

В.А. Тамко, Т.Г. Шендрик

## ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОВ СО-ТЕРМОЛИЗА ИСХОДНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО БУРОГО УГЛЯ С ЖИДКИМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

С помощью газовой хроматографии изучен состав газов, образующихся при совместном термоллизе (со-термоллизе) исходного и модифицированного кислотой бурого угля со смывочными нефтеотходами (СНО) и жидкими отходами коксохимического производства (САКХЗ). Установлены зависимости выхода и состава газов от природы используемых отходов, кислотной модификации бурого угля и времени изотермической выдержки.

### Введение

Бурый уголь Александрийского месторождения был и остается существенным резервом Украины для энергохимической переработки (конверсии) в ряд ценных промышленных продуктов. В работе [1] показана возможность получения из землистого александрийского бурого угля прочных, малозольных карбонизатов. На основе таких карбонизатов получены сорбенты, обладающие высокими прочностью, удельной поверхностью, бинарным (микро- и мезо-) распределением пор, высокой сорбционной активностью [2]. Показано, что получение прочных сорбентов возможно также при проведении совместного термоллиза угля с жидкими отходами коксохимического и нефтехимического производств. Управлять процессом карбонизации можно с помощью различных условий и факторов, таких, как: предварительная подготовка сырья, температурный режим процесса, скорость нагревания, давление и др. В работах [1,2] показана возможность увеличения выхода и улучшения качества карбонизата (сорбента) с помощью предварительной обработки (модификации) бурого угля раствором серной кислоты. Процесс сернокислотной модификации бурого угля и совместный его термоллиз с жидкими углеродсодержащими отходами (УСО) приводит к более глубокой трансформации не только органоминерального каркаса и молекулярной структуры бурого угля, но и органической массы УСО в новый пространственный каркас карбонизата, обладающего более высокими технологическими свойствами.

Процесс термоллиза углей и углеродсодержащих отходов (УСО) сопровождается протеканием сложных последовательно протекающих реакций деструкции и синтеза, что и приводит к образованию сложной смеси продуктов различного агрегатного состояния. Чтобы иметь

возможность управлять этим процессом, необходимо всестороннее его изучение, направленное как на определение выхода и состава продуктов разложения, так и условий его проведения. Влиять на выход, состав и качество продуктов, в том числе и газообразных, возможно как путем подбора сырья, его подготовкой к термоллизу, подбором условий и технологических параметров процесса, путем прерывания реакций и удалением продуктов разложения из реакционного пространства, обработкой сырья различными реагентами, так и изучением кинетических параметров и тепловых эффектов процесса.

Нами установлено, что процесс карбонизации (до 800°C) углеродного сырья (угля, углеродсодержащих отходов) сопровождается образованием и выделением значительного количества жидких углеводородов и газа (всего до 45–65 мас.%) [1]. Большие количества (1000–1500 дм<sup>3</sup>/кг) газа образуются также при получении сорбентов в процессе активации карбонизата окислительными газами (парами воды, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и др.). Состав газообразных продуктов, образующихся в процессе со-термоллиза модифицированного кислотой угля с жидкими УСО, практически не исследовался.

Цель работы – установить закономерности образования и состав газовых смесей, образующихся при со-термоллизе исходного и модифицированного бурого угля с жидкими УСО коксохимического и нефтехимического производств.

### Экспериментальная часть

В работе использовали бурый уголь (БУ) Александрийского месторождения Днепровского бурого угольного бассейна. Модифицированный бурый уголь (МБУ) получали, обрабатывая исходный бурый уголь 3–5%-ным раствором сер-

ной кислоты. В качестве жидких УСО использовали смолу Авдеевского коксохимического завода (САКХЗ) с температурой кипения выше 200<sup>0</sup>С и нефтеотход – льяльные воды порта г. Мариуполя (СНО<sub>м</sub>).

Приготовление МБУ, смесей БУ и МБУ с УСО, а также их термолиз проводили в соответствии с методиками, описанными в работе [1]. Образующиеся в процессе термолиза исследуемых смесей газообразные продукты после прохождения через холодильник и отделения жидких веществ поступали в приёмник для сбора газов. В первый приемник собирали все газы термолиза, выделившиеся при нагревании смеси до 400<sup>0</sup>С. В следующие приемники отбирали газы, образующиеся в определенном интервале температур, повышающихся с шагом 50–100<sup>0</sup>С вплоть до 800<sup>0</sup>С. В последнем приемнике собран газ, выделившийся в период изотермической выдержки (30 мин при 800<sup>0</sup>С).

