

УДК 66.046.8:662.65:665.7.032.56

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БАРЗАСКИХ УГЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Ушаков Константин Юрьевич¹,
ushakovkju@kuzstu.ru

Петров Иван Яковлевич²,
ipetrov@kemcity.ru

Богомолов Александр Романович^{1,3},
barom@kuzstu.ru

¹ Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
Россия, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

² Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Россия, 650000, г. Кемерово, Советский пр., 18.

³ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
Россия, 630000, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1.

Актуальность исследования связана с перспективами глубокой переработки твердого топлива и необходимостью получения более подробной информации об основных закономерностях термических превращений угля при его ожигении. Разработка и совершенствование технологий прямого ожигения углей в будущем может стать важным источником получения дополнительных ресурсов углеводородов для химической промышленности и энергетики.

Цель: изучить влияние технологических параметров (температуры и давления) на процессы ожигения и термические превращения барзасских углей в атмосферах диоксида углерода и водорода с целью установления взаимосвязей между условиями термической обработки угольного сырья и составом и выходами продуктов его конверсии.

Объекты: сапромикситы Барзасского месторождения углей (Кемеровская область, Россия) и продукты их термических превращений в углекислотной и водородной средах.

Методы: термическая обработка исследуемых углей в лабораторном микроавтоклаве в различных средах (CO₂, H₂) и анализ продуктов их превращений методами элементного анализа (CHNOS), ИКФП-спектроскопии и масс-спектрометрии. Исследования производились на тарированном и исправном оборудовании. Перечень оборудования и методы, использованные в данной работе, подробно описаны в экспериментальной части этой статьи.

Результаты. Были найдены практически аналогичные зависимости (кривые экстремального типа) от температуры и давления для изменений ИК-интенсивностей поглощения алкильных групп и выходов «угольных жидкостей» (суммарного количества мальтенов и асфальтенов) при превращениях барзасских углей в углекислотной и водородной средах. Установлены различия в превращениях двух модификаций барзасских сапромикситов, и выявлен преимущественно парафино-нафтеновый характер функционального состава образующихся «угольных жидкостей». Обнаружена явная взаимосвязь между выходами газообразных продуктов и атомными отношениями H/C в твердых продуктах превращений барзасских сапромикситов. «Угольные жидкости» и газообразные соединения, получаемые в результате термической переработки барзасских углей, могут служить потенциальным сырьем для производства углеводородов и других ценных химических продуктов, а также использоваться в качестве топлива при производстве тепла и электроэнергии.

Ключевые слова:

Барзасские угли, термообработка, температура, давление, диоксид углерода, водород, «угольные жидкости», атомное отношение H/C.

Введение

Дефицит углеводородного сырья и рост цен на продукты его переработки вследствие ожидаемого уже в ближайшем будущем уменьшения запасов и повышения стоимости разработки месторождений жидких и газообразных углеводородов заставляет исследователей заниматься активными поисками альтернативных способов получения жидкого топлива. Одним из возможных решений данной проблемы является разработка и внедрение технологий ожигения ископаемых твердых топлив [1–4], мировые запасы которых значительно превышают разведанные запасы нефти и газа [5].

Термическая и экономическая эффективность процессов прямого ожигения углей, т. е. процессов непосредственного гидрирования угольного сырья водородсодержащими реагентами (direct coal liquefaction – DCL), как правило, выше, чем у процессов их непрямого ожигения, осуществляемого через промежуточное получение синтез-газа (ICL) [6]. Поэтому разработка и совершенствование DCL-технологий в будущем может стать важным источником получения дополнительных ресурсов углеводородов для химической промышленности и энергетики. Значительное влияние на показатели процессов прямого ожигения углей оказывают характеристики

применяемого в них исходного сырья (в частности, класс углей, их петрографический состав, выход летучих веществ и т. д.) [1–3, 6–8]. Наиболее рациональным подходом для эффективного применения DCL-процессов представляется использование в них качестве угольного сырья низкометаморфизованных углей (т. е. сапропелитовых, бурых, а также каменных углей с низкой степенью углефикации), которые при гидрообработке обеспечивают более высокий выход жидких продуктов с более высокой долей алифатических углеводородов [6–10]. Ранее было установлено [11], что среди углей, встречающихся в пределах Кузнецкого угольного бассейна, довольно перспективным сырьем для процессов прямого ожижения являются барзасские сапромикситы, поскольку они содержат большое количество водорода (до 9–10 мас. % на органическую массу угля) и характеризуются высоким выходом летучих продуктов (50–60 мас. %).

На начальных стадиях процессов DCL при высоких температурах и давлениях в водородной среде протекают, как правило, реакции терморазложения полимолекулярных структур углей до более мелких фрагментов [2, 3, 12–14]. Эти реакции в значительной степени определяют состав и свойства конечных продуктов ожижения. Поэтому ценная информация об основных закономерностях термических превраще-

ний угля в ходе его ожижения может быть получена при изучении процессов пиролиза угольного вещества в различных газовых средах. В настоящей работе исследовалось влияние важнейших технологических параметров процессов ожижения (температуры и давления) на выходы и состав продуктов термических превращений барзасских сапромикситов в атмосферах углекислого газа и водорода.

Экспериментальная часть

Среди трех основных видов барзасских углей (плитчатый, плотный и камжальский) плитчатый барзасский уголь является наиболее распространенным; он образован крупными, достаточно тонкими плитками, состоящими из легко расслаивающихся листовидных слоев [15]. Эти слои сформированы из плотно прилегающих друг к другу листовидных тел, образующих при выветривании так называемую «рогожку» – объемную слоистую массу с легко отщепляющимися тонкими угольными пластинками [15]. В настоящей работе исследовались термические превращения двух форм барзасского угля – плитчатой модификации («плитка») и продукта ее выветривания («рогожки»). Основные характеристики этих форм приведены в табл. 1, а их внешний вид представлен на рис. 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов барзасских сапромикситов

Table 1. Characteristics of Barzas sapromixite samples studied

Образец угля Coals ample	Технический анализ (мас. %) Proximate analysis (wt. %)			Элементный анализ (мас. %, в пересчете на <i>daf</i>) Ultimate analysis (wt. %, <i>daf</i> basis)					Атомное отношение Н/С H/C atomic ratio
	W^a	A^d	V^{daf}	С	Н	N	S	O*	
Барзасский сапромиксит («рогожка») Barzas sapromixite («gunny-like coal»)	3,1	29,2	69,6	81,71	8,73	0,47	0,89	8,20	1,28
Барзасский сапромиксит («плитка») Barzas sapromixite («tile»)	1,7	25,8	50,1	84,78	8,91	0,56	1,24	4,51	1,26

*По разности/By difference.



a



b

Рис. 1. Образцы исследуемых барзасских углей: а) плитчатая модификация барзасского угля («плитка»); б) продукт ее выветривания («рогожка»)

Fig. 1. Samples of Barzas coals studied: a) tile-like modification of Barzas coal («tile»); b) product of its weathering («gunny-like coal»)

Технический анализ углей проводили с использованием общепринятых методик [16], а их элементный

анализ, наряду с элементным анализом продуктов их термообработки, был выполнен с применением эле-

ментного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США). Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием (ИКФП-спектры) образцов барзасских сапромикситов, а также продуктов их термической обработки в водородной и углекислотной средах регистрировались на ИКФП-спектрометре «Инфралуом» (Симекс, Россия) в спектральном диапазоне 500–4000 см⁻¹. Отнесение полос поглощения в ИКФП-спектрах к различным функциональным группам проводилось в соответствии с литературными данными [17]. Анализ состава газообразных продуктов, образующихся при термообработке барзасских углей в различных средах, исследовался на квадрупольном масс-спектрометре Gas Analyzer MS 100 (Stanford Research Systems, США); при этом отбор газовых проб производился с использованием пробоотборных пакетов из тедларовой пленки емкостью 3 л.

Исследования термических превращений барзасских углей в различных средах проводились с использованием микроавтоклава (рабочий объем ~20 см³) на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 2. Термообработка барзасских сапромикситов осуществлялась в водородной и углекислотной средах в диапазоне температур 400–550 °С и конечных давлений ~6,0–11,5 МПа. Перед проведением экспериментов образцы углей измельчались, и для изучения превращений углей отбиралась фракция с размером частиц 1–3 мм. Эксперименты по влиянию температуры проводились при начальном давлении газовой среды ~1,0 МПа, а в экспериментах по влиянию давления на термопревращения углей при ~475 °С начальное давление газовой среды варьировалось в пределах ~0,5–2,0 МПа. Продолжительность процесса термообработки при определенных температуре и давлении составляла ~20 мин, после чего автоклав извлекался из печи и с помощью вентилятора быстро охлаждался до комнатной температуры.

В ходе термической обработки барзасских углей, при экспериментальных условиях, выбранных в данной работе, образовывались три основных типа продуктов: 1) газообразные соединения; 2) твердые продукты, содержащие смолу; 3) небольшие количества (~3–5 мас.%) жидких веществ (причем жидкие компоненты появлялись не во всех экспериментах, они фиксировались только после термообработки сапромикситов при 475 °С). Состав органических продуктов, присутствующих в водной фазе, полученной после термообработки барзасского угля («рогожки») при 475 °С в углекислотной или водородной средах, ранее [18, 19] был исследован методом хромато-масс-спектрометрии. Результаты этих анализов показали, что основными органическими компонентами водной фазы были фенол и его метил- и диметилпроизводные. Их общая концентрация в СН₂Сl₂-экстракте превышала 77 % по массе и 84,5 % по массе соответственно для сред СО₂ и Н₂; причем содержание собственно фенола превышало 39 мас. %. Среди других кислородсодержащих соединений были идентифицированы низкомолекулярные органические кислоты (бутановая, пентановая, пропановая и ее метилпроизводные),

линейные и циклические кетоны (циклогексанон, бутиролактон, производные пентанона, циклопентанона, фуранона и бензохинона); в небольших количествах отмечено также присутствие пиридина и его производных.

