

**УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ
КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ БУРОГО
ВУГІЛЛЯ З МЕТОЮ ПОЛІПШЕННЯ
ЯКОСТІ ПРОДУКТІВ**

© 2012 Тамко В.О., к.х.н.,
Шендрік Т.Г., д.х.н.,
Матвеев О.А., к.х.н. (ІнФОВ НАНУ)

Досліджено ефект повторного використання (рециклінгу) висококиплячої ($t_{\text{кип}} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) фракції (ВКФ) рідких вуглеводнів, що утворюються при термолізі вихідного бурого вугілля (БУ). Додавка ВКФ до суміші залишкового (після вилучення гуматів і воску) вугілля збільшує вихід карбонізату (від 5 до 8 % проти теоретичного) і забезпечує поліпшення властивостей як твердих, так і рідких продуктів, що утворюються в процесі спільної конверсії суміші.

The effect of recycling of high-boiling ($t_b > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) fraction (HBF) of liquid hydrocarbons formed during brown coal thermolysis was investigated. HBF addition to blend of residual coals (after humats and wax were extraction) increases yield of carbonizate (from 5 to 8 % from theoretical) and improves the properties solid and liquid products that forming during blend co-processing are researched.

Ключові слова: буре вугілля, ентбітуміноване буре вугілля, ентгуміноване буре вугілля, термоліз, тверде паливо, сорбенти.

Вступ

У сучасному процесі енергохімічної переробки низькоякісного вугілля, у тому числі бурого (БВ), використовують, як правило, способи, за допомогою яких можна отримувати з вугілля деякі цінні продукти, такі як: енергетичний і синтетичний газ, рідке паливо, різні хімічні сполуки, напівкокс, бездимне тверде паливо, активоване вугілля тощо [1]. Більш перспективними в цьому сенсі є технології, які ще більше розширюють асортимент цінних продуктів, що входять до складу вугілля і сформувався в процесі його утворення (літогенезу). Такими продуктами в бурому вугіллі є буровугільний віск і гумінові кислоти. Після їх виділення лишається твердий залишок, який можна піддавати подальшій переробці за допомогою способів, що дозволяють отримувати з нього нові синтетичні якісні продукти [2].

Буре вугілля Дніпровського буровугільного басейну належить до низькометаморфізованого вугілля марки Б₁. Це вугілля має свої переваги і недоліки в порівнянні з більш високометаморфізованим вугіллям. З одного боку, це вугілля містить значну кількість буровугільного воску (5-15 %) і гумінових кислот (> 50 %). З другого боку, сумарний вміст сірки і кисню у ньому перевищує 20 %, що обмежує напрями його використання. Структура такого вугілля слабо впорядкована [2, 3]. В процесі висихання таке вугілля утворює значну кількість буровугільного пилу. При горінні БВ виділяється велика кількість летких продуктів. Тому використовувати в енергетиці буре вугілля в нативному стані недоцільно. Більш раціональним використанням цієї сировини є її конверсія в широкий спектр цінних продуктів різного агрегатного стану та призначення.

У ІнФОВ НАН України ще в 90^{ті} роки минулого століття запропоновано безвідхідну комплексну переробку бурого вугілля Олександрійського родовища, яка враховує особливості його природного потенціалу [4]. За допомогою такої технології з бурого вугілля можна отримувати низку цінних продуктів, таких як: буровугільний віск, гумінові препарати, компоненти для моторних і котельних палив, сировину для отримання хімічних речовин і розчинників, синтетичний і енергетичний газ, бездимне тверде паливо, сорбенти.

До недоліків такої переробки бурого вугілля можна віднести те, що рідкі продукти, які утворюються в процесі його піролізу, містять велику кількість (> 40 %) висококиплячої фракції (ВКФ) з температурою кипіння ($t_{\text{кп}}$) більшою від 300 °С. Разом з цим, карбонізація, який утворюється в такому процесі, має недостатню міцність, що обмежує його використання як бездимного твердого палива, а також як сировини для отримання міцних сорбентів.

Подальший розвиток досліджень спрямований на визначення умов і режимів керування виходом і якісним складом рідких продуктів та бездимного твердого палива з бурого вугілля Олександрійського родовища.

