

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-4-29-33

УДК 662.742.1

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ С
АВТОМАТИЧЕСКИМ НЕПРЕРЫВНЫМ ОНЛАЙН-КОНТРОЛЕМ СОСТАВА
ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

**STUDY OF THE PROCESS OF PYROLYSIS OF COALS IN AN INERT MEDIUM
WITH AUTOMATIC CONTINUOUS ONLINE-CONTROL OF THE GAS AND
LIQUID PHASE COMPOSITION**

Михайлова Екатерина Сергеевна¹

канд. хим. наук, e-mail: e_s_mihaylova@mail.ru

Ekaterina S. Mikhaylova, C. Sc. in Chemistry,

Гаврилюк Оксана Максимовна¹

ведущий инженер, e-mail: o.m.gavriljuk@mail.ru

Oksana M. Gavriljuk, leading engineer,

Крафт Ярослав Валерьевич¹

ведущий инженер, e-mail: kraft.kem@gmail.com

Yaroslav V. Kraft, leading engineer,

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2}

академик РАН, заведующий кафедрой, e-mail: Zinfer1@mail.ru

Zinfer R. Ismagilov^{1,2}

Academician of the Russian Academy of Sciences, Head of the department

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18

¹Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, 650000, Kemerovo, 18, pr. Sovietsky,
Russian Federation

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St, Kemerovo,
650000, Russian Federation

Аннотация:

В статье приведены результаты исследования процесса низкотемпературного пиролиза в токе инертного газа. Для изучения этого процесса была разработана установка с автоматическим непрерывным онлайн контролем состава газовой и жидкой фазы. Проведено исследование качественного и количественного состава газообразных и жидких продуктов термической деструкции при температуре 700°C. Состав газообразных продуктов был определен с использованием квадрупольного масс-спектрометра газов SRS QMS 300. Газообразные продукты представляли собой смесь углеводородов C₁-C₆, водорода, оксида и диоксида углерода, сероводорода и аммиака.

В работе подробно излагается методика работы на установке, в том числе методика проведения экспериментов и анализа полученных продуктов термической деструкции углей.

Ключевые слова: пиролиз, уголь, жидкие продукты, газообразные продукты, хроматография, масс-спектрометрия.

Информация о статье: поступило в редакцию 19.05.2021

Abstract:

The article presents the results of a study of the process of low-temperature pyrolysis in a stream of inert gas. To study this process, an installation was developed with automatic continuous online control of the composition of the gas and liquid phases. The study of the qualitative and quantitative composition of gaseous and liquid products of thermal destruction at a temperature of 700 °C was carried out. The composition of the gaseous products was determined using a SRS QMS 300 quadrupole gas mass spectrometer. The gaseous

products were a mixture of C1-C6 hydrocarbons, hydrogen, carbon oxide and dioxide, hydrogen sulfide and ammonia.

The work describes in detail the method of work on the installation, including the method of conducting experiments and analyzing the obtained products of thermal destruction of coals.

Keywords: *pyrolysis, coal, liquid products, gaseous products, chromatography, mass spectrometry.*

Article info: *received May 19, 2021*

Каменные угли представляют собой природные полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля [1]. Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп. Эти фрагменты связаны между собой различными способами, в том числе посредством алифатических связей углерод-углерод, углерод-кислород, углерод-азот, углерод-сера.

Для каменных углей характерно высокое содержание полиароматических конденсированных фрагментов с высоким содержанием гетероатомов O, N, S. Большое количество функциональных групп в угле представлено кислородсодержащими группами, входящими в состав фенолов, карбоновых кислот, спиртов, эфиров и карбонильных соединений.

Получение из угля синтетических жидких топлив осуществляется различными методами [2].

В процесс нагревания углей без доступа воздуха происходит их термическая деструкция, в результате которой образуются жидкие продукты (смолы пиролиза), газообразные продукты (CH_4 , CO, H_2 , углеводороды) и твердые продукты.

С целью изучения и оперативного контроля состава жидких и газообразных продуктов термической деструкции углей была разработана установка.

В качестве объектов исследования выбраны угли Кузнецкого угольного бассейна марок Д, ДГ, Г. Образцы углей получены из банка углей ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН.

Уголь подвергался дроблению на щековой дробилке, затем измельчался в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. После измельчения частицы угля просеивались через вибрационное сито с размером ячеек 200 мкм.

По стандартным методикам определены показатели технического и элементного анализа углей. Определение влаги в аналитических пробах определяли по ГОСТ 33503-2015, зольности – по ГОСТ Р 55661-2013, выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660-2013, определение серы – по ГОСТ 8606-2015 (метод Эшка), содержание углерода и водорода – по ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625:1996).