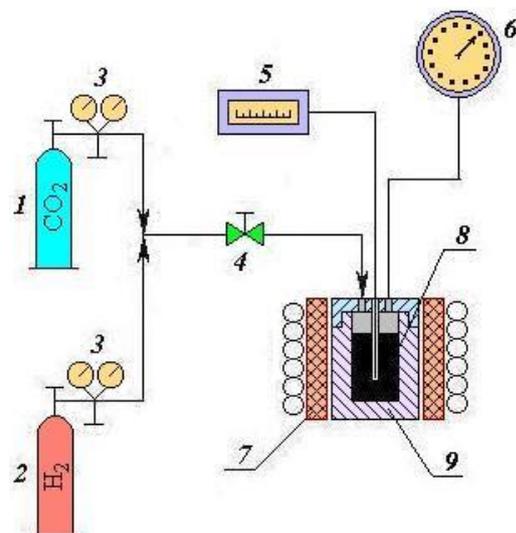


Рис. 2. Схема установки для исследования термических превращений углей в различных средах под высоким давлением: 1 – баллон с углекислым газом; 2 – баллон с водородом; 3 – газовый редуктор; 4 – вентиль; 5 – терморегулятор; 6 – манометр; 7 – электрическая печь; 8 – образец угля; 9 – микроавтоклав

Fig. 2. Schematic view of a setup for studying coal transformations under high pressure in various media: 1 – gas cylinder with carbon dioxide; 2 – gas cylinder with hydrogen; 3 – gas reducer; 4 – valve; 5 – temperature regulator; 6 – manometer; 7 – electric furnace; 8 – coal sample; 9 – micro-autoclave

Для каждого эксперимента рассчитывался материальный баланс образующихся твердых, жидких и газообразных продуктов. Кроме того, определялись суммарные концентрации «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), присутствующих в содержащих смолу твердых продуктах, путем последовательной экстракции последних в аппарате Сокслета. При этом в исходных барзасских углях мальтены и асфальтены отсутствовали.

Выходы продуктов термообработки углей определялись в пересчете на 1 г органической массы конвентируемого угля (ОМУ):

$$Y_g = [(m_c - m_s - m_w) / m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100,$$

$$Y_w = [m_w / m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100,$$

$$Y_m = [m_m / m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100,$$

$$Y_a = [m_a / m_c] \times 100 / (100 - A^d - W^a) / 100,$$

$$Y_{sr} = 100 - (Y_g + Y_w + Y_m + Y_a),$$

где Y_g , Y_w , Y_m , Y_a и Y_{sr} – выходы газов, водной фазы, мальтенов (веществ, экстрагируемых *n*-гексаном), асфальтенов (веществ, растворимых в бензоле, но не растворимых в *n*-гексане) и твердого углеродного

остатка в пересчете на сухую беззольную массу (*daf*) или ОМУ, мас. %, соответственно; A^d и W^a – содержания золы (в пересчете на сухую массу) и аналитической влаги в исходном угольном сырье, мас. %, со-

ответственно; m_c , m_w , m_s , m_m и m_a – количества угольного сырья, водной фазы, твердых смолосодержащих продуктов превращений углей, мальтенов и асфальтенов, г, соответственно.

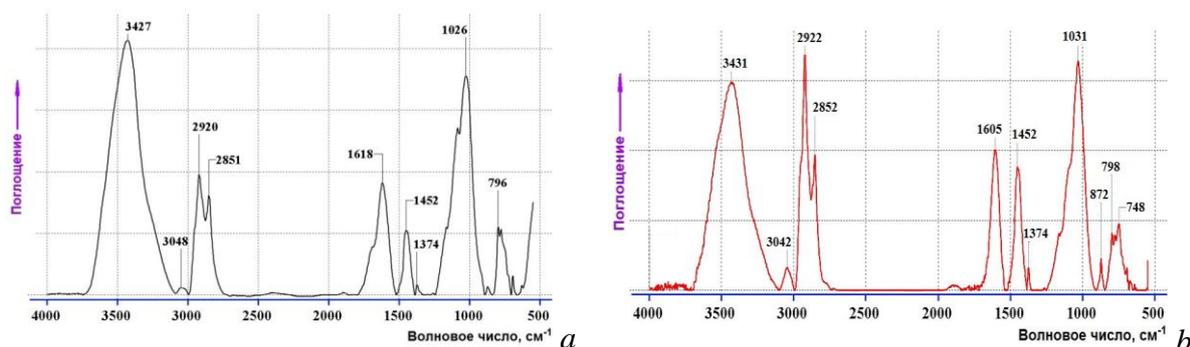


Рис. 3. Типичные инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием исходного (а) и термообработанного в среде водорода (б) плитчатого барзасского угля (Условия термообработки: среда – H_2 ; $T=475$ °C; $P\sim 7$ МПа; $t=20$ мин)

Fig. 3. Typical Fourier-transform infrared spectra of tile-like Barzas coals: (a) as-received and (b) heat-treated in a hydrogen medium samples (Heat treatment conditions: H_2 medium; $T=475$ °C; $P\sim 7$ МПа; $t=20$ min)

Эффективность процесса ожижения углей оценивалась по суммарным выходам «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), т. е. по значениям (Y_m+Y_a), мас. % (в пересчете на ОМУ), а также по изменениям относительных оптических плотностей полос поглощения алкильных групп в твердых смолосодержащих продуктах термообработки углей. Относительные интенсивности этих ИК-полос определялись как суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения CH_3 - и CH_2 -групп ($D_{CH_3}+D_{CH_2}$) в области $2800\text{--}2970\text{ cm}^{-1}$, отнесенные к оптической плотности полосы поглощения $C=C$ -связей аромати-

ческих колец ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), т. е. по отношениям $(D_{CH_3}+D_{CH_2})/D_{C=C_{ar}}$.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов по изучению влияния среды и параметров (температуры и давления) процесса термического превращения барзасских сапромикситов на их ИКФП-спектры, атомные отношения Н/С и выходы продуктов термообработки представлены на рис. 3–9 (зависимости выходов продуктов превращений углей от температуры и давления были получены для образцов выветренной формы плитчатых барзасских сапромикситов).

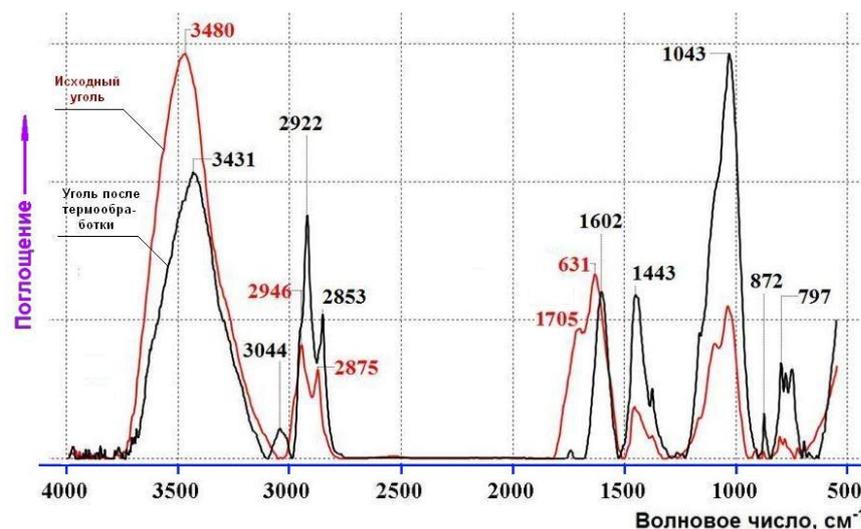


Рис. 4. Типичные инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием исходной (красная линия) и подвергнутой термообработке в среде водорода (черная линия) выветренной формы плитчатого барзасского угля (Условия термообработки: среда – H_2 ; $T=475$ °C; $P\sim 7$ МПа; $t=20$ мин)

Fig. 4. Typical Fourier-transform infrared spectra of weathered forms of Barzas tile-like coals: as-received (red line) and heat-treated (black line) in a hydrogen medium samples (Heat treatment conditions: H_2 medium; $T=475$ °C; $P\sim 7$ МПа; $t=20$ min)