За мету досліджень поставлено: при комплексній переробці БВ за способом [5] отримати рідкі продукти з суттєво більшим вмістом низькокиплячих ($t_{\text{кп}} < 300$ °С) фракцій, які можна було б використовувати як компоненти моторних і котельних палив та

розчинників. Паралельно з цим необхідно збільшити вихід, зменшити зольність та підвищити міцність твердого залишку (карбонізату), який можна було б використовувати як бездимне тверде паливо, або як сировину для отримання міцних високопоруватих сорбентів.

Впливати на вихід і якісний склад продуктів з бурого вугілля можна, використовуючи в процесі його переробки різні способи і технологічні прийоми. До таких способів належить і технологічний прийом, який базується на використанні висококиплячої фракції ($t_{\text{кп}} > 300$ °С) рідких продуктів термолізу в повторному циклі, тобто на її рециклінгу [5].

Висококипляча фракція – це залишок рідких продуктів термолізу БВ після виділення з них цінних низькокиплячих фракцій. Результати ЯМР ¹H-спектроскопії свідчать, що ВКФ складається з конденсованих ароматичних і висококиплячих аліфатичних сполук. Такий склад дозволяє припустити, що в процесі термолізу вищезазначеної суміші будуть перебігати реакції деструкції і конденсації, які впливатимуть на виходи продуктів піролізу сировини та на їх якісні характеристики.

Експериментальна частина

У даній роботі використовували буре вугілля Костянтинівського і Морозівського розрізів Олександрійського родовища. Характеристика дослідних зразків бурого вугілля наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика досліджених зразків бурого вугілля

Буре вугілля, розріз	W_t^d , %	A^d , %	V^{daf} , %	S_t^d , %	$Q_{daf,s}^d$, МДж/кг	Вміст бітуму, B^d , %	Вміст смоли в бітумі, B_n , %
Костянтинівський розріз	47,4	11,2	61,0	4,12	28,1	3,2	-
Морозівський розріз	56,2	11,0	58,1	3,60	29,3	9,0	21,1

Для дослідження використовували зразки бурого вугілля з розміром частинок $< 0,5$ мм і $0,5-3,0$ мм.

Для отримання ентгумінованого і ентбітумінованого бурого вугілля (далі ентгумБВ і ентбітумБВ) проводили переробку зразків БВ наступним чином. Із БВ Константинівського розрізу виділяли гумінові кислоти (ГК) за допомогою екстракції 2 %-ним розчином КОН при температурі $80-90$ °С впродовж однієї години. При цьому вихід ентгумБВ склав $45-50$ %.

ЕнтбітумБВ отримували з БВ Морозівського розрізу після виділення з нього бітуму. Виділення бітуму з вугілля проводили за допомогою екстракції спиртобензолом в апараті Сокслета. Вихід ентбітумБВ склав 90 %. Високі виходи залишкового вугілля та їх потенціальні властивості (високий вміст вуглецю, водню, каталітично-активних мікроелементів) свідчать про перспективність його утилізації в інших процесах [3].

Подальшу конверсію ентгумБВ, ентбітумБВ сумісно з ВКФ проводили наступним чином. Залишки ентбітумБВ та ентгумБВ змішували між собою в ваговому співвідношенні $1:1$. Відміряли необхідну кількість ВКФ для змочування сировини, підігрівали її до температури $70-80$ °С і додавали до суміші ентгумБВ і ентбітумБВ. Суміш ретельно перемішували впродовж $20-30$ хв. Отриману суміш ентгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ піддавали термолізу в заздалегідь оптимізованих умовах – в реакторі без доступу повітря при температурі 800 °С й ізотермічній витримці впродовж 30 хв. Швидкість нагрівання складала $8-10$ °С на хвилину.

Парогазову суміш, яка утворювалась під час термолізу, пропускали через систему холодильників, де відбувалося її розділення на рідкі продукти і гази. Вихід рідких продуктів і вуглецевого твердого залишку (карбонізату) визначали шляхом зважування. Кількість газу,

яка утворюється в процесі термолізу суміші, визначали шляхом встановлення його об'єму та складу. Склад газу визначали за допомогою хроматографа. Фракційний склад рідких продуктів визначали шляхом їх розгонки на фракції (°С): $t_{\text{хмп}} - 70$; $70-120$; $120-180$; $180-200$; $200-250$; $250-300$; > 300 . Визначення якісних показників карбонізату (зольність, структурна міцність і міцність на стирання) проводили відповідно до ГОСТ 11022-95, ГОСТ 9521, за методикою ГОСТ 9521-74. Рентген-структурні характеристики карбонізатів досліджували за допомогою дифрактометра типу ДРОН УМ-1 з CuK_α випромінюванням, довжиною хвилі $\lambda = 0,154$ нм. Умови: напруга – 40 кВ; сила струму – 20 мА; границя вимірювання – $1 \cdot 10^{-3}$; стала часу – 2 .