Выход первичной смолы T_{sk}^a и пирогенетической воды W^a , а также выход твердого остатка пиролиза S_k^a и газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза определяли весовым методом.

Групповой анализ жидких продуктов включал разделение на асфальтены, нейтральные масла и кислородсодержащие смолы. Асфальтены – высокомолекулярные полициклические гетероатомные соединения, выделение которых осуществлялось осаждением растворимых в бензоле продуктов в гексане. Для разделения смеси углеводородов, растворимых в гексане, использовали хроматографический адсорбционный метод разделения сложных жидких смесей на пористых адсорбентах (силикагеле), при этом использовали неполярный десорбент гексан (диэлектрическая постоянная $\epsilon = 1.88$) и более полярный десорбент ацетон ($\epsilon = 21.5$).

Анализ жидких продуктов включает удаление пирогенетической влаги и разделение на группы компонентов со смежными свойствами. Для удаления пирогенетической воды использовался метод Дина и Старка. Сущность метода состоит в образовании азеотропа, состоящего из воды и растворителя, который отгоняется в насадку Дина и Старка, а после охлаждения происходит расслоение воды и растворителя. Содержание первичной смолы пиролиза определяется как разность между массой полученного конденсата и пирогенетической воды. Затем, из выделенных смолистых жидких продуктов пиролиза отделяли углеродсодержащие включения угольной пыли, сажи и других взвешенных частиц, не растворимых в толуоле и бензоле [3].

Результаты технического и элементного анализов образцов углей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты технического и элементного анализов образцов углей
 Table 1. Results of technical and elemental analyses of coal samples

№ п/п	Код образца угля	Технический анализ, % на <i>daf</i>			Элементный состав, % на <i>daf</i>				
		W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	S	N	O
1	Д	7.5	7.1	37.8	80.58	5.87	0.67	2.14	10.74
2	ДГ	5.5	7.7	39.7	80.78	5.90	0.48	2.23	10.61
3	Г	2.7	3.7	43.0	81.92	5.20	0.41	2.35	10.12

W^a – содержание влаги, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ

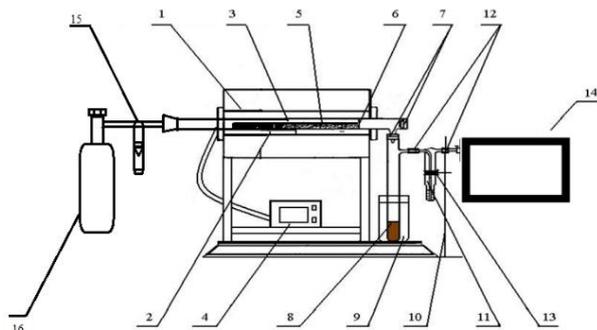


Рис. 1. Принципиальная схема
 Fig. 1. Schematic diagram

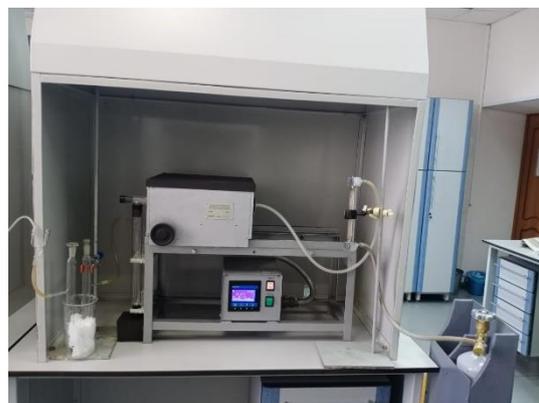


Рис. 2. Внешний вид установки
 Fig. 2. Appearance of the installation

Установка включает:

1 – печь, 2 – термопара, 3 – реактор, 4 – блок управления и регулятор подачи энергии, 5 – исследуемый образец угля, 6 – асбестовая бумага, 7 – резиновые пробки, 8 – приемник для сбора первичной смолы, 9 – система охлаждения, 10 – штатив, 11 – приемник для легких углеводородов, 12 – резиновые трубки, 13 – штатив, 14 – квадрупольный масс-спектрометр, 15 – ротаметр, 16 – балон со сжатым газом.

The installation includes:

1 – furnace, 2 – thermocouple, 3 – reactor, 4 – control unit and the controller of power supply, 5 – the sample of coal, 6 – asbestos paper, 7 – rubber tube, 8 – receiver for the collection of primary resin, 9 – cooling system, 10 – tripod, 11 – receiver for light hydrocarbons, 12 – rubber tube, 13 – a tripod, 14 – quadrupole mass spectrometer, 15 – flowmeter, 16 – cylinder with compressed gas.