Объем газообразных продуктов определяли газометром; состав – хроматографическим методом: прибор ЛХМ-80, детектор катарометр (ток 140 мА), газ – носитель – гелий (40 см<sup>3</sup>/мин). Разделение Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, СО проведено на колонке из нержавеющей стали, заполненной молекулярными ситами (СаА) 5Е и размером фракций 0,1–0,16 мм. Для определения СО<sub>2</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> использовали колонку, заполненную силикагелем, соединенную параллельно с первой колонкой. Порядок выхода компонентов газовых смесей установили с помощью модельной смеси индивидуальных веществ. Выходы газов рассчитаны на органическую массу (ОМ) исследуемых смесей.

**Результаты и обсуждение**

В данной работе конверсию исходного бурого угля, модифицированного БУ, жидких УСО и их смесей с БУ и МБУ осуществляли в условиях неизотермического нагревания (скорость нагрева 10±1<sup>0</sup>С/мин) до 800<sup>0</sup>С с последующей изотермической выдержкой при этой темпера-

туре в течение 30 мин. Это время оказалось достаточным для практически полного (до 95%) выхода газовых продуктов.

В табл. 1 приведены суммарные выходы газообразных продуктов, которые выделялись из исследуемых проб. Выход газообразных продуктов приведен в процентах мас.% от ОМ пробы, а также в литрах (л) и граммах (г) в пересчете на 1 кг ОМ сырья.

Наибольший выход газов (31,3%) ОМ достигнут при термолизе исходного БУ, здесь выделяется 242 л газовой смеси на 1 кг (ОМ). Из МБУ выход газообразных продуктов несколько ниже, что составляет 28,6% от ОМ или 220 л/кг ОМ. При термолизе смесей МБУ и УСО выделяется, как правило, меньшее количество газа, чем из смесей исходного БУ и УСО (табл. 1). Это обусловлено тем, что кислотная обработка БУ способствует, как показано ранее [1,2], протеканию конденсационных процессов, приводящих к увеличению выхода карбонизата.

Образующиеся при термолизе газовые смеси (табл. 2) включали оксиды углерода, водород, алканы и алкены. Непредельные соединения в газах характерны только для сырья с участием СНОм.

*Сравнение термолиза БУ и МБУ*

Кислотная модификация угля существенно влияет не только на суммарный состав газов термолиза. Так, в газах термолиза МБУ резко снижается выход водорода (в 3,5 раза), увеличивается – метана (в 1,4 раза) и оксидов углерода, в то же время снижается выход гомологов метана С<sub>2</sub>–С<sub>4</sub>. Содержание СО<sub>2</sub> при этом меняется незначительно (табл. 2), его содержание в обоих случаях составляет около 40%. (Заметим, что при термолизе СНО<sub>м</sub> только 4–5% ОМ превращается в СО<sub>2</sub>). Основное количество кислородсодержащих газов при термолизе БУ образуется при деструкции кислородсодержащих функциональных групп ОМ [3], некоторое их количество может образовываться из минеральной

Таблица 1  
Выход газообразных продуктов термолиза исследуемых проб (800<sup>0</sup>С, время изотермической выдержки 30 мин)

Исследуемая проба	Содержание в смеси, %		Выход газообразных продуктов из ОМ пробы		
	БУ	УСО	%	г/кг	л/кг
Исходный БУ	100	–	31,3	313	242
Модифицированный МБУ	100	–	28,6	286	220
СНО <sub>м</sub>	–	100	18,5	185	120
СКХЗ*	–	100	–	–	–
Смесь БУ:СНО <sub>м</sub>	66	34	27,7	277	240
Смесь БУ:САКХЗ	66	34	21,5	215	180
Смесь МБУ:СНО <sub>м</sub>	66	34	25,0	250	210
Смесь МБУ:САКХЗ	66	34	20,5	205	166

Примечание: \* – выход газа при термолизе исходной САКХЗ не приведен, так как при ее термолизе, выделяющиеся жидкие продукты конденсируются на стенках холодильника и реактора, что затрудняет проведение процесса.

