© А.В. Борисенко, 2005

УДК 622.33:54:622.014.3:502.76

А.В. Борисенко

УГЛЕХИМИЯ, КАК ОСНОВА ЭКОЛОГИЗАЦИИ УГОЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Семинар № 7

Разнообразие углей по структуре и свойствам ставит перед исследователями задачу поиска путей оптимального использования их энергетического потенциала, что, в свою очередь, определяет круг научных исследований, направленных на процессы переработки углей топливного и нетопливного назначения. В то же время любая разработка процесса должна быть обоснована теоретическими знаниями, как о самом процессе, так и о том сырье, которое подвергается переработке, и тех превращениях, которые оно претерпевает на всех стадиях процесса. В связи с этим, основные задачи теоретических исследований сводятся к установлению взаимосвязи структуры и свойств углей, выявлению закономерностей изменения свойств углей в ряду метаморфизма, научно-обоснованной интерпретации результатов физико-хи-мических исследований молекулярной структуры и надмолекулярного строения на базе современных представлений о строении вещества, а так же формулировке химических терминов, что имеет определяющее значение для развития углехимии в целом.

Безусловно, поставленную задачу будет решить не просто, но работа в данном направлении ведется, и ниже будет представлен обзор нескольких традиционных способов [1] переработки углей, которые в перспективе, при должном своем развитии и совершенствовании, могли бы представлять собой интерес, с точки зрения использования получаемых продуктов в энергетике (топливное назначение) и других отраслях промышленности (нетопливное назначение).

• *Экстракция*. Одно из проявлений свойств углей, обусловленных, в основном, надмолекулярной структурой, – их отношение к различного рода растворителям. Угли разных типов и стадий метаморфизма набухают при сравнительно низких температурах, и из них можно извлечь широкую гамму продуктов.

По своей природе набухание и растворимость углей близки. Набухание – следствие “растворения” растворителя в угле. Экспериментальные данные свиде-тельствуют, что процесс набухания углей обратим. Это означает, что набухание происходит за счет межмолекулярных взаимодействий молекул растворителя и органической массы угля (ОМУ).

Экстракция при температурах кипения растворителей издавна используется для получения ценных химических продуктов, в частности, горного воска из бурых углей, лигнитов и торфов.

Известно, что при мягких условиях из угля можно экстрагировать до нескольких десятков процентов органического вещества (например, из угля с выходом летучих веществ 42 % экстрагировали 24 % ОМУ [1]).

Набухание и растворение углей зависят как от свойств углей, так и от свойств применяемых растворителей. Элементный и вещественный состав ОМУ определяют ее надмолекулярное строение и энергию образования, которые существенны для процесса растворения. Гибкость макромолекул ОМУ зависит от их структуры и энергии межмолекулярных взаимодействий. Гибкая макромолекула более динамична по отношению к внутренним вра-

щениям (конформационным превращениям), она повышает склонность к набуханию и растворению. Следовательно, набухание и растворимость углей в ряду метаморфизма можно рассматривать в зависимости от изменения элементного, фрагментального и вещественного состава ОМУ. Чем меньше плотность ОМУ, тем доступнее она для проникновения молекул растворителей.

Угли подобного элементного состава могут давать различные выходы экстракции, что связанно с их петрографическим составом. Экспериментальные данные показывают, что состав экстрактов различных петрографических составляющих углей разный. Экстракт инертинита содержит производные дибензофурата, а экстракт липтинита и витринита – производные бифенила и аценафтена. Выход летучих веществ из липтинита изученного угля составляет 64,9 %; из витринита – 42,8 %, а из инертинита – только 37,4 % [1]. В липтините преобладают алифатические структуры, а в инертините – ароматические, что свидетельствует о существенном различии структуры и свойств петрографических составляющих углей, в том числе их реакционной способности.

