

ТЕРМОЛИЗ МЕХАНООБРАБОТАННОГО БУРОГО УГЛЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Копытов М.А., Головко А.К.

ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, Томск,
e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Изучено влияние механоактивационной обработки и последующего термолитиза в среде сверхкритических растворителей на конверсию бурого угля в жидкие продукты. Был изучен состав полученных жидких и газообразных продуктов. Наибольший выход жидких продуктов – 7,99% мас. наблюдается после механообработки и последующего термолитиза угля в среде сверхкритической воды. При термолитизе в докритических условиях в воде выход составляет 6,31% мас. Проведение термолитиза без предварительной механоактивации угля приводит к снижению выхода продуктов. Кроме увеличения выхода жидких продуктов механоактивационная обработка заметно влияет на состав получаемых продуктов. Механоактивация позволяет увеличить выход масел и снизить выход смол и асфальтенов. Так же на состав продуктов влияет растворитель, в котором проводился термолитиз. Проведение механоактивации и последующего термолитиза в изопропиловом спирте позволяет увеличить содержание масел в продуктах до 71,04–75,04% мас. и снизить содержание смол (21,82–24,57% мас.) и асфальтенов (3,44–4,39% мас.). Из данных состава газообразных продуктов видно, что при термолитизе угля в среде воды образуется значительное количество углекислого газа (от 82,0 до 92,1% об.), метана (от 3,2 до 10,2% об.) и водорода (от 0,67 до 4,20% об.). При термолитизе в среде изопропилового спирта снижается выход углекислого газа и водорода, но существенно увеличивается выход пропилена от 36,2 до 71,5% об., что объясняется деструкцией изопропилового спирта. Таким образом, показано, что на конверсию угля влияет как предварительная механообработка, так и среда проведения термолитиза.

Ключевые слова: механоактивация, бурый уголь, термолитиз, продукты термолитиза, битумонд, сверхкритические растворители, экстракция

THERMOLYSIS OF MECHANO-PROCESSED BROWN COAL IN THE MEDIUM OF SUPERCRITICAL SOLVENTS

Kopytov M.A., Golovko A.K.

Institute of Petroleum Chemistry, SB of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, e-mail: kma@ipc.tsc.ru

The influence of mechanoactivation treatment and subsequent thermolysis in a medium of supercritical solvents on the conversion of brown coal into liquid products is studied. The composition of the resulting liquid and gaseous products was studied. The greatest yield of liquid products is 7,99% by weight. is observed after machining and subsequent thermolysis of coal in a supercritical water environment. Under thermolysis under subcritical conditions in water, the yield is 6,31% by weight. Carrying out thermolysis without preliminary mechanoactivation of coal leads to a decrease in the yield of products. In addition to increasing the yield of liquid products, mechanoactivation significantly affects the composition of the products obtained. Mechanoactivation can increase the yield of oils and reduce the yield of resins and asphaltenes. The composition of the products is also affected by the solvent in which thermolysis was carried out. Carrying out mechanoactivation and subsequent thermolysis in isopropyl alcohol allows to increase the content of oils in products to 71,04 – 75,04% mass. and to reduce the tar content (21,82 – 24,57% by weight) and asphaltenes (3,44-4,39% by weight). From the composition data of gaseous products, it can be seen that during thermolysis of coal in a water environment, a significant amount of carbon dioxide (from 82,0 to 92,1% by volume), methane (from 3,2 to 10,2% by volume) and hydrogen from 0,7 to 4,2% by volume). Thermolysis in isopropyl alcohol reduces the yield of carbon dioxide and hydrogen, but significantly increases the yield of propylene from 36,2 to 71,5% by volume, which is explained by the destruction of isopropyl alcohol. Thus, it is shown that the conversion of coal is affected both by the preliminary machining and by the thermolysis medium.

Keywords: mechanoactivation, brown coal, thermolysis, thermolysis products, bitumen, supercritical solvents, extraction

Уголь является одним из крупнейших источников органического сырья, мировые запасы которого превосходят запасы нефти и газа [1].

Важность изучения твёрдых горючих ископаемых определяется тем, что они являются не только основным источником энергии, но и могут быть ценным химическим сырьём [2]. Поиск альтернативных способов использования и переработки угля остается актуальным и по сей день, что связано с постоянным ростом потребления углеводородного сырья и постепенным ис-

тощением запасов лёгкоизвлекаемых нефтей [3]. В связи с этим в перспективе потребление угля и продуктов его переработки будет неуклонно расти.