Выход и состав газовых смесей термолитиза исследуемых проб (800°C, изотермическая выдержка 30 мин)

Состав газовой смеси, об.% (1), л/кг ОМ (2)	Исследуемая проба							
	исходный БУ	МБУ	СНО <sub>м</sub>	смесь БУ:СНО <sub>м</sub>	смесь БУ:САКХЗ	смесь МБУ:СНО <sub>м</sub>	смесь МБУ:САКХЗ	
H <sub>2</sub>	1	14,2	4,1	–	11,7	7,0	10,5	7,8
	2	34,4	9,0	–	28,0	12,6	22,1	12,9
CO	1	15,8	17,0	1,0	4,5	9,0	5,7	9,0
	2	38,2	37,4	1,2	10,8	16,2	12,0	14,9
CO <sub>2</sub>	1	38,7	41,1	4,0	24,1	30,0	25,8	30,3
	2	93,7	90,4	4,8	57,8	54,0	54,1	50,3
CH <sub>4</sub>	1	20,8	32,0	26,9	38,7	40,0	41,5	39,5
	2	50,3	70,5	32,3	92,9	72,0	87,2	65,6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	4,3	3,1	20,3	9,0	7,0	7,5	7,0
	2	10,4	6,8	24,4	21,6	12,6	15,8	11,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1	2,4	1,6	11,2	4,9	3,0	4,0	2,5
	2	5,8	3,5	13,4	11,8	5,4	8,4	4,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	3,8	1,1	13,0	4,5	4,0	3,5	3,9
	2	9,2	2,4	15,6	10,8	7,2	7,4	6,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	–	–	9,0	следы	–	следы	–
	2	–	–	10,8	–	–	–	–
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1	–	–	4,6	0,7	–	–	–
	2	–	–	5,5	1,7	–	–	–
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	1	–	–	10,0	1,9	–	1,5	–
	2	–	–	12,0	4,6	–	3,0	–
Выход газовой смеси	1	100	100	100	100	100	100	100
	2	242	220	120	240	180	210	166
Высшая теплота сгорания смеси	МДж/м <sup>3</sup>	22,4	21,8	74,8	37,3	31,6	37,2	30,2

составляющей угля, а также за счет вторичных реакций между первичными продуктами, образующимися при термолитизе угля. Уменьшение выхода водорода и увеличение образования метана при термолитизе МБУ, по-видимому, обусловлено изменениями, происходящими в составе и структуре угля в результате его обработки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Что касается углеводородных газов (без метана), то их выход при термолитизе модифицированного угля снижается от 1,4 (для этана) до 3,5 раз (для н-бутана).

#### Сравнение газов термолитиза смесей

На диаграмме представлены объемы (л) выделившихся кислородсодержащих газов и газообразных углеводородов (алканы C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> и алкены C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, при n=1–4) (в пересчете на 1 кг ОМ всех исследуемых проб) при термолитизе сырья до 800°C и изотермической выдержке в течение 30 мин.

Результаты табл. 2 и диаграммы дают возможность заключить, что состав смеси газов и содержание в газовой смеси того или иного газа в большей степени зависит от: природы исследуемого сырья, т.е. от состава смесей уголь:жидкий УСО, чем от химической модификации угля.

Данные табл. 2 показывают, что наибольшее содержание газообразных углеводородов, как и следовало ожидать, наблюдается в газо-

вых продуктах термолитиза нефтеотхода СНО<sub>м</sub>. Эти смеси содержат в сумме около 25 мас.% непредельных углеводородов, что обеспечивает их высокую теплоту сгорания (около 75 мДж/м<sup>3</sup>) [4].

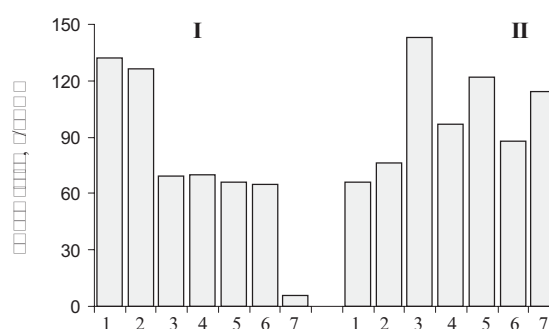
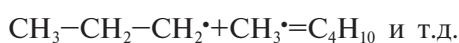
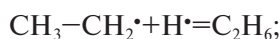


Диаграмма суммарного выхода кислородсодержащих (I) газов и углеводородов (II) из 1 кг ОМ (800°C, изотермическая выдержка 30 мин: 1 – исходного БУ; 2 – МБУ; 3 – смеси БУ:СНО<sub>м</sub>; 4 – БУ:САКХЗ; 5 – МБУ:СНО<sub>м</sub>; 6 – МБУ:САКХЗ; 7 – СНО<sub>м</sub>