Следующим важным фактором, влияющим на выход экстракции, является температура. Механизм экстракции в мягких условиях отличается от механизма высокотемпературной экстракции (t = 400 ÷ 450 °С). Предполагается, что при экстракции в мягких условиях растворитель забирает ту часть ОМУ, которая в жестком каркасе удерживается за счет межмолекулярных взаимодействий. При этом возникает вопрос – почему в одних и тех же растворителях выход экстракта для углей средней стадии метаморфизма имеет максимум? По-видимому, это связано с тем, что в недрах земли угли претерпевают структурные изменения за счет последовательных реакций деструкции и конденсации, а угли средней стадии метаморфизма занимают промежуточное место, т.е. когда процессы деструкции прошли, а продукты деструкции еще не успели поликонденсироваться. На этой стадии образуется большое количество молекул относительно малых размеров, которые удерживаются в ОМУ за счет межмолекулярных взаимодействий, при этом, как следствие, ОМУ становится более рыхлой (понижается плотность).

При высокотемпературной экстракции (случай, когда температура кипения растворителя достаточно высока, чтобы происходила деструкция фрагментов ОМУ) происходят деструктивные процессы, продукты которых стабилизируются или за счет диспропорционирования водорода ОМУ, или же за счет водорода растворителя, если он является донором водорода.

Наконец, последнее. Из сказанного следует, что механизм растворения угля, как агломерата соединений различной структуры и свойств, в отличие от индивидуальных соединений, представляется весьма сложным. Поэтому попытки получить уравнения, позволяющие количественно описать выход экстракта в зависимости от комплекса различных физико-химических параметров растворителей, строгих теоретических обоснований не имеют.

• *Термическая переработка углей (термическое разложение углей).*

Процессы термической переработки углей направлены на получение продуктов как топливного, так и нетопливного назначения, состав и свойства которых зависит от структурно-химичес-ких показателей самих углей, от природы различных химических добавок, от температуры и характера нагрева (медленный, скоростной), состава газовой среды и давления.

Перечень продуктов сухой перегонки бурого угля представлен на рис. 1 и состоит из газов, аммиачной воды, смолы и кокса. Смолы, полученные при низкотемпературной ($t \approx$ 500 ÷ 550 °С) сухой перегонке (смола первичная или деготь первичный) отличаются от смол, образующихся при высокотемпературной ($t \approx$ 900 ÷ 1100 °С) сухой перегонке. Буроугольный деготь содержит приблизительно 20 % па-

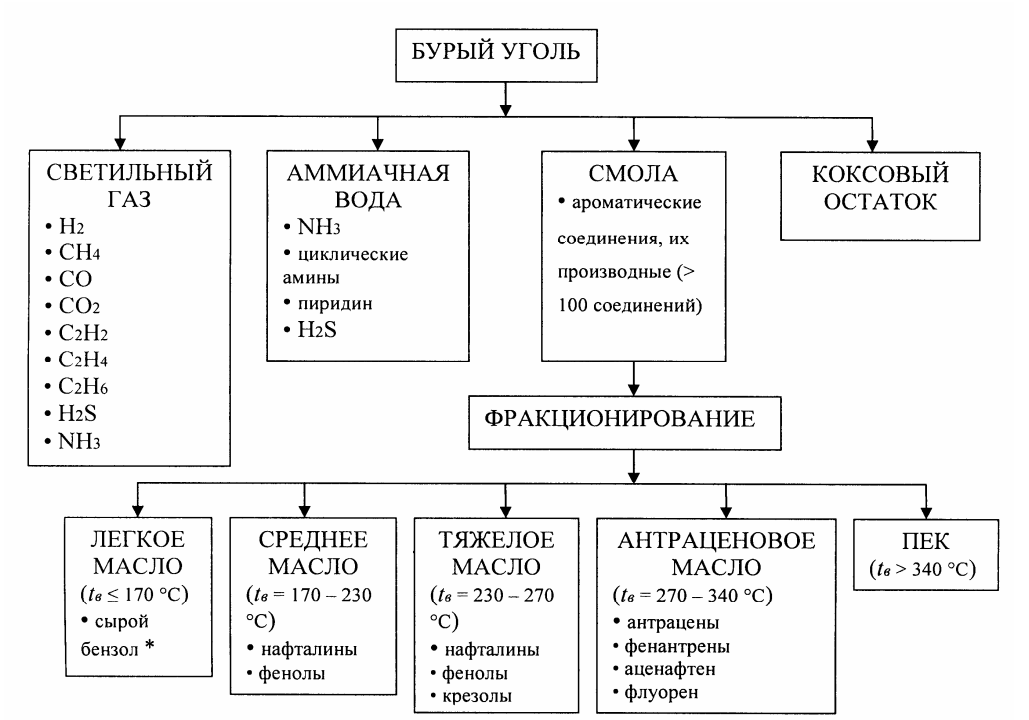

Рис. 1. Продукты сухой перегонки бурого угля при tв = 1100 ÷ 1200 °C
(* Сырой бензол – производные бензола (алкилпроизводные, стирол, кумарон, инден и т.д.)