Результати та їх обговорення

У табл. 2 наведені результати досліджень термолізу сумішей із ентбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ з визначенням виходу з них рідких продуктів, газу і карбонізату.

На рис. 1 наведена залежність виходу продуктів термолізу дослідних сумішей ентбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ від вмісту в них ВКФ. Показана також теоретична залежність виходу продуктів термолізу, якби останньому підлягала незалежно суміш ентгумБВ і ентбітумБВ і ВКФ.

Дані табл. 2 свідчать, що присутність у суміші ВКФ значно змінює хід процесу та вихід продуктів при термолізі. При цьому спостерігається неадитивність виходу продуктів при термолізі вихідних дослідних зразків і їх сумішей. Так, при піролізі суміші ентгумБВ і ентбітумБВ вихід рідких вуглеводнів становить 11 %, газу – 42 %, карбонізату – 42 % в перерахунку на суху суміш. При термолізі ВКФ вихід згаданих продуктів становить відповідно 50 ; 37 і 3 %. При термолізі суміші, яка вміщує 25 % ентгумБВ, 25 % ентбітумБВ і 50 % ВКФ,

вихід рідких вуглеводнів і газу склав відповідно 33 і 34 % (в сумі 67 %). Це на 8 % менше, ніж їх могло б утворитися, якщо б компоненти суміші термолізувалися окремо. Експериментальний вихід карбоніату при цьому збільшується на 8 %.

Таблиця 2

Вихід продуктів термолізу дослідних сумішей ентгумБВ і ентбітумБВ з ВКФ при 800°С і ізотермічній витримці 30 хвилин

Склад дослідних сумішей, %	Вихід продуктів термолізу в перерахунку на суху масу суміші, %			
	рідких вуглеводнів	пірогенетичної води	газу	карбоніату
Вихідний ентбітумБВ	11,0	5,0	37,0	47,0
Вихідний ентгумБВ	9,0	6,0	48,0	37,0
ЕнтгумБВ і ентбітумБВ, 50 : 50	11,0	5,0	42,0	42,0
ЕнтгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ, 45 : 45 : 10	16,0	4,0	41,0	39,0
ЕнтгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ, 40 : 40 : 20	21,0	4,0	38,0	37,0
ЕнтгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ, 35 : 35 : 30	25,0	3,0	37,0	35,0
ЕнтгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ, 30 : 30 : 40	28,0	3,0	36,0	33,0
ЕнтгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ, 25 : 25 : 50	33,0	3,0	34,0	30,0
ЕнтгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ, 15 : 15 : 70	42,0	3,0	34,0	21,0
Вихідна ВКФ	58,0	2,0	37,0	3,0

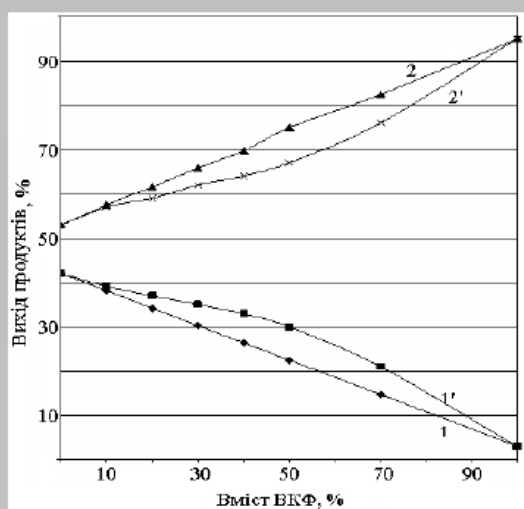


Рис. 1 Залежність виходу продуктів термолізу дослідної суміші від вмісту ВКФ 1 – теоретичний (адитивний) вихід карбоніату при термолізі суміші ентбітумБВ, ентгумінБВ і ВКФ; 1' – експериментальний (неадитивний) вихід карбоніату із дослідної суміші ентбітумБВ, ентгумінБВ і ВКФ; 2 – теоретичний (адитивний) вихід рідких продуктів і газу при термолізі суміші ентбітумБВ, ентгумінБВ і ВКФ; 2' – експериментальний (неадитивний) вихід рідких продуктів і газу із дослідної суміші ентбітумБВ, ентгумінБВ і ВКФ.

