

УДК 661.9+662.6:662.7

DOI: 10.15372/KhUR20170301

## Перспективные термокаталитические процессы переработки бурых и сапропелитовых углей в синтетические топлива, связующие и углеродные материалы

Б. Н. КУЗНЕЦОВ, Н. В. ЧЕСНОКОВ

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
Красноярск, Россия**E-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)*

(Поступила 23.03.16; после доработки 25.04.17)

### Аннотация

Обобщены результаты исследований, выполненных в Институте химии и химической технологии СО РАН с 1998 по 2014 гг., в области термокаталитических превращений бурых и сапропелитовых углей с получением газообразных и жидких топлив, связующих и углеродных материалов. Разработаны фундаментальные основы автотермических процессов окислительной карбонизации бурого угля в псевдооживленном слое катализатора с получением полукокса и углеродных сорбентов, а также одновременного получения топливного газа и синтез-газа, основанных на синхронизации работы двух реакторов псевдооживленного слоя – пиролизера и газификатора. Благодаря применению псевдооживленного слоя частиц катализатора при окислительной карбонизации бурого угля удается совместить в одном аппарате процессы горения и термообработки угля. В качестве катализаторов используются шлаки металлургических производств, проявляющие при повышенных температурах каталитическую активность в реакциях окисления летучих веществ, выделяющихся из угля. Разработанный метод позволяет регулировать степень карбонизации угля и, соответственно, свойства получаемых углеродных продуктов за счет изменения расходных коэффициентов измельченного угля и воздуха, подаваемых в реактор. При этом изменяются глубина термообработки угля и такие характеристики получаемого углеродного продукта, как теплота сгорания, содержание летучих веществ, его химический состав и пористость.

В режиме частичной газификации угля в псевдооживленном слое катализатора газифицируется только наиболее реакционноспособная часть топлива и образуется пористый углеродный продукт, который может использоваться в качестве сорбента. Получение синтез-газа предложено осуществлять путем интеграции пиролизера и газификатора. Сырьем для паровой газификации служит полукокс, образующийся при карбонизации бурого угля в пиролизере. Поскольку из полукокса уже удалена большая часть летучих веществ, то его газификация не сопровождается выделением смолистых продуктов. Благодаря этому получаемый газ не требует дорогостоящей очистки от примесей при дальнейшем его использовании в процессах синтеза. Предложены новые методы получения жидких топлив и связующих для дорожного строительства, основанные на процессах гидрогенизации бурого угля и его смесей с нефтяными остатками и синтетическими полимерами в присутствии механохимически активированных железорудных катализаторов в среде водорододонорных растворителей. Продукты совместной переработки бурых углей, нефтяных остатков и отходов синтетических полимеров использованы для получения дорожных связующих, а на основе маслостойких каучуков и жидких угольных продуктов предложено получать модификаторы дорожных битумов. Осуществлен подбор оптимальных условий термической переработки сапропелитовых углей в реакторе псевдооживленного слоя, обеспечивающих повышенный по сравнению с известными процессами полукоксования углей выход жидких продуктов. Последние в силу своего состава могут подвергаться переработке по стандартным технологиям нефтепереработки.

**Ключевые слова:** угли, бурые, сапропелитовые, термокаталитическая переработка, продукты, синтетические топлива, твердые, газообразные и жидкие, связующие и углеродные материалы, свойства, применение

### ВВЕДЕНИЕ

Уголь – наиболее экологически опасное энергетическое сырье среди ископаемых топ-

лив. Снижение ущерба окружающей среде от угольной энергетики достигается за счет применения более безопасных с экологической точки зрения газообразных и жидких топлив,

получаемых в ходе термохимической переработки углей [1].

Для повышения эффективности процессов глубокой переработки угля целесообразно применять катализаторы, которые интенсифицируют процесс, увеличивают выход целевых продуктов и уменьшают образование вредных выбросов [2, 3].

В отличие от процессов превращения жидких и газообразных углеводородов, применение катализаторов в переработке ископаемых углей сегодня ограничено в масштабах. Это связано с трудностями в практической реализации развитой поверхности контакта катализатора с твердым сырьем, требуемой для эффективного каталитического воздействия на осуществляемый процесс, а также с необходимостью решения проблем дезактивации катализатора различными примесями, содержащимися в углях и с вопросами регенерации катализаторов [4].

Для их решения используются различные подходы. В настоящем обзоре рассмотрены примеры разработанных под руководством авторов термокаталитических процессов получения из бурых и сапропелитовых углей синтетических топлив, связующих и сорбционных материалов, перспективных в плане промышленного применения.

#### **ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ И УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ**

К экологически чистым топливам угольного происхождения относятся облагороженный уголь, синтетические газообразные и жидкие топлива, полученные путем химической переработки угля. Эмиссия вредных веществ при сжигании этих синтетических топлив значительно ниже, чем при использовании рядового угля.

Облагороженное твердое топливо (ОТТ) имеет более высокую, чем бурый уголь, теплоту сгорания. Существуют специфические требования потребителей, которые позволяют выделить несколько разновидностей ОТТ. Так, топливо для энергетических котлов с пылеугольной системой сжигания лучше воспламеняется и горит при высоком содержании летучих веществ и повышенном отношении водород/углерод. Напротив, в случае техно-

логического топлива, предназначенного для использования в металлургии, эти показатели должны быть минимальными.

Использование мелкодисперсного сырья снимает ряд диффузионных ограничений по тепло- и массопереносу и существенно повышает производительность установок. При всем многообразии технологических приемов, используемых в этих технологиях, все они базируются на аллотермическом принципе обработки сырья. Тепло для поддержания процесса получают в топке за счет сжигания части продуктов терморазложения угля и используют для нагрева теплоносителя (твердого или газообразного), который затем транспортируется в аппараты терморазложения угля, где передает тепло обрабатываемому сырью.

Примером автотермической технологии получения ОТТ является разрабатываемый в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск) процесс автотермической окислительной карбонизации бурого угля [5]. Благодаря применению псевдооживленного слоя частиц катализатора удалось совместить в одном аппарате процессы горения и термообработки угля (рис. 1).

Подсушенная угольная пыль подается в аппарат с псевдооживленным слоем каталитически активного материала. В качестве последнего используются шлаки металлургических производств, обладающие при повышенных температурах каталитической активностью в реакциях окисления летучих веществ, выделяющихся из угля. Мелкодисперсное топливо поступает в нижнюю часть предварительного разогретого псевдооживленного слоя шлака и проходит сквозь него в восходящем потоке воздуха. При этом уголь нагревается и выделяет летучие вещества, которые окисляются на поверхности каталитически активного шлака. Выделяющееся при каталитическом окислении летучих веществ тепло обеспечивает реализацию процесса термообработки угля в автотермическом режиме.

