



УДК 662.747: 669.054.8 +662.73:66.091,12

Т.Г. ШЕНДРИК, д.х.н, профессор, заведующий отделом, **А.М. ОСИПОВ**, к.х.н, старший научный сотрудник
В.А. ТАМКО, к.х.н., старший научный сотрудник, **В.А. КУЧЕРЕНКО**, д.х.н., с.н.с., старший научный сотрудник
Институт физико-органической химии и углехимии (ИнФОРУ) им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕЙ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В «УГОЛЬНУЮ НЕФТЬ» И ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ*

Обоснован новый подход к утилизации углеродсодержащих отходов (УСО) – совместной переработкой жидких и твердых УСО либо смесей жидких УСО с твердыми углеродными веществами, в частности, с ископаемыми углями.

Показано, что в Украине перспективными с точки зрения комплексной энерго-технологической переработки и получения «угольной нефти» являются месторождения бурого угля. Приведены результаты использования в качестве катализаторов ожигения угля железосодержащих отходов вместо дорогостоящих молибденовых катализаторов. Показана перспективность совместного ожигения угля и отходов пластиков; при этом «угольная нефть» из смесей гораздо ближе к природной нефти, чем продукт прямого ожигения самого угля.

Установлены параметры термохимического совмещения бурого угля и УСО, позволяющие получать из смесей высокопрочный со-карбонизат и эффективные сорбенты.

бурый уголь, углеродсодержащие отходы, ожигение, угольная нефть, адсорбенты

ВВЕДЕНИЕ

Одной из самых сложных и болезненных проблем современности, игнорирование которой может сопровождаться катастрофическими последствиями для всего человечества, является интенсивное загрязнение окружающей среды. Наиболее острые экологические проблемы возникают в промышленно развитых странах мира, в том числе и в Украине.

В Донецком регионе накоплено огромное количество отходов (более 4 млрд. т), которые занимают несколько тысяч гектаров земельных угодий и составляют четверть общего количества отходов Украины [1]. Проблема утилизации промышленных углеродсодержащих отходов (УСО) – нарастающая по экологической остроте проблема Украины. Основную часть (до 65 %) таких отходов составляют нефтяные отходы, накопленные в течение многих десятилетий в отстойниках промывочно-пропарочных станций вблизи портовых терминалов, нефтеперерабатывающих заводов и других узлов пере-валки нефтепродуктов, а также многотоннажные смолистые отходы коксохимзаводов.

В экономически развитых странах мира, промышленность которых является основным «поставщиком» отходов в окружающую среду, в настоящее время интенсивно внедряются в практику безотходные технологии, а также разрабатываются способы утилизации уже накопленных отходов [2–5].

Основной путь утилизации УСО во всем мире ориентирован на сжигание с целью получения тепла или электроэнергии либо получение низкосортных видов жидкого или твердого топлива.

Один из новых перспективных подходов к утилизации жидких и твердых УСО – их переработка в углеродные материалы различного функционального назначения: сажу, топливные брикеты, углеродные сорбенты, синтетическое жидкое топливо [2, 12, 13]. Обычные режимы активации применимы к твердым УСО, тогда как прямая переработка жидких (в частности, СНО) или легкоплавких (например, полимерных) отходов затруднительна. Основная сложность – высокая летучесть большей части компонентов жидких УСО при температурах до 400 °С, что существенно ниже обычно используемого температурного режима активации (700–900 °С) [6].

* Статья опубликована по материалам XV Международной конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов», г. Щелкино, АР Крым, 2007 г.

Технологическое (принципиальное) решение вопроса – это совместная переработка смесей жидких и твердых УСО либо смесей жидких УСО с твердыми углеродными веществами, прежде всего, с ископаемыми углями.

Поскольку Украина обладает значительными запасами низкосортных бурых углей (> 3,7 млрд т), к ним и было привлечено наше внимание. В силу того, что бурые угли низкокалорийны, их использование в энергетике ограничено. Это привело к значительному снижению (с 10 млн т до 1 млн т) их добычи. Но бурые угли могут служить ценным сырьем для получения: горного воска, гуминовых препаратов, различных химических веществ, котельных и моторных топлив, газа, бездымного твердого топлива, сорбентов [7].