Таким чином, виходячи з даних табл. 2 і рис. 1 і припускаючи, що із твердих залишків БВ, незалежно від присутності в суміші ВКФ, при наведених умовах термолізу утворюється однакова кількість продуктів, можна зазначити: в даному процесі ВКФ реагує з твердими компонентами суміші, тобто витрачається на утворення рідких продуктів, газу і карбонізату іншого складу і властивостей.

Позитивна дія ВКФ на термоліз суміші ентгумБВ і ентбітумБВ, напевно, обумовлена тим, що при високих температурах речовини, які входять в ВКФ, здатні легше піддаватись деструкції, утворюючи більш активні радикали, ніж структурні фрагменти твердих залишків. При цьому вони взаємодіють з фрагментами твердих компонентів, утворюючи нові С-С зв'язки, які сприяють формуванню більшої кількості карбонізату з іншими властивостями. З другого боку, природно, що при цьому формуються леткі продукти іншого складу.

Так, у табл. 3 наведено фракційний склад рідких продуктів, які утворюються при термолізі досліджених експериментальних сумішей. Дані табл. 3 свідчать, що в рідких продуктах термолізу суміші, в якій знаходиться 50 % ВКФ, міститься значно більше (в 1,5 рази) низькокиплячих фракцій ($t_{\text{кип}} = 40-300\text{ }^{\circ}\text{C}$), ніж в рідких продуктах з твердих залишків БВ без ВКФ. Фракції з температурою кипіння 40-180 $^{\circ}\text{C}$ (200 $^{\circ}\text{C}$) при відповідній доробці можна використовувати для виготовлення бензину. Фракції з температурою кипіння 180-300 $^{\circ}\text{C}$ перспективні як компоненти для створення дизельного палива, або в якості котельного і пічного палив.

Розрахунки, проведені на основі результатів табл. 2 і табл. 3 свідчать, що при переробці однієї тонни суміші ентгумБВ і ентбітумБВ (у рівних долях) можна отримати 110 кг рідких продуктів, які вміщують 50-55 кг фракцій з температурою кипіння 40-300 $^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 3

Фракційний склад (%) рідких продуктів, які утворюються в процесі переробки дослідних зразків сумішей

Рідкі продукти (склад суміші, %, з якої вони отримані)	Температура википання фракцій, $^{\circ}\text{C}$						
	40-70	70-120	120-180	180-200	200-250	250-300	>300
Рідкі продукти, отримані з суміші ентгумБВ і ентбітумБВ (50 : 50)	2	5	16	6	9	10	52
Рідкі продукти, отримані з суміші ентгумБВ, ентбітумБВ і ВКФ (25 : 25 : 50)	4	12	20	4	15	15	30

При переробці суміші, яка вміщує ще й 50 % ВКФ, можна отримувати 330 кг рідких продуктів, і в тому числі 230 кг фракцій із температурою кипіння 40-300 $^{\circ}\text{C}$. При цьому, в них вміщується 120-140 кг фракцій, які можна використовувати для виготовлення бензину. Іншими словами, повторне використання малоцінної ВКФ приводить до підвищення виходу більш цінних рідких продуктів з дослідженої суміші.

При використанні рециклінгу ВКФ у процесі термолізу залишкового бурого вугілля змінюються також вихід і властивості твердих продуктів.

Насамперед, встановлено зміни в надмолекулярній організації карбонізатів, що підтверджують результати рентгеноструктурного аналізу (табл. 4) сумішей без та з додаванням ВКФ.

Таблиця 4

Рентгеноструктурні параметри карбонітів

Склад суміші, %, з якої отримано карбонітат	d_{002}	$d_{\gamma 1}$	L_a	L_c	h/l	n
ЕнтбітумБВ і ентгумБВ (50 : 50)	0,477	-	3,57	1,58	1,31	4,3
ЕнтбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ (25 : 25 : 50)	0,361	0,503	6,39	2,38	2,50	7,6

Дані табл. 4 свідчать, що при термолізі суміші, яка вміщує ВКФ, утворюється твердий вуглецевий продукт з більш упорядкованою структурою. Видно, що в середньостатистичних структурних одиницях карбонітату помітно зменшується відстань між поліареновими шарами, збільшується товщина пакету, протяжність і кількість шарів у пакеті. Аліфатична (неполіаренова) частина фрагменту теж стає більш упорядкованою.