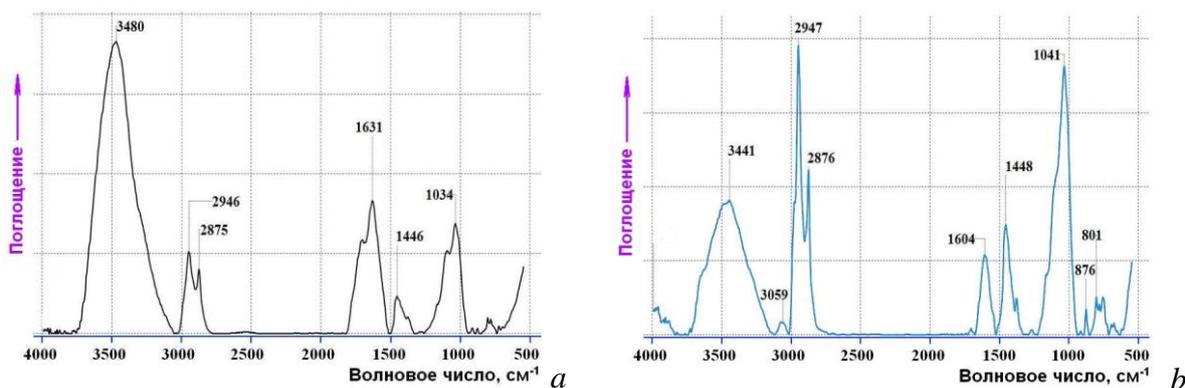


Рис. 5. Типичные инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием исходной (а) и подвергнутой термообработке в среде углекислого газа (b) выветренной формы плитчатого барзасского угля (Условия термообработки: среда – CO₂; T=475 °C; P~7 МПа; t=20 мин)

Fig. 5. Typical Fourier-transform infrared spectra of weathered forms of Barzas tile-like coal: (a) as-received and (b) heat-treated in a carbon dioxide medium samples (Heat treatment conditions: CO₂ medium; T=475 °C; P~7 MPa; t=20 min)

Обычно предполагается [1, 20], что органическая матрица углей образована в основном конденсированными ароматическими и гетероциклическими кольцами, связанными друг с другом алифатическими мостиками, которые, кроме углеводородных цепей, включают также O-, N- и S-содержащие функциональные группы (–ОН, >C=O, C-O-C, –NH₂, –SH и др.). Термообработка углей приводит к разрушению их макромолекулярной структуры, что отражается в изменениях ИКФП-спектров угольного вещества. Типичные ИКФП-спектры исследуемых барзасских углей, как исходных, так и подвергнутых термообработке в различных средах, показаны на рис. 3–5.

Анализ изменений интенсивности характеристических полос поглощения в этих спектрах показывает, что термическая обработка барзасских углей под давлением в атмосфере водорода (рис. 3, b и 4) или CO₂ (рис. 5, b) приводит к заметному снижению интенсивности поглощения кислородсодержащих групп, особенно полос поглощения, связанных с валентными колебаниями ОН-групп (~3430 см⁻¹), C=O-групп (~1700 см⁻¹) и C-O-C/C-O-H-групп (1000–1100 см⁻¹) (ср. спектры исходных углей на рис. 3, a, 4, 5, b). При этом интенсивность ИК-полос поглощения валентных колебаний алкильных групп (пики при 2800–2970 см⁻¹) заметно возрастает, что, очевидно, связано с увеличением количества парафино-нафтеновых структур.

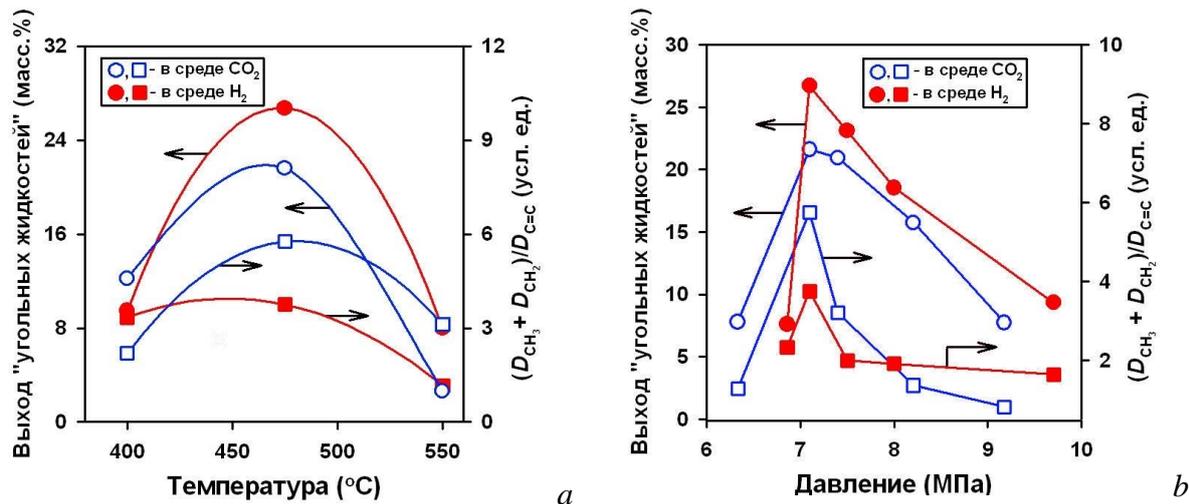


Рис. 6. Влияние температуры (а) и давления (b) на выходы «угольных жидкостей» (○, ●) и относительную интенсивность инфракрасных полос поглощения алкильных групп в инфракрасных спектрах с Фурье-преобразованием барзасских сапромикситов («рогожки») (□, ■) после их термообработки в атмосферах CO₂ (○, □) и H₂ (●, ■) [Выходы газов и «угольных жидкостей» даны в пересчете на ОМУ; эксперименты по влиянию давления были выполнены при T=475 °C]

Fig. 6. Temperature (a) and pressure (b) effects on the yields of «coal liquids» (○, ●) and the relative infrared absorption band intensities of alkyl groups in the Fourier-transform infrared spectra of Barzas sapromixites («gunny-like coals») (□, ■) after their thermal treatments in CO₂ (○, □) and H₂ (●, ■) atmospheres [Yields of gases and «coal liquids» are presented on the dry ash-free (daf) basis; experiments on pressure effects were carried out at T=475 °C]

Эти структуры могут появляться как в ходе термораспада угольной массы, так и в результате удаления О-содержащих функциональных групп и/или протекания реакций гидрирования углей. С повышением температуры и давления режима термообработки относительное содержание алкильных групп в твердых продуктах превращения «рогожки» сначала возрастает, но затем уменьшается (рис. 6, *a, b*). Такого же рода (экстремального типа) зависимости наблюдались и для изменений выходов «угольных жидкостей» с ростом температуры и давления в реакционной зоне при обработке барзасских углей; причем указанные закономерности проявлялись как в углекислотной, так и в водородной средах (рис. 6, *a, b*). В случае температурных зависимостей (рис. 6, *a*) подобное поведение может быть обусловлено тем, что на начальных этапах повышения температуры (т. е. в интервале 400–475 °С) термораспад угольной массы сопровождается постепенным увеличением количества или накоплением алкилсодержащих «угольных жидкостей», содержащих парафино-нафтоновые структуры. Их выход достигает максимума при ~475 °С в обеих исследованных средах термообработки. Однако при более высоких температурах выход «угольных жидкостей» снижается вследствие того, что они подвергаются

либо пиролизу с образованием газообразных продуктов (и, возможно, полукокса), либо гидрогенолизу с образованием газообразных углеводородов (особенно, если процесс протекает в водородной среде).

В обоих случаях (как в атмосфере CO₂, так и в атмосфере H₂) это приводит к отрыву от мальтенов и асфальтенов алкильных фрагментов и их последующему переходу в газовую фазу, чем и объясняется падение относительной интенсивности ИК-полос поглощения CH₃- и CH₂-групп в твердых продуктах термообработки «рогожки» при T>475 °С (рис. 6, *a*). Действительно, как следует из данных, представленных на рис. 7, *a, b*, с увеличением температуры термообработки в интервале 400–500–550 °С выход газов в продуктах термпревращений углей непрерывно возрастает, а значения атомных отношений Н/С в твердых смолосодержащих угольных остатках, наоборот, быстро падают. Иными словами, в ходе проведенных экспериментов наблюдались явные антибатные зависимости между выходами газов, образующихся при разложении угля, и атомными отношениями Н/С в смолосодержащих твердых продуктах. Примечательно, что аналогичная тесная взаимосвязь (такие же антибатные зависимости) прослеживается и при изменении давления среды термообработки (рис. 8 *a, b*).

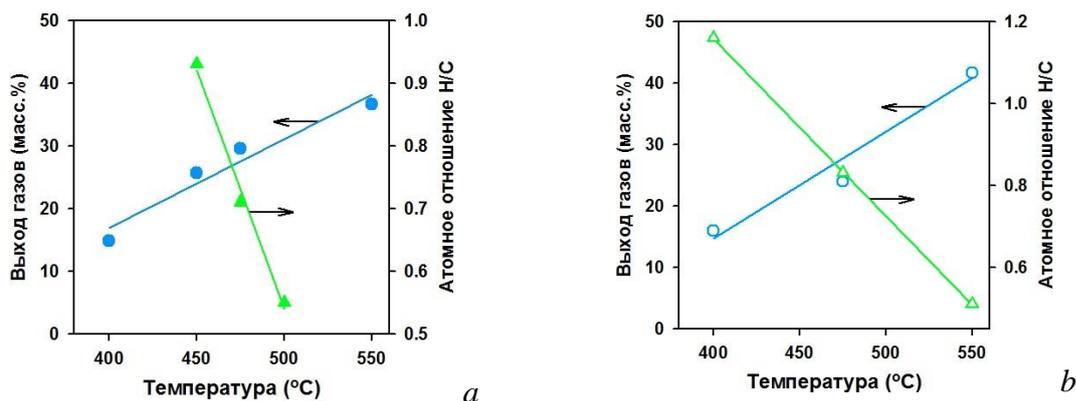


Рис. 7. Влияние температуры на выходы газов и атомные отношения Н/С в твердых смолосодержащих продуктах, образующихся после термообработки барзасского угля в атмосферах H₂ (а) и CO₂ (б)

