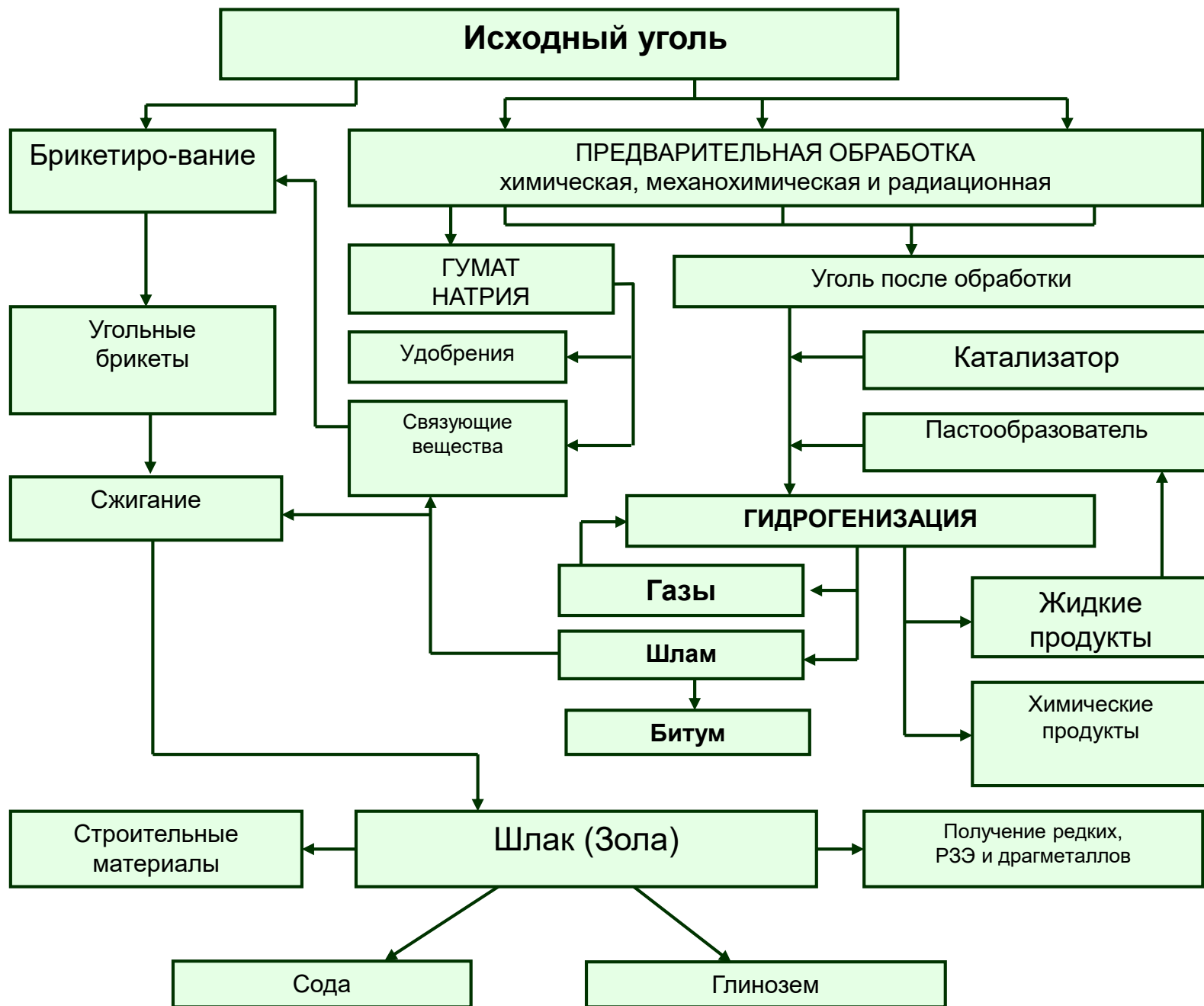
Цель проекта: Внедрение разработанной в ДГП НИИ НХТиМ технологии гидрогенизации угля в жидкую синтетическую нефть и получение горючесмазочных материалов и других товаров с повышенной добавочной стоимостью.

