

УДК 662.6

Ушаков К.Ю. магистр 1 курса, ТЭм-161 (КузГТУ)

Зайцев А.П. Петерс А.Н, Жданов А.В., студенты группы ТЭб-141, III курс

Научный руководитель Богомолов А.Р., доцент, з.к. теплоэнергетики

(КузГТУ)

г. Кемерово

ПЕРСПЕКТИВЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ УГЛЕСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Россия располагает 20% запасами мирового угля, а это в свою очередь, около 725 млрд. т, что в 200 раз больше запасов природного газа. Кузбасс - угольное сердце России. Запасы угля на территории Кузнецкого угольного бассейна 600 млрд.т. В связи с тем, что в международном сообществе остро встает вопрос о замене традиционных источников энергии, создании так называемых безуглеродных зон, такой могучий запас полезных ископаемых в скором времени может стать невостребованным. Поэтому уже сейчас необходимо задумываться о альтернативном применении угля.

На наш взгляд перспективной технологией переработки углей, может быть сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) угля. Экстракция – растворение низкомолекулярных компонентов вещества и разрушение его надмолекулярной структуры с целью получения из него отдельных компонентов. Сверхкритическая флюидная экстракция представляет собой технологический процесс, основанный на уникальной способности растворителей в сверхкритическом состоянии экстрагировать из различных твердых и пористых структур растворимые компоненты. Изменение теплофизических характеристик веществ (температуры, давления, плотности, вязкости, коэффициентов диффузии и поверхностного натяжения), насыщающих твердую пористую структуру, приводят к уникальным явлениям, особенно, когда эти вещества приближаются к критической точке (состояние вещества с параметрами выше критических жидкость-газ или газ-жидкость(флюид). В критической точке две фазы, жидкая и газовая, становятся неразличимы. Такие физические свойства флюидов как плотность, вязкость, скорость диффузии являются промежуточными между свойствами жидкости и газа.

В сверхкритических средах возможно растворение молекул с различными размерами, молекулярной массой и полярностью. В настоящее время в качестве СКФ используется широкий спектр органических и неорганических соединений. Однако, наиболее популярным и широко используемым растворителем в сверхкритическом состоянии является CO₂, Имеющий критические параметрами температура 31,2°C, давление 7,2 МПа. Кроме того, диоксид углерода является

нетоксичным, негорючим и относительно недорогим веществом, которое при нормальных условиях является газом, что облегчает его разделение с целевыми продуктами после завершения процесса экстракции.

СКФЭ уже нашла свое применение во многих областях науки и техники. Таким методом еще около 35 лет назад научились получать полиэтилен высокого качества. Сверхкритические свойства CO₂ используются для полимеризации винилхлорида, стирола, акрилонитрила, винилацетата. Перспективным направлением является обработка полимерных материалов сверхкритическим CO₂, при которой происходит пластификация стеклообразных полимеров, приводящая к существенному снижению температуры стеклования. Удаление алкалоида кофеина и получение экстрактов хмеля являются примерами крупномасштабного применения сверхкритического состояния CO₂ в пищевой промышленности. Сверхкритическим CO₂ эффективно экстрагируются различные масла из растительного сырья: моно-, ди- и триглицериды и эфиры жирных кислот, пальмовое масло, рыбий жир. Применение сверхкритических флюидов позволило изменять свойства полимеров, металлов, текстильных материалов и получать новые модифицированные материалы с уникальными свойствами. Осуществление гетерогенных каталитических реакций в сверхкритических растворителях позволяет достичь высоких скоростей реакций, контролировать селективность, повысить и тепло- массоперенос, увеличить длительность действия катализатора, облегчить разделение продуктов реакции [1].

Проведенные исследования других авторов показывают, что флюид CO₂ обладает способностью фракционировать углеводороды. Предварительное извлечение углеводородов из углей, предназначенных для использования в энергетических целях, позволяет комплексно и рационально перерабатывать угольное сырье. Экстракция диоксидом углерода не приводит к дополнительному раскрашиванию и увлажнению угля, что важно для дальнейшей его переработки [2].

Целью предлагаемого проекта является исследование тепло-массообменных процессов сверхкритической углекислотной экстракции углей Кузбасса и оценка возможности использования разработанного способа в качестве технологии получения жидких углеводородов и карбонизата.

В ходе выполнения поисковых научных исследований предполагается решить следующие научно-технические задачи:

- * провести патентные исследования с аналитическим обзором современной научно-технической, нормативной, методической литературы;
- * провести анализ банка данных сырьевой базы;

- * провести сравнительный анализ экстракции углеводородов из углеродосодержащих материалов различными растворителями в состоянии флюида;
- * разработать схему установки для исследования процессов сверхкритической флюидной экстракции;
- * провести экспериментальные исследования процессов извлечения жидких углеводородов методом флюидной экстракции;
- * определить оптимальный состав реагентов в диоксиде углерода, необходимых для наибольшего извлечения жидких углеводородов из угля;
- * изучить состав жидких углеводородов, полученных из углей методом флюидной экстракции;
- * сделать анализ влияния параметров и условий процесса экстракции на образцы угля;
- * проанализировать возможность дальнейшего применения отработанного угольного сырья;
- * провести анализ влияния алифатических спиртов на процесс экстракции;
- * разработать технологические регламенты процесса флюидной экстракции;
- * разработать проект и изготовить демонстрационную установку по флюидной экстракции горючего твердого топлива Кузбасса;