Fig. 7. Temperature effects on gas yields and H/C atomic ratios in solid resin-containing products formed after heat treatment of the Barzas coal in H₂ (a) and CO₂ (b) atmospheres

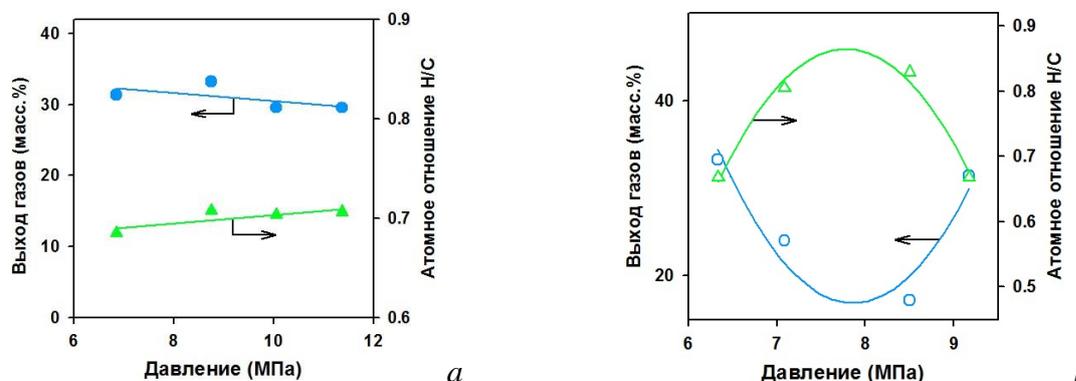
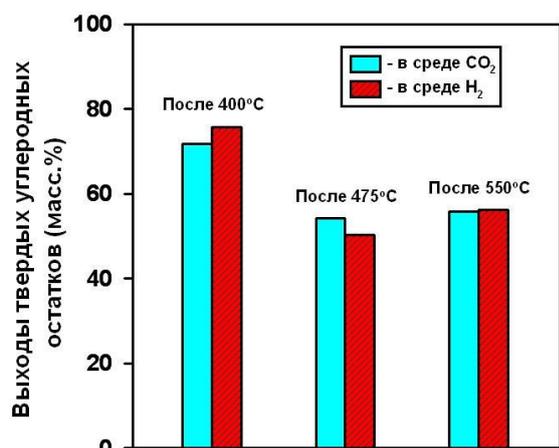


Рис. 8. Влияние давления на выходы газов и атомные отношения Н/С в твердых смолосодержащих продуктах, образующихся после термообработки барзасского угля в атмосферах H₂ (а) и CO₂ (б) (T=475 °С; t=20 мин)

Fig. 8. Pressure effects on the gas yields and H/C atomic ratios in solid resin-containing products formed after heat treatment of the Barzas coal in H₂ (a) and CO₂ (b) atmospheres (T=475 °С; t=20 min)

Отсюда следует вывод, что с увеличением выхода газообразных продуктов снижается атомное отношение Н/С в твердых смолосодержащих продуктах превращений барзасского угля. С учетом данных, представленных на рис. 6, а, можно предположить, что уменьшение относительной доли водорода (атомных отношений Н/С) в твердых угольных остатках при $T > 475$ °С связано с удалением из них водородсодержащих компонентов (в частности, алкильных групп), переходящих в состав газообразных продуктов. Необходимо отметить, что в водородной среде выходы «угольных жидкостей» были несколько выше аналогичных показателей, полученных в углекислотной атмосфере (рис. 6, а). Водородная среда, как известно [21], способствует увеличению степени превращения углей по сравнению с их конверсией при тех же условиях в среде инертных газов. Поэтому более высокая эффективность ожигания барзасских углей в водородной среде может указывать на то, что газообразный водород участвует в реакциях превращений угля даже при отсутствии водорододonorного растворителя или катализатора.



Образцы выветренной плитчатой формы барзасского сапромиксита ("рогожки")

Рис. 9. Влияние температуры на выходы твердых углеродных остатков при термообработке барзасского сапромиксита («рогожки») в различных средах (выходы твердых углеродных остатков даны в пересчете на органическую массу угля)

Fig. 9. Influence of temperature on the yields of solid carbon residues of Barzas sapromixite («gunny-like coal») at heat treatments in various atmospheres (yields of solid carbon residues are presented on the dry ash-free basis)

Другой причиной снижения выхода «угольных жидкостей» при $T > 475$ °С (помимо газообразования) могут быть так называемые ретроградные реакции, т. е. взаимодействия выделяющихся летучих веществ с углем с образованием неэкстрагируемого *n*-гексаном и бензолом твердого углеродного остатка. Это связано с тем, что используемый в данной работе автоклав является замкнутой системой, и отвода продуктов реакции в нем не предусмотрено. Однако, как видно из рис. 9, в углекислотной среде различий между выхо-

дами твердых продуктов, образующихся при 475 и 550 °С, практически не наблюдалось. Это означает, что вклад ретроградных реакций в уменьшение выхода «угольных жидкостей» при 550 °С в среде CO₂ практически отсутствует; следовательно, уменьшение выхода жидких продуктов в этом случае связано в основном с усилением реакций газообразования.

В среде водорода небольшое увеличение выхода твердых продуктов при 550 °С, по сравнению с их выходом при 475 °С, все же имеет место (рис. 9); иными словами, в среде H₂ ретроградные реакции могут оказывать некоторое влияние на снижение выхода асфальтенов и мальтенов при $T = 550$ °С, хотя, как и в углекислотной среде (ср. рис. 6, а и 7, b), основной причиной падения выхода «угольных жидкостей» в атмосфере водорода при $T > 475$ °С является усиление процессов газообразования (ср. рис. 6, а и 7, a). Добавим также, что некоторое уменьшение выхода жидких продуктов в среде водорода за счет протекания ретроградных реакций летучих веществ с углем при высоких температурах отмечалось ранее в литературе и другими авторами [21].

Как было продемонстрировано выше, экстремального типа зависимости выходов «угольных жидкостей» и изменений интенсивности ИК-поглощения алкильных групп наблюдались не только при увеличении температуры процесса (рис. 6, а), но и при повышении давления среды термообработки (рис. 6, b). Наблюдаемый при этом максимум значений суммарного выхода мальтенов и асфальтенов и интенсивностей ИК-поглощения CH₃- и CH₂-групп в области $P \sim 7\text{--}7,5$ МПа, вероятно, объясняется оптимальными для выбранной температуры ($T \sim 475$ °С) при данном давлении условиями образования «угольных жидкостей» и алкилсодержащих структур. Процессы прямого ожигания углей очень тесно связаны с процессами их пиролиза (термораспада органической матрицы угольного вещества) [6, 7, 12–14]. Вместе с тем известно [22–26], что при пиролизе углей повышение давления в реакторе, как правило, препятствует удалению летучих веществ, снижает их выход и способствует протеканию вторичных реакций превращений смол и других жидких продуктов. Однако при относительно низких температурах ($T < 500$ °С) выходы летучих продуктов на начальных стадиях повышения давления сначала могут возрастать за счет усиления реакций крекинга и процессов термического разложения крупных фрагментов угольного вещества [27]. Возможно, этим и обусловлено повышение выхода «угольных жидкостей» и алкилсодержащих структур в интервале давлений $\sim 7\text{--}7,5$ МПа, наблюдаемое в ходе термообработки барзасских углей в различных средах (рис. 6, b). Но при дальнейшем увеличении давления эти показатели падают вследствие того, что высокое давление в системе препятствует высвобождению крупных молекул предшественников жидких компонентов из угольной матрицы, способствуя тем самым протеканию реакций обугливания и реполимеризации продуктов термораспада угольного вещества [22–25].

Таблица 2. Состав газообразных продуктов (мас. %), образующихся после термообработки барзасского сапромиксита («рогожки») в различных средах при $T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P\sim 7\text{ МПа}$ (по данным масс-спектрометрического анализа)

Table 2. Composition of gaseous products (wt. %) formed after heat treatment of Barzas sapromixite («gunny-like coal») in various media at $T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P\sim 7\text{ МПа}$ (according to mass spectrometric analysis data)

Компонент Component	m/e	Среда термообработки Thermal treatment environment	
		CO ₂	H ₂
Водород/Hydrogen (H ₂)	2	28,48	86,55
Метан/Methane (CH ₄)	16	7,35	2,60
Вода/Water (H ₂ O)	18	0,90	0,20
Азот/Nitrogen (N ₂)	28	15,78	1,50
Монооксид углерода Carbon monoxide (CO)	28	0,60	1,30
Этан/Ethane (C ₂ H ₆)	30	6,52	1,75
Кислород/Oxygen (O ₂)	32	2,75	0,50
Метанол/Methanol (CH ₃ OH)	32	0,20	0,05
Сероводород Hydrogen sulfide (H ₂ S)	34	0,05	0,00
Диоксид углерода Carbon dioxide (CO ₂)	44	29,55	2,85
Пропан/Propane (C ₃ H ₈)	44	3,37	1,70
Бутан+изо-бутан Butane+iso-butane	58	4,45	1,00

Результаты масс-спектрометрических анализов составов газообразных продуктов, образующихся при термообработке выветренной плитчатой модификации барзасского угля при $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ в различных средах, представлены в табл. 2.