Данный метод позволяет регулировать степень карбонизации топлива и, соответственно, свойства ОТТ путем изменения расходных коэффициентов подаваемых измельченного угля и воздуха. При этом изменяются глубина термообработки угля и такие характеристики получаемого твердого продукта,

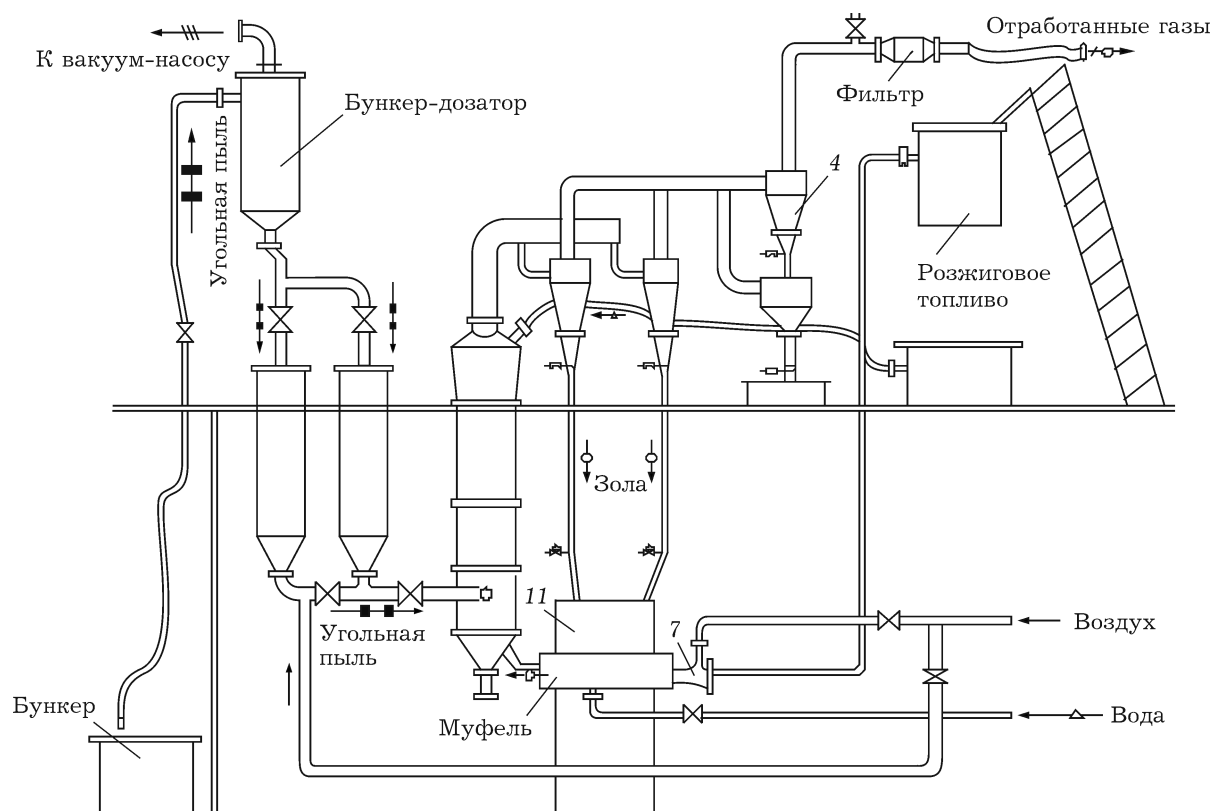


Рис. 1. Схема пилотной установки автотермической карбонизации пылевидного угля.

как теплота сгорания, содержание летучих веществ, его химический состав и текстура.

Различные фракции бурогоугольного полукокса, полученного автотермической карбонизацией в спутном потоке, характеризуются различными свойствами по пористости и сорбционной активности (табл. 1).

Полученные экспериментальные результаты показывают, что благодаря отделению мелкой

фракции полукокса (менее 0.090 мм) можно существенно снизить содержание золы в целевом продукте. Реализация этого технического решения позволяет получать при термообработке угля с начальным содержанием золы примерно 9 % основную фракцию полукокса (0.090–0.350 мм) с зольностью 10.4–11.2 %. Зольность исходного полидисперсного полукокса, полученного при тех же параметрах, составляет 18.6 %.

ТАБЛИЦА 1

Изменение характеристик полукокса по фракциям

Фракционный состав, мм	Зольность $A^d$ , %	Общая пористость, $см^3/г$	Активность по йоду, %
0–0.063	31.62	0.30	9.40
0.063–0.090	20.63	0.33	10.64
0.090–0.140	12.98	0.36	13.09
0.140–0.200	11.43	0.38	12.76
0.200–0.315	11.02	0.38	22.88
0.315–0.400	10.97	0.31	17.36
Полидисперсный полукокс	18.60	–	18.20

Примечание. Условия получения полукокса: 810 °С, время обработки 0.16 с, глубина обработки 0.4 с, концентрация исходного угля 0.94 кг/м<sup>3</sup>.

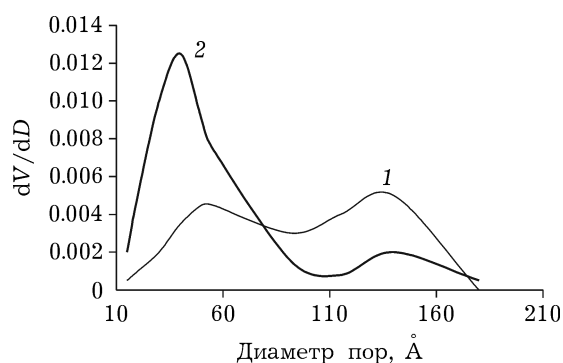


Рис. 2. Влияние состава газовой среды на распределение пор по размерам: 1 – дымовые газы от сжигания дизельного топлива, 2 – то же с добавлением до 40 об. % водяного пара.

Известно, что пористая структура бурого угля формируется в две стадии. На первой в результате пиролиза в условиях теплового удара за время порядка 0.1 с происходит преимущественное развитие макро- и мезопористой структуры. На второй стадии, продолжительность которой составляет несколько секунд, происходит развитие микропор в результате взаимодействия с газообразными реагентами, присутствующими в реакционной зоне [6].