На какой стадии данный проект:

Закончены НИР, НИОКР, изготовлен пилотный стенд производительностью 50 кг в сутки, на котором оптимизированы основные технологические параметры. Разработан рабочий проект создания угленефтехимического комплекса производительностью 65 тыс.тонн угля в год. Изготовлена часть экспериментального технологического оборудования.

На основе проведенной научно-технической и конструкторской работы выполнен проект комплекса лицензированным проектно-конструкторским институтом ДГП ГНПО ПЭ «Казмеханобр». Технологическая аппаратура может быть изготовлена лицензированным предприятием ОАО «Машиностроительный завод им. С.М. Кирова» г.Алматы.

Комплексная химико-технологическая переработка угля



Направления переработки угля:

- на синтетическое жидкое топливо (бензин, дизтопливо, мазут, легкие и тяжелые масла), на гудрон и асфальт;
- на синтетический газ;
- на кокс и полукокс для восстановления ферросплавов, фосфора и карбида кальция;
- на сорбенты и активные угли в качестве носителей катализаторов;
- на топливные брикеты;
- на различные химические продукты.

Технико-экономические показатели

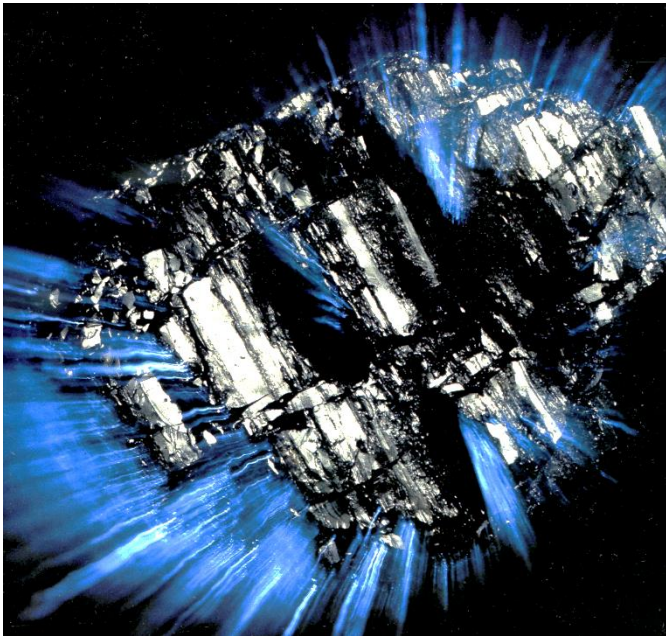
1. Объем перерабатываемого угля в год – 65 тыс. т. В ГСМ
2. Готовая продукция:
 - Бензин – 9 тыс. тонн
 - Дизельное топливо – 16 тыс. тонн
 - Синтетические газы – 4,8 тыс. тонн
 - Угольные брикеты – 40 тыс. тонн

Новизна предлагаемых в проекте решений.

По сравнению с зарубежными аналогами (российскими, германскими, американскими, японскими, и южно-африканскими) разработанная в ДГП НИИ НХТ_иМ РГП КазНУ им аль-Фараби технология имеет отличия, обуславливающая новизну проекта:

- Предварительная подготовка включает механическую обработку угольной пасты;
- Гидрирование продуктов деструкции угля осуществляется в присутствии разработанных нами катализаторов;
- Фракции «угольной нефти» выше 500 °С используется в качестве растворителя угля и связующего при производстве угольных брикетов для получения битумов;
- В проекте применены оригинальные технологические решения:
 - Сушка и термopодготовка угля в установке нисходящей сушки;
 - Переработка шлама с применением современных осадительных центрифуг;
 - Отсутствие введения специальных добавок (например, антрацен или лигнин), инициирующих термолиз и препятствующих протеканию реакций полимеризаций и поликонденсации);
 - Отсутствие применения в составе пастообразователя в качестве донора-водорода предварительно гидрированных фракций.

Переработка углей в газообразные и жидкие топлива



Получения битума из шлама «угольной нефти»

Целью данной работы является получение битума из «угольной нефти», определение его свойств и физико-механических показателей, а также предложение способов улучшения его качества.