В табл. 5 наведено результати досліджень впливу ВКФ на вихід і якість карбонітів, які утворюються при термолізі сумішей ентбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ.

Таблиця 5

Якісні показники карбонітів, отриманих із дослідних зразків сумішей ентбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ

Склад суміші, %, з якої отримано карбонітат	Приріст виходу карбонітату за рахунок ВКФ, %	Зольність, %	Структурна міцність (за Грязновим), %	Міцність на стирання (за Гінзбургом), мг
ЕнтбітумБВ, ентгумБВ (50 : 50)	-	36*	40	33
ЕнтбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ (45 : 45 : 10)	0,9	33	48	49
ЕнтбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ (40 : 40 : 20)	2,8	31	53	75
ЕнтбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ (35 : 35 : 30)	4,7	29	59	98
ЕнтбітумБВ, ентгумБВ і ВКФ (25 : 25 : 50)	7,5	24	73	118

*Зольність суміші ентгумБВ і ентбітумБВ (50 : 50) – 16 %.

З даних табл. 5 і рис. 1 видно, що найбільший приріст виходу карбонітату (7,5-8,0 %) спостерігається при термолізі суміші, яка вміщує 50 % ВКФ. Помітно також, що карбонітати, які утворюються при термолізі сумішей, що містять ВКФ, відрізняються меншою зольністю і підвищеною міцністю. Так, зольність карбонітату, отриманого із суміші, яка містила 50 % ВКФ, зменшилася із 36 до 24 %, структурна міцність збільшилася в

1,8 рази, міцність на стирання – в 3,3 рази в порівнянні з карбонітатом із твердих залишків БВ.

Виходячи з встановлених властивостей карбонітів, можна стверджувати, що рециклінг ВКФ при сумісному термолізі з твердими залишками БВ (після вилучення з них воску і гуматів) дає змогу сформувати карбонітати, які можна використовувати як бездимне тверде паливо [4], або як сировину

для отримання з них міцних сорбентів з очікуваною високою адсорбційною здатністю. Цей аспект складає задачу нашого наступного дослідження.