Установки СКФЭ могут быть представлены в двух основных вариантах: периодического и непрерывного действия. В зависимости от целей исследований выбирается тот или иной вариант установки. На рис. 1 представлена принципиальная схема установки периодического действия для исследования процессов экстракции в сверхкритическом состоянии диоксида углерода в реакторе цилиндрического типа, в который предварительно помещают материал для его обработки веществом, имеющим сверхкритические параметры. [3]

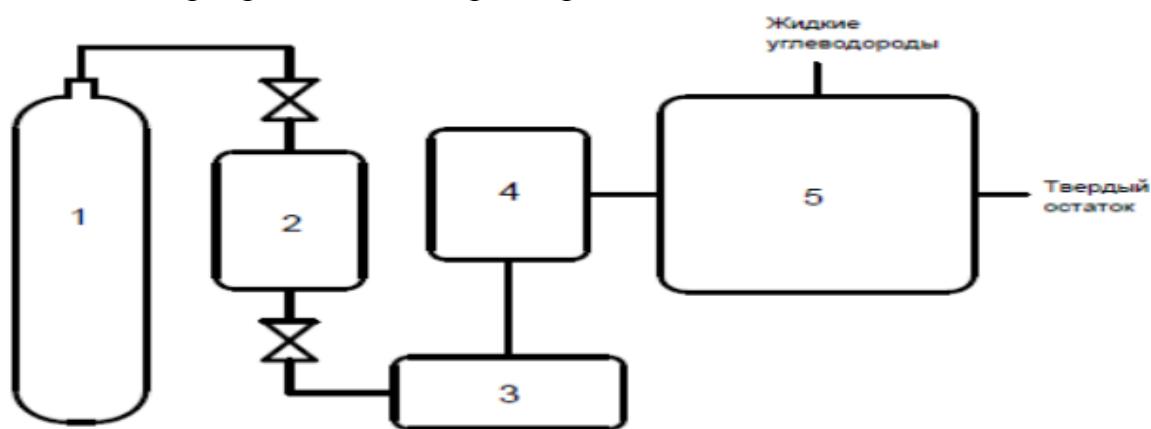


Рисунок 1 – Схема установки экстракции ТГИ диоксидом углерода:
1 – баллон; 2- реактор; 3-холодильная камера; 4-климатическая камера; 5- сепаратор-отделитель.

Реактор 2 представляет собой толстостенный полый цилиндр с фланцевыми соединениями с обеих сторон. Реактор и его соединения были рассчитаны на прочность и спроектированы в соответствии с требуемыми условиями. По расчетам реактор установки и фланцевые соединения выдерживают давление до 10 МПа.

На установке было проведено более 10 экспериментов с древесной щепой в качестве сырья, но добиться протекания реакции сверхкритической экстракции не получилось [3]. Так же было проведено 2 эксперимента с углем в качестве углесодержащего сырья, размер частиц от 1 до 3 мм, с добавлением 5 мл спирта в качестве катализатора реакции. Первый опыт проводился при максимальном заполнении реактора сырьем, которое выдерживалось в среде CO₂ при температуре 42°C и давлении 11,5 МПа. В ходе второго эксперимента реактор был заполнен углем на 30% при 42°C и 8,5 МПа. В обоих случаях выдержка в сверхкритической среде продолжалась 21 час. После каждого эксперимента газ находящийся в реакторе направлялся на газоанализатор с целью выявления его составляющих в % соотношении (табл.1).

Таблица 1. Результаты анализа пробы газа.

№ эксперимента	CO2, %	CO, %	CH4, %	O2, %	H2, %	T, °C	CO2 100, %
1	0,4	28,1	0,0	0,5	0,0	35,9	94
2	0,3	28,1	0,3	0,1	0,0	31,5	95

Растворяющая способность веществ находящихся в сверхкритическом состоянии может изменяться в чрезвычайно широком диапазоне при изменении давления и температуры [4]. В наших экспериментах мы наблюдали появление в пробе газа метановой составляющей CH4 (0,3%) при параметрах близких к критической точки, которой не наблюдалось при отдалении параметров внутри реактора от критических показателей. На основании чего можно сделать предположение, что растворяющая способность вещества уменьшается при удалении от показателей критической точки.

Список литературы:

1. Залепугин Д.Ю., Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов [Текст], Д. Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков : НИИ Органической химии и технологии, г. Москва 2016г.
2. Мартин Поляков, Зеленая химия: очередная промышленная революция? [Текст], журнал «Химия и жизнь» 2006г. №6
3. Ушаков К.Ю. Сверхкритическая флюидная экстракция твердых горючих ископаемых диоксидом углерода/ Ушаков К.Ю., Китаев А.В. // Сб. мат. VII

Всерос., 61 науч.-практ. конф. молодых ученых «Россия Молодая», Кемерово, 21-24 апр. 2015. – Кемерово: КузГТУ, 2015.

4. Д.Г. Филенко, Сверхкритическая флюидная технология в нефтепереработке и нефтехимии / Д.Г. Филенко, М.Н. Дадашев, В.А. Винокуров, Е.Б. Григорьев / Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов, часть II.