



УДК 662.183.2

Т.Г. ШЕНДРИК, докт. хим. наук, профессор, заведующий отделом,

В.А. ТАМКО, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, **Л.А. БОВАН**, инженер

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

СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЯ И ЖИДКИХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ПРОДУКТЫ ВЫСОКОЙ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ ЦЕННОСТИ

Показано влияние химической модификации угля, природы отходов и состава их смесей на выход и свойства продуктов термоллиза и активации сырья. Выявлены эффекты неаддитивности в процессах совместной термохимической конверсии угля и углеродсодержащих отходов различного типа. Установлено, что уровень прочности и эффективности получаемых сорбентов, а также содержание ценных газов термоллиза в большей степени зависят от компонентного состава сырья, чем от химической модификации. Отмечено, что их совместное воздействие позволяет достичь наилучшего качества твердых и газовых продуктов.

Ключевые слова: бурый уголь, нефтеотходы, отходы коксохимии, неаддитивность, сорбенты, состав газов.

Утилизация промышленных отходов – одна из наиболее актуальных проблем современности, так как объемы их образования непрерывно растут, существенно ухудшая качество биосферы. Выход из такого положения лежит как в создании безотходных технологий, так и в использовании накопленных отходов для производства ценных продуктов. К примеру, в последнее время наметилась тенденция использования различных видов органических отходов (отработанных покрышек, отходов биомассы, лигнина, шламов углеобогащения и др.) [1–3] для производства активированных углей (АУ), потребность в которых растет во всех промышленно развитых странах мира.

Применение углеродсодержащих отходов (УСО) в качестве компонентов сырья для получения адсорбентов позволит снизить затраты на исходные материалы при производстве АУ, что особенно важно в условиях стремительного роста цен на углеводородные полезные иско-

паемые – нефть и газ. Путем комбинирования различных видов исходного сырья, в т.ч. отходов, можно улучшить технологические показатели процесса получения АУ – уменьшить его продолжительность, снизить температуру, повысить выход и качество основного продукта [4–8].

Совместная конверсия твердых горючих ископаемых и отходов органической природы (УСО) весьма перспективна для получения разных продуктов, представляющих три основные группы:

- твердые продукты – кокс, полукокс, активированные угли, окускованное бытовое топливо;
- жидкие продукты (смолоподобные органические смеси) – смолы пиролиза, образующиеся при реакциях деструкции и конденсации из сырьевых компонентов;
- газообразные продукты (ГП) – оксиды углерода, водород, углеводороды (алканы, алкены), сероводород, аммиак и др.

Продукты этих групп находят широкое применение, поэтому изучение их составов и свойств, а также совершенствование технологий получения представляет научный и практический интерес.

Влиять на свойства конечных продуктов можно путем химической модификации как на стадии подготовки сырья, так и на стадии выделения конечного продукта. Однако на практике этот способ применяется нечасто, так как, во-первых, любая технология предполагает минимизацию числа стадий, а во-вторых, пока имеется мало системных данных о влиянии реагентов-модификаторов на свойства основных продуктов термохимической переработки угля и УСО.

Задача проводимых нами исследований в этой области – создание научных основ технологии конверсии угля, совмещенной с утилизацией многотоннажных промышленных отходов и включающей разработку методов модификации сырья для повышения эффективности конверсии. Кроме того, такая технология должна улучшить адсорбционные и прочностные характеристики образующихся твердых продуктов, повысить содержание ценных углеводородных фракций жидких смесей, увеличить доли горючих компонентов в составе ГП.

В качестве объекта исследований использовали землистый бурый уголь (БУ) Константиновского разреза Александрийского месторождения (Украина), бурый уголь, модифицированный кислотой (МБУ_к) или щелочью (МБУ_щ), а также следующие УСО:

- смывочный нефтяной отход (СНО) Новозолотаревской промывочно-пропарочной станции (Луганская обл.);
- высокотемпературную смолу коксования Авдеевского коксохимического завода (СКХЗ) с температурой кипения $t_{\text{кип}} > 200$ °С.

