

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И МАЗУТА

*А. А. Исаков, Г. О. Торосян**

Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван, Армения,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Поступила в редакцию 16.10.2017 г.

Представлены результаты разработки технологии получения жидкого топлива путем совместного пиролиза смеси углеродсодержащих отходов, мазута и низкокалорийных углей в присутствии местных алюмосиликатов. Технология обеспечивает получение жидких транспортных и котельных топлив, а также химического сырья, которое может быть использовано в основном органическом синтезе. Технология представляет собой альтернативу традиционному использованию нефти или газа в качестве основного источника энергии, при этом она является более эффективной и безопасной, чем традиционное сжигание угля.

Ключевые слова: пиролиз, переработка мазута, уголь, местные алюмосиликаты, котельное топливо, химическое сырье, альтернативные источники энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Поиск альтернативных источников энергии является жизненно важной задачей для стран с ограниченными природными ресурсами, таких как Армения, учитывая, что цены на природные энергоносители переменчивы, и принимая во внимание вопрос энергетической независимости, который является одним из условий национальной безопасности страны.

Армения лишена запасов нефти и газа, вследствие чего эти закупаемые энергоносители не могут рассматриваться в качестве единственного, или даже главного энергоресурса для республики. В то же время в Магавузском и других районах имеются залежи бурого угля.

Бурый уголь является дешевым невостребованным энергетическим ресурсом республики по той причине, что его использование в качестве топлива в котлах представляет собой некоторые неудобства из-за его высокой влажности и сравнительной низкой калорийности, а также большого содержания в нем мелких фракций. В то же время благодаря доступности и низкой цене угля, его переработка становится все более многообещающей перспективой при разработке альтернативных синтетических топлив.

Использование топлива, полученного из углей, экологически более безопасно, чем прямое сжигание углей, и снижает ущерб окружающей среде. К таким видам топлива относятся: облагороженный или «чистый уголь»,

синтетические газообразные и синтетические жидкие топлива, полученные переработкой угля.

Синтетические жидкие топлива (СЖТ) – это сложные смеси углеводородов, которые получают из сырья не нефтяного происхождения.

Уголь – твердое вещество с молярным отношением содержания водорода к углероду (H/C), равным 0,8. Для сырой нефти этот коэффициент H/C находится в диапазоне 1,3 – 1,9; для бензина и дизельного топлива составляет 2. Для того чтобы преобразовать уголь в СЖТ, необходимо обогатить его водородом и удалить из него кислород и золу, а также азот и серу. Чтобы преобразовать уголь в жидкое топливо, необходимо ввести в его структуру недостающий водород. Это можно осуществить методом прямого или непрямого ожижения или же совместным пиролизом угля с донорами водорода (что более доступно).

Методы ожижения многостадийны и требуют сложного оборудования. Это особенно относится к прямому ожижению (гидрогенизации) углей при высоком давлении водорода (10-70 МПа), что предполагает большие удельные капиталовложения в сооружение соответствующих установок.

Еще одним из направлений получения СЖТ является термическая конверсия сырья без участия кислорода или воздуха (коксование, пиролиз), с получением твердых, жидких и газообразных продуктов. Жидким продуктом в этом случае является пиролизное масло, которое используется напрямую или перерабатывается в моторное топливо, химикаты и другие продукты.

Основным фактором, влияющим на скорость протекания пиролиза и выход продуктов, является температура проведения процесса. В зависимости от температуры проведения процесса, выделяют низкотемпературный (менее 400°C), среднетемпературный (400-600°C) и высокотемпературный (при температурах выше 600°C) пиролиз. На выход продуктов также оказывают влияние наличие и подбор каталитической системы, с помощью которой можно регулировать также отношение газообразных и жидких продуктов в конечной смеси.

Несмотря на огромное количество работ по получению жидкого топлива из бурого угля, актуальной остается задача использования эффективных каталитических систем, обеспечивающих высокий выход продукта в сочетании с экологичностью процесса и упрощенной технологией [1-3].

Целью настоящей работы было исследование возможности получения жидкого топлива из бурого угля посредством пиролиза с обеспечением высокого выхода продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бурый уголь Магавузского месторождения НКР. Для обеспечения необходимого количества атомов водорода к угольным навескам добавляли топочный мазут, а также тяжелые кубовые жидкие остатки проведенной ранее пиролизной переработки изношенных автошин [4].

Элементный состав исходного сырья, использованного нами в ходе экспериментов, представлен в таблице 1.