рафинов и 3–6 % асфальтенов. Деготь используется для получения бензина, дизельного топлива, смазочных масел, парафинов и сырья для химической промышленности (например, каменноугольный деготь содержит около 35 % фенолов).

В процессе *пиролиза* протекают параллельно-последовательные реакции, осуществляемые, в основном, диспропорционированием водорода (рис. 2). В результате анализа этих реакций можно предположить, что доноры водорода должны способствовать выходу первичной смолы. Еще в 30–60-х гг. XX столетия было установлено, что при использовании в качестве донора водорода формиата натрия* (HCOONa) выход первичной смолы из бурого угля увеличивается с 4,6 до 15,6 % [1].

Экспериментальные данные показывают, что скорость пиролиза углеводородов существенно увеличивается в присутствии молекулярного водорода.

Органические радикалы, вступая в реакцию с молекулой H2, образуют атомный водород. Атомный водород снижает выход реакций поликонденсации и увеличивает выход жидких продуктов.

Влияние температуры на выход газов таково, что в газовых смесях, полученных из обработанных углей, содержится больше углекислого газа, чем в газовых смесях, полученных из исходных углей. С увеличением температуры содержание водорода в газовых смесях увеличивается, причем наиболее интенсивное образование H_2 происходит при температуре выше 700 °C.

Процесс *коксования* угля представляет собой его термическое разложение без доступа воздуха. Различают два процесса коксования: полукоксование (t = 450 ÷ 700 °C) и высокотемпературное коксова-

*Формиат натрия разлагается при температуре 360 °C с образованием атомарного водорода.

Рис. 2. Схема превращения ОМУ при пиролизе

ние ($t \geq 900$ °С).

Полукоксование – это химический процесс, который направлен на использование угля в качестве источника энергии и сырья для химической промышленности. Продуктами полукоксования угля являются: низкотемпературный деготь (низкотемпературная смола), который в дальнейшем используется для получения жидких топлив и химических продуктов, и полукокс, который, в свою очередь, используется как бездымное бытовое топливо и как компонент угольных смесей при производстве металлургического кокса.

Теоретические и практические аспекты процесса полукоксования известны и подробно излагаются в соответствующих работах. Для полукоксования используются любые каменные и бурые угли, но лучшим сырьем являются каменные угли низкой стадии метаморфизма с высоким выходом летучих продуктов (32–48 %), пониженной спекаемостью, пониженным содержанием влаги и золы.

Некоторые угли средней стадии метаморфизма (жирные, коксовые, отощенные спекающиеся и газовые) при нагревании образуют жидкую фазу, переходя в пластическое состояние в узком интервале температур. При этом образуется относительно однородная масса, т.е. происходит спекание.

В настоящее время считается общепринятым, что для спекания угля или смеси различных углей необходимо образование жидкой фазы. Процесс спекания углей происходит в области температур полукоксования (t = 500 ÷ 550 °С) с образованием механически прочного твердого остатка – полукокса.

В литературе иногда проводят анна-логию между пластическим состоянием угля и жидкими кристаллами (мезофазой). Дело в том, что пластическое состояние углей, как и жидких кристаллов, существует в узком интервале температур. Порядок расположения молекул в жидких кристаллах более совершенен, чем в жидкости, и менее упорядочен, чем в кристалле. С повышением температуры жидкие кристаллы превращаются в жидкость, а с понижением – получают кристаллическую форму.