Модифицированный бурый уголь (МБУ) получали нагреванием смеси БУ с раствором реагента до 101–102 °С

и последующим кипячением в течение 30 мин. Уголь смешивали с УСО при 80–90 °С до образования однородной массы, затем смесь выдерживали 24 часа при комнатной температуре. Термолиз исследуемых смесей с получением карбонизата, а также жидких и газообразных побочных продуктов проводили при температуре 800 °С (длительность изотермической выдержки – 30 мин) на лабораторной установке со стационарным слоем в атмосфере собственных газов (без доступа воздуха). Образцы карбонизата активировали водяным паром в стальном реакторе со стационарным слоем при 850–950 °С до степени обгара 50–65 %. Подробное описание установки, методик получения смесей и термолиза (карбонизации и активации) приведено в работах [9, 10].

Определены выходы и свойства твердых продуктов, жидких смесей и газовых продуктов, полученных при совместном термолизе БУ и МБУ с УСО [9]. Существенно больший выход карбонизата (50–60 % масс.) наблюдался при термолизе смесей с использованием жидких отходов коксохимического производства (в случае смесей с нефтеотходами выход карбонизата составил 40–45 % масс.). Это связано с различиями в составах самих УСО. Для отходов коксохимических заводов характерны высокое содержание углерода и пониженное (по сравнению с нефтеотходами) содержание водорода, т.е. большая степень ароматичности сырья.

Карбонизаты из МБУ_к отличаются пониженной зольностью (A^d) и более высокой прочностью, которая резко возрастает при использовании в сырьевой смеси смолы КХЗ. Увеличение доли УСО в смеси вплоть до 50 % упрочняет карбонизат, при этом уменьшается площадь его поверхности и ухудшаются сорбционные свойства (табл. 1).

Выход жидких смесей при совместной конверсии МБУ_щ и УСО (весовое соотношение $R_M = 50$ мг/г, или 5 % вес.) также сильно зависит от природы углеродсодержащих отходов. Щелочная модификация увеличивает (по сравнению

Таблица 1 – Свойства карбонизатов из исследуемых образцов (800 °С; изотермическая выдержка – 30 мин)

| Исследуемый образец | Состав смеси, % | | Исследуемые параметры | | | | | | |
|---------------------------|-----------------|------|-----------------------|-----------|---------------------------------|-----------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|
| | уголь | СКХЗ | Y, % | A^d , % | σ_p , кг/см ² | σ_n , мг | $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г | $A_{\text{МГ}}$, мг/г | $A_{\text{И}}$, мг/г |
| Исходный БУ | 100 | – | – | 10,3 | – | – | 7 | – | – |
| МБУ _к | 100 | – | – | 4,2 | – | – | 10 | – | – |
| Карбонизаты: | | | | | | | | | |
| • из БУ | 100 | – | 51 | 22,0 | 25 | 23 | 61 | 53 | 460 |
| • МБУ _к | 100 | – | 54 | 8,2 | 27 | 31 | 76 | 70 | –480 |
| • БУ – СКХЗ | 65 | 35 | 55 | 13,1 | 55 | 59 | 20 | 34 | 20 |
| • МБУ _к – СКХЗ | 80 | 20 | 56 | 6,2 | – | 120 | 10 | 58 | 60 |
| • МБУ _к – СКХЗ | 65 | 35 | 60 | 5,2 | 146 | 140 | 1 | 39 | – |
| • МБУ _к – СКХЗ | 50 | 50 | 63 | 4,1 | – | 145 | 1 | – | – |

Примечание: Y – выход карбонизата в пересчете на безводную пробу; A^d – зольность; σ_p – прочность на раздавливание; σ_n – прочность на истирание; $S_{\text{ВЕТ}}$ – значение удельной поверхности, полученное методом ВЕТ; $A_{\text{МГ}}$ и $A_{\text{И}}$ – сорбционные емкости соответственно по метиленовому голубому и йоду.



с исходным БУ) общий выход жидких углеводородов при термоллизе смеси МБУ с нефтеотходами и со смолой коксования на 35–40 % и 25 % соответственно.

Термоллиз обработанного щелочью БУ обеспечивает получение жидких смесей, содержащих значительное количество ценных низкокипящих ($t_{\text{кип}} = 40\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$) фракций: 55–70 % из смеси МБУ_щ – СНО и 50 % – из смеси МБУ_щ – СКХЗ. Иными словами, в 1 т жидких продуктов из смеси термоллиза МБУ_щ – СНО может содержаться 270–300 кг углеводородных фракций с $t_{\text{кип}} = 40\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ и 370–400 кг таких фракций с $t_{\text{кип}} = 200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ [10].