Расширение сырьевой базы для получения активных углей и оптимизация условий переработки дешевых и легкодоступных в Украине низкосортных бурых углей в дешевые пористые углеродные материалы, а также утилизация накопленных смывочных нефтяных отходов – весьма актуальная для Украины задача. Для их рационального использования необходимо создать способы, технологии и производства по их совместной переработке в целевые продукты. Создание производства по утилизации таких отходов позволит надеяться на улучшение экологической, энергетической и экономической ситуации в стране.

В Украине перспективными с точки зрения комплексной энерготехнологической переработки и получения угольной нефти являются месторождения бурого угля (Александровское (Днепропетровская область), Богдановское и Петровское (Северный Донбасс, Луганская обл.) [8].

Основной продукт пиролиза угля (полукокс) может использоваться в качестве обгазованного твердого топлива, при сжигании которого снижается выброс вредных веществ по сравнению с исходным углем. Полукокс из бурого и каменного угля экономически выгодно использовать для замены нефтяного мазута, в промышленных высокотемпературных процессах, например, при производстве глинозема. При производстве чугуна с целью экономии дорогого кокса в промышленно развитых странах используют вдувание в домы пылевидного топлива, в ка-

честве которого может применяться полукокс (экономия кокса составляет при этом 150–200 кг на 1 т. чугуна).

Полукокс также может использоваться для широкомасштабного производства углеродных сорбентов и синтез-газа. Последний целесообразно применять для получения экологически чистого энергоносителя – водорода и синтеза моторных топлив.

Актуальные направления исследований по созданию нового поколения процессов энерготехнологической переработки углей в экологически чистые топлива связаны с разработкой эффективных катализаторов, ускоряющих термохимические превращения органической массы угля, методов активации и химической модификации сырья, облегчающих его переработку. Другим перспективным направлением может стать интеграция различных процессов в едином технологическом цикле с целью повышения экономичности и экологической безопасности переработки угля, а также использование совместной конверсии угля и различного вида отходов (нефешламы, пластик и т. д.).

В Украине имеется большое количество отходов жидкого углеводородного сырья, которое в настоящее время не используется или используется неэффективно. Например, каменноугольная смола, которая в Украине практически не перерабатывается, а в больших количествах экспортируется за границу по ценам, не соответствующим ее энергохимическому потенциалу.

В нашем Институте активно разрабатываются научные основы получения «угольной нефти» из отечественного сырья и процессы совместной конверсии угля и полимерных отходов в адсорбенты.

Проблема отходов особенно актуальна для Донецкого региона, поскольку их доля здесь чрезвычайно высока по сравнению со средним уровнем по стране. Соотношение территории, населения и доли отходов в Донецкой области можно представить, используя данные рис. 1.

УГОЛЬНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА УКРАИНЫ

Общие запасы угля в стране составляют более 50 млрд т; для нетопливной переработки пригодны по

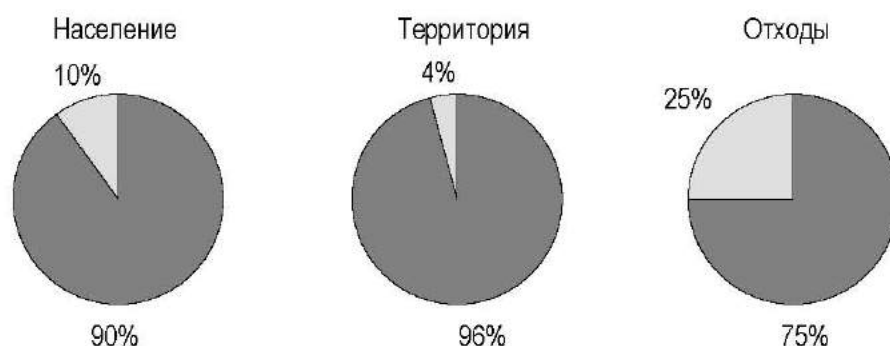


Рис. 1 – Соотношение территории, населения и доли отходов в Донецкой области



различным подсчетам от 5 до 15 млрд т. Это во много раз превышает запасы других видов углеводородного сырья и позволяет связывать энергообеспечение страны на длительную перспективу именно с этим видом ресурсов.