Перспективным способом переработки и облагораживания углей является сверхкритическая флюидная экстракция, термическое растворение углей и другие термические процессы в среде различных растворителей. Одним из способов повышения эффективности данных процессов является механоактивационная обработка, которая является одним из целесообразных

способов стимулирования термических превращений угля. Известно, что при интенсивном механическом воздействии происходят заметные структурные изменения органической массы угля, ведущие к увеличению его реакционной способности [4, 5].

Целью работы являлось изучение влияния механоактивационной обработки и последующего термолитического буроугольного в среде докритических и сверхкритических растворителей на его конверсию в жидкие продукты.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования взят бурый уголь Жиганского месторождения (Ленский угольный бассейн). Выбранный уголь имеет следующие исходные характеристики: W^a – 13,0–18,2%; A^d – 8,4–13,9%; V^{daf} – 40,9–45,5%; Q_s^{daf} – 26,9–27,5 МДж/кг; R_o – 0,46 – 0,50%, d_p – 1,50–1,60 г/см³, определённые авторами данной статьи ранее [6]. Уголь предварительно механически измельчили и отобрали фракцию с размером частиц 0,16–0,31 мм. Затем измельчённый уголь гомогенизировали и высушили при температуре 110 °С.

Исходный уголь перед проведением термолитического в ряде экспериментов дополнительно подвергали механоактивационной обработке (МО). МО проводили на планетарно-центральной мельнице АГО-2, скорость вращения 1395 об/мин, продолжительность обработки составляла 10 минут. Измельчение проводили в барабанах объёмом 100 мл, в качестве измельчающего тела использовали стальные шары диаметром 6 мм, объём которых составлял около 30% от объёма ячейки, уголь загружали в количестве 30–40% от объёма ячейки. Ячейку после загрузки угля и шаров продували аргоном через специальный клапан. Размер частиц, получаемых после МО, составлял около $2-4 \cdot 10^{-6}$ мм (определяли с помощью оптического микроскопа).

В табл. 1 приведены данные по элементному составу высушенного гомогенизированного исходного

угля и МО на шаровой мельнице АГО-2. После проведения МО в исследуемом угле снижалась доля кислорода с 22,59 до 21,69% мас. и углерода с 61,22 до 60,82% мас., при этом несколько возросло содержание водорода с 4,94 до 5,31% мас., что объясняется разрушением органической массы угля с образованием газообразных продуктов (главным образом углекислого газа). Содержание значительного количества углекислого газа (до 77,0% об.) в газообразных продуктах МО угля указывает на протекание процессов декарбонизации кислородсодержащих функциональных групп органической массы угля (–COOH и –COOR), что приводит к снижению доли кислорода в МО угле (см. элементный состав в табл. 1).

Термогравиметрический анализ (ТГА) угля проводили в среде гелия на дериватографе Q-1000 фирмы MOM (Венгрия), навеска образца составляла 0,1 г. Нагрев образца проводили от 25 до 1000 °С со скоростью 10 °С / мин. Данные ТГА гомогенизированного исходного угля представлены на рисунке, из которого видно, что наиболее интенсивно деструкция угля протекает при температуре более 370 °С. Деструкция угля завершается при температуре более 880 °С, остаток после деструкции составляет около 15% мас., что соотносится с таким показателем, как зольность (A^d = 8,4–13,9%) из табл. 1.

В качестве растворителей для проведения термолитического угля были выбраны вода и изопропиловый спирт (ИПС). Выбор воды в качестве среды обусловлен тем, что в сверхкритическом состоянии (при температуре выше 374 °С и давлении более 20 МПа [7]) резко возрастает ее растворяющая способность по отношению к органическим веществам. Сверхкритическая вода выступает не только в роли растворителя и среды для осуществления процесса термолитического, но и проявляет химическую активность [8–10].