При интерпретации данных табл. 2 основное внимание уделялось анализу содержания компонентов, имеющих энергетическую ценность (в первую очередь, анализу содержания H₂, CO и углеводородов). Полученные результаты показывают, что среди углеводородных компонентов газовой фазы преобладали в основном насыщенные углеводороды состава C₁–C₄; олефиновые углеводороды в составе этих продуктов отсутствовали, что, вероятно, объясняется недостаточной высокой температурой проведения эксперимента ($T<500\text{ }^{\circ}\text{C}$). В принципе, газообразные продукты процесса прямого ожигания углей могут рассматриваться как дополнительное высококалорийное сырье для производства тепла и электроэнергии.

Анализ ИКФП-спектров мальтенов и асфальтенов (рис. 10 а, b и 11 а, b), выделенных из твердых продуктов термических превращений барзасских сапромикситов в среде водорода, указывает на существенные различия функционального состава экстрагируемых «угольных жидкостей» от функционального состава исходных углей (рис. 3, а и 4).

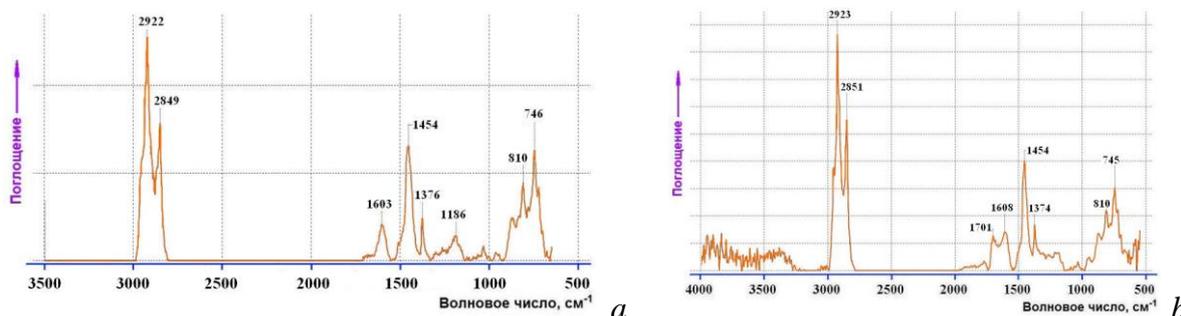


Рис. 10. Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием мальтенов, экстрагированных из твердых продуктов термообработки плитчатого барзасского сапромиксита (а) и его выветренной формы (b) в среде водорода ($T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P\sim 7\text{ МПа}$; $t=20\text{ мин}$)

Fig. 10. Fourier-transform infrared spectra of maltenes extracted from solid products of heat treatments of Barzas tile-like sapromixite (a) and its weathered form (b) in a hydrogen atmosphere ($T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P\sim 7\text{ МПа}$; $t=20\text{ min}$)

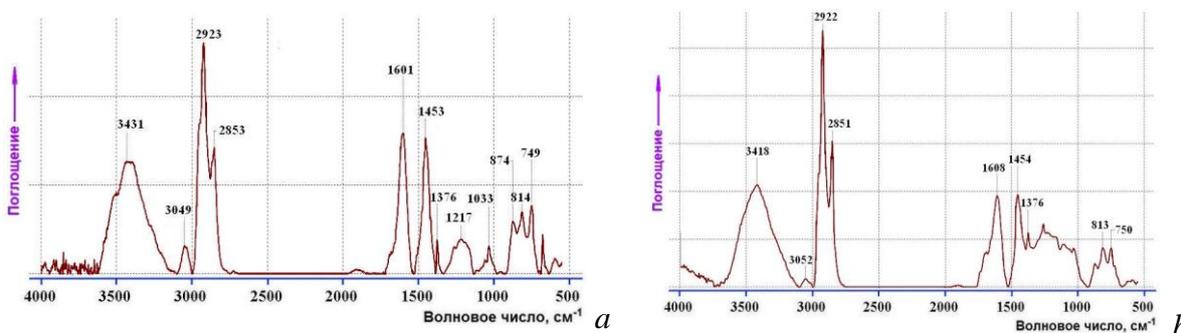


Рис. 11. Инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием асфальтенов, экстрагированных из твердых продуктов термообработки плитчатого барзасского сапромиксита (а) и его выветренной формы (b) в среде водорода ($T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P\sim 7\text{ МПа}$; $t=20\text{ мин}$)

Fig. 11. Fourier-transform infrared spectra of asphaltenes extracted from solid products of heat treatments of Barzas tile-like sapromixite (a) and its weathered form (b) in a hydrogen atmosphere ($T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P\sim 7\text{ МПа}$; $t=20\text{ min}$)

В частности, «угольные жидкости» характеризуются повышенным содержанием алкильных групп (полосы при $\sim 2920\text{--}2940$, $2850\text{--}2875\text{ см}^{-1}$), а также пониженным содержанием кислородсодержащих (полосы при ~ 3480 , 1700 , 1200 и 1100 см^{-1}) и ароматических структур (полоса поглощения C=C-связей в области $\sim 1600\text{ см}^{-1}$).

В спектрах мальтенов (рис. 10, a, b) эти изменения наиболее выражены; так, полосы поглощения кислородсодержащих групп здесь практически отсутствуют, а интенсивность полос поглощения CH_3 - и CH_2 -групп очень высока. ИКФП-спектры мальтенов и асфальтенов, экстрагированных из продуктов термообработки барзасских углей в углекислотной среде, практически не отличались от спектров их аналогов, полученных при термообработке сапромикситов в атмосфере H_2 .

С увеличением температуры термообработки наблюдалось снижение относительной интенсивности поглощения алкильных групп в мальтенах с одновременным повышением ее интенсивности в асфальтенах, что было зафиксировано в обоих исследуемых средах (углекислотной и водородной) (рис. 12). Данное явление может быть связано как с переносом водорода от мальтенов к асфальтенам, так и с ускорением отрыва водородсодержащих структур (алкильных групп) от мальтенов и их переходом в газовую фазу при повышении температуры процесса.

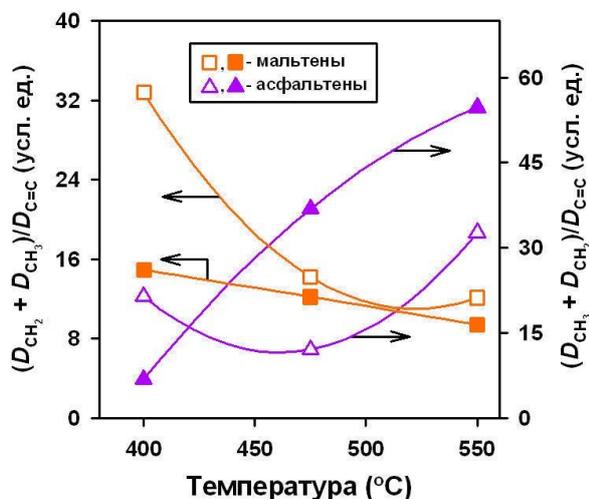


Рис. 12. Влияние температуры на интенсивность поглощения алкильных групп в инфракрасных спектрах с Фурье-преобразованием мальтенов (\square, \blacksquare) и асфальтенов ($\triangle, \blacktriangle$), экстрагированных из твердых продуктов термообработки барзасского сапромиксита («рогожки») в углекислотной (\square, \triangle) и водородной ($\blacksquare, \blacktriangle$) средах

Fig. 12. Temperature effects on the absorption intensities of alkyl groups in the Fourier-transform infrared spectra of maltenes (\square, \blacksquare) and asphaltenes ($\triangle, \blacktriangle$) extracted from solid products of Barzas sapromixite («gunny-like coal») heat-treated in carbon dioxide (\square, \triangle) and hydrogen ($\blacksquare, \blacktriangle$) media environments

Известно [28–30], что когда уголь превращается в присутствии растворителя-донора водорода, раство-

ритель вносит больше собственного водорода в гидрирование угля и в целом более эффективен при конверсии угля, по сравнению с газообразным H_2 . С этой точки зрения, мальтены, образующиеся при термообработке в водородной среде, могут рассматриваться в качестве водорододонорного растворителя, который гидрирует асфальтены в исследуемом барзасском угле. Таким образом, можно сделать вывод, что в составе «угольных жидкостей», образующихся при термообработке барзасских сапромикситов, значительную долю составляют парафино-нафтеновые структуры, содержащие CH_3 - и CH_2 -группы. Это должно способствовать эффективному образованию из них углеводородов в ходе дальнейшей термической переработки продуктов первичных термопревращений исследуемых углей.