В качестве катализатора процесса был использован размельченный цеолит, а именно природный клиноптилолит состава $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Нор Кохб, Ноемберянского региона РА. Выбор обусловлен известными хорошими каталитическими свойствами материала при его использовании в органическом синтезе и нефтепромышленности [5].

Таблица 1. Элементный состав исходного сырья

Компонент	Элементный состав, %				
	С	Н	О	N	S
Бурый уголь	65 – 70	5 – 8	18 – 30	0,5 – 1,5	0,5 – 3
Пиролизный остаток	80	15	2,7		не определен
Мазут	86,58	12,04	0,30		0,85

Пиролиз смеси бурого угля и тяжелых нефтяных остатков проводился на лабораторной установке, состоящей из высокотемпературной печи (до 1200°C) с возможностью регулирования температуры, системы ступенчатого охлаждения парогазовой смеси, а также сборников жидких и газообразных продуктов. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 1.

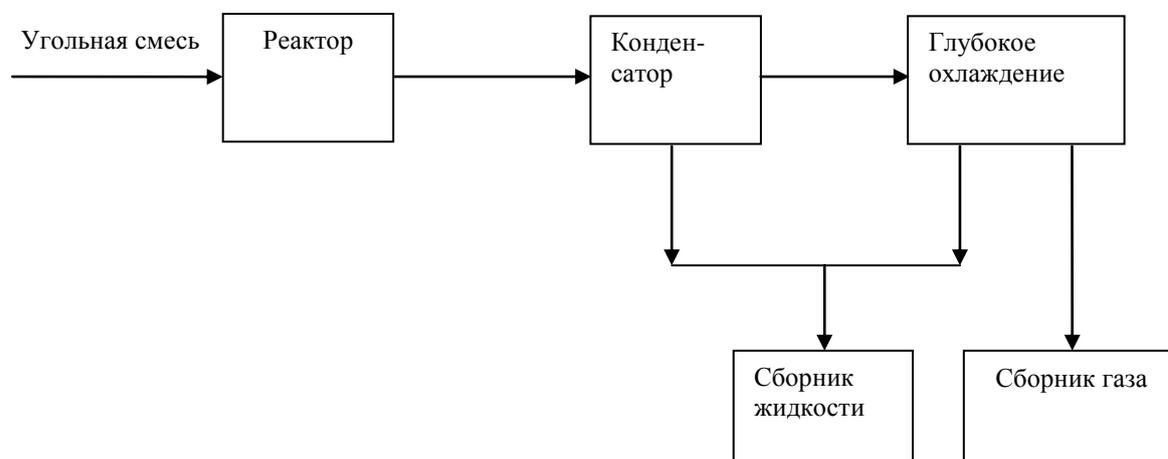


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки пиролиза исходной смеси.

Для определения каталитической активности клиноптилолита процесс пиролиза смеси угля и тяжелых нефтеостатков проводили как без добавления цеолита, так и, дублируя параметры эксперимента с добавлением его до 40% от массы угля.

Предварительно перемешанные исходные вещества помещались в реактор. Затем его закрывали и нагревали до необходимой температуры. После

окончания процесса пиролиза, нагрев прекращали. Об окончании процесса судили по прекращению образования конденсата, стекающего в сборники жидкой фазы. Накопленная в сборнике углеводородная жидкость подавалась на анализ. Во всех случаях длительность процесса образования жидкой фазы составляла 30 минут.

Состав смесей и параметры проведения экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Состав смесей и параметры совместного пиролиза бурого угля и тяжелых нефтеостатков

Параметр	Без катализатора	С применением катализатора
Количество бурого угля, г	5	
Количество тяжелых остатков пиролиза шин, г	10	
Количество мазута, г	10	
Количество клиноптилолита, г	-	2
Температура в реакторе, °С	300, 400, 500, 600	
Давление в реакторе, атм	1	
Длительность процесса пиролиза, мин	30	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемая нами технология пиролизической переработки углеводородного сырья в топливо основана на нагреве исходной смеси компонентов до температуры 400-600°С при атмосферном давлении, без доступа кислорода.

При нагреве такой смеси без доступа кислорода, под действием температуры протекают сложные химические процессы распада и риформинга, в результате чего образуются новые смеси жидких веществ, подобных нефтяным фракциям. Механизм протекающих химических превращений до конца не выявлен, в частности из-за непостоянного состава исследуемого сырья. Большинство методов интенсификации процессов переработки углей в жидкие топлива связаны с разработкой эффективных катализаторов, которые ускоряют превращения органической массы угля.

