

Tomasz Chmielniak*, Marek Ściążko**

KONCEPCJA ZGAZOWANIA WĘGLA BRUNATNEGO DLA WYTWARZANIA WODORU

1. Wprowadzenie

Udokumentowane zasoby paliw kopalnych oraz prognozy ich zużycia wskazują na wzrost znaczenia węgla jako źródła energii i surowca dla przemysłu chemicznego. Technologia zgazowania stanowi efektywną metodę wytwarzania paliw gazowych, wykorzystywanych produkcji energii lub jako surowiec do produkcji substancji chemicznych, w tym wodoru. Najbardziej intensywnie rozwijanymi technologiami zgazowania węgla są procesy wykorzystujące reaktory dyspersyjne (*entrained bed*). Znajduje to potwierdzenie w planowanych do roku 2010 wdrożeniach, z których praktyczne wszystkie dotyczą reaktorów tej konstrukcji [1].

Wodór jako surowiec chemiczny jest powszechnie stosowany szczególnie w przemyśle przerobu ropy naftowej oraz w przemyśle syntezy organicznej i nawozów sztucznych. Obecnie duże nadzieje wiąże się z przemysłowym wykorzystaniem wodoru jako paliwa w wysokopiętnych silnikach samochodowych, a także z elektrochemicznym spalaniem wodoru w ogniach paliwowych.

2. Konfiguracja układu

Przedmiotem analizy była instalacja produkcji wodoru, zintegrowana ze zgazowaniem węgla brunatnego ze złoża Legnica. Wydajność instalacji założono na poziomie 7 mln ton rocznie węgla surowego o wilgotności 50%. Przyjęto, że energia elektryczna stanowi produkt uboczny i wytwarzana jest wyłącznie z pary generowanej w układzie.

Głównymi kryteriami wyboru poszczególnych węzłów technologicznych były: przydatność technologiczna (z uwagi na charakterystykę paliwa), strategia produkcji (maksymali-

* Centrum Badań Akredytowanych, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

** Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

zacja wytwarzania wodoru), dostępność technologii w skali komercyjnej oraz jej efektywność procesowa i ekonomiczna.

Do obliczeń procesowych i oceny techniczno-ekonomicznej przedsięwzięcia przyjęto następującą konfigurację układu (podstawowe węzły technologiczne):

- układ produkcji tlenu: układ wytwarzania tlenu oparty o technologię separacji kriogenicznej produkujący tlen o czystości 95%, azot technologiczny dla potrzeb własnych instalacji (transport węgla) oraz czysty argon;
- zgazowanie: reaktor dyspersyjny z suchym dozowaniem paliwa;
- wzbogacanie gazu w wodór: dwustopniowy proces konwersji CO;
- układ odsiarczania i separacji CO₂: dwustopniowy proces absorpcji H₂S i CO₂ z wykorzystaniem rozpuszczalnika Selexol;
- układ separacji H₂: adsorpcja zmiennociśnieniowa PSA;
- układ generacji energii elektrycznej: kocioł parowy (spalanie gazu resztkowego z instalacji separacji wodoru) i turbiny parowa.

2.1. Analiza rozwiązań technicznych głównych węzłów technologicznych

Reaktor zgazowania

Węgiel brunatny wydobywany ze złoża Legnica charakteryzuje się wysoką zawartością wilgoci (około 50%) w stanie surowym. Technologie zgazowania w reaktorach dyspersyjnych można podzielić na dwie zasadnicze grupy: z doprowadzeniem paliwa do reaktora w stanie suchym lub w zawieszinie wodnej.

Reprezentantem pierwszej grupy jest m.in. technologia Shell i Krupp Koppers Prenflo, drugiej GE Texaco i E-Gas (Destec/DOW). Przyjmując dopuszczalny udział węgla w zawieszinie wodnej na poziomie 66% i zawartość wody w węglu surowym 50%, udział ciała stałego w tak przygotowanym materiale wsadowym wyniesie 33%, a pierwiastka C jedynie 20%. Z analizy przeprowadzonej dla National Energy Technology Laboratory, DOE wynika, że użycie węgla brunatnego o zawartości wilgoci 30% spowoduje zmniejszenie sprawności zgazowania do 60% [2]. Pomijając czynnik ekonomiczny, teoretycznie istnieje możliwość wysuszenia węgla, a następnie przygotowania paliwa zawiesinowego, ale nie ma pewności, czy węgiel nie zaabsorbuje ponownie wody przed zadozowaniem go do reaktora [2].

