

УДК (66.092.094.25.097+66.061):552.57

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОЦЕССА ОЖИЖЕНИЯ БАРЗАССКИХ УГЛЕЙ

Осипов А.В., студент гр.ТЭб-172, IV курс

Петров И.Я. к.х.н., н.с. ФИЦ УУХ СО РАН

Богомолов А.Р., д.т.н., заведующий кафедры теплоэнергетики КузГТУ

Ушаков К.Ю., ст. преподаватель кафедры теплоэнергетики КузГТУ

Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф.Горбачёва

г. Кемерово

В России история исследований по созданию технологий переработки твёрдых полезных ископаемых в продукты топливного и химического назначения насчитывает порядка 100 лет [1]. За это время было реализованы химико-технологические исследования, показавшие перспективы использования углей с высоким содержанием водорода в органической массе в качестве сырья для химической, нефте- и газохимической отраслей [1-4]. Крупномасштабные исследования привели к созданию в 1931 году двух полузаводских установок для полукоксования сапромикситов (одна в Москве, вторая в Кемерово) [4]. В процессе перегонки сапромикситов при температурах 500-550 °С было получено до 40% смолы и 20% надсмольной воды, что давало выход 103 кг бензина и 45 кг керосина с 1 тонны сапромиксита [5]. На основе полупромышленных экспериментов было принято решение о создании завода по ожижению углей мощностью 100 тыс. тонн угля в год, направленный на получение моторных топлив – бензина и керосина. Однако, в тот временной период были открыты крупные месторождения нефти и развивалось активное применение углей в энергетике, что в совокупности с репрессиями и необходимостью перепрофилирования завода в годы Великой Отечественной войны привело к полной ликвидации углеперегонного завода [1, 4]. С учетом ограниченности запасов нефти, и увеличения расходов на её добычу, в последние годы отмечается возобновление исследований по использованию горючих сланцев и углей для получения жидких продуктов, по своему составу сопоставимыми с нефтяными. Стоит отметить, что в исследованиях и уже апробированных технологиях отмечается особая важность водорода в процессах ожижения углей. Поэтому одной из характеристик угольного сырья, влияющих на

увеличение выхода жидких продуктов является отношение Н/С в составе органической массы угля.

Кроме традиционных добываемых углей (антрациты, каменные угли и бурые угли) в Кузбассе присутствуют угли сапропелевой породы. Подобные угли являются результатом трансформации в анаэробных условиях озер и мелководья морей органической массы планктона, спор и пыльцы растений, что явилось следствием формирования особенности этих углей – высокое содержание водорода до 12% и высокий выход летучих веществ (50-60%) [6].

Опыт работы завода по ожижению кузбасских углей Барзасского месторождения в 1930-е годы [1,4] показал необходимость проведения более глубоких исследований поведения вещества сапропелей в процессах их термической переработки, в том числе обоснование параметров и стадий процесса их переработки в химические продукты. При рассмотрении процесса прямого ожижения с упрощенной точки зрения, чтобы превратить твердое угольное вещество в жидкость, крупные макромолекулы угля должны быть разбиты на более мелкие молекулы, а водород следует добавить в состав этих более мелких молекул для получения жидкого топлива с требуемым соотношением Н/С [7]. Помимо водорода, содержащегося в угле, уголь может реагировать с повышением выхода продуктов ожижения с водородом, поступающим извне, то есть в присутствии органических растворителей (доноров водорода) и катализаторов. Такие процессы объединяют под терминами *прямое ожижение* или *каталитическое прямое ожижение углей* [6, 8-14].