В случае щелочной модификации БУ при термоллизе выход газовых продуктов повышается с 31 до 38 масс. %, в то время как для МБУ_к он снижается до 28 масс. % [9, 11]. При термоллизе смесей БУ – СНО, МБУ_щ – СНО и МБУ_к – СНО выход ценных углеводородных газов выше, чем из исходных БУ, МБУ_щ и МБУ_к, соответственно в 1,9, 2,0 и 1,5 раза [11]. Следует отметить, что добавление к БУ жидкого УСО оказывает больший эффект на выход газовых продуктов термоллиза, чем использование только химической модификации БУ.

Содержание газообразных углеводородов в газовых продуктах из смешанного сырья в 1,4–2,2 раза выше по сравнению с их содержанием в газовых смесях из угольного сырья (БУ, МБУ_щ и МБУ_к). По-видимому, при совмест-

ном термоллизе угля с жидкими УСО создаются условия для преимущественного образования низкомолекулярных радикалов (CH_3 , $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$, $\text{CN}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, Н) не только вследствие разрыва связей макромолекул органической массы угля, но и за счет реакций с молекулами жидких УСО. Вступая в реакции перекрестной рекомбинации, радикальные фрагменты обоих видов сырья формируют более широкую гамму газообразных продуктов.

Состав газовых продуктов зависит от природы УСО и типа химического модификатора (табл. 2). Газовые продукты из смесей угля с нефтеотходами обогащены алканами – непредельными углеводородными компонентами $\text{C}_2 - \text{C}_4$. Известный состав термоллизных газов позволяет рассчитать высшую теплоту сгорания ГП [12], которая для смесей угля с нефтеотходами составляет 37–40 МДж/м³, что сопоставимо с теплотой сгорания природного газа. Таким образом, данные смеси можно использовать в качестве энергетического топлива в рамках основного процесса или для побочных хозяйственных нужд.

В то же время ГП термоллиза смесей БУ и смол коксования перспективны (после удаления CO_2) в синтезе Фишера – Тропша, поскольку мольное соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в них велико (оно составляет от 2,6 до 3,4).

Знание суммарного выхода и состава газовых продуктов термоллиза является базовой информацией при

Таблица 2 – Выход и состав газовых смесей термоллиза исследуемых проб (800 °С, изотермическая выдержка – 30 мин)

| Состав и выход газовых смесей | Единица измерения | Смеси (1:1) | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|-------------|---------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | | БУ:СНО | БУ:СКХЗ | МБУ _щ :СНО | МБУ _щ :СКХЗ | МБУ _к :СНО | МБУ _к :СКХЗ |
| H ₂ | % об. | 11,7 | 7,0 | 16,5 | 28,0 | 10,5 | 7,8 |
| | л/кг | 28,0 | 12,6 | 44,2 | 67,2 | 22,1 | 12,9 |
| CO | % об. | 4,5 | 9,0 | 11,3 | 8,1 | 5,7 | 9,0 |
| | л/кг | 10,8 | 16,2 | 30,3 | 19,8 | 12,0 | 14,9 |
| CO ₂ | % об. | 24,1 | 30,0 | 15,4 | 22,6 | 25,8 | 30,3 |
| | л/кг | 57,8 | 54,0 | 41,4 | 54,1 | 54,1 | 50,3 |
| CH ₄ | % об. | 38,7 | 40,0 | 29,3 | 30,6 | 41,5 | 39,5 |
| | л/кг | 92,9 | 72,0 | 78,8 | 72,9 | 87,2 | 65,6 |
| C ₂ H ₆ | % об. | 9,0 | 7,0 | 10,0 | 5,8 | 7,5 | 7,0 |
| | л/кг | 21,6 | 12,6 | 26,8 | 14,3 | 15,8 | 11,6 |
| C ₃ H ₈ | % об. | 4,9 | 3,0 | 5,1 | 2,2 | 4,0 | 2,5 |
| | л/кг | 11,8 | 5,4 | 13,8 | 5,5 | 8,4 | 4,2 |
| C ₄ H ₁₀ | % об. | 4,5 | 7,0 | 2,9 | 2,7 | 3,5 | 3,9 |
| | л/кг | 10,8 | 7,2 | 7,6 | 6,6 | 7,4 | 9,5 |
| C ₂ H ₄ | % об. | – | сл. | 3,5 | – | 2,0 | – |
| | л/кг | – | – | 9,0 | – | 4,1 | – |
| C ₃ H ₆ | % об. | 0,7 | сл. | 1,0 | – | – | – |
| | л/кг | 1,7 | – | 2,7 | – | – | – |
| C ₄ H ₈ | % об. | 1,9 | – | 5,0 | – | 1,5 | – |
| | л/кг | 4,6 | – | 13,4 | – | 3,0 | – |
| Суммарный выход газов | % об. | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | л/кг | 240 | 180 | 268 | 240 | 210 | 166 |
| Теплота сгорания, Q | МДж/м ³ | 37,3 | 31,6 | 40,1 | 26,5 | 38,0 | 30,2 |