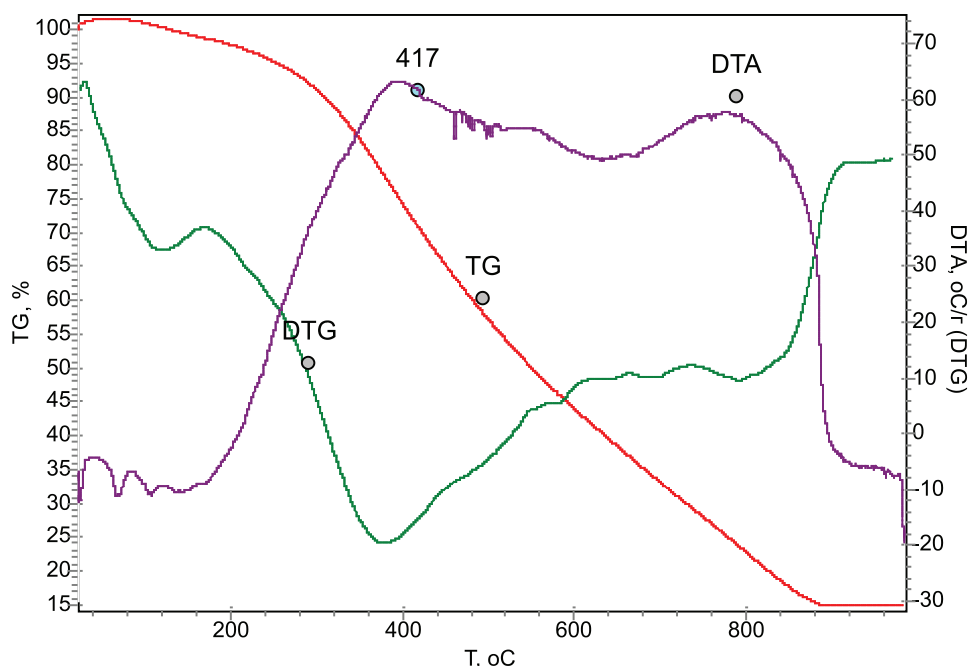
Выбор ИПС обусловлен его высокой реакционной способностью, он может выступать в роли алкилирующего агента [11, 12] при достаточно мягких условиях. Сверхкритические условия для данного растворителя: температура – 235 °С, давление – 4,76 МПа [7].

Таблица 1

Характеристики исходного и механообработанного угля

Показатели	Значения	
	Исходный уголь	МО в аргоне
*Выход хлороформенного битумоида, % мас.	0,283	0,578
Фракция, мм	0,16–0,31	$2-4 \cdot 10^{-6}$
Элементный состав, % мас. на daf:		
сера	0,18	0,17
азот	1,30	1,29
углерод	61,22	60,82
водород	4,94	5,31
кислород	22,59	21,69
Атомное отношение		
Н/С	0,96	1,04
О/С	0,28	0,27

Примечание. * – выход хлороформенного битумоида определяли после измельчения, сушки и гомогенизации угля.



Данные термогравиметрического анализа высушенного и гомогенизированного исходного угля

После подготовки угля (гомогенизация и в ряде экспериментов МО) проводили термолит угля в среде ИПС или воды в лабораторном реакторе высокого давления периодического типа фирмы Autoklav Engineers (США) с пропеллерной мешалкой и объемом 100 см³. В реактор вносили 35,0 г угля и добавляли расчётное количество растворителя для достижения сверхкритических или докритических условий, через газовую линию продували реактор аргоном. Процесс проводили в течение 30 минут после достижения заданных условий (температура и давление) и постоянном перемешивании (1000 об./мин).

Термолит угля в среде воды проводили при 380 °С (при условиях сверхкритической воды) и 360 °С (докритические условия), в среде изопропилового спирта были выбраны соответственно температуры – 242 и 230 °С.

После проведения термолита реактор охлаждали до 25 °С, через кран на газоотводящей трубке отбирали газообразные продукты. После отбора газа содержимое реактора выгружали, продукты термолита экстрагировали хлороформом на делительной воронке и методом центрифугирования отделяли нерастворимый твёрдый осадок.

Физико-химические показатели продуктов термолита (вещественный состав, состав газообразных продуктов) определяли по методикам, традиционно применяемым в практике нефтяного анализа. Содержание асфальтенов, смол и масел в продуктах термолита определяли по стандартной методике (СТО 1246-2011). Для осаждения асфальтенов пробу полученных продуктов разбавляли н-гексаном в объемном соотношении 1:40, выдерживая раствор в темном месте в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок (асфальтены). Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета

та отмывали его н-гексаном от масел и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, отгоняли растворитель и сушили до постоянной массы.