Одним из примеров комплексной оценки повышения эффективности прямого ожижения с использованием растворителей-доноров водорода может служить работа авторов [15]. В их работе была изучена взаимосвязь между типом угля, растворителем, температурой и средой реакции. Реакции проводили при низком соотношении растворитель/уголь и без добавления катализатора. В выбранных углях было низкое содержание пиритной серы, чтобы максимально исключить влияния минеральной части как возможного катализатора реакции прямого гидрирования. Все выбранные растворители для исследования являлись одной из составляющих нефти. Растворители варьировались от алкана с прямой цепью (эйкозан), алкилированных ароматических соединений (1-диизопропилбензол, 1,2,4,5-тетраметилбензол) до полностью ароматических (пирен). Они были выбраны на основе содержания ароматических веществ и соотношений Н/С, чтобы обеспечить достаточно широкие диапазоны исследования по обоим свойствам. В качестве среды реакции были выбраны нейтральная среда – N_2 и восстановительная среда – H_2 . В работе авторы показывают, что конверсия в жидкие продукты увеличивается по мере увеличения ароматичности растворителя. При этом выбор любого угля и реакция с ним в среде N_2 при 400-450 °С без растворителя дадут конверсию 20% (среднее значение результатов, полученных в этих условиях). Добавление растворителя способствует увеличению конверсии до 24%, однако при использовании

пирена в качестве растворителя обеспечивается дальнейшее улучшение выходов продуктов превращения до 33 %. Дальнейшее увеличение конверсии угольного сырья, по мнению авторов, могут быть получено путем точного подбора оптимальных условий реакции (температуры и давления). Авторы [12] подтверждают, что при добавлении донора водорода при прямом сжижении угля достигается высокое качество жидкого топлива, а также химических веществ, при высокой термической эффективности 65-70%. Ранее авторы исследовали распределение продукта ожижения, структурное изменение угля в реакции с использованием в качестве растворителя тетралина в среде N_2 при различных температурах процесса. В качестве растворителей были выбраны донорный растворитель тетралин и недонорный растворитель 1-метилнафталин. Два растворителя были приняты для того, чтобы показать необходимость источника водорода для реакции в инертной и восстановительной атмосфере (N_2 , H_2 соответственно). Авторы утверждают, что на стадии предварительного нагрева и газообразный водород и тетралин способны ингибировать реакцию ожижения. Кроме того, тетралин вносит большой вклад в конденсацию водорода и является более привлекательным для использования в реакциях превращения угля в жидкие продукты, чем газообразный H_2 . Так как в присутствии достаточного количества тетралина влияние предварительно нагретой атмосферы, то есть N_2 и H_2 , на выходы продуктов гидроожижения является пренебрежимым. Результаты показывают, что тетралин оказывает значительное влияние на выход угольных жидкостей и конверсию угля на стадии предварительного нагрева.

На сегодняшний день, несмотря на широкий спектр исследований и технологий переработки углей низкой степени метаморфизма, отсутствуют обоснованные технологии для ожижения именно сапропелей Барзасского месторождения. Процесс переноса отработанных технологий по ожижению углей низкой степени метаморфизма и горючих сланцев на сырьё Барзасского месторождения сложен ввиду отличий по составу и свойствам. Поэтому, исследования, связанные с получением информации, ее анализа и построение основных закономерностей термических превращений Барзасского сапропелевого угля в ходе его ожижения, актуальны для разработки теоретических основ в развитии углехимического кластера на территории Кузбасса. Ранее была проведена серия экспериментов для выявления влияния температурных и барических условий в процессе термической переработки барзасских углей на установке с реактором непроточного типа объёмом 200 мл [16, 17]. Для создания рентабельной технологии переработки углей Кузбасса в ценные продукты, востребованные на рынке в месте добычи запланировано изучение процесса термического превращения низкометаморфизованных и сапропелевых кузбасских углей (барзасских сапромикситов) в автоклаве при различных температурах, давлениях и продолжительности термообработки в углекислотной и водородной средах в присутствии водорододонорного растворителя. Для возможности проведения экспериментов с водорододонорным растворителем необходимо было