общей оценке процесса. Не менее значима и характеристика газовых продуктов в разных температурных диапазонах – в процессе нагревания сырья до 800 °С без доступа воздуха и при его изотермической выдержке при 800 °С в течение 30 мин. Такая информация, представленная в работе [11], будет полезна при создании производства по переработке конкретного вида технологического сырья.

Установлен значительный (от 20 до 30 % от аддитивного) эффект синергизма, касающийся выхода ГП термоллиза из смесей БУ и УСО в пропорции 1:1 (рис. 1). Это означает, что при термоллизе смесевых композиций можно получать существенно больше (на 40–75 л/кг сырья) ГП с высоким содержанием горючих газов (водорода и алканов C₁–C₄), чем суммарно при термоллизе отдельных компонентов.

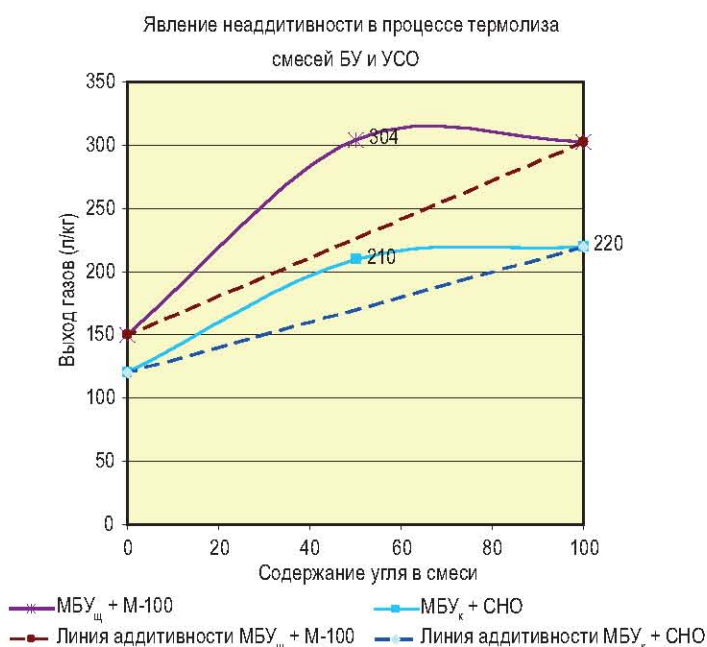


Рисунок 1 – Примеры синергетического эффекта при газообразовании в процессе совместного термоллиза смесей угля и УСО

Зависимость синергетического эффекта (степени неаддитивности выхода продуктов термоллиза смеси) от типа применяемого отхода показана на рис. 2, где М-100 – марка мазута, который был испытан в процессе со-термоллиза БУ и МБУ.

Причина неаддитивности большинства систем заключается в их многокомпонентности и, как следствие, в наличии большого количества взаимовлияний компонентов в полученной смеси, что приводит к формированию продукта, уникального с точки зрения его неаддитивных свойств [13].

Как показано в работе [9], в случае сочетания химической модификации угля и использования отходов в процессе термоллиза формируется карбонизат повышенной прочности ($\sigma_{и}$ до 100–140 мг, табл. 1), позволяющий при его паровой активации получить сорбент с удельной поверхностью до 700 м²/г, сорбционным объемом до 0,6 см³/г и высокой адсорбционной активностью по отношению к загрязнителям различной природы (табл. 3).