Reasumując, dla zgazowania węgla brunatnych o wysokiej zawartości wilgoci najbardziej odpowiednie wydają się układy zgazowania w reaktorach przepływowych z suchym dozowaniem paliwa.

Wzbogacanie gazu w wodór

W przypadku procesów wytwarzania wodoru i separacji CO₂ konieczne jest zastosowanie procesu konwersji CO (WGS — *Water Gas Shift*), który pozwala na skupienie entalpii chemicznej gazu w strumieniu H₂ oraz koncentrację większości węgla zawartego w gazie

w strumieniu CO₂ [2–5]. Umożliwia to intensyfikację produkcji wodoru oraz zwiększa efektywność separacji CO₂ na kolejnych etapach obróbki gazu. Proces WGS jest dobrze opany i stosowany powszechnie w przemyśle, m.in. w produkcji wodoru z gazu ziemnego dla syntezy amoniaku [3]. W przypadku procesów zgazowania przykładem zastosowania konwersji CO jest instalacja Coffeyville Syngas Plant w USA (koks naftowy, Chevron Texaco) [6]. W celu maksymalizacji stopnia konwersji CO najczęściej stosowany jest proces dwustopniowy [3].

Układ odsiarczania i separacji CO₂

W procesach odsiarczania gazów i separacji CO₂ najczęściej rozpatrywanymi technologiami znajdującymi zastosowanie praktyczne są: absorpcja, adsorpcja, separacja membranowa i kriogeniczna. Technologiami dobrze poznanymi i stosowanymi od wielu lat są technologie oparte na procesie absorpcji chemicznej. Dla typowych ciśnień gazu opuszczającego reaktor zgazowania najbardziej ekonomiczną metodą separacji z punktu widzenia zapotrzebowania energetycznego jest absorpcja fizyczna.

W większości dostępnych opracowań dotyczących analiz układów zgazowania połączonych z produkcją wodoru czy separacją CO₂ autorzy rozpatrują jako układ referencyjny dwustopniową technologię Selexol [4, 6–10].

Układ separacji H₂

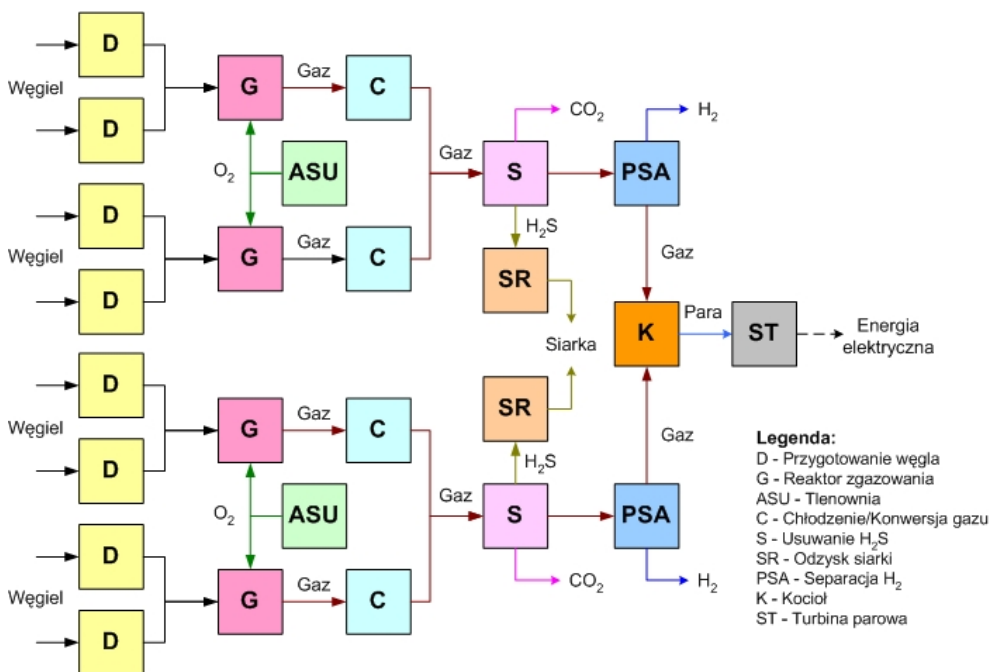
Aktualnie wykorzystywanymi na skalę przemysłową technologiami separacji wodoru z gazów procesowych są adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA — *Pressure Swing Adsorption*), układy membranowe (polimerowe) oraz separacja kriogeniczna [11–12].