Большая часть запасов представлена малометаморфизованными, в основном низкосортными бурыми (Б), длиннопламенными (Д) и газовыми углями. Экономически важно, что эти угли залегают преимущественно на небольших глубинах и добываются даже открытым способом. Около 70 % всех углей Украины – сернистые ($S^{daf} > 1,5\%$), 10–20 % – «солёные» или «засоленные» (содержание Na_2O в золе превышает 2 %), 50 % всех углей – высокозольные ($A^d > 25\%$) [9].

Высокая влажность, сернистость, засоленность, зольность таких углей затрудняют их эффективное энергетическое использование, но не препятствуют химической переработке по некоторым современным технологиям, в частности, в процессе получения синтетического топлива, которое используется как жидкий заменитель кокса (ЖЗК) и в качестве моторного и котельного топлива.

КОНВЕРСИЯ УГЛЯ В «УГОЛЬНУЮ НЕФТЬ»

В ИНФОРУ НАН Украины более 20 лет проводятся исследования прямого ожигания углей – процесса каталитической деструктивной гидрогенизации. Процесс реализуется при температурах 400–420 °С, времени изотермической выдержки 1–2 часа и начальном давлении 5,0 МПа. Степень конверсии ископаемых углей Украины в «угольную нефть» при прямом ожигании достигает 80 %; химический к. п. д. этого процесса существенно выше к. п. д. непрямого ожигания через стадию газификации и синтез Фишера – Тропша [10].

Отличием этого процесса от метода ИГИ (г. Москва) – использование в качестве катализаторов железосодержащих отходов алюминиевого производства и гальванических цехов заводов Украины вместо дорогостоящих молибденовых катализаторов. Успешно испытаны отходы, отличающиеся по общему содержанию и по формам соединений Fe. Также реализован естественный каталитический потенциал соединений серы угля (табл. 1).

Наиболее эффективным катализатором является «красный шлам» – отход Днепровского алюминиевого (г. Запорожье) и Николаевского глиноземного заводов. Каталитическая активность шламов ниже, чем катализаторов на основе соединений молибдена. Показано, что на каталитическую активность шламов сильнее влияет тип соединений Fe, а не их общее содержание: гематит и рентгено-аморфные формы более активны, чем магнетит. В случае сернистых углей гематит при более низких

температурах и с более высокой, чем магнетит, скоростью превращается в высокоактивные сульфидные формы (пирротин и др.).

Основной эффект применения шламов заключается в увеличении выхода «угольной нефти» и сокращении продолжительности процесса.

Таблица 1 – Влияние количества и свойств катализаторов на степень конверсии углей и выход «угольной нефти»

Уголь	Катализатор, % от ОМУ	Степень конверсии ОМУ, %	Выход «угольной нефти», % от ОМУ
$B_2 (S_1^d = 0,2)$	–	39	14,1
B_2	К: 4,0	52	18,1
B_2	Т: 4,0	61	23,2
B_2	Т: 8,0	80	35,4
B_2	Т*: 8,0	93	39,6
$B_3 (S_1^d = 2,9)$	–	80	47,4
B_3	ДЗ: 4,0	83	48,6
B_3	ДЗ: 8,0	91	53,8
$D_4 (S_1^d = 5,0)$	–	74	32,4
D_4	Т: 4,0	82	39,0
D_4	К: 4,0	82	39,3
D_4	Н: 4,0	79	37,4
$D_7 (S_1^d = 8,1)$	–	85	49,9
D_7	ДЗ*: 4,0	89	49,3
$D_8 (S_1^d = 8,3)$	–	78	39,6
D_8	ДЗ*: 4,0	87	48,1

содержание Fe_2O_3 в образцы ДЗ, Н и Т около 40 % мас.; в образце К – около 80 %)

* Образец промыт водой

Применение принципов организации нанокаталитических процессов позволяет повысить эффективность конверсии сырья до уровня конверсии при использовании дорогостоящих и дефицитных молибденовых катализаторов.

