

Канд. техн. наук А.Т. Курносов,
канд. техн. наук С.А. Курносов,
канд. техн. наук В.Л. Приходченко,
вед. инж. Н.В. Коваль
(ИГТМ НАН Украины)

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ УКРАИНЫ В СИНТЕТИЧЕСКОЕ ЖИДКОЕ ТОПЛИВО

В роботі наведені співвідношення основних складових структури вугілля України для застосування переробки вугілля у синтетичне рідинне паливо методами гідрогенізації

ESTIMATION OF POSSIBILITIES TO PROCESS UKRAINIAN COALS INTO SYNTHETICAL LIQUID FUEL

This work shows ratio of key components of the Ukrainian coals for applying methods of processing the coals into synthetical liquid fuel by way of hydrogenation.

Проблема обеспечения Украины собственными энергоресурсами в настоящее время стоит наиболее остро. В условиях нехватки запасов нефти и газа для нужд промышленности, все внимание ученых сейчас обращено к углю, запасов которого хватит на 300 лет вперед. Поэтому возрождаются различные методы переработки угля, которые активно развивались в первой половине 20-го века в различных странах мира, в том числе и в СССР. Одними из температурных методов переработки углей являются методы гидрогенизации, в основе которых лежат реакции превращения угольной массы при температурах 440-500° С и давлении водорода 8-70 МПа в присутствии катализаторов. При гидрогенизации угля получается значительно больше химического сырья (жидкого и газообразного), чем при чисто термических процессах. Это преимущество гидрогенизации еще более возрастает в связи с тем, что при этом процессе получают преимущественно дистиллятные масла без смолистых веществ. Средние масла (180-325° С), получаемые в этих процессах, значительно различаются по свойствам. По выходу бензиновых фракций, средних и тяжелых масел, высококипящих остатков дистилляции и по другим показателям гидрогенизация углей может быть не только процессом производства моторных и авиационных топлив, но и потенциальным источником получения основного нефтехимического сырья, головным процессом углехимического завода [1].

Процессу гидрогенизации, как было установлено многолетними исследованиями, предшествует растворение, и очевидно, что процесс растворения будет протекать по мере гидрирования коллоидных растворов, если часть вещества угля находится в растворителе в диспергированном состоянии. При этом, так же, как и при растворении, по мере возрастания степени обуглероживания горючего ископаемого выход продуктов гидрогенизации будет снижаться. При осуществлении переработки углей Германии опытным путем была показана эффективность переработки бурых углей, а также каменных углей (пламенных и газопламенных) с содержанием углерода в ОМУ (органическая масса угля) менее 85 %. Дальнейшие исследования И. Б. Рапопорта [2] с кузнецкими и донецкими углями позволили

применить в качестве критерия степени обуглероживания и, соответственно, эффективности применения углей для гидрогенизации, соотношения $\frac{H}{C}$ (атомное отношение водорода к углероду). По мере уменьшения соотношения $\frac{H}{C}$ выход жидких продуктов (масел) падает. Были сделаны выводы:

1) все угли, для которых $\frac{100H}{C} \geq 6,5$, вполне пригодны для гидрогенизации, т. к. выход жидких продуктов из этих углей составляет 77-90 %;

2) все горючие ископаемые можно разбить на 5 основных групп:

I группа: $\frac{100H}{C} > 12$ - нефти;

II группа: $\frac{100H}{C} = 9-12$ - богхеды, липтобиолиты;

III группа: $\frac{100H}{C} = 6,5-9,0$ - каменные и бурые угли;

IV группа: $\frac{100H}{C} = 5,4-6,5$ - каменные угли;

V группа: $\frac{100H}{C} < 5,4$ - каменные угли (тощие и антрациты);

для гидрогенизации пригодны горючие ископаемые только I, II и III групп;

3) принимая, что в бензинах $\frac{100H}{C} \approx 18$, можно приблизительно подсчитать расход водорода на реакцию гидрогенизации: для I группы он составит около 6 %, для II группы - 6-9 %, а для III группы - 9-11,5 %.

Объяснения этому следует искать не в условиях процесса, а в петрографическом составе углей.

Помимо химического состава угля, здесь важен также состав микрокомпонентов, важнейшие из которых: группы витринита, фюзинита, липтинита и альгинита. При этом в наибольшей степени подвергаются гидрогенизации группы витринита и липтинита. Группа фюзинита практически не поддается гидрогенизации, т. к. при нагревании не переходит в пластическое состояние, имеет малый (4-15 %) выход летучих компонентов, содержит 83-96 % углеводорода и 3,3-2,5 % водорода [3].