Для определения влияния степени помола угля и соотношения компонентов была проведена серия экспериментов при одинаковой температуре и длительности процесса (400°С, 1,5 часа), в результате которых

было установлено, что оптимальным соотношением уголь : мазут является 1 : 2, степень помола угля до 4 мм. При соблюдении этих параметров выход жидкой фракции получался максимальным. Далее эксперименты были продолжены с учетом этих параметров.

Были проведены также процессы пиролиза при различных температурах бурого угля отдельно, однако жидких продуктов в этом случае получено не было.

Результаты экспериментов совместного пиролиза бурого угля с источниками водорода: тяжелыми остатками, полученными при пиролизе изношенных шин, и мазутом обобщены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты совместного пиролиза бурого угля с донорами водорода различного типа

Донор водорода	Температура, °С	Без катализатора		С катализатором	
		Газовая фаза, г	Жидкая фаза, г	Газовая фаза, г	Жидкая фаза, г
Пиролизный остаток	300	1,0	10,2	1,3	10,3
	400	0,5	10,4	1,0	10,8
	500	0,6	10,6	0,95	10,8
	600	0,9	10,3	1,15	10,5
Мазут	300	0,9	10,1	1,55	10,5
	400	0,9	10,4	1,6	10,9
	500	0,8	10,1	1,3	10,4
	600	0,9	9,8	1,4	10,1

Как видно из приведенных данных, применение цеолитового катализатора привело к увеличению выхода как жидких, так и газообразных соединений. Наибольший выход жидкой фракции наблюдается в системе уголь-мазут при температуре процесса 400°С.

С целью выявления свойств, а также состава продуктов пиролиза, полученное пиролизное масло подвергли предварительному анализу. Анализ пиролизата проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы «Люмекс» со спектрофотометрическим детектором «Люмахром СФД 3220». Для анализа использовалась подвижная фаза (ацетонитрил), хроматографическая колонка (длина 150 мм, внутренний диаметр 2,1 мм, неподвижная фаза Kromasil C18, 5 – 6 мкм). В результате анализа в смеси удалось идентифицировать вещества, аналогичные трем самым используемым веществам многотоннажного органического синтеза со следующим содержанием: бензол – 7,25%, толуол – 26,15%, ксилол – 27,78%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно предположить, что при температуре пиролиза, близкой к 400°С, происходит расщепление молекулярных связей в исходном сырье с последующей перегруппировкой образовавшихся радикалов, что приводит к образованию новых молекул, в том числе и ароматического ряда, с последующей конденсацией в жидкие фракции, со свойствами аналогичными

свойствам нефти. Из полученных жидких фракций впоследствии можно получить индивидуальные вещества, пригодные для дальнейшего использования в органическом синтезе, или же подвергнуть эти фракции перегонке с целью получения топлива различного назначения.

Список литературы:

1. Крылова А.Ю., Козюков Е.А. // Химия твердого топлива. 2007. № 6, С. 16.
2. Байкенов М.И., Омарбеков Т.Б., Ма Фэн Юнь, Амерханова Ш.К., Уали А.С. // Химия твердого топлива. 2011. № 4. С. 56.
3. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. С. 215.
4. Торосян Г.О., Акопян Ж.С., Исаков А.А. и др. // Экологический Вестник Северного Кавказа. 2015. Т. 11. № 2. С. 25.
5. Торосян Г.О., Исаков А.А. // Вестник инженерной академии Армении. 2014. Специальный выпуск. С. 76.
6. Гейтс Б.К., Крцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. Пер. с англ. М.: Мир, 1981. С. 552.

TECHNOLOGY FOR PRODUCING LIQUID FUELS THROUGH PROCESSING CARBON-CONTAINING WASTES AND FUEL OIL

*A. A. Isakov and G. O. Torosyan**

National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, Armenia,
*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Received October 16, 2017

Abstract – The results of the development of technology for producing liquid fuels through the joint pyrolysis of a mixture of carbon-containing wastes, fuel oil and low-energy coals in the presence of local aluminosilicates, are presented. The technology provides production of liquid transport and boiler fuels, as well as chemical raw materials, which can be further used in general organic synthesis. The procedure can represent an alternative for the convenient use of oil or gas as the main energy source, in addition, it is more efficient and safer than the traditional coal combustion.

Keywords: pyrolysis, processing of fuel oil, coal, local aluminosilicates, boiler fuel, chemical raw materials, alternative energy sources.