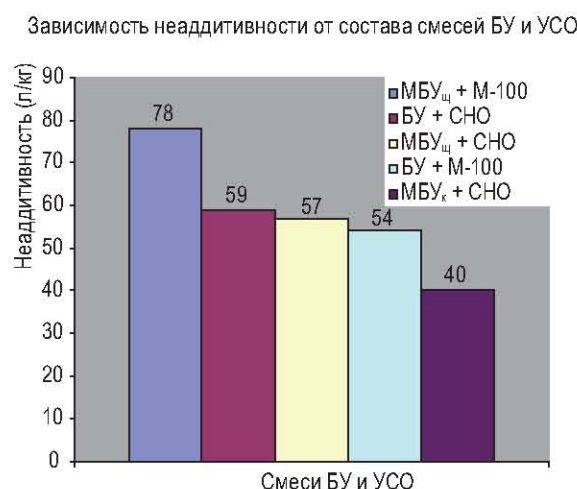


Рисунок 2 – Уровень неаддитивности при газовой выделении в процессе термоллиза разных смесей

Таблица 3 – Выход и свойства адсорбентов, полученных при паровой активации карбонизатов из исследуемых проб

| Исследуемые параметры | Единица измерения | Исследуемые образцы сорбентов | | | |
|-----------------------|--------------------|-------------------------------|--------|--------------------|---------------------|
| | | из БУ | из МБУ | из смеси БУ – СКХЗ | из смеси МБУ – СКХЗ |
| ϕ | % | 57 | 51 | 50 | 55 |
| γ | % | 23 | 27 | 27 | 23 |
| A^d | % | 51 | 16 | 26 | 11 |
| σ_p | кг/см ² | – | 27 | 53 | 84 |
| $\sigma_{и}$ | мг | 17 | 25 | 55 | 76 |
| $S_{вет}$ | м ² /г | 510 | 552 | 510 | 683 |
| $A_{мг}$ | мг/г | 115 | 172 | 140 | 350 |
| $A_{и}$ | мг/г | 670 | 613 | 597 | 780 |
| $A_{ф}$ | мг/г | 91 | 98 | 91 | 100 |

Примечание: ϕ – степень обгара карбонизата; γ – выход адсорбента в пересчете на безводное состояние пробы; A^d – зольность; σ_p – прочность на раздавливание; $\sigma_{и}$ – прочность на истирание; $S_{вет}$ – удельная поверхность; $A_{мг}$, $A_{и}$ и $A_{ф}$ – сорбционные емкости соответственно по метиленовому голубому, йоду и фенолу.



ВЫВОДЫ

Сформирован подход к эффективному использованию химического потенциала как низкосортного угля, так и некоторых многотоннажных углеродсодержащих отходов. Предложена их совместная конверсия, сочетающая возможности химической модификации (упрочнение карбонизата) и эффекты неаддитивности при использовании смесевых композиций. Впервые изучены все три группы продуктов совместной конверсии угля и отходов, определены их выходы, состав и основные свойства.

Отмечено, что близкий к оптимальному баланс выхода, прочности, величины удельной поверхности и сорбционных свойств твердого продукта наблюдается при совместном воздействии химической модификации угля и коксохимической смолы, используемой в смеси.