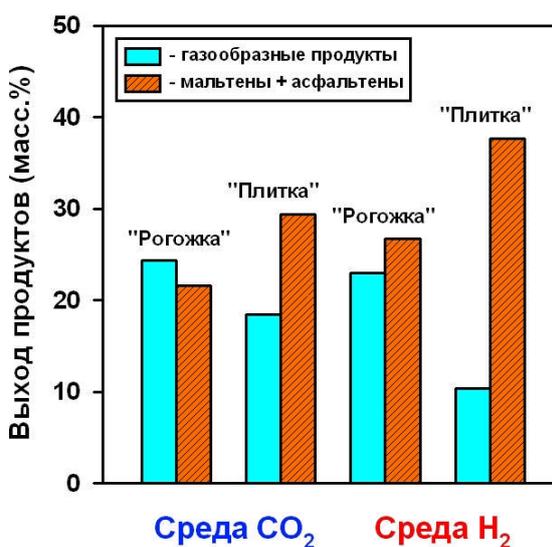


Рис. 13. Выходы газов и «угольных жидкостей» для двух различных форм барзасских углей в зависимости от среды термообработки ($T=475\text{ }^\circ\text{C}$; $P\sim 7\text{ МПа}$; $t=20\text{ мин}$) [Выходы продуктов ожигения даны в пересчете на органическую массу угля]

Fig. 13. Yields of gases and «coal liquids» for 2 different forms of Barzas coals depending on the heat treatment environment ($T=475^\circ\text{C}$; $P\sim 7\text{ MPa}$; $t=20\text{ min}$) [Yields of liquefaction products are presented on the dry ash-free basis]

На рис. 13 приведены сравнительные данные по выходам газообразных и жидких продуктов при термообработке двух исследуемых модификаций барзасских углей в различных средах. Как видно из этого рисунка, термообработка обеих форм барзасских углей в водородной атмосфере приводила к более высоким выходам «угольных жидкостей» и меньшему количеству образующихся газов, по сравнению с этими показателями в углекислотной среде.

Кроме того, при ожигении в среде водорода плитчатой модификации барзасских сапромикситов выход «угольных жидкостей» ($\sim 37,7\text{ масс. \%}$) был в 1,5 раза выше, а выход газов ($\sim 10,3\text{ масс. \%}$) более чем в 2 раза ниже, чем при ожигении в аналогичных условиях выветренной формы этих углей (рис. 13).

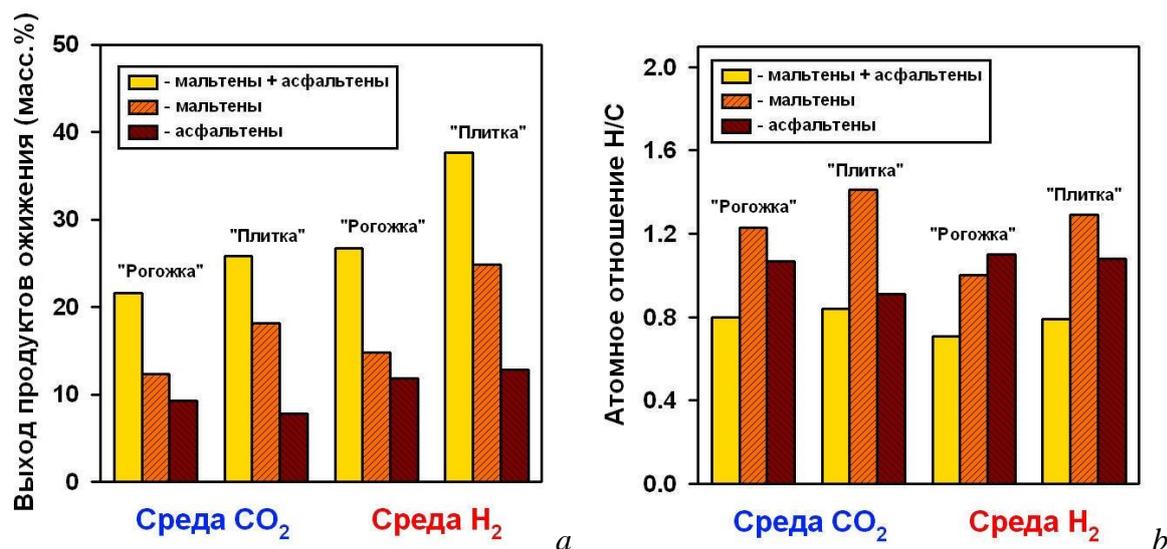


Рис. 14. Выходы основных компонентов «угольных жидкостей» (а) и атомные отношения Н/С в этих компонентах (b) для двух различных форм исследуемых барзасских углей в зависимости от среды термообработки ($T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P\sim 7\text{ МПа}$; $t=20\text{ мин}$) [Выходы продуктов ожигения даны в пересчете на органическую массу угля]

Fig. 14. Yields of main components of «coal liquids» (a) and H/C atomic ratios in these components (b) for two different forms of Barzas coals studied, depending on the heat treatment environment ($T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P\sim 7\text{ МПа}$; $t=20\text{ min}$) [Yields of liquefaction products are presented on the dry ash-free basis]

Различия в термическом поведении рассматриваемых форм углей наблюдались ранее и при изучении их методами ДТА, ТГ и DTG [31]; причем указанные различия, вероятнее всего, обусловлены каталитическим влиянием минеральных компонентов, содержащихся в данных углях, на процессы их термических превращений. Эти компоненты могли способствовать каталитическому разложению образующихся «угольных жидкостей» [31]. Действительно, как следует из табл. 1, зольность (A^d) плитчатой модификации барзасских углей была существенно ниже зольности ее выветренной формы, и поэтому можно было ожидать, что минеральные компоненты в составе «рогожки» могли оказывать большее влияние на процессы крекинга и газообразования образующихся «угольных жидкостей», чем минеральные компоненты в составе плитчатой формы барзасских углей, что и приводило к более низким выходам мальтенов и асфальтенов при термообработке «рогожки» в обеих исследованных газовых средах (рис. 13). Выходы и соотношения основных компонентов «угольных жидкостей», а также атомные отношения Н/С в этих компонентах, полученные для двух различных форм барзасских сапромикситов после их термообработки при $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ в углекислотной и водородной средах, представлены на рис. 14, а, b. Как видно из этого рисунка, хотя выходы мальтенов и асфальтенов в водородной атмосфере были в целом выше, чем выходы этих продуктов в углекислотной среде (рис. 14, а), атомные отношения Н/С в мальтенах из углекислотной среды имели более высокие значения, а в асфальтенах из этой же среды – более низкие значения, чем аналогичные показатели в данных компонентах, полученных в водородной среде (рис. 14, b). Причем подобные закономерности были характерны для обеих исследованных форм барзасских сапромикситов

(«рогожки» и «плитки»). Другими словами, результаты по термообработке барзасских углей в водородной среде, представленные на рис. 14, косвенно подтверждают высказанное выше предположение о том, что мальтены выступают в качестве водорододonorного растворителя для асфальтенов, передавая им часть своего водорода. С учетом того, что при термоокислении барзасских углей в водородной среде при $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ выходы газообразных соединений (рис. 13) и углеродного остатка (рис. 9) были ниже, а выходы жидких продуктов (рис. 13) выше, чем аналогичные показатели, наблюдаемые в углекислотной среде, можно сделать вывод, что в водородной атмосфере водород в большей степени, чем в среде CO_2 , расходуется на образование общего количества мальтенов и асфальтенов, увеличивая тем самым выход «угольных жидкостей».

Достаточно высокие выходы «угольных жидкостей», получаемые при термообработке барзасских сапромикситов в водородной среде (до 37,7 мас. % в пересчете на ОМУ), даже при отсутствии катализаторов и водорододonorных растворителей, позволяют рассматривать барзасские угли как перспективное сырье для процессов прямого ожигения с целью производства моторных топлив и ценных химических продуктов.

Заключение

При исследованиях термических превращений барзасских углей в углекислотной и водородной средах были найдены практически аналогичные (экстремального типа) зависимости от температуры и давления, как для изменений ИК-интенсивностей алкильных групп в твердых продуктах конверсии сапромикситов, так и для выходов «угольных жидкостей»; причем максимальные значения для этих зависимостей наблюдались при $T=475\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P\sim 7\text{ МПа}$.

Обнаружена также явная взаимосвязь между выходами газов и атомными отношениями Н/С в твердых продуктах превращений сапромикситов: с увеличением выхода газообразных продуктов наблюдается снижение отношения Н/С в твердых продуктах термообработки барзасских углей.

Функциональный состав «угольных жидкостей», получаемых при термообработке барзасских сапромикситов, характеризуется высоким содержанием парафино-нафтеновых структур, что будет способствовать эффективному образованию из них углеводородов в ходе дальнейшей термической переработки продуктов первичных термопревращений исследуемых углей.

Установлено, что при термических превращениях плитчатой модификации барзасских сапромикситов выход «угольных жидкостей» (~37,7 мас. %) был в 1,5 раза выше, а выход газов (~10,3 мас. %) более чем в 2 раза ниже, чем при ожижении в аналогичных условиях выветренной формы этих углей.

«Угольные жидкости» и газообразные соединения, получаемые в результате термической обработки барзасских углей, могут служить потенциальным сы-

рьем для его использования как в химической промышленности (при производстве моторных топлив, ароматических углеводородов и других ценных продуктов), так и в энергетическом секторе (при производстве тепла и электроэнергии).

Авторы благодарят исследователей из Кемеровского регионального центра коллективного пользования СО РАН (КемЦКП) за техническую помощь при проведении ИК-спектроскопического и элементного анализов образцов углей, а также продуктов их термообработки. Авторы также признательны старшему преподавателю кафедры углей, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды КузГТУ Пилину Максиму Олеговичу за техническую помощь при выполнении масс-спектрометрических исследований газообразных продуктов термообработки барзасских углей.