На рис. 2 показано влияние состава газовой среды на распределение пор по размерам в буроугольном полукоксе, полученном в спутном потоке, который проходит сквозь псевдоожиженный слой катализатора.

За короткое время термообработки (1.2 с) при увеличении концентрации водяного пара в газовой фазе существенно возрастает объем пор с размером примерно 5 нм, в то время как доля более крупных пор (12–15 нм) снижается. Следовательно, введение в реакционную среду дополнительного количества водяного пара и увеличение продолжительности обработки до нескольких секунд улучшают показатели пористой структуры полукокса.

Получаемые по данной технологии карбонизованные продукты отличаются высокой реакционной способностью к окислению кислородом воздуха и водяным паром, что обусловлено их повышенной пористостью и менее упорядоченной структурой по сравнению с буроугольными полукоксами традиционных технологий.

Опытная партия ОТТ из бурого канско-ачинского угля (КАУ) испытана в качестве котельного топлива. По сравнению с исходным

КАУ горение ОТТ в аналогичных условиях протекало более полно. Существенно уменьшился химический и механический недожог. Теплота сгорания ОТТ в 1.6 раза превышает теплоту сгорания рядового бурого угля.

На пилотной установке отработана высокопроизводительная технология совмещенного процесса пиролиза и активации в псевдоожиженном слое бурого угля с получением дешевых зерновых и порошкообразных углеродных сорбентов. Опытные партии буроугольных сорбентов показали высокую эффективность в очистке сточных вод от фенолов и тяжелых металлов, а также в улавливании оксидов азота из дымовых газов [7, 8].

Сорбцию оксидов азота полученными буроугольными адсорбентами изучали в динамических условиях на смесях, моделирующих газы выбросы энергетических предприятий.

При изменении парциального давления  $\text{NO}_x$  в инертной атмосфере от 5.7 до 169 Па (содержание  $\text{NO}_x$  от 73 до 2157 мг/м<sup>3</sup>) динамическая адсорбционная емкость возрастает от 0.2 до 1.8 мг/г сорбента. При введении в газовую фазу кислорода в количестве 2–6 об. % и парциальном давлении оксидов азота от 26 до 151 Па (содержание  $\text{NO}_x$  от 335 до 1925 мг/м<sup>3</sup>) динамическая адсорбционная емкость возрастает от 4.6 до 8.3 мг/г.

Таким образом, полученные путем совместного пиролиза – активации буроугольные сорбенты могут успешно применяться для очистки отходящих газов энергетических установок, работающих на органическом топливе.

Охлаждение воды, используемой на объектах теплоэнергетики, часто осуществляется в открытых водоемах, где она загрязняется гуминовыми веществами. Для их удаления используются комбинированные методы очистки, включающие коагуляцию, фильтрование, электрохимическое окисление, адсорбцию активными углями, мембранную очистку [9, 10]. Необходимость применения комбинированных технологий обусловлена сложным и неоднородным химическим составом гуминовых веществ, что не позволяет достичь высокой степени их удаления одностадийными процессами очистки.

На лабораторной проточной установке, моделирующей процесс очистки в реальных условиях, проводились эксперименты по комбинированной очистке воды от гуминовых

веществ. Концентрация гуминовых веществ выбрана близкой к реальной для водозабора Березовской ГРЭС в летнее время – 7.5 мг/л.

Установлено, что буроугольный сорбент, полученный из угля Бородинского месторождения путем термической обработки смесью дымовых газов и водяного пара в аппарате с псевдооживленным слоем, по своей сорбционной активности в процессе очистки воды от катионов алюминия и гуминовых веществ превосходит промышленный сорбент БАУ.

Методы термощелочной активации бурых углей позволяют получать ПУМ с хорошо развитой микропористой структурой [11]. Такие ПУМ способны проявлять высокую селективность к сорбции низкомолекулярных газов [12] и потому могут найти применение в газоразделительных процессах.

На примере бурых углей Березовского (ББУ) и Ирбейского (ИрБУ) месторождений изучено формирование пористой структуры углеродных материалов, получаемых методом термокаталитической активации в расплаве щелочей.

Результаты физико-химического исследования продуктов активации бурых углей щелочами при 600 °С показали, что удельная поверхность и суммарный объем пор зависят от природы используемой щелочи и ее содержания в исходной смеси. Установлено, что удельная поверхность и объем пор активированных образцов ББУ достигают максимума при соотношении бурый уголь/КОН = 1 : 5 (1565 и 0.78 см<sup>3</sup>/г соответственно). При взаимодействии ББУ с NaOH установленные зависимости сохраняются, однако показатели удельной поверхности и общего объема пор оказались ниже (1240 и 0.56 см<sup>3</sup>/г соответственно).

Аналогичные зависимости обнаружены и при активации ИрБУ. Однако при активации ИрБУ КОН и NaOH получены ПУМ с не-

сколько более низкой удельной поверхностью и суммарным объемом пор.

Установлено, что с повышением температуры активации с 600 до 800 °С и количества вводимого активирующего агента общий объем пор и удельная поверхность ПУМ возрастают.

Для всех систем БУ/щелочь характерно увеличение удельной поверхности с ростом соотношения от 1 : 1 до 1 : 5, при этом для образцов ББУ/КОН и ИрБУ/КОН она достигает максимальных значений – 2680 и 2250 м<sup>2</sup>/г соответственно. В аналогичных условиях для углей, модифицированных NaOH, удельная поверхность составляет 1259 м<sup>2</sup>/г (табл. 2). При дальнейшем увеличении количества вводимой в уголь щелочи до соотношения 1 : 7 удельная поверхность ПУМ уменьшается.

Таким образом, термокаталитическая активация бурых углей в присутствии гидроксидов щелочных металлов позволяет получать нанопористые углеродные сорбционно-активные материалы с высокой удельной поверхностью (до 2700 м<sup>2</sup>/г) и значительным объемом пор (1.5–2.1 см<sup>3</sup>/г).

#### ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ

Можно выделить три основных направления использования продуктов газификации твердого сырья [13]:

- получение синтетического аналога природного газа, состоящего преимущественно из метана;
- получение топливного газа промышленного назначения, содержащего H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> и значительное количество азота;
- получение синтез-газа, состоящего из водорода и оксида углерода в различных пропорциях.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики ПУМ, полученных щелочной активацией березовского (ББУ) и ирбейского (ИрБУ) бурых углей в атмосфере аргона при 800 °С

Образцы	Соотношение уголь/щелочь	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
ББУ/КОН	1 : 3	1134	0.54
ББУ/КОН	1 : 5	2680	2.12
ББУ/NaOH	1 : 5	1259	0.72
ИрБУ/КОН	1 : 3	2003	0.86
ИрБУ/КОН	1 : 5	2250	1.45

Ряд технологий газификации предусматривает сжигание в газификаторе определенной части твердого сырья с целью компенсации энергетических затрат на осуществление эндотермических реакций газификации. Это позволяет осуществлять процесс газификации в автотермическом режиме, т. е. без подвода тепла к газогенератору. В мировой практике хорошо известны автотермические процессы Лурги, Винклера и Копперса–Тотцека, которые применяются в настоящее время для получения топливного и синтез-газа в промышленных масштабах в ряде стран.

При аллотермических методах газификации подвод тепла для компенсации эндотермических реакций осуществляется с помощью подаваемого в газогенератор теплоносителя или через стенки реактора, благодаря чему нет необходимости сжигать в газификаторе часть сырья для получения тепла.

Применение катализаторов открывает дополнительные возможности по регулированию состава продуцируемого газа и компенсации энергетических затрат на эндотермические реакции взаимодействия углерода с водяным паром, метанирования и конверсии оксида углерода [14].

В качестве актуальных проблем практического освоения каталитической газификации углей можно выделить следующие: 1) упрощение стадии введения катализатора в реакционную среду; 2) решение вопросов дезактивации катализаторов и их выделения для повторного использования. Многие из этих проблем могут быть решены при газификации пылевидного угля в кипящем слое частиц катализатора [2].

Кардинальное решение проблемы дезактивации катализатора связано с применением дешевых каталитически активных материалов, регенерация которых экономически нецелесообразна [4] и потому их можно использовать в процессе газификации до полного износа. В качестве таких материалов могут выступать некоторые природные минералы (например,  $\text{CaCO}_3$ ) и рудные катализаторы (например, металлургические шлаки), содержащие элементы (Fe, Ni, Mn и др.), которые способны ускорять реакции окисления, конверсии CO и углеводородов, метанирования. Самую высокую каталитическую ак-

тивность демонстрирует алюмомеднохромовый катализатор (ИК-12-70). Из шлаков более активны электросталеплавильный от выплавки нержавеющей стали и мартеновский конечный. Однако первый имеет неприемлемо низкую прочность на истирание. Максимальной прочностью на истирание обладают электросталеплавильный окислительный и мартеновский шлаки.

Процесс газификации бурого угля в псевдооживленном слое катализатора находится в стадии разработки и реализован на пилотной установке [13, 15]. Газогенератор представляет собой вертикальную трубу из нержавеющей стали с внутренним сечением  $0.22 \times 0.22$  м и высотой 4.2 м, в нижней части которой размещена воздухораспределительная решетка со свободным сечением 3%. Технологический пар, нагретый до  $150^\circ\text{C}$ , и воздух подаются в реактор под эту решетку, а смесь пылевидного угля с воздухом – сверху решетки.

В экспериментах по газификации использовался уголь Бородинского разреза Канско-Ачинского бассейна. Размер частиц измельченного угля соответствовал размеру частиц пылевидного угля для промышленных энергетических котлов. В качестве наполнителя псевдооживленного слоя применяли мартеновский шлак – дешевый и доступный материал с высокой термической и механической устойчивостью.

Каталитически активные частицы катализатора могут ускорять превращения летучих соединений, выделяющихся при пиролизе угля. Они не оказывают прямого влияния на конверсию твердого карбонизованного продукта, но интенсифицируют процессы массо- и теплопереноса. Каталитический эффект проявляется в выделении дополнительного тепла за счет ускорения экзотермических реакций окисления летучих веществ.

В режиме частичной газификации бурого угля в псевдооживленном слое катализатора газифицируется только наиболее реакционноспособная часть топлива и образуется пористый углеродный остаток, который может использоваться в качестве сорбента.

В зависимости от соотношения исходных реагентов (уголь/воздух/пар) в газификаторе самопроизвольно устанавливается определенная температура. Для получения топлив-

ного газа при максимальной интенсивности процесса рекомендовано поддерживать температуру на уровне 900–950 °С. При этом образуется сырой газ следующего состава, об. %: CO 8–13, N<sub>2</sub> 45–60, CO<sub>2</sub> 12–15, CH<sub>4</sub> 1.5–3.5, H<sub>2</sub> 7–12, H<sub>2</sub>O 11–15. Теплота его сгорания составляет 3–4.5 МДж/м<sup>3</sup>. В исследуемом интервале параметров процесса газификации степень конверсии угля возрастала с увеличением продолжительности пребывания частиц топлива в псевдооживленном слое частиц шлака.

К синтез-газу для производства химических продуктов предъявляются более жесткие требования, нежели к топливному газу. Синтез-газ предложено получать путем интеграции при использовании двух реакторов псевдооживленного слоя – пиролизера и газификатора [15]. В разрабатываемом процессе сырьем для газификации служит полукокс, образующийся при карбонизации бурого угля в пиролизере. Из него уже удалена большая часть летучих веществ, поэтому газификация полукокса не сопровождается выделением смол и других углеводородов. Благодаря этому не требуется дорогостоящая очистка получаемого газа перед использованием в процессе синтеза.

В реакторе-пиролизере смесь воздуха и частиц пылевидного топлива подается снизу вверх сквозь псевдооживленный слой каталитически активных частиц мартеновского шлака. Экспериментально установлено, что при температуре (950±50) °С степень конверсии угля составляет 40–70 %, в зависимости от продолжительности пребывания частиц топлива в реакционной зоне. В этом случае газифицируется только наиболее реакционноспособная часть топлива. Из остатка формируется пористый полукокс, обладающий высокими удельной поверхностью и реакционной способностью.

Образовавшиеся в реакторе-пиролизере частицы полукокса отделяются от потока газов в горячем циклоне. Непрореагировавший горячий полукокс постоянно рециркулирует между газификатором и пиролизером. Таким образом, эндотермический процесс паровой газификации обеспечивается теплом, которое переносится полукоксом из пиролизера в газификатор.