Механизм образования жидкой фазы (мезофазы) при нагреве аналогичен механизму растворимости углей, т.е. угли с максимальным выходом экстракта при нагреве образуют максимальное количество жидких продуктов. Естественно предположить, что и при экстракции, и при нагреве в первую очередь выделяются молекулы тех соединений, которые удерживаются в структуре ОМУ слабой энергией межмолекулярного взаимодействия, а при повышении температуры (t = 500 ÷ 550 °С) выделяются молекулы продуктов деструкции с разрывом слабых химических связей и стабилизированные водородом (водородом самой ОМУ или же Н-доноров). Следовательно, чем больше водорода в составе ОМУ, т.е. чем больше она восстановлена, тем больше должен быть выход жидкой фазы. Вместе с тем, количество кислорода должно отрицательно влиять на формирова-

ние жидкой фазы, так как водород расходуется на образование пирогенетической воды.

Чем больше текучесть углей в пластическом состоянии, тем выше степень упорядоченности в твердом остатке. Сравнительный анализ показывает, что угли, которые дают максимальные количества экстракта, имеют высокий показатель текучести пластической массы.

Каменноугольный пек используется как связующий материал при изготовлении анодной массы, графитированных продуктов, а также для получения пекового кокса.

Высокотемпературное коксование. Для получения металлургического кокса применяют угли высокой степени спекаемости (показатель спекаемости по индексу Рога 50–85), с выходом летучих продуктов 18–30 % и соответствующим петрографическим составом. Влага и минеральные компоненты отрицательно влияют на прочностные характеристики кокса.

После нагревания углей в коксовых печах при температуре $t = 900 \div 1100$ °С образуется твердый остаток – кокс с содержанием углерода около 98 %. При большом выходе летучих внутри зерен развивается высокое давление газа, что приводит к их растрескиванию и образованию пор в структуре кокса.

Наличие в коксе водорода, кислорода и азота (H = 0,75, N = 1,0 и O = 0,85 %) в составе атомных и функциональных групп не дает возможность образовываться трехмерноупорядоченной структуре, подобной графиту. Упорядочение структуры наступает при температуре выше 1200–1500 °С, когда удаляется почти весь водород.

Коксовые остатки в зависимости от природы исходного материала, а также условий их получения могут отличаться следующими признаками: совершенством углеродного слоя (концентрация и типы различных включений, структурные дефекты); взаимной ориентацией углеродных слоев относительно друг друга; пористостью; характером упаковки; наконец, что очень важно, соотношением углеродных атомов, находящихся в различных валентных состояниях (sp, sp^2 и sp^3). Следовательно, качество кокса, полученного из различных углей, будет различное даже при соблюдении идентичности технологических режимов. Основное влияние на качество кокса оказывают такие характеристики исходного угля, как элементный и фрагментальный состав ОМУ, количество и состав минеральных включений.

Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что при температуре около 1800 °С происходит резкое структурное изменение. До температуры $t \approx 1800$ °С происходит карбонизация (удаление атомов (H, N и O), а выше ($t > 1800$ °С) – графитизация. При дальнейшей термической обработке, в принципе, почти все коксовые остатки можно превратить в графит.

Ряд данных свидетельствует, что процессы деструктивной реорганизации структуры кокса при нагреве протекают до температуры $t \geq 2000$ °, затем метастабильные состояния исчезают и кокс превращается в термодинамически более устойчивую форму углерода – графит. Однако важно отметить, что термодинамически устойчивая форма углерода не является той, наиболее механически прочной, которой должен обладать металлургический кокс. В связи с этим возникают следующие вопросы:

- каким образом прочностные свойства кокса связаны с его химической структурой;
- можно ли химическим воздействием увеличить механическую прочность металлургического кокса;
- при какой температуре нужно вести термическую обработку кокса, чтобы придать ему максимальную прочность.

• *Гидрогенизация*

Получение из угля жидкого топлива и химических продуктов – наиболее перспективное направление в энергетике и нефтехимической промышленности будущего.

Превращение твердого топлива в жидкое является сложным технологическим процессом, требующим насыщения исходного вещества водородом с 5 – 6 % (содержание в угле) до 8–12 % (содержание водорода в конечном продукте в зависимости от его качества). Эта задача решается одним из трех традиционных методов: а) прямая гидрогенизация (присоединение водорода непосредственно к углю под давлением); б) пиролиз, сопровождающийся перераспределением водорода между образующимися жидкими продуктами и обуглероженным твердым остатком; в) газификация с получением смеси $CO + H_2$ и последующий синтез из нее жидких продуктов.

