

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА БУРОГО УГЛЯ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

О.М. Горелова, М.В. Денисов, М.Ф. Калмыков

В работе представлены исследования по определению фракционного состава и свойств жидкофазного продукта пиролиза бурого угля, который представляет собой альтернативу традиционному органическому сырью. Оценена возможность производства на его основе моторных топлив, что является более рациональным и экологичным способом использования бурого угля, нежели сжигание.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефть является основным источником органического сырья, но ограниченность ее мировых запасов и постоянный рост стоимости добычи вследствие вовлечения в эксплуатацию более труднодоступных месторождений стимулируют работы по созданию новых процессов химической переработки альтернативного органического сырья. Каменные и бурые угли, мировые запасы которых существенно выше, чем нефти и газа, рассматриваются в перспективе в качестве основных видов сырья для производства моторных топлив и продуктов органического синтеза. Таким образом, именно угли должны обеспечить плавный переход от ископаемого органического сырья к новым источникам энергии - солнечной, ядерной и другим, малодоступным пока человечеству [1].

Ископаемые угли представляют собой природные полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля [2]. Бурый уголь – ископаемый гумусовый уголь наиболее низкой степени углефикации; переходная форма от торфа к каменному углю, образованный из продуктов разложения остатков высших растений [3].

Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп. Эти фрагменты связаны между собой разнообразными способами, в том числе посредством алифатических связей углерод - углерод, углерод-кислород, углерод-азот, углерод-сера. Для молодых бурых углей характерно более высокое содержание гетероатомов (прежде всего кислорода) по сравнению с каменными углями, в составе которых преобладают конденсированные полиароматические фрагменты.

Из функциональных групп в угле обычно преобладают кислородсодержащие, входящие в состав фенолов, карбоновых кислот, спиртов, эфиров и карбонильных соединений. Наряду с органической массой в ископаемом угле присутствует минеральная часть, представленная такими элементами, как кремний, алюминий, кальций, железо и другие. В целом состав ископаемых углей более сложен, чем нефти, и может существенно различаться даже в пределах одного угольного месторождения.

Собственные запасы бурых углей в Алтайском крае достаточно велики и в настоящее время оцениваются в 34 млн. т. Месторождение бурого угля на территории Солтонского района было открыто еще в 80-х годах позапрошлого века [4]. При промышленном освоении всего месторождения, годовой добыче на уровне 0,8 – 1 миллиона тонн угля, а также производстве электроэнергии возможно оказать заметное влияние на экономику края.

Высокая влажность бурых углей, большое содержание мелочи затрудняют их сжигание в традиционных котлах, требуют переоборудование коммунальных котельных. В то же время, увеличение потребления ископаемых углей будет сопровождаться ростом экологической нагрузки на окружающую среду Алтайского края, поскольку при сжигании и переработке угля образуется больше вредных побочных продуктов по сравнению с нефтью и газом.

Снижение ущерба окружающей среде от угольной энергетики может быть достигнуто путем перехода к использованию экологически более безопасных видов топлива угольного происхождения. К ним относится облагороженный или "чистый уголь", синтетические газообразные и жидкие топлива, полученные путем химической переработки угля. Выбросы вредных веществ при использовании этих синтетических топлив значительно

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА БУРОГО УГЛЯ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

ниже, чем в случае применения рядового угля[5].

Синтетические жидкие топлива представлены котельным топливом (заменитель нефтяного мазута), моторными топливами и метанолом.

Получение из угля синтетических жидких топлив осуществляется различными методами[3]. Для этого используются процессы гидрогенизации, пиролиза, охижения растворителями.

До начала XX века пиролизом и коксованием каменного угля получали большинство химических продуктов. Эти процессы основаны на нагревании углей без доступа воздуха с целью их термической деструкции. При этом протекают две основные группы химических реакций:

1) деполимеризации органической массы угля с образованием органических молекул меньшей молекулярной массы;

2) реакции вторичных превращений образующихся продуктов (конденсации, полимеризации, ароматизации, алкилирования и другие).

Обе группы реакций протекают последовательно и параллельно. В конечном итоге в результате термических превращений образуются жидкие продукты (смолы пиролиза), газообразные продукты (CH_4 , CO , H_2 , углеводороды) и твердые продукты (кокс, полукокс).

Пиролиз осуществляют в различных температурных интервалах, в зависимости от назначения получаемых продуктов. Низкотемпературный пиролиз проводится обычно при 500 - 600°C, а высокотемпературный пиролиз - при 900 - 1100°C.

