

УДК 665.7.032

ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В ПРОЦЕССАХ ОЖИЖЕНИЯ УГЛЯ

Осипов А.В., студент гр.ТПА-231, I курс
Ушаков К.Ю., к.т.н. доцент кафедры теплоэнергетики КузГТУ
Кузбасский государственный технический университет имени
Т.Ф.Горбачёва
г. Кемерово

Технология прямой гидрогенизации угля впервые была разработана и использована Ф.Бергиусом, в промышленных масштабах в 1927г. в Германии, для создания топлива для военной техники, в 1930-е годы также были открыты заводы на территории СССР (Москве и Кемерово), но ввиду несовершенства технологий и начала второй мировой, заводы на собрании в 1940г. признали нерентабельными и в военный период они стали выполнять оборонные заказы. После 1948г. на территории СССР были открыты крупные месторождения нефти и развивалось активное использование угля в промышленной энергетике, поэтому дальнейшего распространения технология получения жидких продуктов из угля не получила [1].

В настоящее время легкодоступность ресурсов ископаемого жидкого и газообразного углеводородного сырья сокращается, в связи с чем возрастает стоимость добычи и возникает дефицит топливных и химических продуктов, поэтому технология прямого ожижения угля становится всё более актуальной.

Прямое ожижение угля - это процесс взаимодействия угля и водорода под действием высоких температурой и давления, с целью получения жидких продуктов и ценных химических элементов. С упрощенной точки зрения для того, чтобы превратить уголь в жидкость, необходимо разбить крупные макромолекулы на более мелкие молекулы и добавить к ним водород [2].

Процесс ожижения включает в себя следующие этапы:

1. Подготовка угля: измельчение, сушка, погружение в реактор.
2. Продувка ректора инертным газом для удаления кислорода
3. Нагрев реактора до температуры 400-500 °С с давлением 7-27 МПа и выдержкой по времени.

4. Разделение полученных фракций на жидкий, газообразный и твёрдый остаток.

Недостатком данного метода ожижения является низкая степень конверсии угля в использовании его в чистом виде, для увеличения которой используют катализаторы, водород и/или водорододонорные растворители [3].

К преимуществам технологии следует относить то, что более всего подвержены ожижению низкометаморфизованные угли (некондиционные угли), которые в свою очередь не подходят для сжигания их традиционным способом ввиду высокого выхода летучих и низкой теплоты сгорания, но которые в своём составе имеют высокое содержание водорода, что благоприятно сказывается на степени конверсии угля в жидкость [4].

Некондиционных углей в России достаточно большое количество, например, запасы барзасских сапропелитовых углей Барзасского месторождения оценивают в 67 млн.т на глубине до 500 метров [5-6], также одним из самых крупных месторождений углей считается Канско-Ачинский бассейн, где сосредоточено 80% бурых углей (около 118 млрд.т. оцениваемых на поверхности, общие же запасы прогнозируют в количестве 327млрд.т), в Иркутском и Печорском бассейне запасы бурых углей 2,4 млрд.т и 2,8 млрд.т, соответственно. Несмотря на большие объёмы добычи угля на территории РФ, считается освоенной лишь небольшая его часть (около 17%) и более 60% запасов данных углей составляют мало востребованные угли [7].

В процессах гидрирования необходимо использовать водород или водорододонорные растворители, чтобы увеличить выход жидких продуктов, что неблагоприятно влияет на экономическую составляющую процесса, однако в качестве донора водорода можно использовать резину. По данным из различных источников СМИ ежегодно на территории России скапливается порядка 60 тыс.т. отработанных шин, из них утилизируется лишь малая часть ввиду платной процедуры (платят владельцы техники), остальная же просто закапывается в отвалы, шины же в свою очередь относятся к 4-му классу опасности (малоопасные отходы), но разлагаются порядка 100 лет и выделяют в атмосферу около 150 вредных веществ [8,9].

Чтобы избежать накопления отработанной резины на отвалах можно использовать её в соожигении с углём, так в своём опыте авторы [10] провели несколько экспериментов с использованием резинотехнических изделий и углём марки Б (бурый уголь), температура протекания процесса составляла 420-430 °С, давление 10-18 МПа, в результате получают выход жидких продуктов "Угольную нефть" 50-65% от органической массы угля, данный продукт в дальнейшем можно использовать как котельное топливо или перерабатывать в ГМС или химические продукты. Добавление резины может способствовать снижению экономических затрат при реализации процесса гидроге-

низации. Так при использовании пластмасс, который в свою очередь в своём составе имеет водород (до 14% в полиоэфилах), в процессе эксперимента было выяснено, что потребление водорода уменьшается на 2 мас.%. Предполагается, что в процессе сжигания пластик передает свой избыточный по сравнению с органической массой угля водород углю и таким образом может быть сокращено потребление дорогостоящего молекулярного H_2 . [10]. Наиболее оптимальными компонентами (по содержанию водорода, лёгкой доступности, распространённости, качеству итоговых продуктов) для совместного сжигания являются полиэтилен и полипропилен. Процесс сжигания по мнению авторов [10] позволяет обеспечить повышение производительности процесса, улучшить его экономическую и экологическую составляющую и стать одним из самых перспективных источников получения топлива и химических продуктов.