«УГОЛЬНАЯ НЕФТЬ» ПРИ СО-КОНВЕРСИИ УГЛЯ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Перспективным направлением является совместная термохимическая конверсия низкосортных углей и углеродсодержащих отходов, формирующихся при переработке биомассы, нефти, полимеров и т.д. Этот подход решает не только задачу получения технических продуктов, но и проблему утилизации промышленных отходов.

В ИНФОРУ подход совместной конверсии угля и отходов реализован для процессов получения искусственной нефти (табл. 2), углеродных адсорбентов, кокса, топливных брикетов [11].

Таблица 2 – Выходы «угольной нефти» из смесей бурого угля (БУ) с отходами полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП)

Газовая среда	Объект	Степень конверсии ОМУ, %	Выход «угольной нефти», % от ОМУ
H ₂	БУ	83,3	48,7
H ₂	БУ + ПЭ	77,0	58,5
H ₂ + CO ₂	БУ + ПЭ	87,2	61,4
H ₂	БУ + ПП	96,0	64,7
H ₂ + CO ₂	БУ + ПП	90,1	71,1

По своим характеристикам (табл. 3) «угольная нефть» из смесей гораздо ближе к природной нефти, чем продукт прямого ожижения самого угля.

Таблица 3 – Характеристики исходных углей, природной нефти и «угольной нефти»

Объект	Элементный состав, % мас.			Отношение С/Н
	С	Н	S	
Уголь Б	70,4	5,9	2,85	11,9
Уголь Д	76,1	5,0	8,2	15,2
Природная нефть	83–86	11–14	1–4	7,5–6,1
«Угольная нефть» из:				
Б	86–88	8,2–9,0	следы	10,5–9,8
Б + ПЭ	83,4–84,2	10,1–11,4	0,4–0,7	8,3–7,3
Б + ПП	84,0	9,6	1,1	8,8
Д + ПЭ	83,1–84,5	11,3–11,5	0,2–0,5	7,4–7,2
Д + ПП	79,7	9,8	1,2	8,1

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БУРОГО УГЛЯ

Как уже указывалось, Украина обладает солидными запасами буроугольного сырья, которое уникально по возможностям получения горного воска, гуминовых веществ, топливных брикетов без связующего. Однако до настоящего времени у нас не налажена комплексная переработка бурых углей, несмотря на то, что научно-технологическая проработка полной комплексной конверсии выполнена в ИнФОРУ в 90-х годах XX-го века [9].

Базовая схема конверсии включает последовательные стадии экстрактивного извлечения (20–100 °С) буроугольного воска и гуматов щелочных металлов, каталитического термоллиза (500–800 °С), остатка в атмосфере собственных газов пиролиза, концентрирования жидких продуктов, очистки энергетического газа, получение бездымного твердого топлива. Согласно ее результатам, из 1 т органической массы угля (которая содержится в 2,5 т сырого бурого угля влажностью 50 % и зольностью 20 %) получают следующие технические продукты:

- гуминовые препараты – 200–300 кг;
- воск – 50–80 кг;
- жидкие горючие продукты – 130–200 кг;
- энергетический газ – 150–250 м³ (250–350 кг);
- окускованное твердое топливо (или карбонизат) – 450–600 кг.

Разработаны рабочие чертежи основных узлов установки мощностью 500 кг угля в час; спецификации на материалы и нестандартное оборудование; осуществлен выбор промплощадки для монтажа установки на территории Александрийской ТЭЦ [9].

В процессе термоконверсии землистых бурых углей образуется твердый остаток (карбонизат, полукокс, кокс), но его прочность недостаточна. Это затрудняет его использование в качестве бездымного твердого топлива в быту и производстве, а также ограничивает возможности получения из него прочного сорбента, обладающего высокой сорбционной емкостью.