Современные процессы низкотемпературного пиролиза бурых углей ориентированы преимущественно на получение синтетического жидкого топлива и полукокса. Гидрогенизацией смол пиролиза можно получать моторные топлива, однако их стоимость пока выше, чем моторных топлив из нефти.

Несмотря на отсутствие экономического эффекта, значительные капитальные и эксплуатационные затраты, процессы охижения бурого угля представляют определенный интерес, поскольку:

- позволяют получать топливо с более высокими экологическими показателями чем исходный уголь;

- являются достойной альтернативой для получения моторных топлив и химических продуктов при ожидаемом дефиците нефти.

Все вышесказанное определяет целесообразность изучения процессов охижения бурого угля и создания технологии по переработке синтетических жидких продуктов. Это актуально и для Алтайского края, имеющего большие запасы бурых углей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью нашей работы являлось изучение фракционного состава и свойств жидкого продукта пиролиза бурого угля для определения возможности и целесообразности переработки его в моторные топлива.

Образец бурого угля Мунайского разреза (Солтонский район, Алтайский край) подвергался низкотемпературному пиролизу на лабораторной установке. Полученный жидкий продукт представлял собой двухфазную водно-органическую систему. После расслаивания смеси нами был выделен органический слой, который составил 58 % масс. Все дальнейшие исследования проводились только для данной углеводородной смеси, поскольку именно она могла содержать интересные компоненты, входящие в состав моторных топлив.

Продукты пиролиза углей, как и природное углеводородное сырье состоят из множества компонентов, поэтому при изучении их состава реализуются те же подходы, что и при изучении состава нефтей. Поскольку определение покомпонентного состава является трудоемким процессом, чаще всего определяют фракционный состав смесей. Соединения, испаряющиеся в заданном промежутке температуры, называются фракциями, а температуры начала и конца кипения - границами кипения фракции или пределами выкипания. Таким образом, фракционирование - это разделение сложной смеси компонентов на более простые смеси или даже отдельные составляющие[6].

Оценить возможность ректификационного разделения смеси можно с помощью ректификационного анализа или, так называемой разгонки по истинным температурам кипения (ИТК). На основании ее судят о качественном и количественном составе разделяемой смеси, а также о возможном наличии азеотропов.

На следующем этапе исследований нами было проведено изучение фракционного состава образца пироконденсата путем ректификационного анализа и разгонки по Энглеру.

Ректификационный анализ осуществлялся на стандартной лабораторной колонне

периодического действия «КТР» Клинского завода «Химлаборприбор» при атмосферном давлении. Высота ректифицирующей части колонны 1100 мм, диаметр – 20 мм. Ректифицирующая часть заполнена стеклянной насадкой, которая представляет собой одновитковые спирали диаметром около 2,5 мм с толщиной нити 0,4 мм. Общая эффективность колонны определялась по смеси бензол-дихлорэтан и составила 40 т.т. Определение массы фракций проводилось на аналитических весах с точностью 0,001 г.

Последовательный отбор проб проводился при флегмовых числах порядка R=30-35. В ходе разгонки контролировались температура паров в верхней части колонны и температура в кубе термометрами с ценой деления 0,1⁰ С.

При достижении температуры паров 65⁰С устанавливали флегмовое число и начинали отбор дистиллята. Разгонку завершали после прекращения орошения в колонне.

Температуры кипения определяли с учетом поправки на давление (отличие атмосферного давления от стандартного – 760 мм рт. ст.), которую определяли по формуле[7]:

$$t_p = 0,00016 \cdot (760 - P) \cdot (273,15 + T_{\text{кип}}),$$

$$T_{\text{ист}} = T_{\text{кип}} + t_p,$$

где $T_{\text{кип}}$ - температура кипения смеси, ⁰С;
P- атмосферное давление по барометру, мм рт. ст.;

$$T_{\text{ист}} - \text{истинная температура кипения, } ^\circ\text{С};$$

t_p – поправка температуры кипения, учитывающая отличие атмосферного давления от стандартного, ⁰С.

Технические возможности лабораторной ректификационной установки позволили выделить из смеси фракции с температурой кипения до 190 ⁰С.

Далее анализ фракционного состава проводился в приборе Энглера. Температура паров контролировалась термометром с ценой деления 0,1⁰ С. Масса фракций определялась с точностью до 0,001 г.

Результаты экспериментальных исследований представлены в виде материального баланса в таблице 1.