Гидрогенизация наиболее богатых водородом сапропелитовых и липтобиолитовых твердых горючих ископаемых протекает уже при 350-380° С и начальном давлении водорода 8,0-8,3 МПа. При этом угли целиком расплавляются и переходят в жидкое состояние.

Хорошо гидрируются угли ранней и средней стадии зрелости: бурые, газовые, длиннопламенные, жирные и коксовые, содержание углерода в которых не превышает 88 %. Тощие угли и полуантрациты с содержанием углерода 90 % гидрируются плохо. Поэтому практическим путем было подтверждено, что наиболее пригодны к гидрогенизации угли средней степени метаморфизма [1-5].

В ИГТМ НАН Украины с середины 1990 годов был проведен ряд лабораторных экспериментов по изучению возможности переработки углей Украины различного состава и марок в синтетическое жидкое топливо. Первоначально были проведены исследования по гидрогенизационной переработке бурого угля разреза «Морозовский» Днепровского бурогоугольного бассейна [6]. Созданная лабораторная установка включала следующие основные узлы: реактор с нагревателем; сепараторы высокого и низкого давлений, системы коммуникации, контроля и регулирования температуры и давления. Реактор был рассчитан на 300 г угля, который предварительно смешивался с катализатором. Водород подавался из баллона под давлением 3-12 МПа. Температура повышалась до 475°С и выдерживалась в течение 0,5-2 часов. При этих условиях было получено до 45-60 % жидких продуктов, до 25 % газа и до 40 % сухого твердого остатка. Последующая газификация твердого остатка может способствовать максимальной переработке исходного состава. В дальнейшем на этой же лабораторной установке были подвергнуты гидрогенизации пробы каменных углей Львовско-Волинского бассейна: гумусовые и сапропелевые, соответственно марок Ж и Г шахт «Великомостовская» № 8 и «Червоноградская» № 2. В данном эксперименте проба угля составила 250 г плюс 50 г – пастообразователь. Катализатор представлял собой железорудные отходы металлургического производства (20 г). Максимальный выход жидких продуктов составил 26,9 % от ОМУ при гидрогенизации сапропелевого угля марки Г с пастообразователем. Отсутствие пастообразователя снижало выход жидкой фазы в 3 раза с одновременным снижением газовой фазы и увеличением твердого остатка. Максимальный выход жидкой фазы для гумусовых углей достигнут в опытах с пастообразователем (19,1 % от ОМУ), газовый остаток при этом составил 22,7 % от ОМУ, а твердый – 58,2 %. Отсутствие пастообразователя также снижает выход жидкой фазы в 3 раза, снижается выход газов и возрастает твердый остаток. Перед проведением эксперимента обязательно анализировались все возможные показатели качества углей: содержание золы, сернистость, влажность, выход летучих, наличие и соотношение редкоземельных элементов и т. д.

В процессе работы над методикой определения пригодности углей Украины для получения жидкого топлива были изучены качество, состав, структура исходного угольного сырья и проведена опытная гидрогенизация 16 проб углей Днепровского бурогоугольного бассейна, Западного и Северного Донбасса и Красноармейского района. Исследовались угли марок Б, Д, Г и ГЖО. Опытная гидрогенизация была проведена в лаборатории ИНФОРУ НАН Украины в автоклаве емкостью 0,5 л в присутствии растворителя – донора водорода (тетралина), при начальном давлении водорода 5 МПа и температуре 420°С. По результатам экспериментов определялись: степень конверсии ОМУ, выход жидких продуктов, состав жидкой фазы (масла, асфальтены и преасфальтены) и газовых продуктов.

В результате вариационно-статистической обработки данных гидрогенизации были разработаны и экспериментально обоснованы критерии пригодности углей различного марочного и химического состава Украины для

получения жидкого топлива. Для этого была проведена оценка информативности 56 параметров, характеризующих метаморфизм, качество, химический состав и структуру углей, установлены их корреляционные связи с конечными показателями процесса гидрогенизации. Проведено ранжирование исходных параметров по степени их влияния на степень конверсии ОМУ [7].