Работа выполнена при финансовой поддержке в соответствии с дополнительным соглашением о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haenel M.W. Catalysis in Direct Coal Liquefaction // Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 6. Energy-Related Catalysis / Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. 2nd ed. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 3023–3036. DOI: 10.1002/9783527610044.hetc0153.
2. Coal Liquefaction / T. Kaneko, F. Derbyshire, E. Makino, D. Gray, M. Tamura // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. 9. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012. – P. 311–389. DOI: 10.1002/14356007.a07_197.
3. Ali A., Zhao C. Direct Liquefaction Techniques on lignite coal: a review // Chinese Journal of Catalysis. – 2020. – V. 41. – № 3. – P. 375–389. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63492-3.
4. Snape C.E. Liquid fuels and chemical feedstocks // Coal in the 21st century: energy needs, chemicals and environmental controls / Eds. R.E. Hester, R.M. Harrison. – London, UK: The Royal Society of Chemistry, 2018. – P. 173–197.
5. Schernikau L. Economics of the international coal trade. Why coal continues to power the world. 2nd ed. – Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG, 2016. – 463 p.
6. Каталитическое ожижение углей – перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Ч. 1. Основные принципы и способы ожижения углей / И.Я. Петров, К.Ю. Ушаков, А.Р. Богомолов, Б.Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – № 5 (141). – С. 20–32. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32.
7. Каталитическое ожижение углей – перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Ч. 2. Структура углей и химизм процессов их прямого ожижения / И.Я. Петров, К.Ю. Ушаков, А.Р. Богомолов, Б.Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – № 5 (141). – С. 33–46. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-33-46.
8. Mochida I., Okuma O., Yoon S.-H. Chemicals from Direct Coal Liquefaction // Chemical Reviews. – 2014. – V. 114. – № 3. – P. 1637–1672. DOI: 10.1021/cr4002885.
9. Speight J.G. The chemistry and technology of coal. 3rd ed. – Boca Raton; London; New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 p.
10. Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 44–52.
11. Petrov I.Y., Tryasunov B.G. Predicting the possibility for deep hydroprocessing of some Kuzbass coals // E3S Web of Conferences. – 2017. – V. 21. – Article 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/20172101004.
12. Coal and coal-related compounds: structures, reactivity and catalytic reactions / T. Kabe, A. Ishihara, E.W. Qian, I.P. Sutrisna, Y. Kabe // Studies in Surface Science and Catalysis, V. 150 / Eds. B. Delmon, J.T. Yates, G. Centi. – Amsterdam: Elsevier, 2004. 341 p.
13. Hook M., Aleklett K. Review on coal-to-liquid fuels and its coal consumption // International Journal of Energy Research. – 2010. – V. 34. – № 10. – P. 848–864. DOI: 10.1002/er.1596.
14. Comprehensive study of structure model, pyrolysis and liquefaction behaviour of heidaigou lignite and its liquefied oil / H. Lin, J. Lian, Y. Liu, Y. Xue, S. Yan, Sh. Han, W. Wei // Fuel. – 2019. – V. 240. – P. 84–91. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.067.
15. Ергольская З.В. Петрографическое изучение барзасских углей // Труды Центрального научно-исследовательского геологоразведочного института цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ). – Л.; М.: ОНТИ-НКТП СССР, 1936. – Вып. 70. – С. 5–11.
16. Speight J.G. Handbook of Coal Analysis. 2nd ed. – Hoboken (NJ, USA): John Wiley & Sons, Inc., 2015. – 368 p.
17. Solomon P.R. On-line Fourier transform infrared spectroscopy in coal research // Advances in Coal Spectroscopy / Ed. by H.L.C. Meuzelaar. – New York (USA): Springer, 1992. – P. 341–371.
18. IR spectra of low-metamorphosed Barzas coal subjected to thermal treatment in carbon dioxide medium / I. Petrov, K. Ushakov, A. Bogomolov, B. Tryasunov // E3S Web of Conferences. – 2018. – V. 41. – Article 01037. DOI: 10.1051/e3sconf/20184101037.
19. IR Spectra of low-metamorphosed Barzas coal thermally treated in hydrogen medium at various temperatures / I.Y. Petrov, K.Y. Ushakov, A.R. Bogomolov, B.G. Tryasunov // International Journal of Engineering & Technology (UAE). – 2018. – V. 7. – № 3.32. – P. 161–165. DOI: 10.14419/ijet.v7i3.32.24668.
20. Van Krevelen D.W. Coal: typology–physics–chemistry–constitution. 3rd ed. – Amsterdam-New York: Elsevier Science, 1993. – 1002 p.
21. Tomić J., Schobert H.H. Conversion with selected model compounds under noncatalytic, low solvent/coal ratio conditions // Energy & Fuels. – 1996. – V. 10. – № 3. – P. 709–717. DOI: 10.1021/ef950137o.
22. Lee C.W., Jenkins R.G., Schobert H.H. Mechanisms and kinetics of rapid, elevated pressure pyrolysis of Illinois no. 6 bituminous coal // Energy & Fuels. – 1991. – V. 5. – № 4. – P. 547–555. DOI: 10.1021/ef00028a004.

23. Lee C.W., Scaroni A.W., Jenkins R.G. Effect of pressure on the devolatilization and swelling behavior of a softening coal during rapid heating // *Fuel*. – 1991. – V. 70. – № 8. – P. 757–765. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90051-b.
24. The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification / T.F. Wall, G.S. Liu, H.W. Wu, D.G. Roberts, K.E. Benfell, S. Gupta, L.J.A. Lucas, D.J. Harris // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2002. – V. 28. – № 5. – P. 405–433. DOI: 10.1016/S0360-1285(02)00007-2.
25. Coal Pyrolysis / A.W. Scaroni, M.R. Khan, S. Eser, L.R. Radovic // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. 9. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012. – P. 391–429. DOI: 10.1002/14356007.a07_245.
26. Linking char reactivity to structural and morphological evolution during high pressure pyrolysis of Morupule coal / K. Bikane, J. Yu, X. Long, N. Paterson, M. Millan // *Chemical Engineering Science*: X. – 2020. – V. 8. – Article 100072. DOI: 10.1016/j.cesx.2020.100072.
27. The influence of pressure and temperature on coal pyrolysis/gasification / H. Chen, H. Yang., F. Ju, J. Wang, Sh. Zhang // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2007. – V. 2. – № 3. – P. 203–212. DOI:10.1002/apj.042.
28. Effect of solvent and atmosphere on product distribution, hydrogen consumption and coal structural change during preheating stage in direct coal liquefaction / P. Hao, Z. Bai, R. Houa, J. Xu, J. Bai, Z. Guo., L. Kong, W. Li // *Fuel*. – 2018. – V. 211. – P. 783–788. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.122.
29. Effect of hydrogenation of liquefied heavy oil on direct coal liquefaction / X. Shan, G. Shu, K. Li, X. Zhang, H. Wang, X. Cao, H. Jiang, H. Weng // *Fuel*. – 2017. – V. 194. – P. 291–296. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.034.
30. Role of hydrogen donor and non-donor binary solvents in product distribution and hydrogen consumption during direct coal liquefaction / P. Hao, Z.Q. Bai, Zh.T. Zhao, Z.F. Ge, R.R. Hou, J. Bai, Zh.X. Guo, L.X. Kong, W. Li // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – V. 173. – P. 75–80. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.01.012.
31. Термическое разложение барзасских углей / И.Я. Петров, К.Ю. Ушаков, А.Р. Богомолов, А.С. Зябрев, Б.Г. Трясунов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 2021. – Т. 64. – № 3. – С. 92–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6297.

Поступила 25.08.2021 г.

Информация об авторах

Ушаков К.Ю., аспирант, старший преподаватель кафедры теплоэнергетики Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева.

Петров И.Я., кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории глубокой переработки угля Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

Богомолов А.Р., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теплоэнергетики Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева; ведущий научный сотрудник лаборатории проблем теплопереноса Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН.

UDC 66.046.8:662.65:665.7.032.56

EFFECTS OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON BARZAS COALS THERMAL CONVERSIONS IN VARIOUS MEDIA

Konstantin Y. Ushakov¹,
ushakovkju@kuzstu.ru

Ivan Y. Petrov²,
ipetrov@kemcity.ru

Alexander R. Bogomolov^{1,3},
barom@kuzstu.ru

¹ T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University,
28, Vessennyaya street, Kemerovo, 650000, Russia.

² Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry, SB RAS,
18, Sovetsky avenue, Kemerovo, 650000, Russia.

³ Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS,
1, Lavrentiev avenue, Novosibirsk, 630000, Russia.

The relevance of the study is related to the prospects for deep processing of solid fuel and the need to obtain more detailed information about the basic laws of thermal transformations of coal during its liquefaction. The development and improvement of direct coal liquefaction technologies in the future can become an important source of additional hydrocarbon resources for the chemical industry and power engineering.

The main aim of the research is to study the effects of technological parameters (temperature and pressure) on liquefaction and thermal transformations of Barzas coals in carbon dioxide and hydrogen atmospheres in order to establish the relationships between thermal treatment conditions of coal feedstocks and the compositions and yields of its conversion products.

Objects: sapromixites of the Barzas coal deposit (Kemerovo region, Russia) and products of their thermal transformations in carbon dioxide and hydrogen media.

Methods: heat treatment of the coals studied in a laboratory microautoclave in various media (CO₂, H₂) and analysis of the products of their transformations by elemental analysis (CHNOS), FTIR spectroscopy and mass spectrometry. The studies were carried out on calibrated and serviceable equipment. The list of equipment and methods used in the given work are described in detail in the experimental part of this article.