Полученные сведения позволяют создать усовершенствованные технологии комплексной переработки отечественных бурых углей и техногенных отходов разного типа в широкую гамму ценных продуктов – эффективных и прочных сорбентов, жидких углеводородов с повышенным содержанием низкокипящих компонентов (применяются для создания моторных и котельных топлив), высококалорийных энергетических и синтез-газов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Petroleum feedstocks as a source for production of high value industrial carbons / H. Sindh, M. Srivastava, I.D. Singh, T.S.R. Prasada // Proc. Confer. of Science and Technology of Carbon, Strasbourg (France), 5–9 July, 1998. – Strasbourg, 1998. – Vol. 1. – P. 247.
2. А.с. 1328288 СССР, МКИ^с С 01 В 31/08. Способ получения активного угля из технического лигнина / А. В. Иванченко, Ю. Я. Симкин, Ю. М. Воропаев (SU). – № 4029287/31-26; заяв. 26.02.86; опубл. 07.08.87 // Изобретения стран мира. – 1987. – Вып. 54, № 12. – С. 11.
3. Поконова Ю. В. Углеродные адсорбенты из буроугольной смолы с добавками ископаемых углей / Ю. В. Поконова // Химия твердого топлива. – 2000. – № 2. – С. 42–45.
4. Старыгин Л. А. Комплексная переработка промышленных отходов в прессовочные композиционные материалы / Л. А. Старыгин, И. Н. Липунов // Сотрудничество для решения проблемы отходов : материалы 3-й междунар. конф., 7–8 февраля 2006. – Харьков, 2006. – С. 95–96.
5. Пасько Н. І. Технологія та обладнання для переробки і повторного використання гумотехнічних відходів / Н. І. Пасько, Л. П. Дребезова, Н. В. Савельєва // Там же. – С. 130–132.
6. Костенко В. Ф. Применение метода высокотемпературного пиролиза для переработки отходов полимерных материалов / В. Ф. Костенко, В. В. Тимошенко // Там же. – С. 184–186.
7. Производство энергоносителей путем термохимической переработки синтетических и природных полимеров / [В. А. Лихоманенко, И. В. Цветкова, С. Е. Терещенко и др.] // Там же. – С. 216–217.
8. Использование отходов нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств / [А. М. Яценко, З. В. Прокопик, Ю. Н. Губенко, А. А. Воробьев] // Экологія і ресурсозбереження. – 2000. – № 3. – С. 47–51.
9. Пат. 43947 Україна, МПК^с С 10 В 53/00, С 10 L 9/00. Спосіб отримання зернистого сорбенту з бурого вугілля [Текст] / В. О. Тамко, Т. Г. Шендрік, А. Ф. Попов, М. М. Циба (UA); заявник Ін-т фіз.-орг. хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України (UA). – № 200903262; заявл. 06.04.2009; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17. – 12 с.
10. Тамко В. А. Влияние кислотной модификации на выход и состав жидких продуктов термохимической конверсии бурого угля и его смесей с углеродсодержащими отходами / В. А. Тамко, Т. Г. Шендрік, Т. М. Пехтерева // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 1. – С. 120–126.
11. Пошук нових способів хімічної модифікації вугілля і вуглецьовмісних відходів з метою покращення властивостей продуктів їх сумісної конверсії. Газоподібні продукти термолізу та активації хімічно модифікованого вугілля, вуглецьовмісних відходів та їх сумішей : звіт про НДР : 08П–1113 / Ін-т фіз.-орг. хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ; кер. Т. Г. Шендрік; викон.: В. О. Кучеренко [та ін.]. – Донецьк, 2013. – 83 с. – № ГР 0110U007851. – Інв. № 0213U001591.
12. Гороновский И. Т. Краткий справочник химика / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. – К. : Наукова думка, 1974. – 991 с.
13. Евдокимов И. Н. Отсутствие аддитивности свойств нефтяных смесей / И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев, А. А. Фесан // Бурение и нефть. – 2012. – № 1. – С. 32–33.

Поступила в редакцию 22.07.2014

Показано вплив хімічної модифікації вугілля, природи відходів і складу їх сумішей на вихід і властивості продуктів термолізу та активації сировини. Виявлено ефекти неаддитивності у процесах

One be shown affect of chemical modification of coal, waste nature and composition of their mixes on output and properties of thermolysis products and raw material activation. One be revealed effects of non-additivity in

спільної термохімічної конверсії вугілля та вуглець-вмісних відходів різного типу. Встановлено, що рівень міцності та ефективності одержуваних сорбентів, а також вміст цінних газів термолізу більшою мірою залежать від компонентного складу сировини, ніж від хімічної модифікації. Відзначено, що їх спільний вплив надає змогу досягти найкращої якості твердих і газових продуктів.

processes of joint thermochemical conversion of coal and carbon-content wastes of different types. It is indicated that level of resistance and efficiency of obtained sorbents as well as content of valuable gases of thermolysis depend to greater extent from component composition of raw material than from chemical modification. It is noted that their joint affect allows to reach the best quality of solid and gas products.