Разгонки по ИТК и Энглеру показали:

- изученный синтетический продукт содержит углеводородов прямогонной бензиновой фракции 24,48 % масс.;
- в составе исследованного образца дизельная фракция составляет 24,48 % масс.;
- содержание прямогонной керосиновой фракции составляет 26,64 % масс.;
- доля мазута в изученном образце 24,00 % масс.

- продукт пиролиза содержит около 75 % масс. так называемых «светлых» конденсатов.

Таблица 1

Материальный баланс фракционирования органического слоя жидкофазного продукта пиролиза бурого угля

| Номер фракции | Температура начала кипения фракции, ⁰ С | Температура конца кипения фракции, ⁰ С | Доля фракции от загрузки, % масс. |
|-----------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 65 | 76 | 3,24 |
| 2 | 76 | 85 | 7,16 |
| 3 | 85 | 90 | 3,92 |
| 4 | 90 | 100 | 2,32 |
| 5 | 100 | 105 | 1,16 |
| 6 | 105 | 136 | 4,00 |
| 7 | 136 | 152 | 2,68 |
| 8 | 152 | 190 | 1,84 |
| 9 | 190 | 200 | 4,40 |
| 10 | 200 | 210 | 6,40 |
| 11 | 210 | 220 | 8,00 |
| 12 | 220 | 230 | 6,00 |
| 13 | 230 | 250 | 1,20 |
| 14 | 250 | 330 | 20,80 |
| Кубовый остаток | 330 | н.у. | 24,00 |
| Потери | | | 2,88 |
| Итого | | | 100,00 |

Таблица 2

Показатель «бромное число» для полученных при фракционном анализе продуктов

| Номер фракции | Бромное число, г Br/ 100 г органического вещества |
|---------------|---------------------------------------------------|
| 1 | 17,32 |
| 2 | 19,44 |
| 3 | 18,28 |
| 4 | 44,16 |
| 5 | 52,35 |
| 6 | 44,41 |
| 7 | 112,36 |
| 8 | 100,25 |
| 9 | 98,23 |
| 10 | 79,25 |
| 11 | 84,77 |
| 12 | 45,06 |
| 13 | 39,66 |
| 14 | 143,82 |

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА БУРОГО УГЛЯ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Для выделенных фракций по известной методике было проведено определение «бромного числа» [8], которое показывает содержание в смеси непредельных и ароматических углеводородов. Результаты определений приводятся в таблице 2.

Высокие величины показателя «бромное число» свидетельствуют о значительном содержании в исследуемой смеси непредельных, ароматических, полиароматических соединений. Это неприемлемо для моторных топлив, так как:

- при сжигании топлива в двигателях будут протекать процессы полимеризации;
- полиароматические углеводороды обладают канцерогенными свойствами.

В рамках наших исследований с помощью метода жидкостной хроматографии определялось содержание таких полиароматических соединений, как нафталин, бенз(а)пирен, фенантрен, антрацен. Суммарная концентрация полиароматики достигает 20 % масс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа полученных в ходе исследований данных по фракционному составу и свойствам органической части жидкого продукта пиролиза бурого угля можно сделать следующие выводы:

1. Переработка углеводородной смеси, полученной при пиролизе бурого угля целесообразна по топливному направлению, поскольку содержание «светлых» конденсатов (бензина, керосина, дизельного топлива) достигает 75 %.

2. По содержанию непредельных, ароматических и полиароматических углеводо-

родов полученные фракции не будут соответствовать требованиям, предъявляемым к товарным моторным топливам.

3. Для улучшения качества получаемых из синтетического сырья топлив необходимо применять процессы насыщения непредельных и ароматических углеводородов, например, гидрирование.

4. Переработка бурого угля в моторные топлива является более эффективным и экологичным способом его использования, но потребует сложной и затратной технологии, что неконкурентноспособно при отсутствии дефицита нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уилсон К.Л. Уголь - "мост в будущее". М.: Недра, 1985, 496 с.
2. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р., Леви Р. Каталитические процессы переработки угля. М.: Химия, 1984, 623 с.
3. Кузнецов Б.Н. // Соросовский образовательный журнал, №6, 1996 г., С. 50-57.
4. Новости региона от 26.12.2008г. // Интернет-ресурсы: www.altaregion22.ru/region_news
5. В.И. Родионов, С.В. Пеканов // Экотехнологии и ресурсосбережение.- 2000 г., N4 с. 23-28.
6. И.А. Певнева, О.М. Горелова, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник, № 6, 2006, С. 43-47
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Органические растворители. Физические и химические методы очистки. - М.: ил., 1958, - 518 с.
8. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В., Практикум по органической химии: Учебное пособие., - М.: Химия, 1991, 303 с., ил.