

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 термохимических 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.