Najbardziej rozpowszechnionym procesem w przemyśle rafineryjnym czy w układach zgazowania jest technologia PSA. Dla typowych warunków przebiegu procesu w układach zgazowania węgla (wysoka koncentracja wodoru powyżej 50%, duże strumienie i ciśnienia gazu procesowego) stanowi on obecnie najkorzystniejszą opcję technologiczną i rozpatrywany jest jako rozwiązanie standardowe w publikowanych analizach potencjalnych możliwości produkcji wodoru zintegrowanego ze zgazowaniem węgla [4, 5].

2.2. Schemat technologiczny

Biorąc pod uwagę przyjętą wydajność układu oraz skalę komercyjnie oferowanych układów zgazowania węgla, przyjęto, że instalacja wytwarzania wodoru składać się będzie z 4 reaktorów zgazowania. Każdy z reaktorów obsługiwany będzie przez 2 ciągi kruszenia i wstępnego suszenia węgla brunatnego oraz jedną tlenownicę. Założono ponadto, że siarka, ditlenek węgla oraz wodór wydzielane będą w 2 ciągach technologicznych, a energia elektryczna produkowana będzie przez jedną turbinę parową, skojarzoną z kotłem gazowym.

Układ ciągów technologicznych instalacji przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat technologiczny instalacji wytwarzania wodoru zintegrowanej ze zgazowaniem węgla brunatnego

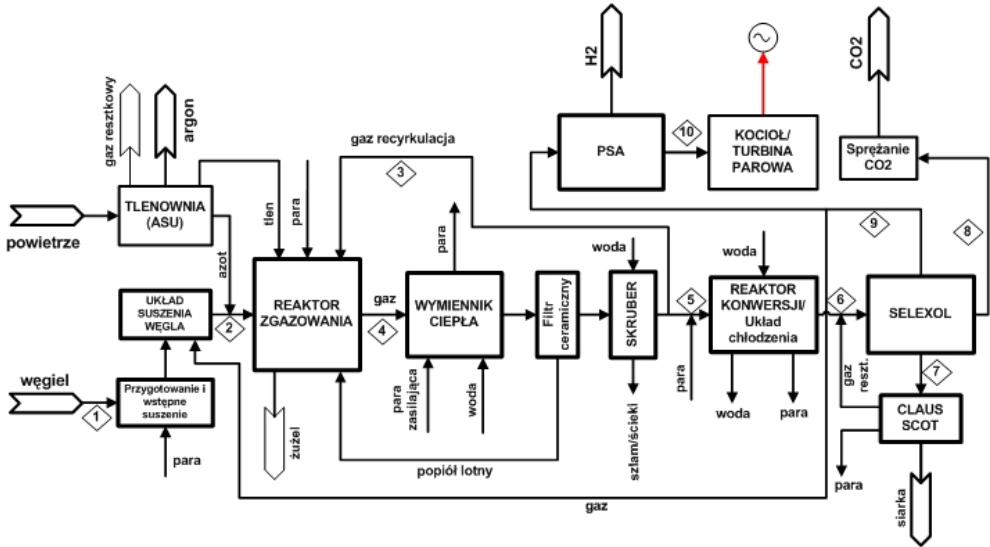
3. Obliczenia procesowe

3.1. Schemat i opis procesowy

Uproszczony schemat procesowy instalacji przedstawiono na rysunku 2.