Подбор согласованных технологических режимов для реакторов пиролиза и газификации, обеспечивающих синхронизацию этих стадий, призван реализовать достаточно ин-

тенсивный подвод тепла в газификатор. Данная задача решена за счет повышения скорости рециркуляции твердого теплоносителя между реакторами пиролиза и газификации и за счет увеличения температуры в реакторе-пиролизере

В конденсате процесса газификации практически нет смол, масел и фенолов. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что по разрабатываемой технологии можно получать синтез-газ без применения кислорода, причем он не содержит нежелательных органических примесей.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ТОПЛИВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ

Сложность химического состава и многообразии различных по прочности химических связей, имеющихся в органической массе угля (ОМУ), затрудняют изучение процессов ожигения угля, которые являются результатом многих последовательных и параллельных реакций. В процессе гидрогенизации могут происходить разрыв и насыщение водородом связей C=C, C=O, C=S и C=N, гидрирование ароматических колец, могут протекать реакции изомеризации, конденсации и дегидрирования.

Наиболее вероятно, что гидрогенизационное ожигение угля начинается, прежде всего, с разрыва донорно-акцепторных связей между макромолекулами и термического гомолитического разрыва алкильных мостиков типа бензильных ArCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ar и эфирных группировок типа ArCH<sub>2</sub>OAr. Образовавшиеся свободные радикалы стабилизируются атомами водорода или рекомбинируют с образованием высокомолекулярных веществ.

Для осуществления глубокого гидрогенизационного ожигения углей необходимо применять катализаторы [5, 16, 17]. Основная роль гидрирующих катализаторов заключается в активации молекулярного водорода или в ускорении гидрирования растворителя, который становится переносчиком водорода.

Более тесный контакт между катализатором и углем и промежуточными продуктами достигается при нанесении солей металлов-катализаторов на исходный уголь. При этом наблюдается более глубокое превращение ОМУ с высоким выходом жидких продуктов,

меньшим газообразованием и сниженным расходом водорода.

Особенно активны бифункциональные нанесенные катализаторы, у которых сочетаются достаточно сильные кислотная и гидрирующая функции. Активными катализаторами ожигения угля являются, например, катализаторы типа кислот Льюиса, в частности,  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$  и др. Преимущество растворов таких солей в органических растворителях заключается их способности проникать в тончайшие поры угля.

Для интенсификации процессов ожигения угля использованы различные приемы, в том числе:

- подбор дешевых и эффективных катализаторов гидрогенизации угля;
- подбор органических растворителей, способных донировать углю водород;
- активирующая обработка угля;
- переработка совместно с различными органическими отходами (нефтяные остатки, гидролизный лигнин, отходы синтетических полимеров);

Анализ литературных данных показывает, что каталитические системы на основе молибдена обладают высокой активностью, но быстро дезактивируются. Так как молибденсодержащие катализаторы дороги, их необходимо регенерировать, что существенно усложняет и удорожает процесс гидрогенизации угля.

Эти проблемы могут быть устранены при использовании в качестве катализаторов соединений железа, в том числе рудных материалов, в состав которых входят соединения железа (рис. 3). Эти материалы легкодоступны, дешевые, поэтому не требуют регенерации.

Необходимость добавления рудных катализаторов к углю в больших количествах (10 мас. %) осложняет их применение в процессах гидрогенизации углей. По этой причине для применения железорудных материалов в качестве катализаторов в промышленных технологиях гидрогенизации угля требуется разработать эффективные методы их активирования и модифицирования с целью снижения концентрации катализаторов в реакционной смеси и повышения их селективности по жидким продуктам.

Эффективный способ активирования катализаторов рудного происхождения – их обработка в мельницах-активаторах, которая приводит не только к измельчению материала, но

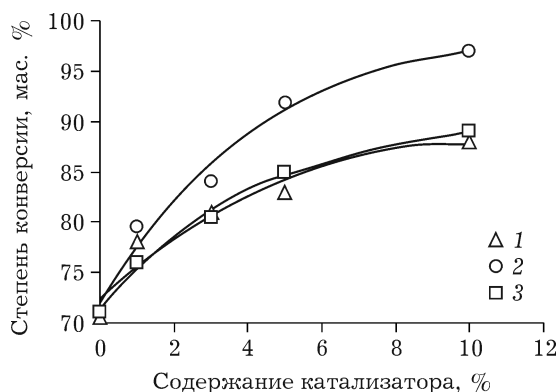


Рис. 3. Влияние количества добавляемых рудных образцов, содержащих в качестве основной кристаллической фазы гематит (1), магнетит (2) и пирит (3), на степень превращения угля КАБ в жидкие и газообразные продукты в процессе его гидрогенизации в тетралине при 430 °С и начальном давлении водорода в автоклаве 5.0 МПа.

часто и к деформации кристаллической структуры, к инициированию реакций разложения вещества или реакций его взаимодействия со средой, в которой происходит активирование.

При обработке различных железосодержащих руд в мельнице-активаторе центробежно-планетарного типа АГО-2 их удельная поверхность резко возростала, достигая максимальных значений при оптимальной продолжительности активирования, а затем либо снижалась (для образцов, содержащих гематит и магнетит), либо оставалась без изменений (образцы, содержащие пирит и пирротит).

Установлено, что добавление воды в процессе механохимического активирования в количестве до 100 % по отношению к массе модифицируемых железосодержащих образцов рудного происхождения способствует существенному увеличению их удельной поверхности (табл. 3). Наибольшее увеличение (с 7.9 до 53 м<sup>2</sup>/г) достигнуто для образца, содержащего магнетит. Вероятно, вода пассивирует спекание и агрегирование мелких частиц активируемых образцов.

Установлена корреляция между удельной поверхностью катализаторов и степенью конверсии угля [18, 19]. Показано, что механохимическая обработка железорудных катализаторов в смеси с элементарной серой приводит к росту их каталитической активности в гидрогенизации бурого канско-ачинского угля. В процессе гидрогенизации угля в тетралине использование активированного катализато-



ТАБЛИЦА 3

Влияние добавок воды при механохимическом активировании на удельную поверхность рудных катализаторов (продолжительность механообработки: 40 мин для образцов, содержащих пирит и пирротит; 30 мин – для содержащих магнетит; 10 мин – для гематитсодержащих образцов)

Образцы, основная кристаллическая фаза	Массовая доля добавляемой воды, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Гематит	0	26
	20	47
	100	75
Магнетит	0	8
	20	52
	100	82
Пирротит	0	7
	20	40
	100	55
Пирит	0	6
	20	30
	100	45

ра, содержащего пирит, позволило достичь практически полной конверсии ОМУ в жидкие и газообразные продукты.

Добавление синтетических полимеров к углю в процессах его ожигения рассматривается как перспективный способ повышения выхода и качества жидких продуктов и, одновременно, утилизации полимерных отходов [20].