Наиболее универсальный метод получения жидких продуктов из угля – прямая гидрогенизация, т.е. воздействие на уголь молекулярным водородом под давлением при повышенной температуре с использованием жидких продуктов (пастообразователей) и катализаторов (рис. 3). При гидрогенизации происходят деструкция угольных веществ и насыщение (гидрирование) их водородом с получением смеси жидких (растворимых в бензоле) продуктов, фракционный и химический состав которых аналогичен природной нефти, за исключением повышенного содержания ароматических углеводородов и гетероатомных соединений. При гидрогенизации около 90 % угля превращается в жидкие продукты и газ, причем высококипящие фракции (выше 300–350 °С) рециркулируют в процессе, а конечным продуктом является дистиллят с температурой кипения до 300–350 °С (т.е. смесь сырого бензина, керосина, дизельного топлива), выход которого составляет 60–65 % органической массы угля (ОМУ).

Состав суммарных жидких продуктов гидрогенизации бурого угля аналогичен тяжелым видам нефти. Отличительные особенности их – повышенное содержание кислородных соединений, в частности, фенолов, которые могут быть выделены и использованы в качестве химического сырья, а также наличие в составе продуктов нестабильных непредельных углеводородов и сернистых соединений.

Для ожижения обычно используются более реакционноспособные угли (лигниты, бурые, полубитуминозные) с выходом летучих продуктов не менее 35–36 %. Большое содержание кислорода и водорода в ОМУ положительно влияет на глубину превращения. Степень превращения ОМУ существенно зависит от петрографического состава.

Деструктивной гидрогенизации лучше подвергаются микрокомпоненты: витринит и липтинит. В битуминозных углях витринит составляет около 70–80 %, поэтому они лучше ожижаются. Другие микрокомпоненты менее реакционноспособны и практически входят в состав остаточных компонентов.

В настоящее время прецизионные физико-химические методы исследования строения вещества (ЯМР-, ИК- и масс-спектры с Фурье-преобразованием и др.) позволяют получить количественные данные по распределению различных атомов и атомных групп по структурным составляющим углей.

В Институте горючих ископаемых (ИГИ) разработан метод гидрогенизационного ожижения угля при стандартных технологических параметрах: t = 425 °С;

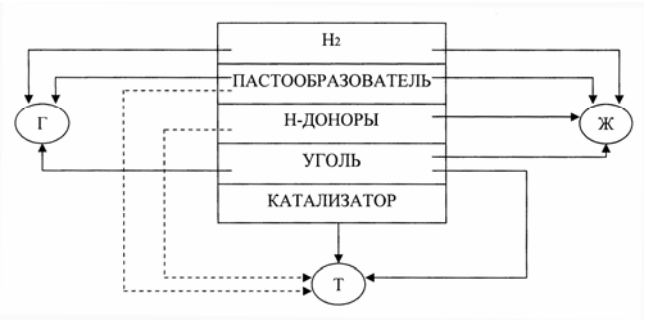

Рис. 3. Схема образования продуктов процесса гидрогенизационного ожижения угля

давление 10 МПа; нефтяной пастообразователь; содержание бородинского бурого угля Канско-Ачинского бассейна в пасте 50 %. Наилучшие результаты получены при проведении процесса в автоклаве с изотермической выдержкой 2 ч и на проточной установке с объемной скоростью подачи пасты τ^{-1} (время пребывания τ реакционной смеси в реакторе составляет 1 ч), используется бурый уголь с содержанием витринита 80 %, влажностью 1 %, зольностью 5–10 %. Уголь, размельченный до размера частиц 100 мкм, смешивается с растворителем в массовом соотношении 1:1,2. Процесс гидрогенизации проводится при $t = 425 \div 450$ °С под давлением водорода до 10 МПа в присутствии соответствующих катализаторов и органических добавок (Н-доноров). Глубина превращения ОМУ составляет примерно 83–88 %.

Продуктами ожижения являются тяжелая синтетическая нефть (используется для производства масел) и легкая синтетическая нефть (применяется для производства бензина и легких углеводородных фракций, необходимых в химической промышленности). Минеральный состав угля влияет (положительно или отрицательно) на скорость процесса ожижения, но практически остается неизменным и удаляется вместе с непревращенной частью ОМУ различными способами (осаждением, центрифугированием или дистилляцией).