По итогам обработки данных на основании полученных коэффициентов корреляции выделены три группы украинских углей по степени их пригодности к ожижению. Установлено, что решающее значение имеет микрокомпонентный состав в ОМУ.

Критерии оценки степени пригодности углей для гидрогенизации были разработаны совместно с ДО УкрГИМР для Донецкого и Днепропетровского бассейнов и приведены в соответствии с показателями таблицы:

$$* \text{ Модуль золы: } M_z = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + TiO_2 + SO_3}{SiO_2 + Na_2O + K_2O}$$

Основные показатели: R_0 – отражательная способность витринита; V^{daf} – выход летучих; L – содержание липтинита; $Vt+L$ – содержание витринита+липтинита; C – содержание углерода; $\frac{H}{C}$ – отношение водорода к углероду; A^d – содержание золы; S_t^d – сернистость; M_z – модуль золы; Na_2O+K_2O – содержание окислов натрия и калия; $\frac{CoNi}{Ga \cdot V}$ – соотношение редкоземельных элементов.

Дополнительные показатели: $H_2O_{связ.}$ – количество связанной воды в углях; V_{H_2O} – скорость выделения воды из угля; M – потеря массы угля при нагревании; C_a – степень ароматичности углей.

К реакционноспособным отнесены группы микрокомпонентов углей витринита, гуминита и липтинита. К инертным относят группу фюзинита (инертинита). Эти различия определяются особенностями молекулярной структуры и химических свойств: фюзинит содержит больше углерода, чем другие компоненты, отличается высокой степенью ароматичности и отсутствием алифатических цепочек, что и определяет его низкую реакционную способность при ожижении. Липтинит содержит максимальное количество алифатических и алициклических структур, вследствие чего отмечается низкая термоустойчивость и наибольшая среди вышеперечисленных микрокомпонентов реакционная способность. Витринит занимает промежуточное положение между фюзинитом и липтинитом. Поэтому для обеспечения высокого выхода жидких продуктов угли не должны содержать менее 85 % микрокомпонентов липтинита и витринита и не более 15 % группы фюзинита.

Таблица – Критерии оценки степени пригодности углей для гидрогенизации

Группа по степени пригодности для гидрогенизации	Основные											Дополнительные				
	Марка угля	R ₀ , %	V ^{daf} , %	L, %	V _t +L, %	C, %	$\frac{H}{C}$, %	A ^d , %	S _t ^d , %	Модуль золы	Na ₂ O+K ₂ O, %	$\frac{CoNi}{Ga \cdot V}$	H ₂ O _{свз} , %	V _{H₂O}	M, %	C _a
1. Угли наиболее пригодные	Б	<0,4	45-60	>45	>95	<70	>0,8	<10	>3	>3	<1	>3	>10	>0,2	>70	<0,6
2. Угли пригодные	Д	0,4-0,6	30-45	10-45	85-95	70-80	0,6-0,8	10-15	2-3	2-3	1-3	0,5-3	4-10	0,1-0,2	60-70	0,6-0,7
3. Угли малоприспособные	Г, ГЖО	>0,6	<30	<10	<85	>80	<0,6	>15	<2	<2	>3	<0,5	<4	<0,1	<60	>0,7

Важным критерием оценки пригодности углей к ожижению является элементный состав и химическая структура углей.

Увеличение содержания углерода в ОМУ снижает выход жидких продуктов при гидрогенизации углей, в связи с этим экономически и технологически оптимальными для ожижения являются угли с содержанием углерода 70-85% и максимальным содержанием водорода. В процессе метаморфизма происходит постепенное обуглероживание витринита и фюзинита, что сопровождается снижением содержания водорода в составе этих мацералов, что отрицательно влияет на гидрогенизацию. Атомное отношение водорода к углероду в углях существенно ниже аналогичного в жидких топливах, поэтому лучшим сырьем для гидрогенизации являются угли с наибольшим отношением $\frac{H}{C} > 0,8$. Угли с отношением $\frac{H}{C} < 0,6$ дают выход жидких продуктов менее 30 % и для переработки непригодны.

Одной из важнейших характеристик реакционной способности углей является степень ароматичности ОМУ, выраженная долей углерода в составе ароматичных фрагментов. Сделан вывод о том, что угли, пригодные к ожижению, характеризуются степенью ароматичности менее 0,7.