Термическое разложение низкометаморфизированного бурого угля происходит при температурах ниже температуры термического разложения, как каменных углей, так и полиолефинов. Вероятно, этот эффект связан с повышенным содержанием в структуре низкометаморфизированных углей связей С–О, термически менее стабильных, чем химические связи С–С, доминирующие в полиолефинах и каменных углях. Можно полагать, что радикальные фрагменты термической деструкции органического вещества бурого угля будут инициировать деполимеризацию макромолекул полиолефинов.

Таким образом, наличие связей, обладающих повышенной реакционной способностью, позволяет осуществлять химическое взаимодействие между продуктами разложения органического вещества бурого угля и макромолекулами полимеров, способствуя деструкции последних.

Продукты совместной переработки бурых углей, нефтяных остатков и синтетических

полимеров использованы для получения высококачественных дорожных связующих [21], а на основе маслостойких каучуков и жидких угольных продуктов предложено получать модификаторы дорожных битумов [22].

Показано [23], что железосодержащие катализаторы рудного происхождения, модифицированные механохимической обработкой, увеличивают степень конверсии смеси уголь/полимер на 10–13 мас. %, выход фракции жидких продуктов, выкипающей до 180 °С, – в 1.4–1.6 раза, а выход фракции, выкипающей в интервале 180–350 °С, – в 1.2–1.4 раза.

Жидкие дистиллятные продукты совместного термопревращения бурого угля с полиолефиновыми полимерами состоят в основном из парафинов и олефинов. Химическая структура этих веществ определяется типом используемого полимера. При разложении смесей уголь/полиэтилен образуются в основном линейные углеводороды. Высокое содержание скелетных изомеров и циклических углеводородов наблюдалось в продуктах из смеси уголь/полипропилен. Содержание ароматических углеводородов в этих продуктах увеличивается с ростом концентрации угля в исходном сырье.

Высокомолекулярные фракции жидких продуктов совместного термопревращения углей и полиолефиновых полимеров характеризуются сложным составом. Методами ИК-

и ЯМР-спектроскопии показано наличие в них различных кислородсодержащих, ароматических и алифатических соединений.

Использование катализаторов в процессе совместного термопревращения углей и полиолефиновых полимеров позволяет не только увеличить выход дистиллятных продуктов, но и существенно снизить содержание в них олефиновых и полициклических углеводородов.

Отдельную группу полимерных материалов, крупнотоннажные отходы которых представляются перспективными для совместной переработки с углем, составляют изделия из полимеров на основе синтетических каучуков и, прежде всего, изношенные автомобильные шины.

Изучено термическое растворение смеси бурого угля и резины [24] в остатке дистилляции нефти при 350–380 °С и давлении, не превышающем 0.5 МПа. Основным продуктом превращения является углеводородная фракция с температурой кипения выше 350 °С. Показано, что высококипящие продукты после их окислительного модифицирования водяным паром на оксидах железа могут использоваться в качестве дорожных битумов. При этом отсутствует необходимость в отделении получаемых продуктов от непрореагировавшего угля, угольной золы, минеральных компонентов и сажи, содержащихся в резине. Осуществлен подбор технологических параметров процесса, позволяющих получать битум с выходом до 62 мас. % и дистиллятные углеводородные продукты с выходом до 23 мас. %.

Добавки на стадии термического растворения угля полиэтилена, полипропилена, резины на основе бутилового каучука в количестве 25 мас. % позволяют увеличить выход и существенно улучшить основные характеристики битумов. Получаемые битумы по основным характеристикам соответствует требованиям ГОСТ для высококачественных нефтяных битумов, а состав дистиллятных продуктов позволяет рассматривать их в качестве сырья для производства моторных топлив и органических растворителей [24].

#### **ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ САПРОПЕЛИТОВЫХ УГЛЕЙ**

Сапропелитовые угли характеризуются высоким выходом летучих веществ и повы-

шенным содержанием водорода (до 12 % в расчете на массу органической части угля) [25]. В структуре сапропелевого органического вещества почти отсутствуют ароматические структурные фрагменты, а в основе углеродного скелета лежат нафтеновые кольца, содержащие 2–3 цикла. Таким образом, по строению органической массы сапропелитовые угли ближе к нефти, чем гумусовые. В силу особенностей состава и строения сапропелиты могут быть превращены в жидкие продукты с меньшим потреблением водорода и в более мягких условиях, чем гумусовые угли.

При оценке ресурсов сапропелитовых углей наиболее перспективными признаны Будаговское месторождение сапропелита (Иркутская обл.) и Барзасское месторождение сапромиксита (Кемеровская обл.) с подтвержденными запасами сапропелитов 20–30 млн т в каждом [26].

При полукоксовании сапропелитов выход первичной смолы в 3–5 раз превышает ее выход из бурых и каменных углей [27, 28]. Сопоставимый с сапропелитами выход смол дают прибалтийские сланцы, которые в настоящее время эффективно перерабатываются методом полукоксования. Однако сапропелитовые угли отличаются существенно более низкой зольностью по сравнению со сланцами, что упрощает и потенциально делает еще более экономичной их переработку.

Наиболее распространенный промышленный процесс полукоксования горючих ископаемых осуществляется в аппаратах с внутренним обогревом газообразным теплоносителем [26–29].

Процесс полукоксования сапропелитов Барзасского месторождения изучали в автоклавных условиях в проточной лабораторной установке в различных газовых средах – аргоне, водороде, синтез-газе [30–32].

Цель исследования заключалась в подборе условий процесса термообработки сапропелитового угля, обеспечивающих максимальный выход жидких органических продуктов.

Наибольший выход смол в инертной среде (32.4 % на ОМУ) наблюдается при температурах примерно 450 °С. В токе водорода максимальный выход смол составил 36.4 % при температуре 700 °С, а в токе синтез-газа –

39.2 % при 650 °С. Состав газовой среды оказывает существенное влияние не только на выход, но и на динамику образования смол. В среде водорода и синтез-газа максимальный выход смол смещается в область высоких температур. При 650 °С выход смол, полученных в токе синтез-газа и водорода, примерно в 1.5 раза выше, чем смол, полученных в токе аргона.

Увеличение выхода жидких органических продуктов при термообработке в среде водорода и синтез-газа, вероятно, обусловлено вторичными реакциями, протекающими с участием летучих веществ угля.

Процесс термического разложения органической массы сапромиксита можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 4. Из полученных экспериментальных данных следует, что тип газовой среды полукоксования не оказывает существенного влияния на стадии 3 и 5. Наблюдаемое увеличение выхода жидких органических продуктов в восстановительных газах достигается за счет уменьшения выхода газов пиролиза, т. е. водород и синтез-газ ингибируют реакции разложения первичных жидких продуктов на стадии 4.