Основная цель ожижения угля состоит в получении моторных топлив, однако можно предположить, что в дальнейшем уголь будет служить одним из главных источников получения сырьевого материала для химической промышленности. Естественно, что использование продуктов ожижения угля в качестве источника сырьевых материалов для химической промышленности определяется соотношением цен на уголь, нефть и газ на конкретном рынке.

Оптимальное использование жидких продуктов из угля пока находится на стадии поиска. Процессы ожижения угля требуют решения сложных технологических и инженерных задач, многие из которых являются предметом дальнейших исследований и разработок.

Перспективность использования угля в будущем будет определена результатами научных исследований в области его переработки. Причем, говоря о перспективности, безусловно, подразумевается соответствие получаемых продуктов переработки экологическим требованиям, как одному из наиважнейших критериев выбора энергоносителя будущего.

Наука об угле призвана обеспечить научную базу процессов переработки угля с целью использования его энергетического и химического потенциалов, которые могут быть эффективно реализованы только на основе фундаментальных представлений о структуре и свойствах угля. Вопрос о том, какой уголь использовать для того или иного процесса или на какие продукты целесообразно переработать определенный уголь, предполагает, с позиции фундаментальных исследований структуры и реакционной способности, решение двух основных задач: оценку качества сырья и обеспечение эффективности и селективности процесса с получением целевых продуктов.

Все исследовательские работы в углехимии направлены на решение этих двух задач. Качество сырья определяется набором следующих параметров: структурно-химических – элементным, функциональным, мацеральным составом, содержанием минеральных включений, микроэлементов и влаги, а также технологических – отражением витринита, выходом летучих веществ, теплотой сгорания. Следует отметить, что в настоящее время определение набора химических и технологических параметров качества угля нуждается в методическом усовершенствовании и обновлении с привлечением современных физико-химических методов исследования молекулярной структуры и надмолекулярного строения вещества, таких как ЭСРА, ЯМР, ИКС, ЭПР и рентгенография.

Структурно-химические параметры необходимы для прогнозирования различных физико-химических свойств, в том числе реакционной способности угля, что в дальнейшем используется для построения моделей (математической, термодинамической и кинетической) уп-равления процессом переработки, обеспечивающих эффективность и селективность получения целевых продуктов.

В угле присутствует широкая гамма органических соединений. Традиционные методы получения жидких продуктов из угля с большим нарушением структуры угольного вещества (метод прямой гидрогенизации, термическое растворение, экстракция) все еще находятся на стадии интенсивного развития и совершенствования. Все эти методы имеют право на существование, и выбор того или иного метода переработки, в конечном итоге, зависит от потребностей в продуктах и экономических условий.

В связи с неизбежностью дефицита нефти и газа в ближайшем будущем, можно предположить, что проблема крупномасштабной переработки угля в моторные топлива и сырье для химической промышленности должна выйти на первый план. При этом, естественно, возникает необходимость максимальной степени использования органической массы угля, что и определяет вектор развития химии угля в целом.

Таким образом, можно заключить, что наука об угле призвана определить место угля в мировой энергетике, а возможно и предрешить будущее угольной промышленности в целом.

Мне не хотелось бы в данной статье углубляться в специфику углехимии, я лишь счел необходимым и целесообразным еще раз обозначить экологическую проблему в топливной энергетике, которая с каждым годом становится все более беспокоящей, подчеркнуть актуальность данного вопроса и осветить одно из направлений, развитие которого может позволить добиться наиболее эффективного использования угля в качестве энергосырья, обеспечив достаточно высокий уровень экологичности. А так же, помимо получения продуктов топливного назначения, научные разработки в этом направлении могли бы позволить раскрыть угольный потенциал по части получение продуктов не топливного назначения, которые, в свою очередь, могли бы обеспечить химическую промышленность необходимыми ценными химическими соединениями.

Безусловно, добиться реальных результатов в этом направлении возможно только при интенсификации научной деятельности, необходимом и достаточном финансировании, а также понимании и поддержке соответствующими государственными структурами на федеральном уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.* Теоретические основы химии угля. – Москва: изд. МГГУ, 2003. – 335-485 с.

Коротко об авторах

Борисенко А.В. – аспирант, кафедра «Инженерная защита окружающей среды», Московский государственный горный университет.