Гексановый раствор из аппарата Сокслета присоединяли к деасфальтенизированному образцу, отгоняли избыток растворителя на роторном испарителе и наносили на слой активированного силикагеля марки АСК (соотношение 1:15), затем загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали сначала масла н-гексаном и затем смолы смесью этанола и бензола. После удаления растворителя из элюата устанавливали содержание в изучаемом образце силикагелевых смол.

Содержание углерода, водорода, азота и кислорода определяли на элементном анализаторе Vario EL Cube, производство Германии. Газообразные продукты анализировали на хроматографе Кристалл-5000.

Результаты исследования и их обсуждение

Условия эксперимента (температура процесса, среда, предварительная МО угля) и состав продуктов, полученных в ходе термолита, представлены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что на выход продуктов влияют как среда, так и способ предварительной обработки угля (механоактивационная обработка). Наибольший выход продуктов наблюдается при термолите в сверхкритической воде МО угля, конверсия при данных условиях составляет около 7,99%. Термолит МО угля в докритических условиях (в среде воды) позволяет достигнуть

конверсии не более 6,31%. Более высокая конверсия в водной среде объясняется как более высокой температурой процесса (из данных ТГА следует, что наиболее активно деструкция органической массы угля протекает при температуре более 370 °С), так и физико-химическими особенностями растворителя.

При проведении термолиза не МО исходного угля в сверхкритических и в докритических условиях (растворитель – вода) выход продуктов снижается (в сравнении с термолизом МО угля) более чем в 2,2–3,6 раз и соответственно составляет 3,62 и 1,74% мас.

В среде изопропанола максимальный выход жидких продуктов составляет 5,26% мас. при термолизе МО угля в сверхкритических условиях. Использование не МО угля и термолиз в докритических условиях так же приводят к снижению выхода продуктов.

Кроме увеличения выхода продуктов, предварительная МО угля заметно влияет на состав получаемых продуктов. В продуктах конверсии МО угля увеличивается доля масел и снижается доля смол и асфальтенов (табл. 2).

На состав продуктов кроме МО также влияют и свойства растворителя, в котором проводится термолиз. Наибольший выход масел наблюдается при термолизе МО угля в среде ИПС, в данном случае содержание масел в продуктах составляет от 71,04 до 75,04% мас., а содержание смол снижает-

ся до 21,82–24,57% мас., асфальтенов до 3,44–4,39% мас. Увеличение доли масел объясняется алкилирующей способностью ИПС при данных условиях [13]. А наиболее низкий выход масел и высокий выход асфальтенов в продуктах наблюдается при термолизе не МО угля в докритических условиях. Например, при термолизе в водной среде в докритических условиях не МО угля доля масел в получаемых продуктах составляет не более 33% мас., асфальтенов более 37% мас., смол более 28% мас. (табл. 2).

Таким образом, из представленных в табл. 2 данных видно, что проведение термолиза в среде сверхкритических растворителей в сравнении с докритическими условиями позволяет увеличить в продуктах долю масел и снизить содержание смол и асфальтенов.

Из данных состава газообразных продуктов (табл. 2) видно, что в среде воды в сравнении с ИПС при термолизе угля образуется значительное количество углекислого газа, метана и водорода. Содержание углекислого газа колеблется от 82,0 до 92,1% об., метана от 3,2 до 10,2% об. и водорода от 0,67 до 4,20% об. Более высокий выход углекислого газа, водорода и метана объясняется ещё и более высокой температурой процесса (в сравнении с термолизом в среде изопропилового спирта), что способствует протеканию процессов декарбонирования органической массы угля с образованием углекислого газа и воды [11].