произвести модернизацию экспериментальной установки по термической конверсии углей с переходом на автоклав объемом более 200 мл. Для этого была изготовлена установка с реактором непроточного типа (рис 1, 2), представляющим собой автоклав для возможности работы при необходимых высоких давлениях и температурах (объем реактора составляет 435 см³). В качестве растворителя был выбран тетралин – вещество представляющее из себя бесцветную жидкость, не растворяющуюся в воде, которая имеет температуру кипения $t_{\text{кип}} = 207,6^{\circ}\text{C}$ при нормальных условиях; обладает химическими свойствами ароматических соединений; содержится в дизельных фракциях нефти, каменноугольном масле. Тетралин является донором водорода во многих современных схемах получения жидких продуктов из угля. При его добавлении к измельченному углю достигаются два эффекта: первый — растворение угля в тетралине, второй — гидрирование угля путем переноса водорода от тетралина к углю, имеющему дефицит водорода.

При проведении экспериментов в реактор-автоклав загружается уголь (фракция 2-3 мм.) в различном соотношении с растворителем (тетралином), после чего в реактор через вентиль, расположенный в верхней части реактора, подаётся газ (водород или углекислота) с начальным давлением от 1 до 2 МПа. В муфельной печи происходит нагрев реактора до температуры заданной в методике эксперимента с постепенным увеличением давления вплоть до 20 МПа. Скорость нагрева образцов в реакторе составляет 8–12°С/мин. Температура процесса контролируется хромель-алюмелевой термопарой, а давление в системе – манометром. При достижении заданной в методике исследования температуры внутри реактора нагрев отключается и происходит регулирования подачи энергии с помощью регулятора температуры с поддержанием заданной температуры процесса. Продолжительность процесса составляет 20 мин, после чего происходит извлечение реактора из печи и охлаждение его до комнатной температуры. Твёрдые, жидкие и газообразные фракции, после реакции, отбираются и отправляются на анализ.

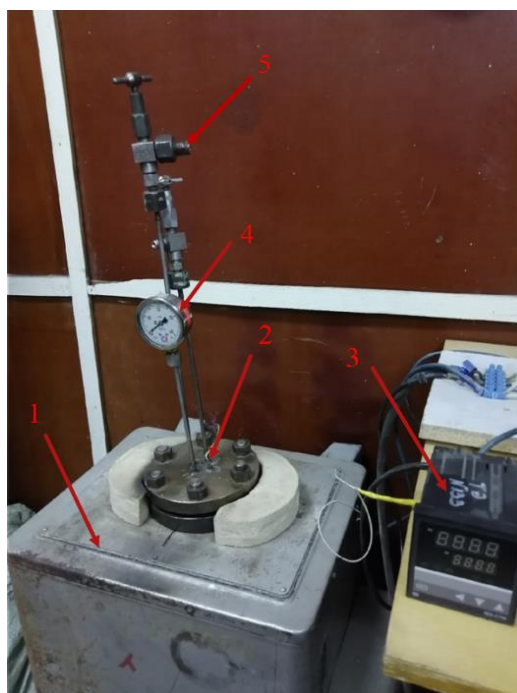


Рис.1. Фото установки для исследования термических превращений углей при различных давлениях и температурах: 1 - муфельная печь, 2 – хромель-алюмелевая термопара, 3 – регулятор температуры, 4 – манометр, 5 – вентиль для подачи и отбора газа.

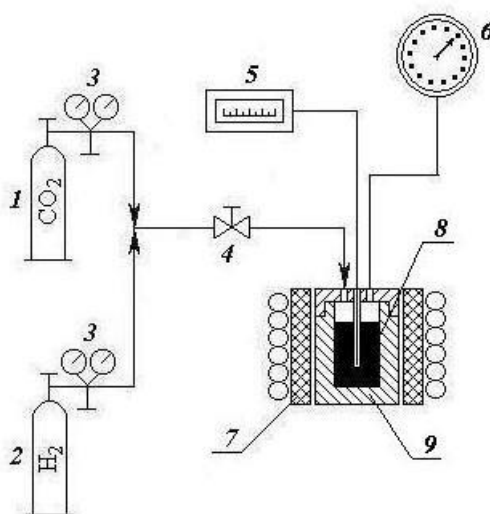


Рис. 2. Схема установки для исследования термических превращений углей в различных средах под высоким давлением: 1 – баллон с углекислым газом; 2 – баллон с гелием; 3 – газовый редуктор; 4 – вентиль; 5 – терморегулятор; 6 – манометр; 7 – электрическая печь; 8 – образец угля; 9 – автоклав.