Шлам «угольной нефти» состоит из органической (48,15-48,90 масс.%) и минеральной (~51,5 масс. %) частей, поэтому его использовали для получения битума и битумных композиций.



Физико-механические показатели битума марки МГ70/130

| Показатели | Битум из «угольной нефти» | Битум марки МГ | Методы испытания |
|---|---------------------------|----------------|------------------|
| Условная вязкость по вискозиметру с отверстием при 60° С, с | 82 | 71-130 | ГОСТ 11503 |
| Количество испарившегося разжижителя при выдерживании битума в термостате (110°С, 5 ч.), % масс, не менее | 6,7 | 7 | ГОСТ 11504 |
| Температура размягчения остатка после определения количества испарившегося разжижителя, °С не ниже | 24 | 29 | ГОСТ 11506 |

Физико-механические показатели битума марки БНД 130/200

| Показатели | Битум | Битум марки БНД 130/20 | Методы испытания |
|---------------------------------------|-----------|------------------------|------------------|
| Пенетрация при 25°С, 0,1мм | 190 | 131-200 | ГОСТ11501 |
| Температура размягчения по К и Ш, °С | 46 | 40 | ГОСТ11506 |
| Температура хрупкости (по Фраасу), °С | - 30 | -18 | ГОСТ11507 |
| Индекс пенетрации | +2,1 | 46-190 | ГОСТ22245 |
| Интервал пластичности | 55,3~76°С | 46-190 | ГОСТ22245 |



Переработка первичной смолы полукоксования угля

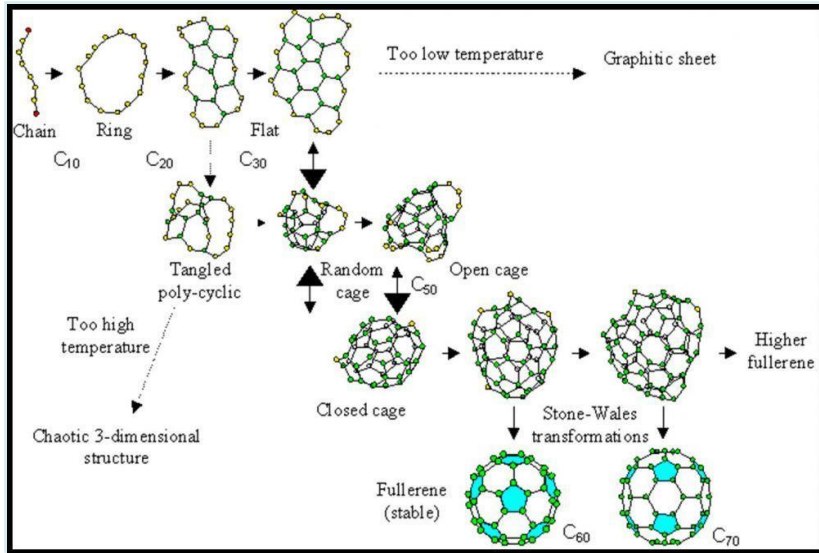


Разработана новая концепция переработки первичной коксохимической смолы, полученной из Шубаркольского угля заключающаяся в предварительном облагораживании смолы под невысоким давлением (до 5 МПа) в присутствии Мо-содержащего катализатора $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ с последующим получением моторных топлив.

Результаты облагораживание первичной смолы. $T=400^\circ\text{C}$, $P=5\text{МПа}$, кат. 0,05масс.% MoS_2

| Катализатор | Темпе- ратура, $^\circ\text{C}$ | Выход жидких продуктов, масс. % | | | $\Sigma\text{Ж.п.}$ | Выход, газа масс, % | Шлам, Масс. % | Потери масс. % |
|------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------|------------------------|------------------|-------------------|
| | | до 180°C | 180- 250°C | 250- 320°C | | | | |
| Без катализатора | 400 | 7,80 | 15,30 | 24,0 | 47,1 | 37,25 | 8,25 | 7,5 |
| 0,05 масс. % | 350 | 4,25 | 6,45 | 23,3 | 33,9 | 34,00 | 14,2 | 15,8 |
| | 400 | 14,7 | 18,7 | 31,7 | 65,2 | 10,80 | 17,5 | 6,00 |
| | 450 | 10,3 | 7,60 | 13,7 | 31,6 | 37,00 | 17,3 | 13,0 |

Экстракция угля органическими растворителями



Актуальность темы - перспективность использования процесса экстракции угля в качестве источника получения ценнейших для химической промышленности органических углеводородов.