Увеличение выхода смол в среде водорода и синтез-газа можно объяснить тем, что эти газы выступают в роли ингибиторов свободнорадикальных реакций деструкции жидких продуктов, а это приводит к увеличению выхода последних и к смещению максимума их образования в область высоких температур.

На основе полученных экспериментальных данных разработан способ полукоксования твердого топлива, обеспечивающий повышенный по сравнению с традиционным процес-

сом выход жидких продуктов [33]. Суть процесса заключается в том, что уголь проходит термообработку в верхнем слое реактора, который подвергается псевдооживлению горячими продуктами газификации, содержащими водород и монооксид углерода. Образовавшийся на этой стадии полукокк перетекает в нижний псевдооживленный слой, где газифицируется смесью воздуха и водяного пара. Полученный горячий газ используется для псевдооживления и термообработки угля в верхнем слое. Таким образом, процесс протекает непрерывно и автотермически.

Образующийся избыток горючих газов выводится из аппарата и сжигается в котле-утилизаторе, который обеспечивает процесс водяным паром.

Расчет выхода основных товарных продуктов, получаемых при полукоксовании барзасского сапромиксита по приведенной схеме, показал, что из 1 т рядового угля можно получить около 200 кг смолы. Промежуточные продукты, образующиеся в процессе и используемые в качестве топлива: газ с теплотой сгорания примерно 12 МДж/м<sup>3</sup> в количестве 160–180 м<sup>3</sup> на 1 т рядового угля и полукокк в количестве 450–490 кг с теплотой сгорания 19 МДж/кг и содержанием золы около 50 %.

Установлены состав и содержание индивидуальных веществ в легкокипящих (температура начала кипения, н. к., 180 °С) фракциях продуктов гидрогенизации и гидропиролиза сапромиксита Барзасского месторождения. Указанные фракции, полученные гидропиролизом, более чем на 50 мас. % состоят из нормальных парафинов, в то время как продукты гидрогенизации характеризуются

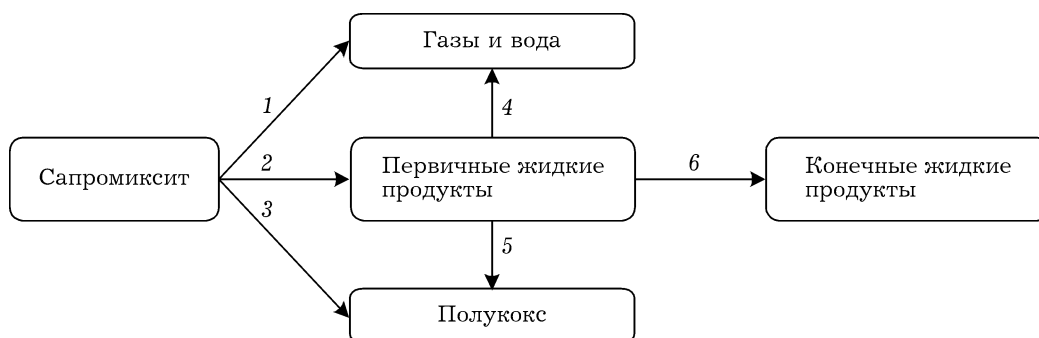


Рис. 4. Схема процесса термического разложения органической массы сапромиксита. 1–6 – стадии процесса.

повышенным содержанием циклических углеводов и изопарафинов. Содержание ароматических углеводов в этих фракциях не превышает 14 мас. %.

Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что фракции продуктов гидрогенизации и гидропиролиза сапромиксита, выкипающие в интервале температур 180–350 °С, содержат в основном алифатические фрагменты и по своему составу близки к продуктам нефтяного происхождения.

Использование механохимически активированного железорудного катализатора в процессах гидрогенизации и гидропиролиза сапромиксита приводит к увеличению содержания дистиллятных фракций в образующихся жидких продуктах, а в легкокипящей фракции (н. к. 180 °С) – углеводов с низкой молекулярной массой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных в ИХХТ СО РАН исследований получены новые данные о термодинамических превращениях бурых и сапропелитовых углей, изучены состав, структура и свойства получаемых угольных продуктов.

Разработаны фундаментальные основы процесса автотермической окислительной карбонизации бурого угля в псевдооживленном слое катализатора с получением обогащенных твердых топлив с заданной степенью термообработки.

Показано, что отличительной особенностью карбонизованных продуктов, получаемых по данной технологии, является высокая реакционная способность к окислению кислородом воздуха и водяным паром, что обусловлено их более высокой пористостью и менее упорядоченной структурой по сравнению с буроугольными полукоксами традиционных технологий.

Теплота сгорания полученных из КАУ ОТТ в 1.6 раза выше, чем у рядового угля.

Опытные партии буроугольных сорбентов, полученных совмещенными процессами пиролиза и активации в псевдооживленном слое, показали их высокую эффективность в очистке сточных вод от фенолов и тяжелых металлов, а также в улавливании оксидов азота из дымовых газов.

Осуществлен подбор условий щелочной термоактивации бурых углей Березовского и Ирбейского месторождений, обеспечивающих получение нанопористых углеродных материалов с удельной поверхностью свыше 2500 м<sup>2</sup>/г.

Разработаны научные основы процесса одновременного получения топливного и синтез-газа из бурых углей, основанного на синхронизации работы двух реакторов псевдооживленного слоя – пиролизера и газификатора.

Преимущество предлагаемой технологии состоит в снижении расхода кислорода на получение синтез-газа в 5–7 раз по сравнению с традиционными технологиями, базирующимися на процессах Винклера, Лурги, Коперса–Тотцека, за счет интеграции в едином технологическом цикле окислительного пиролиза пылевидного угля в псевдооживленном слое каталитически активного шлака и газификации получаемого полукокса водяным паром. Непрерывная рециркуляция горячего полукокса между пиролизером и газификатором обеспечивает дополнительным теплом процесс газификации. Кроме того, применение на первой стадии переработки угля окислительного пиролиза позволяет удалить из сырья значительную часть смол, что дает возможность получать на следующей стадии более чистый синтез-газ.

Осуществлен подбор согласованных режимов работы пиролизера и газификатора, обеспечивающих автотермическую газификацию бурого угля в синтез-газ и топливный газ.