Авторами работы [11] были проведены ряды опытов с бурым углём Канско-Ачинского бассейна, с использованием газообразного водорода, конверсия угля достигает 64%, а при совместном сжигании угля и резины (изношенных автомобильных шин) конверсия составляет 72%. Использование катализаторов в данном опыте позволяет увеличить выход жидких продуктов, а также позволяет регулировать их состав. Так катализатор HZSM-5 (цеолит), повышает конверсию бурого угля совместно с полиэтиленом (высокой и низкой плотности) до 85% при температуре 420-440°C и под давлением водорода в среде растворителя, при этом также наблюдался высокий выход газообразных продуктов. Авторы утверждают, что использование железосодержащих катализаторов при совместном термopревращении угля и полимеров, увеличивает выход жидких продуктов и снижает содержание олефиновых и полициклических углеводородов.

В работе [12] проведены исследования в получении жидкого топлива из барзасского сапромиксита с использованием катализаторов. Была получена оптимальная температура гидрогенизации 400-430 °C, степень конверсии достигла 78 мас.%. Использование мехактивированных железорудных катализаторов увеличивает конверсию сапромиксита на 21-23% и до 58 мас. % выхода жидких продуктов при небольшом выходе газообразных. При сжигании угля с полиэтиленом в присутствии мехактивированного железорудного катализатора степень конверсии смеси достигает 82-92 мас. % при давлении в реакторе (автоклаве) 50-60 МПа и температуре 430 °C, при этом также наблюдается увеличение степени конверсии угля 64-84 мас.% , что в свою очередь до 32 мас.% превышает аналогичные показатели гидропиролиза угля без полиэтилена.

Совместное сжигание угля и пластмасс является одним из возможных методов решения проблемы нехватки запасов нефти, считают авторы статьи [13]. В своём исследовании они производили совместное сжигание угля низкого качества - Муках Балингиан (Mukah Balingian-MB) и затравки каучука

(rubber seed-RS), опыты осуществляли с использованием трубчатого реактора объемом 15 мл с 5 мл тетралина в качестве растворителя, в течение 30 минут при различных соотношениях сырья и температурах. Результаты показали, что массовое соотношение и температура оказывают существенное влияние на конверсию, добычу нефти, получаемые асфальтены и преасфальтены. Добавление RS способствует разжижению MB путем образования наиболее ценных компонентов нефти. Пик конверсии пришелся на весовое соотношение 30:70 (MB:RS) с ~70% и ~47% конверсии и выходом жидких продуктов соответственно. При этом конверсия и выход жидких продуктов при совместном сжижении были выше, чем при сжижении только MB.

Таким образом, на основе анализа литературных данных, можно сделать вывод, что использование отходов резинотехнических изделий в процессе прямого ожижения угля позволит: увеличить эффективность самого процесса ожижения (прирост получения итогового продукта); снизить или исключить использование газообразного водорода, что в свою очередь благополучно отразится на экономической составляющей процесса; избавиться от больших объёмов отработанной резины, образующейся ввиду большого количества производств и техники на территории страны. Ранее уже были проведены опыты по ожижению барзасского сапромиксита с использованием водорододонорного растворителя и катализаторов [14], которые показали перспективность использования данного угля ввиду большого количества выхода жидких продуктов (55–60 % мас. в пересчете на органическую массу угля), в дальнейшем планируется продолжить исследование с использованием отходов РТИ, с целью улучшения полученных результатов.

Список литературы:

1. Моторное топливо из шахты/ И.Чуднов// журнал «Уголь Кузбасса» 2010г.
2. Современные процессы переработки угля/ С.В.Николава, Ф.Н. Латыпова, С.Ю. Шавшукова// Башкирский химический журнал, 2009г.
3. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С.Головин, Т.Г. Гладун//М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556с.
4. Термические превращения барзасских углей при их ожижении в различных средах / Ушаков К.Ю., Богомоллов 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.
5. Барзасские сапропелиты/Х.А.Исхаков, М.М.Колосова, Г.Г. Котова//Вестник Кузбасского государственного технического университета, 2005г.
6. 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.

7. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации: официальный сайт. – Москва, 2021г. – URL: https://gd2021.data-geo.ru/fuel/c/#tbl_2 (Дата обращения 22.03.2024).

8. Шина замедленного действия/ Гордийчук К.// Кузбасс Областная газета 2017г.

9. Экологические аспекты утилизации отработанных крупногабаритных шин в Кузбассе/ Министерство природных ресурсов и экологии Кузбасса: официальный сайт. – Кемерово, 2022г. – URL: <http://kuzbasseco.ru/2022/10/07/v-kemerove-proshel-kruglyj-stol-ekologicheskie-aspekty-utilizacii-otrabotannyx-krupnogabaritnyx-shin-v-kuzbasse/> (Дата обращения 22.03.2024).

10. Возможности производства «угольной нефти» прямым ожижением некондиционных углей Украины/Осипов А.М., Шендрик Т.Г., Грищук С.В., Бойко З.В., Чернышова М.И.//Современная наука. 2011г. №1. с 85-90.

11. Термические превращения смесей ископаемых углей и синтетических полимеров в жидкие углеводороды/Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н.//Вестник Сибирского федерального университета. 2014г. с 439-453.

12. Катализ в получении жидких топлив из угля/ Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И.//Катализ и энергосбережение. 2007г. с 51-60.

13. Co-liquefaction of rubber seed and low rank coal: Effect of weight ratio and temperature/Mohd A.B.M.I., Hassan S.N.A.M., Khudzir I.// WIT Transactions on Ecology and the Environment. 2014.

14. Влияние технологических параметров на гидроожижение барзаского сапромиксита в присутствии тетралина/ Петров И.Я., Осипов А.В., Ушаков К.Ю., Богомоллов А.Р.// Химия нефти и газа, 2022г.