В процессе термолитиза смесей угля и отходов существенную роль играет гомолитический разрыв связей как макромолекул ОМУ [5], так и химических соединений, составляющих жидкие УСО (табл. 2 и диаграмма). При этом, в за-

висимости от температуры и особенной структуры (состава) УСО, образуется более широкая гамма углеводородных радикалов, в том числе и низкомолекулярных:  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\cdot$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$ ,  $\text{H}^+$  и др. Вступая в вероятные реакции рекомбинации, они образуют газообразные углеводороды и водород, согласно схемам:



Экспериментально установлено (табл. 2), что в газовых продуктах из смешанного сырья по сравнению с исходным углем уменьшается содержание кислородсодержащих газов – СО в 1,8 и 3,5 раза (для смесей БУ-СНО и для БУ-САКХЗ соответственно) и для тех же смесей в 1,6–1,3 раза – СО<sub>2</sub>. Для смесей МБУ со СНО снижение содержания СО несколько больше (в 3 и ~2 раза соответственно). В случае СО<sub>2</sub> наблюдается аналогичная тенденция.

Содержание газообразных углеводородов в продуктах из смешанного сырья увеличивается в 1,5–2,0 раза в сравнении с газовыми смесями из одних БУ или МБУ. Причем, увеличение содержания алканов, как правило, значительнее в случае, когда компонентом смеси выступает нефтеотход. По-видимому, при совместном термолизе угля с жидкими УСО создаются благоприятные условия для преимущественного образования упомянутых низкомолекулярных углеводородных радикалов, что приводит к образованию газообразных алканов и алкенов.

Газовые смеси, образующиеся при совместном термолизе смесей БУ и МБУ с жидкими УСО, обладают довольно высокой теплотой сгорания. Известный состав газа позволяет рассчитать [4], что высшая теплота их сгорания составляет 30–37 мДж/м<sup>3</sup>. В случае смеси со СНО за счет непредельных газовых компонентов теплота сгорания газов термолиза на 17–23% выше, чем в случае смеси со смолой АКХЗ.

### Выводы

1. Изучены закономерности образования и состав газообразных продуктов при термолизе исходного и модифицированного кислотой бурого угля и их смесей с жидкими отходами нефтехимического и коксохимического производств.

2. Показано, что состав газовых смесей термолиза зависит от природы используемого сырья (состава смеси) и в меньшей мере от модификации угля серной кислотой.

3. Установлено, что в газовых смесях термолиза исследуемых проб содержится до 30–40% СО<sub>2</sub>, обусловленное, в основном, содержанием кислорода ( $\text{O}_p^{\text{daf}}$  и  $\text{O}_H^{\text{daf}}$ ) в исходном угле.

4. Определено, что выход ценных углеводородных газов при термолизе смесей исходного и модифицированного угля с нефтеотходом соответственно в 1,9 и 1,5 раза выше, чем из исходного или модифицированного БУ. Кислотная модификация БУ способствует увеличению выхода газообразных углеводородов всего в 1,1 раза.

5. Со-пиролиз БУ, МБУ и СНО позволяет получать газообразные продукты с высшей теплотой сгорания 37 мДж/м<sup>3</sup>, что сопоставимо с теплотой сгорания природного газа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тамко В.А., Шендрик Т.Г., Швец И.И. Влияние кислотной модификации бурого угля на его совместный термолиз с жидкими углеродсодержащими отходами // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 4. – С.101-106.
2. Пат. 43947 UA, МПК (2009) С 10 В 31/00. Спосіб отримання зернистого сорбенту з бурого вугілля / В.О. Тамко, Т.Г. Шендрік, А.Ф. Попов, М.М. Циба (Україна). – Заявл. 06.04.2009; Опубл. 10.09.2009; Бюл. № 17. – 12 с.
3. Kinetics of CO<sub>2</sub> formation in thermal destruction brown coal / Ya.A. Belikhmaer, V.A. Bir, E.A. Koshelev, A.F. Fedorov. – *React. Kinet. & Cat. Lett.* – 1982. – Vol.29. – № 3-4. – P.331-334.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: изд-во Химия. – 1977. – 376 с.
5. Лазаров А., Ангелова Г. Структура и реакции углей. – София: – изд-во Болг. АН. – 1990. – 232 с.

Поступила в редакцию 18.06.2013