Для изучения состава жидких и газообразных продуктов, образующихся в процессе термической деструкции образцов углей, была разработана лабораторная установка, изображенная на рисунке 1.

Исследование термической деструкции образцов углей проводили в реакторе горизонтального типа. В реактор помещают навеску исследуемого образца угля (15 г пробы взвешивают с погрешностью ± 0.05 г). Реактор с навеской угля помещают в печь. К отводной трубке реактора присоединяют баллон с инертным газом (скорость подачи газа 40 мл/мин). В качестве инертного газа использовался азот высокой чистоты (объемная доля азота 99.9%). Приемник присоединяют к отводной трубке реактора с помощью термостойкой пробки. Отводную трубку приемника соединяют с холодной ловушкой. Пройдя через холодную ловушку, газообразные продукты поступали в прибор, регистрирующий состав газообразных продуктов. Эксперимент проводился при нагревании до 700°C. После окончания эксперимента в течение 10 мин осуществляется сток остатков смолы из отводной трубки в приемник. Затем приемник и отводную трубку реактора герметически закрывают пробками и охлаждают до комнатной температуры. Для подготовки к следующему эксперименту производилась очистка элементов установки от продуктов предыдущего опыта [4].

В качестве прибора, регистрирующего газообразные продукты, использовался квадрупольный масс-спектрометр газов SRS QMS 300. Система подвода газов состоит из диафрагмового насоса (предельное давление 1 мбар), гибридного турбомолекулярного насоса (предельное давление $2 \cdot 10^{-9}$ мбар) и капиллярной трубки с внутренним диаметром 125 мкм. Система позволяет непрерывно отбирать пробу газа со скоростью потока 0.2 мл/мин [5].

Таблица 2. Выход продуктов низкотемпературного пиролиза образцов углей
 Table 2. The yield of products of low-temperature pyrolysis of coal samples

Код образца угля	Выход продуктов низкотемпературного пиролиза, % на <i>daf</i>			
	Полукокс	Смола	Пирогенетическая вода	Газ и потери
Д	63.20	15.15	0.84	22.25
ДГ	68.27	11.84	1.33	18.56
Г	71.00	10.91	4.67	13.42

Таблица 3. Компонентный состав жидких продуктов низкотемпературного пиролиза образцов углей
 Table 3. Component composition of liquid products of low-temperature pyrolysis of coal samples

Код образца	Компонентный состав жидких продуктов, %		
	Масла	Смола	Асфальтены
Д	47,32	47,74	4,94
ДГ	50,43	44,50	5,07
Г	54,19	39,52	6,29

Таблица 4. Компонентный состав газообразных продуктов термической деструкции образцов углей (в объемных долях)

Table 4. Component composition of gaseous products of thermal destruction of coal samples (in volume fractions)

Состав	Д				ДГ				Г			
	Температура, °С				Температура, °С				Температура, °С			
	150	300	450	600	150	300	450	600	150	300	450	600
CO	-	-	5,02	40,95	-	-	4,70	33,62	-	-	8,26	34,65
CH ₄	-	-	55,74	35,82	-	-	60,29	39,35	-	-	65,07	43,62
H ₂	-	-	2,01	19,75	-	-	2,72	22,68	-	-	1,71	19,20
HCN	-	-	8,80	0,31	-	-	9,53	0,20	-	-	6,58	0,13
CO ₂	100	100	21,44	2,38	100	100	15,21	3,25	100	100	13,6	1,06
C ₆ H ₁₂	-	-	3,93	0,14	-	-	4,01	0,15	-	-	2,65	0,24
H ₂ S	-	-	2,02	0,11	-	-	2,17	0,15	-	-	1,65	0,22
C ₄ H ₅ N	-	-	0,77	0,09	-	-	0,91	0,09	-	-	0,20	0,13
NH ₃	-	-	0,26	0,45	-	-	0,46	0,52	-	-	0,23	0,74

Данные собираются непрерывно, в отличие от периодического отбора проб, который используется газовыми хроматографами. Время отклика анализатора составляет менее 0,5 секунды. Полные спектры записываются за секунды, а индивидуальные массы измеряются со скоростью до 25 точек в секунду. Первоначально в каждой серии опытов, анализ проводился в интервале м.е. от 1 до 300. В зарегистрированных масс-спектрах не были обнаружены высокомолекулярные пики и в дальнейшем анализ проводился в интервале м.е. от 1 до 100. В качестве контрольного эксперимента исследовались масс-спектры паров химически чистого бензола, гексана и толуола. Полученные масс-спектры соответствуют данным каталога NIST [6].