С целью совершенствования принципиально разработанной комплексной переработки низкосортных бурых углей в 2006 г. проводились исследования, направленные на получение из них высокопрочных карбонизатов и на их основе – пористых углеродных сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью и повышенной прочностью. Для решения этих задач термоконверсию бурых углей проводили, предварительно смешивая их с различными углеродсодержащими отходами (нефтеотходами, каменноугольной смолой, пеком) в определенных пропорциях.

Были подобраны условия и установлены параметры термохимического совмещения бурого угля и углеродсодержащих отходов, а также найдены режимы их термоконверсии, что позволило получить из смесей высокопрочный со-карбонизат. Для улучшения эффективности со-карбонизации бурый уголь предварительно обрабатывали неорганическими веществами. Наиболее прочный композит получен при термоконверсии смеси бурого угля с каменноугольной смолой и пеком (механическая прочность на раздавливание составила более 140 кг/см²). При этом выход со-карбонизата увеличивается на 15–20 % абс. по сравнению с бурым углем.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Термохимическое совмещение низкосортного угля и углеродсодержащих отходов различного происхождения в промежуточный продукт (со-карбонизат) с последующей его конверсией в пористые углеродные материалы предполагает образование значительного количества газов, которые могут быть использованы для получения тепла или синтез-газа (рис. 2), а образующиеся при этом

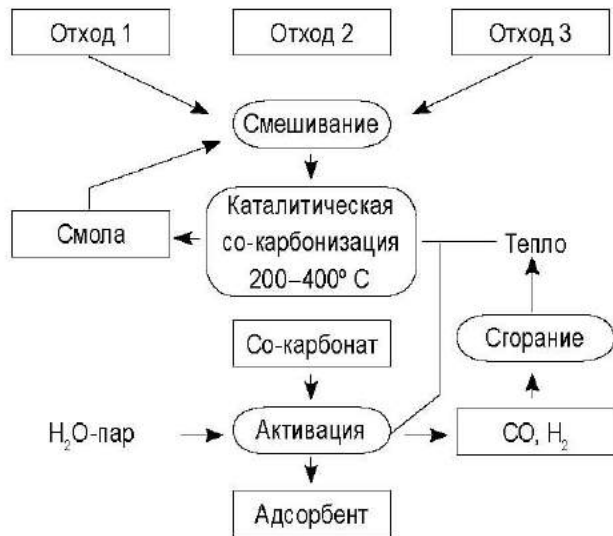


Рис. 2 – Схема утилизации отходов с одновременным получением товарной продукции

смолистые продукты также найдут свое применение в этом производственном цикле или будут рассмотрены в качестве компонентов мототоплив.

Испытаны различные реакционные смеси: 1) 50 % нефтяных + 25 % отходов биомассы + 25 % угля, 2) 40–50 % нефтяных + 50–60 % угля, 3) 40–50 % смолистых отходов КХЗ + 50–60 % угля. Выбраны оптимальные соотношения и определены условия совместной конверсии угля и различного вида отходов [12].

Активация со-карбонизата или исходных смесей осуществлена различными способами:

1) «физическая» активация – частичная газификация материала водяным паром (600–800 °С, до 2 часов) в разных режимах подачи пара.

2) «химическая» активация – термолиз (600–800 °С, до 2 часов) материала в присутствии щелочей.

Характеристики основных пористых продуктов – углеродных адсорбентов – следующие. Это – порошкообразный или зернистый материал, удельная поверхность ($S_{уд}$) – 300–1100 м²/г (в зависимости от исходного сырья), адсорбционная активность по метиленовому голубому (МГ) от 180 до 350 мг/г (ГОСТ 4453-74), по йоду – от 500 до 1000 мг/г (ГОСТ 6217-74) [13].