Таблица 2

Условия эксперимента и состав продуктов термолиза

Растворитель	Вода				Изопропиловый спирт			
	МО	МО	–	–	МО	МО	–	–
Механообработка	МО	МО	–	–	МО	МО	–	–
Температура, °С	380	360	380	360	242	230	242	230
Выход продуктов, % мас.								
Выход	7,99	6,31	3,62	1,74	5,26	3,40	4,78	2,01
Состав продуктов, мас. %								
Масла	61,75	59,46	43,83	33,13	75,04	74,74	39,88	31,17
Смолы	22,01	28,26	31,87	28,91	20,57	21,82	47,59	48,52
Асфальтены	16,24	12,28	24,30	37,96	4,39	3,44	12,53	15,31
Итого:	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Состав газообразных продуктов, % об.								
H ₂	4,1	2,0	1,7	0,9	1,1	1,1	0,2	0,1
CH ₄	10,2	3,2	6,8	3,2	0,4	0,6	0,1	0,1
C ₂ H ₆	2,5	1,6	4,0	1,3	0,1	0,3	<0,1	<0,1
CO ₂	82,0	91,5	83,9	92,1	41,5	60,0	27,9	32,2
C ₃ H ₈	0,8	0,8	1,6	0,9	0,6	1,1	0,3	0,7
C ₃ H ₆	0,3	0,5	0,6	0,5	56,3	36,2	71,5	66,8
C ₄₊	0,2	0,5	1,5	1,1	<0,1	1,3	<0,1	<0,1
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

При термоллизе в среде ИПС снижается выход углекислого газа и водорода, но существенно увеличивается выход пропилена (от 36,2 до 71,5% об.), что объясняется разложением изопропилового спирта в ходе термического процесса. При этом отмечается, что при термоллизе МО угля доля углекислого газа увеличивается, а доля пропилена снижается – это объясняется более высокой доступностью органической массы угля после МО, которая, разрушая, приводит к образованию углекислого газа (декарбонизация) и сама активно взаимодействует с алкилирующим агентом (изопропиловым спиртом).

Выводы

1. Показано, что на выход жидких продуктов в ходе термоллиза угля влияет как предварительная МО, так и среда проведения термоллиза. Наибольший выход продуктов – 7,99% мас. – наблюдается после МО угля в аргоне и последующего термоллиза в среде сверхкритической воды.

2. Показано, что МО угля и проведение термоллиза в среде сверхкритических растворителей позволяет снизить в получаемых продуктах долю смол и асфальтенов и увеличить долю масел. Максимальный выход масел в получаемых продуктах достигается при термоллизе в среде изопропилового спирта и составляет 74,74–75,04% мас.

3. При термоллизе угля в среде изопропилового спирта наряду с углекислым газом основным компонентом газообразных продуктов является пропилен, который образуется из-за разрушения изопропилового спирта.

Список литературы

1. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009 // *Fuel*. – 2010. – Т. 89, № 8. – С. 1763–1783.
2. Мировые запасы угля и перспективы его использования / Д.Л. Рахманкулов и [др.] // *Башкирский химический журнал*. – 2009. – Т. 16, № 2. – С. 21–28.
3. Glushkov D.O. et al. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Т. 143. – С. 60–68.
4. Лебедев Н.И. Угли Тувы: Состояние и перспективы освоения сырьевой базы / Отв. ред. докт. геол.-мин. наук В.И. Лебедев. – Кызыл: ТуВИКОПР СО РАН, 2007. – 1870 с.
5. Федорова Н.И., Семенова С.А., Патраков Ю.Ф. Изменение выхода гуминовых кислот при механоактивации окисленных углей // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2008. – № 1. – С. 34–36.
6. Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Меркулова Е.А. Исследование химической активности активированных углей микропомолы // *Вестник Кемеровского государственного университета*. – 2013. – № 3–3 (55). – С. 94–99.
7. Копытов М.А., Головкин А.К. Совместный крекинг бурого угля и мазута в присутствии изопропилового спирта // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 6. – С. 59.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. разное. Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
9. Конверсия бурого угля в суб- и сверхкритической воде при периодическом сбросе давления / Ю.Н. Федяева [и др.] // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 60–76.
10. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. Prospects of the Supercritical Water Use as Reactive and Environmentally Safe Medium for the Processing of Heavy Hydrocarbons Feedstock // *Vestn. RFFI*. 2017. № 1. С. 114–127.
11. Особенности горения науглероженного остатка угля в водокислородном сверхкритическом флюиде / А.А. Востриков [и др.] // *Физика горения и взрыва*. – 2016. – Т. 52, № 5. – С. 75–78.
12. Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
13. Носкова Л.П., Савченко И.Ф. Модификация угля Сергеевского месторождения методом жидкофазного каталитического алкилирования изопропиловым спиртом // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2012. – Т. 20, № 5. – С. 581–587.