Цель работы - подбор эффективного растворителя и температурного режима для процесса экстракции угля с целью получения углеводородного сырья для органического и нефтехимического синтезов.

Переработка некондиционных бурых углей Казахстана

Рынок угля, потребности в угольных брикетах

- Объем рынка: потребность в угольных брикетах в Республике Казахстан в денежном выражении составляет 12 -20 млн. дол. США, а по коксовому продукту -45-65 млн. дол. США
- Предложенные нами брикеты подвержены более интенсивному горению, а использование термообработки брикетов способствует повышению теплотворной способности угля (исходное сырье имеет калорийность 3700 – 4000 ккал, а угольные брикеты – 6000-6500 ккал). При низкой цене на угольную мелочь стоимость таких брикетов не превышает стоимости каменных углей. Отсюда очевидна экономия средств для потребителей.
- В Республике Казахстан существует потребность в новых энергоносителях в виде топливных брикетов из бурого угля для металлургии. Это Аксуйский и Таразский ферросплавные заводы, которые потребляют восстановители, однако нет брикетной фабрики, а потребность составляет до 300 тыс. тонн в год по угольным восстановителям.

Получение препарата стимулятора роста растений из бурых углей

Технология получения основана на выщелачивании бурых углей. Оптимальное соотношение гидроокисей обеспечивает максимальный выход конечной продукции (до 70%). Буроугольное сырье просеивается с помощью просеивателя с металлической решеткой с диаметром круглых отверстий 2-2,5 мм. Затем идет процесс замачивания на смесителях с объемом 0,5 м³. Основным реагентом для выщелачивания служит 3%-ная каустическая сода (NaOH) с соотношением Т:Ж 1:0,5. Состав препарата – «ноу-хау» авторов.

Свойства препарата:

- повышает энергию прорастания и всхожесть семян, устойчивость растений к болезням (бактериозу, фузариозу, фитофторозу, хлорозу, мучнистой росе, пыльной головне) и экстремальным факторам среды (засолению почвы, борному токсикозу, засухе, пониженным температурам почвы и воды, заморозкам и др.), лимитирующим продуктивность агроценозов;
- повышает устойчивость риса в период раннего развития к затоплению слоем оросительной воды до 30-35 см в течение 25-27 суток, что обеспечивает успешное уничтожение просянок на рисовых чеках без применения противозлаковых гербицидов;
- способствует усиленному росту корней и надземной части растений;
- улучшает минеральное питание растений на низкопродуктивных почвах аридной зоны Казахстана на 25-30% за счет повышения коэффициентов использования питательных веществ из почв и вносимых удобрений;
- снижает содержание нитратов в сельскохозяйственной продукции на 25-40 % и отрицательное действие внесенных в почву пестицидов;
- ускоряет созревание зерновых, зернобобовых, кормовых масличных, технических, бахчевых, плодово-ягодных, овощных культур открытого и защищенного грунта, а также картофеля на 7-16 суток;
- увеличивает урожайность сельскохозяйственных растений в среднем на 20-65 %, лугопастбищных многолетних трав на 25-37 %;
- улучшает биологическую и пищевую ценность производимой продукции, а также продлевает сроки ее хранения.

Получение углещелочных реагентов из бурого угля

Разработана технология переработки бурого угля с вовлечением в производство некондиционной части, получением высококачественных углещелочных реагентов для обеспечения нефте- и газодобывающих отраслей эффективным стабилизатором и понизителем вязкости буровых растворов. Вовлечение в производство некондиционной и малоценной, с энергетической точки зрения, части угля будет способствовать снижению эколого-экономических последствий при эксплуатации месторождения и обеспечит безотходность производства.