Т. к. метаморфизм в углях напрямую связан со степенью ароматичности, то увеличение степени метаморфизма угля препятствует процессу их гидрогенизации. Важной структурной характеристикой ОМУ является доля алкильных мостовых связей, которая увеличивается с уменьшением отношения водорода к углероду, т. к. между их активностью и выходом жидких продуктов при гидрогенизации существует обратная линейная связь. В связи с этим, степень конверсии ОМУ будет тем выше, чем больше отношение $\frac{H}{C}$, алифатических групп, кислорода в виде эфирных связей и чем меньше содержание фенольных, гидроксильных и карбоксильных групп, число алкильных мостиковых связей и степень ароматичности структуры органической массы углей (ОМУ). По данным лабораторных исследований гидрогенизационных процессов установлен двойственный характер влияния неорганических компонентов на эти процессы: с одной стороны, они усиливают коррозию трубопроводов и аппаратуры, а с другой – предотвращают агломерацию органики, облегчают диффузию растворителей, крекирующее и каталитическое действие, что увеличивает степень конверсии углей и улучшает качество синтетического топлива.

Зольность углей, пригодных к ожижению, находится в пределах 10-15 %. Однако, этот же показатель для гидрогенизации, указанный в [5], не должен превышать 6 %. Реальные исследования украинских углей свидетельствуют о повышении этой предельной цифры. Результаты испытаний углей позволили сделать вывод о том, что повышение содержания пиритной и органической серы увеличивает степень конверсии ОМУ за счет образования сульфата железа, которое выступает как катализатор процесса гидрогенизации. По данным [5], этот показатель не должен превышать 2 %. Однако реальные

процессы термодеструкции углей связывают прямой зависимостью выход масел с содержанием органической серы.

По результатам испытаний сумма оксидов натрия и калия в золе углей не должна превышать 3 %, отношение суммы каталитических оксидов (железа, кальция, магния, титана и серы) к сумме ингибирующих и нейтральных (кремния, натрия и калия) должно быть больше 2.

Также каталитическое и ингибирующее влияние на гидрогенизацию с сопутствующими элементами в углях определяется геохимическим мультипликативным показателем: отношение произведений никеля и кобальта к галлию и ванадию должно быть больше 0,5.

Опыт исследований разных стран и результаты экспериментов ИГТМ свидетельствует об обратной связи степени метаморфизма углей и степени конверсии; меньшая степень конверсии наблюдается при большей степени метаморфизма углей, поскольку последние имеют не только низкую активность превращения, но и низкую скорость процесса.

Поэтому был сделан вывод с авторами совместных исследований процессов гидрогенизации [7], что для получения жидкого топлива лучшим сырьем являются бурые и низко метаморфизованные каменные угли с показателем содержания липтинита и витринита – не менее 85 %, выходом летучих веществ 30-60 % и содержанием углерода менее 80 %. Кроме того, для достижения оптимального выхода жидких продуктов необходимо применение соответствующих катализаторов, пастообразователей и соблюдение необходимых технологических режимов (прежде всего, температуры и давления).

Таким образом, по результатам лабораторных исследований ИГТМ определены критерии степени пригодности углей Украины для их переработки в синтетическое жидкое топливо. Предложенные критерии позволяют оценить качество и состав углей для получения альтернативного топлива, а также составить комплексную оценку угольных месторождений страны для организации дополнительных производств и рынков сбыта угольного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. И.В.Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
2. Рапопорт И.Б. Искусственное жидкое топливо. Часть I. Гидрогенизация топлив. – М. – Л.: Гостоптехиздат, 1949. – 332 с.
3. Розенталь Д.А. Теоретические основы получения искусственного жидкого топлива. – Л.: ЛТИ. Конспект лекций, 1982. – 50 с.
4. Глуценко И.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых. Учебн. пособие для ВУЗов. – К.: Вища школа, 1980. – 256 с.
5. Угли СССР. Справочник: Изд. 2, перераб. и доп. / Ульянов И.А., Солдатенков А.П., Дмитриев В.К. и др. – М.: Наука, 1975. – 308 с.
6. Зорин А.Н., Колоколов О.В., Ланкевич П.Ф. Получение жидкого топлива из бурого угля // Уголь Украины. – 1996. - № 5-6. – С. 9-10.
7. Перспективы технологической переработки углей / Барна Т.В., Мартыненко О.Г., Джигота А.Д. и др. // Уголь Украины. – 1999. - № 2. – С. 11-13.