На основе полученных данных составляется материальный баланс процесса, т.е. определяется выход (по массе) газов, твердого остатка и жидких продуктов. Контроль материального баланса процесса включает определение выхода (по массе) газов, твердого остатка и жидких продуктов. Основной показатель эффективности процесса – выход жидких продуктов на ОМУ (органическую массу угля).

$$Y_1 = [m_1/m_c] \times 100/[100 - W^a - C_{cat} - (100 - C_{cat}) \cdot A^d/100],$$

где Y_1 – выход жидких продуктов на ОМУ (%); m_1 – количество полученных жидких продуктов (г); m_c – навеска исходного угля (г); C_{cat} – концентрация добавленного катализатора в угольном сырье (масс. %); W_a – влажность исходного угольного сырья (масс. %); A^d – зольность исходного угля (масс.%).

Выход газов в пересчете на ОМУ для экспериментов в отсутствие растворителя будет рассчитываться по формуле:

$$Y_g = [(m_c - m_{sr} - m_1)/m_c] \times 100/[100 - W^a - C_{cat} - (100 - C_{cat})A^d/100],$$

где Y_g – выход газов в пересчете на ОМУ (масс. %); m_1 – количество полученных жидких продуктов (г); m_{sr} – количество полученных твердых смолосодержащих продуктов (г); m_c – навеска исходного угля (г); C_{cat} – концентрация добавленного катализатора в угольном сырье (масс. %); W_a – влажность исходного угольного сырья (масс. %); A^d – зольность исходного угля (масс.%).

Для экспериментов в отсутствие растворителя выход жидких продуктов может также определяться по выходу суммы мальтенов и асфальтенов, определяемых путем последовательной экстракции в аппарате Сокслета. Для экспериментов в присутствии растворителя выход жидких продуктов будет определяться по отношению разности между количеством жидких продуктов и количеством добавленного растворителя с поправкой на его конверсию (превращение в газообразные продукты), определенную из холостого опыта (соотношение уголь/растворитель = 0:1), к навеске исходного угля, т.е.:

$$\beta = [(m_1 - m_s)/m_c] \cdot 100\%,$$

где β – выход жидких продуктов (масс.%); m_1 – количество полученных жидких продуктов (г); m_s – количество добавленного растворителя (г); m_c – навеска исходного угля (г).

Основной показатель эффективности процесса – выход жидких продуктов на ОМУ (органическую массу угля):

$$\beta^{OMY} = \{\beta / [(100 - W^a - C_{cat} - (100 - C_{cat}) \cdot A^d/100)]\} \cdot 100\%,$$

где β^{OMY} – выход жидких продуктов в пересчете на ОМУ (масс.%); β – выход жидких продуктов (масс.%); C_{cat} – концентрация добавленного катализатора в угольном сырье (масс.%); W^a – влажность исходного угольного сырья (масс.%); A^d – зольность исходного угля (масс.%).

Содержание мальтенов и асфальтенов в продуктах ожижения определяется по результату их экстракции в аппарате Сокслета. Кроме того, жидкие продукты растворения исследуемых углей будут анализироваться методом хромато-масс-спектрометрии и ИКФП-спектроскопии с

использованием оборудования Кем. ЦКП. Твердые продукты растворения будут анализироваться методами элементного CHNS-анализа и ИКФП-спектроскопии (Кем. ЦКП).

С целью определения поправки на конверсию тетралина (превращение в газообразные продукты) был проведён холостой опыт с соотношением уголь/растворитель = 0:1 к навеске исходного угля, с исходным давлением $P_0^{cp.} = 1$ МПа в среде H_2 , средней температурой $T_{cp} = 444$ °С, давлении $P_t^{cp.} = 6,07$ МПа, выход газообразных продуктов составил около $Y_G \approx 2,58$ %.