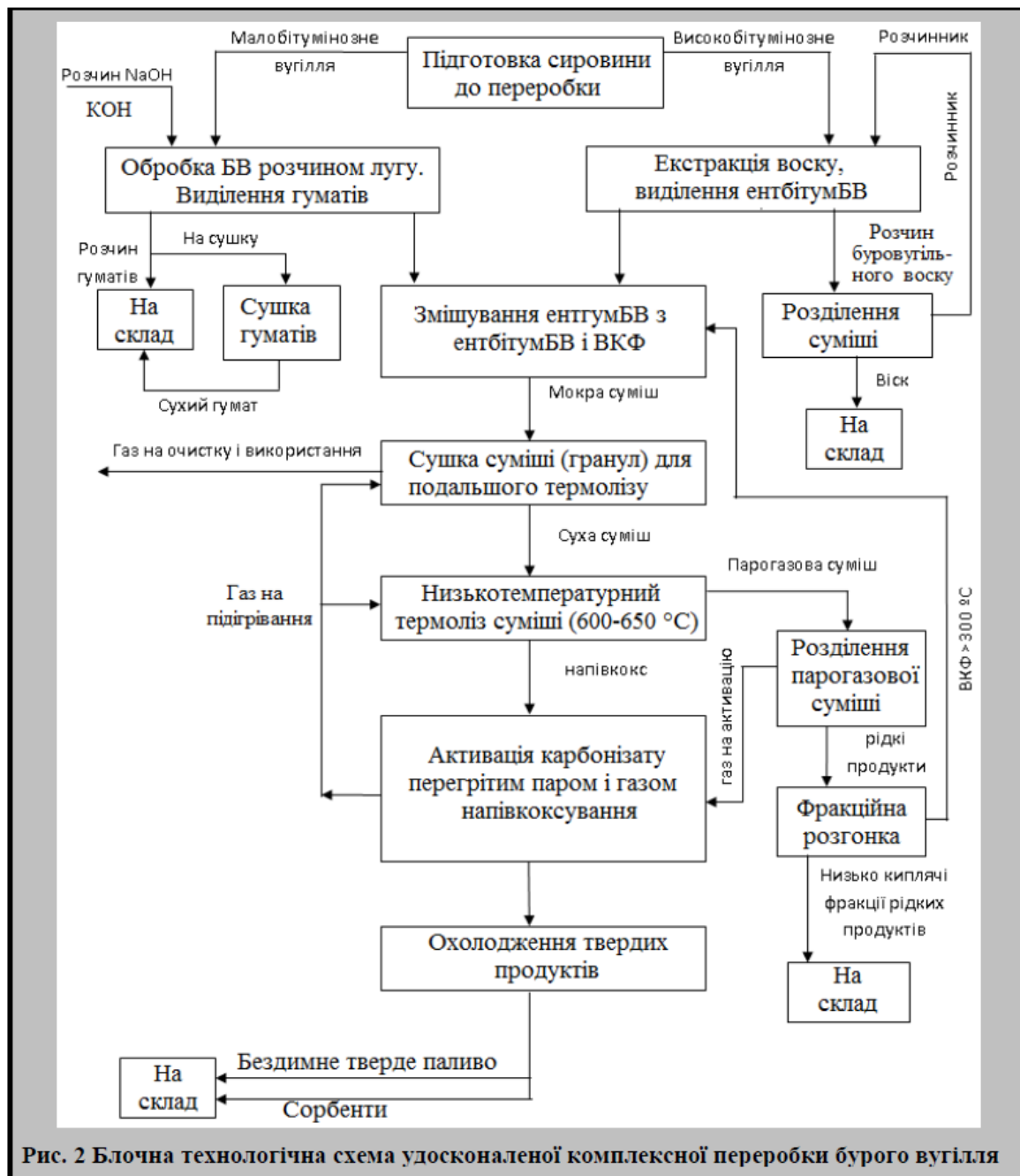


Рис. 2 Блочна технологічна схема удосконаленої комплексної переробки бурого вугілля

На рис. 2 наведено удосконалену схему комплексної енергохімічної переробки БВ, що включає ряд послідовних стадій та операцій, таких як: підготовка сировини (подрібнення та розсіювання вугілля на фракції); виділення з низькобітумінозного бурого вугілля гумінових кислот; вилучення з високобітумінозного вугілля буровугільного воску; змішування ентбітумінованого залишку з ентгумінованим вугіллям, в якому містяться домішки луку та гуматів лужних металів; додавання висококиплячої фракції рідких продуктів попередньої термопереробки БВ до суміші згаданих сухих залишків; ретельне перемішування суміші; термоліз одержаної сировини при температурі 500-600 °С з розділенням утвореної при цьому парогазової суміші на газ і рідкі продукти; високотемпературний піроліз (800-900 °С) з отриманням газу та бездимного твердого палива або сорбентів. Схема передбачає також фракційну розгонку рідких продуктів, виділення висококиплячої фракції та її повторне повернення в цикл. Схема припускає багаторазове використання ВКФ рідких продуктів (багатократний рециклінг).

Висновки

1. Показана доцільність використання висококиплячої фракції ($t_{\text{кп}} > 300$ °С) рідких продуктів піролізу БВ в процесі її сумісного термолізу з твердими залишками бурого вугілля, з якого попередньо вилучені віск та гумінові кислоти.

2. Встановлено вплив висококиплячої фракції (ВКФ) рідких продуктів термолізу БВ на вихід і якість рідких продуктів і карбонізату при її сумісному термолізі з ентбітумінованим і ентгумінованим залишками бурого вугілля.

3. Запропонована удосконалена схема комплексної енергохімічної переробки бурого вугілля з одержанням твердих і рідких продуктів покращеної якості.

Бібліографічний список

1. Скляр М.Г. Бурые угли как технологическое сырье / М.Г.Скляр, А.А.Азроскин. – М.: Недра, 1976. – 223 с.
2. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли / Т.А.Кухаренко. – М.: Недра, 1972. – 216 с.
3. Шендрік Т.Г. Соленые угли / Т.Г.Шендрік, В.И.Саранчук. – Донецк.: Східний видавничий дім. – 2003. – 296 с.
4. Тамко В.А. Безотходная переработка бурого угля Александрійского месторождения / В.А.Тамко, В.Н.Шевкопляс, В.И.Саранчук, Л.В.Бутхарейт, В.А.Носик // Уголь Украины. – 1996. – № 9. – С. 16-20.
5. Тамко В.О. Пат. 32127 Україна. Спосіб переробки бурого вугілля / В.О.Тамко, Т.Г.Шендрік; опубл. 12.05.2008. Бюл. № 9. – С. 10.

Рукопис надійшов до редакції 20.02.2012 р.