Węgiel surowy (1) w ilości 940 t/h i o wilgotności 50% poddawany jest procesom rozdrabniania i suszenia wstępnego. Medium suszącym jest para wodna 0,5 MPa doprowadzana z kotła parowego. Wysuszony węgiel (wilgotność 15%) o uziarnieniu < 8 mm kierowany jest do układu suszenia i mielenia, który stanowi integralną część instalacji zgazowania. Zgazowanie rozdrobnionego węgla w ilości 511 t/h (2), o wilgotności 8% i granulacji 90% poniżej 100 μm w układzie 4 generatorów dyspersyjnych odbywa się za pomocą tlenu i pary wodnej. Tlen (95% czystości) do instalacji doprowadzany jest z układu kriogenicznej separacji powietrza (ASU). Układ separacji powietrza wytwarza również azot wykorzystywany do transportu węgla do reaktora oraz czysty argon. Do górnej części reaktora doprowadzany jest wstępnie oczyszczony i ochłodzony gaz procesowy (3) w celu zestalenia unoszonych cząstek stopionego popiołu. Płynny żużel po zestaleniu (kąpiel wodna) wyprowadzany jest

na zewnątrz reaktora. Surowy gaz (4), o temperaturze 1040°C, kierowany jest z reaktora zgazowania do wymiennika ciepła, a następnie do filtra ceramicznego, gdzie następuje oddzielenie pyłów, które zawracane są do reaktora zgazowania.



Rys. 2. Schemat procesowy instalacji wytwarzania wodoru

W układzie wymiany ciepła wytwarzana jest para przegrzana o temperaturze 565°C, która doprowadzana jest do turbiny parowej. Powstająca w wymienniku para średnotemperaturowa wykorzystywana jest do nasycania gazu przed reaktorem konwersji, zgazowania i generacji energii elektrycznej (zasilanie kotła). Ochłodzony do 240°C i oczyszczony gaz kierowany jest do układu skruberów, a następnie do reaktora konwersji CO (5; WGS). Wytwarzana w reaktorze para doprowadzana jest do wymiennika ciepła za reaktorem zgazowania. W reaktorze WGS konwersji ulega 98% CO. Gaz opuszczający reaktor kierowany jest na chłodnicę i po ochłodzeniu do 37°C (6) do układu usuwania składników kwaśnych i ditlenku węgla (Selexol). W dwustopniowym układzie absorpcji Selexol następuje rozdział gazu na 3 strumienie: gaz kwaśny (7), skoncentrowany strumień CO₂ (8) oraz gaz o wysokiej koncentracji H₂ (9). Gaz kwaśny z pierwszego stopnia instalacji Selexol (o dużym stężeniu H₂S) kierowany jest do instalacji usuwania siarki (Claus, Scot). Ditlenek węgla separowany jest ze sprawnością około 92%, a następnie sprężany do 12 MPa (w przypadku usuwania CO₂ do atmosfery ditlenek węgla nie podlega sprężaniu). Gaz o wysokiej koncentracji H₂ (86,4%) dzielony jest na dwa strumienie. Pierwszy (~1,7% strumienia głównego) kierowany jest do układu suszenia węgla, drugi do układu separacji wodoru PSA. W układzie PSA następuje rozdział gazu na czysty wodór (stopień czystości > 99,9%) i gaz resztkowy (10), doprowadzany do komory spalania kotła parowego. Separacja wodoru w układzie PSA

przebiega ze sprawnością 87%. W kotle produkowana jest para, która wraz z parą z głównego wymiennika ciepła wykorzystywana jest do produkcji energii elektrycznej.

3.2. Wyniki obliczeń procesowych

Do obliczeń przyjęto węgiel brunatny ze złoża „Legnica” o właściwościach zestawionych w tabeli 1. Założono, że dyspozycyjność układu wynosi 85% co stanowi 7446 godzin pracy instalacji w ciągu roku. Podstawowe warunki brzegowe działania układu zgazowania i poszczególnych węzłów technologicznych określono na podstawie danych literaturowych przyjmując technologię Shell jako najbardziej reprezentatywną na rynku spośród reaktorów zgazowania z suchym dozowaniem paliwa [1]. Symulację procesu przeprowadzono dla stanu ustalonego przy wykorzystaniu programu ChemCAD v.5.6.1 dla stanu ustalonego.