Для сравнения укажем, что промышленно выпускаемые адсорбенты обладают сорбционной активностью по МГ – 210–225 мг/г (марки ОУ), по йоду – 300–700 мг/г (марки БАУ). Величины $S_{уд}$ варьируются от 300 м²/г (медицинский уголь – карболен) до 1000 м²/г (адсорбент фирмы Aldrich). По себестоимости адсорбенты из низкосортного угля и отходов существенно ниже выпускаемых промышленных аналогов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Земля тривоги нашої. За матеріалами доповіді про стан довкілля в Донецькій області у 2003 році // Під ред. С.В. Третьякова. – Донецьк: ЦЕПИ «Епіцентр ЛТД». – 2004. – С. 35–38.
2. Бельков В.М. Методы, технологии и концепция утилизации углеродсодержащих промышленных и твердых бытовых отходов. // Химическая промышленность – 2000. – № 11. – С. 8–25.
3. Rodrigues-Reniso F., Molina S.M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview // Carbon. – 1992. – Vol. 30, № 7. – P. 1111–1118.
4. Поконова Ю.В., Грабовський А.И. Использование нефтяных остатков для получения адсорбентов // Журнал прикл. химии. – 1993. – Т. 66, вып. 8. – С. 1853–1857.
5. Поконова Ю.В. Получение углеродных адсорбентов из бурого углеродной смолы с добавками асфальтеновых концентратов // Химия твердого топлива. – 2003. – № 4. – С. 66–27.
6. Щекотова И.А., Иваха Г.К. Получение древесных активных углей методом совмещенного пиролиза-парогазовой активации // Журнал прикладной химии – 1996. – № 6. – С. 1056–1061.
7. Тамко В.А. и др. Безотходная переработка бурого угля Александрійского месторождения / В.Н. Шевкопляс, В.И. Саранчук, Л.В. Бутхарейт, В.Н. Носик // Уголь Украины. – № 9. – 1996. – С. 16–20.
8. Осипов А. М., Грищук С.В., Бойко З. В., Гвоздь Я. Ф. Сернистые угли Северного Донбасса – резерв производства синтетического жидкого топлива // Уголь Украины. – 2005. – № 6. – С. 42–44.
9. Шендрік Т.Г., Саранчук В.И. Соленые угли // Східний видавничий дім. – Донецьк. – 2003. – С. 294.
10. Осипов А.М., Шендрік Т.Г. Производство синтетического топлива из углей (обзор) // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 1995. – № 1. – С. 3–11.
11. Осипов А.М., Попов А.Ф., Грищук С.В. И др. Производство синтетического топлива совместной переработкой ископаемых углей и отходов пластмасс (обзор) // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С. 26–35.
12. Шендрік Т.Г. и др. Утилизация нефтяных отходов с получением активированных углей / Л.В. Пашенко, В.А. Кучеренко, В.В. Симонова, Т.В. Хабарова, А.В. Пашенко // Углекимический журнал. – 2005. – № 5–6. – С. 27–32.
13. Хабарова Т.В., Шендрік Т.Г. Тамаркина Ю.В. Кучеренко В.А. Сокарбонизация бурого угля и нефтяных отходов с целью получения адсорбентов. // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2006. № 1. – С. 42–45.

Поступила в редакцию 20.04. 07

Обґрунтовано новий підхід до утилізації вуглецьмісних відходів (ВВВ) – сумісною переробкою рідких і твердих ВВВ або сумішей рідких відходів з вугіллям.

Показано, що в Україні перспективними з точки зору комплексної енерготехнологічної переробки та одержання «вугільної нафти» є поклади бурого вугілля. Наведено результати використання як каталізаторів зрідження вугілля залізовмісних відходів замість дорогих молібденових каталізаторів. Показано перспективність сумісного зрідження вугілля і відходів пластика; при цьому вугільна нафта за своїми показниками ближча до природної, ніж продукт прямого зрідження одного вугілля.

Встановлено параметри термохімічного суміщення бурого вугілля і ВВВ, які дозволяють одержати з сумішей міцні карбонізати і ефективні сорбенти.

New approach to carbon-containing waste utilization by co-conversion of liquid and solid wastes or the blends of liquid waste with coal is grounded.

In Ukraine for complex processing and «coal oil» obtaining brown coals are perspective. The results of usage for coal liquefaction of Fe-containing waste instead of value Mo-catalysts are brined. The perspective of joint liquefaction of coal and plastics is shown.

The parameters of thermochemical combination of brown coal and carbon-containing waste are established. It allow to produce very durable carbonizates and effective adsorbents from the blends of coal and waste.