По результатам анализа состава образующихся продуктов, а также по происходящим изменениям в твердом остатке углей, после определения оптимальных параметров процесса переработки углей Кузбасса, планируется разработка технологической схемы для ожижения сапропелитовых твёрдых горючих с получение сырья для химической и нефтехимической промышленности.

Список литературы

1. Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса / Г.И. Грицко, В.А. Каширцев, Б.Н. Кузнецов и др.; науч. Ред. Акад. А.Э. Конторович; Рос. Акад. Наук, Сиб. отд-ние, ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. – 126 с. ISBN 978-5-4262-0007-4
2. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013
3. Комплексная переработка горючих сланцев Волжского бассейна / Лapidус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г., Илясов В.Н. // Химия твердого топлива. 2018. № 2. С. 6-13.
4. Сапропелитовые угли - ценное сырье для органического синтеза / Исхаков Х.А., Кочетков В.Н., Корнилова В.П. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2004. № 1 (38). С. 62-63.]
5. Барзасские сапропелиты: Сб. Статей / Под ред. Н.М. Караваева. Л.: Госхимиздат, 1933. 130с.
6. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С.Головин, Т.Г. Гладун – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556с.
7. Burgess Clifford C., Song C. Direct Liquefaction (DCL) Processes and Technology for Coal and Biomass Conversion. Science and Technology // Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing. – New Delhi (India): Woodhead Publ. Ltd., 2011. – P. 105-154.
8. Hook M., Aleklett K. A Review on Coal-to-Liquid Fuels and Its Coal Consumption // Int. J. Energy Res. – 2010. – V. 34. – N 10. – P. 848-864. DOI: 10.1002/er.1596.

9. Akash B.A. Thermochemical Liquefaction of Coal // *Int. J. Therm. & Environ. Eng.* – 2013. –V. 5. –N 1. –P. 51-60. DOI: 10.5383/ijtee.05.01.006.
10. Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menendez R. Chemicals from Coal Coking // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – N 3. – P. 1608-1636. DOI: 10.1021/cr400256y.
11. You Q., Wu S.-Y., Y.-Q. Wu, Huang S., Gao J.-S., Shang J.-X. Product Distributions and Characterizations for Integrated Mild-Liquefaction and Carbonization of Low Rank Coals // *Fuel Process. Technol.* –2017. –V. 156. –P. 54-61. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.09.022.
12. Pan Hao. Effect of solvent and atmosphere on product distribution, hydrogen consumption and coal structural change during preheating stage in direct coal liquefaction / Pan Haoa, ZongqingBaia, RanranHoua, JunliXua, JinBaia // *Fuel* 211 (2018) 783–788 c
13. Zhang Y., Davis B.H. Indirect Liquefaction – Where Do We Stand? // *Catalysis*. V. 15. – Cambridge (UK): The Royal Society of Chemistry, 2000. – P. 138-184.
14. Jin E., Zhang Y., He L., Harris H.G., Teng B., Fan M. Indirect Coal to Liquid Technologies // *Appl. Catal. A.* – 2014. – V. 476. – P. 158-174. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.02.035.
15. Tomić J., Schobert H.H. Coal Conversion with Selected Model Compounds under Noncatalytic, Low Solvent:Coal Ratio Conditions // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. N 3. P. 709-717.
16. Влияние условий термообработки на процессы гидроожижения низкометаморфизованного угля / Ушаков К.Ю., Богомолов А.Р. Петров И.Я // Сборник конференции «IV Всероссийская научно-практическая конференция «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» - КузГТУ, декабрь 2019г.
17. Термические превращения барзасских углей при их ожигении в различных средах / Ушаков К.Ю., Богомолов А.Р. Петров И.Я, Трясунов Б.Г. // XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 6 т. Т.4: тез. Докл. – Санкт-Петербург, 2019г.