Предложены усовершенствованные методы получения жидких топлив из бурых углей, основанные на процессах гидрогенизации в присутствии активированных железорудных катализаторов. Показано, что высокая степень конверсии ОМУ (до 95 мас. %) и выход дистиллятных продуктов (до 58 мас. % в расчете на ОМУ) достигаются при сочетании оптимальных способов механоактивирования железорудных катализаторов и использования пастообразователя с высокой водорододонорной активностью.

Установлено, что при совместных термических превращениях бурого угля и синтетических полимеров происходит неаддитивное увеличение степени конверсии смеси и выхода легкокипящих углеводов.

Активированные железосодержащие образцы рудного происхождения проявляют ката-

литическую активность в процессе гидропи-ролиза смесей уголь/синтетический полимер. Под их действием в 1.4–1.6 раза увеличивается выход легкокипящих углеводородов, происходит резкое снижение (с 20 до 3 мас. %) олефинов в их составе, а также существенно сокращается содержание полиароматических веществ в высококипящих фракциях.

Достигнутые показатели по выходу и качеству жидких дистиллятных продуктов гидрогенизации бурого угля в присутствии механоактивированных железорудных катализаторов соответствуют показателям лучших зарубежных процессов ожижения угля, в которых применяются дорогие синтетические катализаторы.

Установлено, что в процессах пиролиза и гидропиролиза барзасских сапропелитов выход жидких углеводородов до 7 раз выше, чем в случае термопревращений бурых углей. Среди продуктов термопревращения преобладает жидкая углеводородная фракция с температурой начала кипения выше 200 °С.

На основе результатов исследования по влиянию среды термообработки барзасских сапропелитов (аргон, водород, синтез-газ) и условий обработки (температура, продолжительность) осуществлен подбор оптимальных условий процесса, обеспечивающий повышенный по сравнению с известными технологиями полукоксования сапропелитовых углей выход жидких продуктов.

Жидкие продукты термообработки сапропелитовых углей могут быть с успехом переработаны далее в моторные топлива и традиционные продукты нефтехимии с использованием стандартных технологий переработки нефтей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Шарыпов В. И. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 3. С. 269–282.
- Kuznetsov B. N. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34. P. 7057–7063.
- Кузнецов Б. Н. // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50, № 6. С. 886–894.
- Кузнецов Б. Н. // *Катализ в пром-сти.* 2009. № 3. С. 69–79.
- Кузнецов Б. Н., Шендрик Т. Г., Щипко М. Л., Чесноков Н. В., Шарыпов В. И., Осипов А. М. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / отв. ред. чл.-корр. РАН Г. И. Грицко. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 211 с.
- Introduction to Carbon Technologies / Eds. H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodrigues-Reinozo. Alicante: Universidad, 1997. 696 p.
- Веприкова Е. В., Рудковский А. В., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // *Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48, Вып. 8. С. 70–72.
- Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н., Еремина А. О., Головина В. В. // *Энергетик.* 2009. № 1. С. 29–31.
- Чеботырева Р. Д., Баштан С. Ю., Гончарук В. В. // *Химия и технология воды.* 2001. Т. 23, № 5. С. 501–509.
- Когановский А. М., Клименко Н. А., Савчина Л. А. // *Химия и технология воды.* 2001. Т. 23, № 4. С. 354–363.
- Шендрик Т. Г., Тамаркина Ю. В., Хабарова Т. В., Кучеренко В. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. // *Химия тв. топлива.* 2009. № 5. С. 51–55.
- Mota J. B. // *Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security* / Ed. by J. P. Mota, S. V. Lyubchik. Springer, 2006. 192 p.
- Шабанов В. Ф., Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Волова Т. Г., Павлов В. Ф. *Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭКа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 219 с.
- Wu H., Li C.-Z., Hayashi J.-i., Quyn D. M. // *Fuel.* 2003. Vol. 82, No. 5. P. 587–593.
- Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н., Волова Т. Г., Рудковский А. В. // *Химия тв. топлива.* 2003. № 5. С. 58–67.
- Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Кузнецов Б. Н. // *Химия тв. топлива.* 2014. № 2. С. 44–49.
- Кузнецов Б. Н., Шарыпов В. И. // *Катализ в пром-сти.* 2007. № 5. С. 51–60.
- Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Жижжаев А. М., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2011. Т. 4, № 4. С. 319–328.
- Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2013. Т. 6, № 1. С. 42–50.
- Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Иванченко Н. М., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2014. Т. 7, № 3. С. 439–454.
- Киселев В. П., Бугаенко М. Б., Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Кузнецов Б. Н. // *Изв. вузов. Сер. строит.* 2008. № 9. С. 17–22.
- Шарыпов В. И., Киселев В. П., Береговцова Н. Г., Бугаенко М. Б., Кузнецов Б. Н. // *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81, Вып. 7. С. 1187–1191.
- Sharypov V. I., Beregovtsova N. G., Kuznetsov B. N., Cebolla V. L., Collura S., Finqueneisel G., Jimmy T., Weber J. V. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. Vol. 78. P. 257–264.
- Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Кузнецов Б. Н. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2005. Т. 13, № 6. P. 655–662.
- Шишков В. Ф., Тутурина В. В. *Окисление сапропелитов.* Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1985. 216 с.
- Грицко Г. И., Каширцев В. А., Кузнецов Б. Н., Кочетков В. Н., Москвин В. И., Пармон В. Н., Старцев А. Н., Федорин В. А. // *Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса* / Науч. ред. акад. А. Э. Конторович. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 126 с.
- Бодоев Н. В. *Сапропелитовые угли.* Новосибирск: Наука, 1991. 120 с.
- Вески Р. Э., Палу В. А., Сидоров С. М. // *Химия тв. топлива.* 1991. № 4. С. 9–11.

- 29 Шарыпов В. И., Кузнецов Б. Н., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Васильева Н. Ю. // *Химия уст. разв.* 2004. Т. 12, № 6. С. 743–750.
- 30 Щипко М. Л., Рудковский А. В., Кузнецов Б. Н., Бутаков А. А., Никулин М. Я., Павленко Н. И., Скворцова Г. П., Терещенко Е. А. // *Химия тв. топлива.* 2005. № 4. С. 28–37.
- 31 Шарыпов В. И., Кузнецов Б. Н., Береговцова Н. Г., Васильева Н. Ю., Соколенко В. А., Павленко Н. И., Старцев А. Н., Пармон В. Н. // *Химия уст. разв.* 2006. Т. 14, № 1. С. 73–80.
- 32 Щипко М. Л., Рудковский А. В., Шарыпов В. И., Кузнецов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 2007. Т. 15, № 6. С. 701–707.
- 33 Пат. 2261891 РФ, 2005.