TABELA 1

Charakterystyka węgla (złoże „Legnica”, pokład II)

Nazwa oznaczenia	Jednostka	Stan roboczy	Węgiel do reaktora
Węgiel	%	32,31	59,45
Wodór	%	2,48	4,55
Azot	%	0,53	0,97
Siarka całkowita	%	0,38	0,70
Tlen	%	8,05	14,80
Wilgoć	%	50,00	8,01
Popiół	%	6,27	11,53
Wartość opałowa	kJ/kg	11 526	23 304
Ciepło spalania	kJ/kg	13 336	24 532

Przy zużyciu 940,1 t/h (7 mln/rok) węgla o wilgotności 50% instalacja produkuje 61,4 t/h wodoru o czystości powyżej 99,99%. Ponadto w układzie wytwarzana jest również siarka (3,5 t/h) oraz argon (18,32 t/h).

Generowana w instalacji para wykorzystywana jest do produkcji energii elektrycznej w ilości 230 MW_e.

W przypadku sprężania ditlenku węgla do 12 MPa (przygotowanie CO₂ do transportu i składowania) produkowana energia elektryczna pokrywa zużycie własne instalacji na poziomie 75%, a zbilansowanie potrzeb własnych układu wymaga doprowadzenia dodatkowych 77,8 MW_e. W przypadku usuwania CO₂ do atmosfery (brak sprężania CO₂) instalacja wytwarza 15,2 MW_e energii elektrycznej netto.

Podsumowanie wyników obliczeń w postaci zestawienia produkcji oraz zużycia surowców i czynników energetycznych przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Zestawienie produkcji oraz zużycia surowców i czynników energetycznych

PRODUKTY		
Wodór	t/rok	457 259
Siarka	t/rok	26 061
Argon	t/rok	136 411
Odpady w tym: CO ₂ (wyseparowany), azot, żużel, szlam, ścieki, spaliny, opary	t/rok	30 536 866
Razem produkcja	t/rok	31 156 597
Energia elektryczna	MWh/rok	1 712 878
SUROWCE		
Węgiel brunatny $w = 50\%$	t/rok	6 999 985
Powietrze do tlenowni	t/rok	11 317 920
Powietrze technologiczne	t/rok	11 190 147
Woda	t/rok	1 648 544
Razem surowce	t/rok	31 156 596
Energia elektryczna (CO ₂ sprężany do 12 MPa)	MWh/rok	2 292 102
Energia elektryczna (CO ₂ usuwany do atmosfery)	MWh/rok	1 599 624

4. Analiza efektywności ekonomicznej

Analizie poddano trzy warianty przedsięwzięcia, obejmujące produkcję wodoru bez i z opłatami za emisję CO₂ (warianty I i II) oraz produkcję wodoru z transportem i składowaniem CO₂ (wariant III).

W opracowaniu przyjęto, że we wszystkich przypadkach CO₂ jest separowany ze strumienia gazu w dwustopniowym układzie Selexol przed separacją wodoru. Separacja CO₂ ma korzystny wpływ na efektywność wydzielania wodoru z gazu procesowego w układzie PSA (wzrost koncentracji H₂ z 56 do 86,4% przed wlotem do układu PSA) [5] oraz wpływa na wzrost wartości opałowej gazu resztkowego.

Nakłady inwestycyjne na środki trwałe oszacowane zostały na poziomie 4388,6 mln zł (wariant I i II) oraz 4619,9 mln zł (wariant III). Obliczenia wykonano dla ceny wodoru i energii elektrycznej wynoszącej odpowiednio 4,27 zł/kg (informacje uzyskane z przedsiębiorstw branży chemicznej — poziom średni na rynku) i 140,8 zł/MW (średnia cena na przełomie roku 2005/2006 — dane giełdowe CIRE). Ponadto przyjęto opłaty za emisję CO₂ oraz koszty transportu i składowania CO₂ w wysokości 60,17 i 30,1 zł/t.