Высокие технологические показатели углещелочных реагентов из угля установлены на реальных буровых глинистых растворах из местных малоколлоидных и бентонитовых глин.

Разработаны технологическая схема и производственная линия пилотного производства углещелочного реагента. Экспериментально определены оптимальные технологические параметры опытного производства.

Выпущена опытная партия углещелочного реагента, высокие технологические характеристики которого подтверждены в условиях реального бурения на нефтяных промыслах Западного Казахстана.

Технология переработки горючих сланцев

горючие сланцы



Горючие сланцы (ГС) являются одним из перспективных видов органического сырья, которые могут в значительной степени компенсировать, а в будущем и заменить нефтепродукты и газ. В отличие от других видов ТГИ, горючие сланцы содержат значительные количества водорода в органическом веществе. На территории Казахстана к настоящему времени выявлено около 25 месторождений ГС.

ГС Кендырлыкского месторождения представляют собой высококачественное сырье для перегонки с получением искусственного моторного топлива. Главное их преимущество – минимальный процент серы.

В настоящей работе приведены результаты исследований по гидрогенизации кендырлыкского горючего сланца для получения компонентов моторных топлив. Гидрогенизацию осуществляли в НИИ НХТим в интенсивно встряхиваемом реакторе объёмом 0,2 л и в МГГУ на стендовой проточной установке с объёмом реактора 0,8 л.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Запасы угля значительно преобладают над запасами нефти и газа. Из важнейшего источника твердого топлива могут быть получены путем несложных технологических превращений газообразные и жидкие продукты, которые являются не только ценными и технологичными источниками тепла, но и важнейшими исходными продуктами для получения разнообразных химических веществ и композиционных материалов.
- КАЗАХСТАН обладает огромной минерально-сырьевой базой каменных и бурых углей, что создает хорошие предпосылки для развития углеперерабатывающих производств. Общие запасы угля составляют 170 млрд. т, а разведанные достигают 60 млрд. т. Из них 12,1 млрд. т составляют бурые угли. 30-40 % превращаются в неостребованную угольную мелочь, которая хранится в отвалах, негативно воздействуя на окружающую среду. Образующие при добыче бурых углей штыб обуславливает поиска новых путей эффективного использования угольной мелочи и отходов других производств.
- Наша технология решает: -проблему утилизации отходов бурого угля угледобывающих предприятий; - получение жидкого топлива, топливных брикетов, гуминовых препаратов стимуляторов роста растений и углещелочного реагента из угольного штыба с улучшенными потребительскими качествами; - улучшение экологической ситуации региона; -увеличение ассортимента выпускаемой продукции разреза; -дополнительный доход; -импортозамещаемость; -конкурентноспособность.
- Предлагаемые нами технология может быть достаточно эффективно применены для производства широкого ассортимента продукции топливного и химического назначения с использованием процессов газификации, прямой гидрогенизации, коксования, пиролиза, гидропиролиза и др. и решают вопросы утилизации не только угольных штыбов, но и выпускать угольный продукт, обладающий новыми потребительскими свойствами.
- Степень готовности для реализации указанных процессов и производств в настоящее время находятся на разной стадии завершенности, но все технологии могут быть относительно быстро доработаны применительно к сырью после принятия решений об их промышленной реализации.



Руководитель:
Каирбеков Жаксынгай
д.х.н., профессор



Ответственный исполнитель:
Желдыбаева Индира Мухаметкеримовна
PhD-доктор

Исполнители:



Ешова Жания
Турлухановна
к.х.н., доцент



Смагулова Назым
Тлеугаевна
к.х.н., асс.профессор



Ермолдина Эльмира
Тлеубаевна
PhD-доктор



Байжомартов
Беделжан
Бауыржанович
PhD-доктор



Суймбаева Салтанат
Маликовна
PhD-докторант

Контакты: 8(727)2921786, 87026669796, 87079669796
E-mail: indiko_87@mail.ru; Jeldybayeva@gmail.com

Спасибо за внимание!