Перед проведением экспериментов регистрировался фоновый масс-спектр газообразных веществ в экспериментальной камере. В каждой серии опытов проводилась регистрация масс-спектра продуктов полукоксования образцов углей и производилось вычитание фонового масс-спектра.

Принципиальная схема установки приведена на рисунке 1. Внешний вид установки приведен на рисунке 2.

В таблице 2 приведены данные по выходу продуктов низкотемпературного пиролиза образцов углей.

Компонентный состав жидких продуктов низкотемпературного пиролиза образцов углей представлен в таблице 3.

В таблице 4 приведен компонентный состав газообразных продуктов термической деструкции образцов углей.

Из таблиц 2 и 3 видно, что с увеличением степени углефикации возрастает выход полукокса и пирогенетической воды, а выход смолы, наоборот, снижается. При этом выход масел и асфальтенов в составе жидких продуктов возрастает с увеличением степени углефикации.

Из анализа таблицы 4 следует, что при указанных условиях проведения эксперимента продуктами низкотемпературного пиролиза исследованных образцов углей являются: CO, CH₄, H₂, HCN, CO₂, C₆H₁₂, H₂S, C₄H₅N и NH₃.

При температуре до 300°C обнаружено образование CO₂, после 300°C объемная доля CO₂ в газообразных продуктах низкотемпературного пиролиза снижается. Наибольший выход газообразных продуктов зарегистрирован в диапазоне температур 450-550°C, при превышении 550°C выход продуктов резко снижается. Однако для H₂ наблюдается несколько иное поведение. Выход H₂ монотонно возрастает в диапазоне температур ~ 400-600°C.

В настоящей работе выполнена апробация установки для онлайн-контроля состава газовой и жидкой фазы продуктов низкотемпературного пиролиза углей в лабораторных условиях. В последующих работах планируется проведение более подробных исследований компонентного состава жидких и газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза углей. Целью предстоящих работ будет установление корреляционных связей между характеристиками углей и выходом продуктов пиролиза.

Полученные результаты можно использовать при разработке лабораторных установок для контроля состава продуктов пиролиза углей; полученные зависимости компонентного состава газообразных продуктов пиролиза углей от температуры можно использовать для разработки методики получения продуктов с повышенным выходом целевых газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвиненко М. С., Носалевич И.М. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. - Харьков: Гос. науч.- тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1962. 278 с.
2. Макаров Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Г. Д. Харлампович – М.:Химия, 1986. – 312 с.
3. Потехин В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В.М. Потехин, В.В. Потехин. –С.-П.: Химиздат, 2007. – 943 с.
4. Ахметов С.А. Технология переработки нефти, газа / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.А. Кауфман. – С.-П.: Недра, 2009. – 827 с.
5. Адуев Б.П. и др. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 32-34.
6. Korotkikh A.G. [et al.] // 9th International seminar on flame structure: Book of Abstracts. 2017. P. 60.

REFERENCES

1. Litvinenko M. S., Nosalevich I.M. Himicheskie produkty koksovaniya dlya proizvodstva polimernykh materialov. - Har'kov: Gos. nauch.- tekhn. izd-vo lit-ry po cher. i cvet. metallurgii, 1962. 278 s.
2. Makarov G. N. Himicheskaya tekhnologiya tverdykh goryuchih iskopaemykh / G. D. Harlampovich – M.:Himiya, 1986. – 312 s.
3. Potekhin V.M. Osnovy teorii himicheskikh processov tekhnologii organicheskikh veshchestv i neftepererabotki / V.M. Potekhin, V.V. Potekhin. –S.-P.: Himizdat, 2007. – 943 s.
4. Ahmetov S.A. Tekhnologiya pererabotki nefiti, gaza / S.A. Ahmetov, M.H. Ishmiyarov, A.A. Kaufman. – S.-P.: Nedra, 2009. – 827 s.
5. Aduev B.P. i dr. // Himicheskaya fizika. 2016. T. 35. № 12. S. 32-34.
6. Korotkikh A.G. [et al.] // 9th International seminar on flame structure: Book of Abstracts. 2017. P. 60.

Библиографическое описание статьи

Михайлова Е.С., Гаврилюк О.М., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. Изучение процесса пиролиза углей в инертной среде с автоматическим непрерывным онлайн-контролем состава газовой и жидкой фазы // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 4 (146). – С. 29-33.

Reference to article

Mikhaylova E.S., Gavriljuk O.M., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. Study of the process of pyrolysis of coals in an inert medium with automatic continuous online-control of the gas and liquid phase composition. Bulletin of the Kuzbass State Technical University, 2021, no.4 (146), pp. 29-33.