Zestawienie wyników analizy ekonomicznej przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Wskaźniki efektywności ekonomicznej inwestycji

Wskaźnik	Jednostka	Wariant I	Wariant II	Wariant III
Minimalna cena sprzedaży wodoru	zł/kg	2,6	3,75	3,55
Wartość zaktualizowana netto przepływów pieniężnych (NPV)	mln zł	5129,85	1692,15	2307,27
Wewnętrzna stopa zwrotu inwestycji (IRR)	%	16,91	12,26	13,43
Rentowność sprzedaży (stosunek zysku netto do wartości sprzedaży)	%	26,3÷43,4	5,8÷22,9	9,3÷27,4
Wskaźnik progno rentowności	%	51	83	76
Prosty okres zwrotu całkowitych nakładów inwestycyjnych	lata	7,2	9,58	9,6

Niezależnie od ponoszenia bądź nie opłat za emisję oraz kosztów transportu i składowania CO₂ analizowany projekt jest efektywny pod względem ekonomicznym, przy czym najwyższą efektywność wykazuje wariant I (bez opłat za emisję CO₂).

5. Podsumowanie

Zaproponowana konfiguracja instalacji produkcji wodoru bazuje na układach technologicznych obecnie dostępnych i zweryfikowanych w skali komercyjnej. Analiza opracowanej koncepcji wytwarzania wodoru z węgla brunatnego na bazie jego zgazowania wykazała jej pełną efektywność procesową i ekonomiczną. W warunkach krajowych, przy obecnych cenach i niepewności dostaw gazu ziemnego, stanowi ona korzystną alternatywę jako źródło względnie taniego surowca dla przemysłu chemicznego. Skala analizowanego przedsięwzięcia, w tym poziom produkcji wodoru, stanowi ekwiwalent 1,27 mld m³ gazu ziemnego, co w przypadku przemysłu nawozów sztucznych zaspokoiłoby jego roczne zapotrzebowanie na poziomie 50,8%.

LITERATURA

- [1] Gasification Database (7/2005) DOE, NETL
<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/database/GASIF2004.xls>
- [2] Gray D., Salerno S., Tomlinson G.: Polygeneration of SNG, Hydrogen. Power and Carbon Dioxide from Texas Lignite, Project No.: 0601CTC4, 2004, Mitretek Systems
- [3] Shoko E., McLellan B., Dicks A.L., Diniz da Costa J.C.: Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies. International Journal of Coal Geology, 65 (2006), 213–222

- [4] *Chiesa P., Consonni S., Kreutz T., Williams R.*: Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: "Performance and emissions". *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005), 747–767
- [5] *Matuszewski M., Rutkowski M.D., Schoff R.L.*: Research and Development Solutions, LLC (RDS); Comparison of Pratt and Whitney Rocketdyne IGCC and Commercial IGCC Performance; Report DOE/NETL-401/062006, 2006
- [6] *Korens N., Simbeck D.R., Wilhelm D.J.*: Process screening analysis of alternative gas treating and sulfur removal for gasification. Final Report, 2002, SFA Pacific, Inc. Mountain View, California
- [7] Evaluation of Innovative Fossil Fuel Power Plants with CO₂ Removal; EPRI, Palo Alto, CA, U.S. Department of Energy — Office of Fossil Energy, Germantown, MD and U.S. Department of Energy/NETL, Pittsburgh, PA, 2000. 1000316. Prepared by Parsons Energy and Chemicals Group Inc. and Wolk Integrated Technical Services
- [8] *Schoff R.L. et al.*: Updated Performance and Cost Estimates for Innovative Fossil Fuel Cycles Incorporating CO₂ Removal. Proceedings of the Nineteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, September 23–27, 2002
- [9] *O'Keefe L. et al.*: A Single IGCC Design for Variable CO₂ Capture. Proceedings of the gasification Technologies 2001 Conference, sponsored by the Gasification Technologies Council and EPRI, October 7–10, 2001
- [10] *Ravikumar R., Sabbadini G.*: Impact of Carbon Tax on Hydrogen/CO₂/Electricity Co-Production for Gasification Plants Compared to Natural Gas Based Combined Cycle and Hydrogen Plants; Proceedings of the Gasification Technologies 2002 Conference, sponsored by the Gasification Technologies Council and EPRI, October 27–30, 2002
- [11] *Miller G.Q., Stöcker J.*: UOP LLC; Selection of a Hydrogen Separation Process; NPRA Annual Meeting, San Francisco, California, 1989
- [12] *Whysall M., Ward Picio K.*: UOP LLC; Selection and Revamp of Hydrogen Purification Processes; AIChE Spring Meeting, Houston, Texas, 1999