Results. Almost similar temperature and pressure dependences (extremal type curves) have been revealed for both the changes in the IR absorption intensities of alkyl groups and the yields of «coal liquids» (total amounts of maltenes and asphaltenes) in the process of Barzas coals transformations in carbon dioxide and hydrogen media. Differences in the transformations of two modifications of Barzas sapromixites were established, and a predominantly paraffin-naphthenic character of the functional composition of the resulting «coal liquids» was revealed. A clear relationship was found between the yields of gaseous products and atomic ratios H/C in the solid products of transformations of the Barzas sapromixites. «Coal liquids» and gaseous compounds obtained as a result of Barzas coals thermal processing can serve as potential raw materials for production of hydrocarbons and other valuable chemical products, as well as used as a fuel in production of heat and electricity.

Key words:

Barzas coals, thermal treatment, temperature, pressure, carbon dioxide, hydrogen, «coal liquids», H/C atomic ratio.

The authors thank the researchers from Kemerovo Regional Center for Collective Use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (KemCCU) for technical help in carrying out IR spectroscopic and elemental analyzes of coal samples as well as products of their heat treatments. The authors are also grateful to Maxim O. Pilin, senior lecturer of the Department of Coal Chemistry, Plastics and Environmental Engineering of KuzSTU, for technical help in performing mass spectrometric studies of gaseous products of Barzas coals heat treatments.

The research was financially supported according to additional agreement on grants from federal budget for financial support of implementing state assignment in public service delivery (inner number 075-F3/X4141/687/3).

REFERENCES

1. Haebel M.W. Catalysis in Direct Coal Liquefaction. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. V. 6. *Energy-Related Catalysis*. Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. 2nd ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2008. pp. 3023–3036. DOI: 10.1002/9783527610044.hetc0153.
2. Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., Tamura M. Coal liquefaction. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. 9. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2012. pp. 311–389. DOI: 10.1002/14356007.a07_197.
3. Ali A., Zhao C. Direct liquefaction techniques on lignite coal: a review. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, vol. 41, no. 3, pp. 375–389. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63492-3.
4. Snape C.E. Liquid fuels and chemical feedstocks. *Coal in the 21st century: energy needs, chemicals and environmental controls*. Eds. R.E. Hester, R.M. Harrison. London, UK, The Royal Society of Chemistry, 2018. pp. 173–197.
5. Schernikau L. *Economics of the International Coal Trade. Why Coal Continues to Power the World*. 2nd ed. Cham, Switzerland, Springer International Publishing AG, 2016. 463 p.

6. Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Bogomolov A.R., Tryasunov B.G. Catalytic liquefaction of coals – a promising way to produce motor fuels and valuable chemical compounds. P. 1. Principal Methods of Coal Liquefaction. *Bulletin of the Kuzbass State University*, 2020, no. 5 (141), pp. 20–32. In Rus. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32.
7. Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Bogomolov A.R., Tryasunov B.G. Catalytic liquefaction of coals – a promising way to produce motor fuels and valuable chemical compounds. P. 2. Coal Structures and Chemistry of Their Direct Liquefaction Processes. *Bulletin of the Kuzbass State University*, 2020, no. 5 (141), pp. 33–46. In Rus. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32. DOI: 0.26730/1999-4125-2020-5-33-46.
8. Mochida I., Okuma O., Yoon S.H. Chemicals from Direct Coal Liquefaction. *Chem. Rev.* 2014. vol. 114, no. 3, pp. 1637–1672. DOI: 10.1021/cr4002885.
9. Speight J.G. *The chemistry and technology of coal*. 3rd ed. Boca Raton, London, New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. 845 p.
10. Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya. Present state of coal liquefaction technologies. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009, vol. 79, no. 11, pp.2499–2508.
11. Petrov I.Y., Tryasunov B.G. Predicting the possibility for deep hydroprocessing of some Kuzbass coals. *E3S Web of Conferences*, 2017, vol. 21, article 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/20172101004.
12. Kabe T., Ishihara A., Qian E.W., Sutrisna I.P., Kabe Y. Coal and coal-related compounds: structures, reactivity and catalytic reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 150 / Eds. B. Delmon, J. T. Yates, G. Centi. Amsterdam, Elsevier Science & Technology Books, 2004. 341 p.
13. Hook M., Aleklett K. Review on coal-to-liquid fuels and its coal consumption. *International Journal of Energy Research*, 2010, vol. 34, no. 10, pp. 848–864. DOI: 10.1002/er.1596.
14. Lin H., Lian J., Liu Y., Xue Y., Yan S., Han Sh., Wei W. Comprehensive study of structure model, pyrolysis and liquefaction behaviour of heidaigou lignite and its liquefied oil. *Fuel*, 2019, vol. 240, pp. 84–91. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.067.
15. Ergolskaya Z.V. Petrographicheskoe izuchenie barzasskikh ugley [A petrographic study of Barzas coals]. *Trudy tsentralnogo nauchno-issledovatel'skogo geologorazvedochnogo instituta tsvetnykh i blagorodnykh metallov (TSNIGRI)* [Proceedings of the Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals (TsNIGRI)]. Leningrad, Moscow, ONTI-NTKP USSR Publ., 1936. No. 70, pp. 5–11.
16. Speight J.G. *Handbook of Coal Analysis*. 2nd ed. Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc., 2015. 368 p.
17. Solomon P.R. On-line Fourier transform infrared spectroscopy in coal research. *Advances in Coal Spectroscopy*. Ed. by H.L.C. Meuzelaar. New York, USA, Springer, 1992. pp. 341–371.
18. Petrov I., Ushakov K., Bogomolov A., Tryasunov B. IR spectra of low-metamorphosed Barzas coal subjected to thermal treatment in carbon dioxide medium. *E3S Web of Conferences*, 2018, vol. 41, article 01037. DOI: 10.1051/e3sconf/20184101037.
19. Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Bogomolov A.R., Tryasunov B.G. IR spectra of low-metamorphosed Barzas coal thermally treated in hydrogen medium at various temperatures. *International Journal of Engineering & Technology (UAE)*, 2018, vol. 7, no. 3.32, pp. 161–165. DOI: 10.14419/ijet.v7i3.32.24668.
20. Van Krevelen D.W. *Coal: typology–physics–chemistry–constitution*. 3rd ed. Amsterdam, New York, Elsevier Science, 1993. 1002 p.
21. Tomić J., Schobert H.H. Conversion with selected model compounds under noncatalytic, low solvent/coal ratio conditions. *Energy & Fuels*, 1996, vol. 10, no. 3, pp. 709–717. DOI: 10.1021/ef950137o.
22. Lee C.W., Jenkins R.G., Schobert H.H. Mechanisms and kinetics of rapid, elevated pressure pyrolysis of Illinois No. 6 bituminous coal. *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, no. 4, pp. 547–555. DOI: 10.1021/ef00028a004.
23. Lee C.W., Scaroni A.W., Jenkins R.G. Effect of pressure on the devolatilization and swelling behavior of a softening coal during rapid heating. *Fuel*, 1991, vol. 70, no. 8, pp. 757–765. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90051-b.
24. Wall T.F., Liu G.S., Wu H.W., Roberts D.G., Benfell K.E., Gupta S., Lucas J.A., Harris D.J. The Effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2002, vol. 28, no. 5, pp. 405–433. DOI: 10.1016/S0360-1285(02)00007-2.
25. Scaroni A.W., Khan M.R., Eser S., Radovic L.R. Coal pyrolysis. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. 9. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2012. pp. 391–429. DOI: 10.1002/14356007.a07_245.
26. Bikane K., Yu J., Long X., Paterson N., Millan M. Linking char reactivity to structural and morphological evolution during high pressure pyrolysis of Morupule coal. *Chemical Engineering Science: X*, 2020, vol. 8, article 100072. DOI: 10.1016/j.cesx.2020.100072.
27. Chen H., Yang H., Ju F., Wang J., Zhang Sh. The influence of pressure and temperature on coal pyrolysis/gasification. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2007, vol. 2, no. 3, pp. 203–212. DOI:10.1002/apj.042.
28. Hao P., Baia Z., Houa R., Xua J., Baia J., Guoa Z., Konga L., Li W. Effect of solvent and atmosphere on product distribution, hydrogen consumption and coal structural change during preheating stage in direct coal liquefaction. *Fuel*, 2018, vol. 211, pp. 783–788. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.122.
29. Shan X., Shu G., Li K., Zhang X., Wang H., Cao X., Jiang H., Weng H. Effect of Hydrogenation of Liquefied Heavy oil on Direct Coal Liquefaction. *Fuel*, 2017, vol. 194, pp. 291–296. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.034.
30. Hao P., Bai Z.Q., Zhao Zh.-T., Ge Z.-F., Hou R.-R., Bai J., Guo Zh.-X., Kong L.-X., Li W. Role of hydrogen donor and non-donor binary solvents in product distribution and hydrogen consumption during direct coal liquefaction. *Fuel Processing Technology*, 2018, vol. 173, pp. 75–80. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.01.012.
31. Petrov I.Ya., Ushakov K.Yu., Bogomolov A.R., Zybrev A.S., Tryasunov B.G. Thermal decomposition of Barzas coals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [ChemChemTech]*, 2021, vol. 64, no. 3, pp. 92–99. In Rus. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6297.

Received: 25 August 2021.

Information about the authors

Konstantin Y. Ushakov, graduate student, senior lecturer, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University.

Ivan Y. Petrov, Cand. Sc., research scientist, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry, SB RAS.

Alexander R. Bogomolov, Dr. Sc., professor, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University; leading research scientist, Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS.