**Содержание**

Введение 3

Теоретические основы процессов 4

Пиролиз 13

Литература 14

# Введение

Под термической переработкой углей (пиролизом) понимают процессы, происходящие при нагревании угля в отсутствии каких-либо реагентов. В последние время под «пиролизом» стали подразумевать также процессы с воздействием какого-либо дополнительного реагента (гидропиролиз, окислительный пиролиз). Под термической переработкой понимают зачастую и газификацию угля, хотя при этом используются и дополнительные реагенты, чаще всего окислители, но иногда и водород или метан.

Термическая переработка твердых топлив применяется для получения облагороженных углеродистых твердых материалов, а также для жидких и газообразных продуктов. В зависимости от назначения продуктов исходным сырьём может быть практически любой уголь. Как правило, термическую переработку угля ведут в отсутствии катализаторов; отсутствуют также сложные системы рециркуляции, что определяет достаточную простоту аппаратного оформления. В связи с этим удельные капитальные затраты на термическую переработку значительно ниже, чем в любых других процессах переработки угля.

Процессы термической переработки углей применялись уже в конце XVIII – начале XIX века (производство каменноугольного кокса, получение облагороженных углей для бездымного сжигания, производство светильного газа и др.)

Значительная часть используемых в наши дни процессов термической переработки топлив, в особенности коксохимическое производство, сформировалась в результате длительной эволюции технических и аппаратурных решений и отличается относительно благоприятными расходами, энергетическими и экологическими показателями.

В тоже время следует учитывать и определённые ограничения, накладываемые на процессы термической переработки углей. Все они относительно мало селективны и особенно при переработке наиболее распространённых и дешёвых гумусовых углей. В любых вариантах процесса одновременно получаются твёрдые, газообразные и жидкие продукты сложного состава, в большей мере предопределённого элементным составом исходного угля.

Жидкие продукты термической переработки твёрдых горючих ископаемых содержат большие количества органических соединений, содержащих кислород, азот и серу, и поэтому не могут быть непосредственно использованы в качестве синтетического жидкого углеводородного топлива. Поэтому термическая переработка угля не может рассматриваться как самостоятельный способ приготовления искусственных жидких топлив. Встречающаяся в технической литературе термины «угольная нефть», «сланцевая нефть» носят жаргонный характер и не отражают действительного положения вещей.

# Теоретические основы процессов

Органическая масса твёрдых горючих ископаемых представляет собой термодинамическии не стабильные образования, которые претерпевают глубокие превращения при нагревании. Перенос закономерностей превращения высокомолекулярных соединений на поведение угольного вещества при нагревании недостаточно правомерно из-за сложности строения этой органической массы и многообразия взаимодействий, протекающих при её переработке.

Характер термодинамических превращений углей определяется следующими особенностями их структуры:

* наличием значительного числа блоков из 2 – 10 ароматических и гетероароматических колец, π-электроны которых находятся в состоянии сопряжения с аналогичными системами;
* наличием большого числа алифатических мостиков и насыщенных циклов, включающих сульфидные, карбонильные, аминные группы, простые и сложные эфирные связи;
* наличием боковых цепей алифатического характера, а также многочисленных полярных групп (карбоксильные, гидроксильные, тиоксильные, аминогруппы);
* наличием гетероатомов – кислорода, азота и серы;
* наличием гидратно- и колойдно-связанной воды;
* разнообразным донорно-акцепторным взаимодействием между органической массой угля (здесь и далее ОМУ) и минеральными примесями.

Естественно, что эти особенности, присущие в основном ОМУ всех твёрдых горючих ископаемых, существенно различаются для гумусовых и сапропелитовых материалов, для твёрдых горючих ископаемых различной степени метаморфизма. В силу этого различаются в весьма широких пределах и условия проведения термического разложения и выход и состав продуктов термического разложения каустобиолитов торфяной, буроугольной и каменноугольной стадий.

Термические превращения угля начинаются при температурах около 2000С. Однако уже при нагревании до 1200С выделяются физически связанная влага, адсорбируемые углем газы (диоксид углерода, метан, компоненты воздуха). При этом не наблюдается заметного разложения ОМУ, хотя не исключены определённые изменения её внутренней структуры.

При температурах более 2000С начинается выделение некоторого количества воды, образующейся при термическом разложении ОМУ, а также диоксида углерода. Это является результатом достаточно сложных химических превращений, затрагивающих в основном внешние полярные группы.

В диапазоне 250-3250С процессы разложения угольного вещества усиливаются. Идёт интенсивное выделение паров воды, диоксида углерода, выделяется некоторое количество сероводорода и органических соединений серы. На этой стадии заметно уменьшается содержание кислорода в угле, особенно в угле ранней стадии метаморфизма. Однако и в этом температурном интервале идёт расщепление химических связей лишь на концевых участках макромолекул угля. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы угля ещё не происходит.

При температурах выше 3500С начинается разложение основной органической массы угля. Макромолекулы угля расщепляются с образованием коротко живущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящие при этом в стабильные системы. При этом процессы рекомбинации развиваются в двух конкурирующих направлениях: образование высококонденсированных твёрдых продуктов, различающихся повышенным содержанием углерода и низким – водорода, и образование жидких и газообразных (летучих) продуктов, обогащённых водородом. Между этими группами продуктов и происходит перераспределение водорода в ходе термического разложения.

Глубокое разложение органической массы угля, выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы) завершается при температуре около 5500С. При 5500С остаётся твёрдый остаток – полукокс, поэтому процесс термической переработки, заканчивается при температуре 500-5500С, обычно называют полукоксованием. При последующем нагревании протекают процессы дальнейшего уплотнения вещества полукокса, формирование и развитие микрокристаллитных графитоподобных структур. Эти процессы сопровождаются отщеплением газообразных продуктов – в первую очередь водорода, а также некоторых количеств аммиака, метана, оксида углерода, азота. Примерно к 9000С завершается образование достаточно высоконауглероженного твердого остатка – кокса. Нагревание до более высоких температур – вплоть до 2500-30000С – ведёт к освобождению кокса от гетероатомов, росту упорядоченности его структуры, укреплению (особенно при температурах выше 18000С) микрокристаллитов графита.

Характер процесса термического разложения углей, сочетающегося с конденсированием продуктов разложения, в наиболее общем виде представлен на рис. 1.

Рис.1. Общая схема пиролиза углей: (Т – твёрдая фаза; Ж – жидкая фаза; Г – газовая фаза; 1, 2, 3 . . . n – стадии процесса)

На рисунке показан параллельно-последовательный ход процессов с образованием промежуточных неустойчивых продуктов. Происходит прямой их переход в твёрдое состояние, систематическое уменьшение массы твёрдого остатка, изменение выхода газовой и парогазовой фазы, возникновение, нарастание и исчезновение жидкой фазы. На всех стадиях процесса эти фазы взаимодействуют между собой и каждая из них вовлекается в поликонденсационные процессы, приводящие к образованию новых жидких, твёрдых и газовых фаз, претерпевающих превращения на последующих стадиях пиролиза.

Характер разрушения химических связей при термическом разложении в большей мере зависит от скорости нагревания угля. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи. При большой скорости нагревания ускоряется и деструкция, но отстаёт от темпа повышения температуры поэтому сдвигается в область более высоких температур. При перегреве угля одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи. Поэтому разрушение исходной органической массы приобретает более случайный характер. При этом, естественно, образуются более крупные осколки молекул, из которых формируются тяжёлые фракции жидкой фазы смол, главным образом асфальтены, обогащённые кислород- и азотсодержащими компонентами.

Наибольшее количество ненасыщенных и нестабильных продуктов разложения угля образуется в диапазоне 350-5000С. Пир этом для горючих ископаемых низкой степени метаморфизма, органическая масса которых содержит наибольшее число менее прочных химических связей, максимум интенсивности образования нестабильных продуктов смещён в зону низких температур. По мере увеличения степени углефикации этот максимум смещается в область более высоких температур. Эта закономерность иллюстрируется представленным на рис.2 графиком изменения показателя непредельности (иодное число) углей в процессе термической деструкции.

Рис.2. Изменение непредельности углей в процессе термической деструкции

Одной из наиболее существенных особенностей термического разложения углей является перераспределение водорода между продуктами этого разложения. Это существенно отличает деструкцию угольного вещества от термического распада алифатических углеводородов и большинства полимеров, которые при пиролизе преимущественно переходят в газовую фазу. При термическом распаде угольного вещества происходит конденсация циклов с образованием продуктов, обогащённых углеродом. Таким образом, конденсированный обуглероженный продукт образуется при взаимодействии свободных макрорадикалов и ненасыщенных молекул, полученных преимущественно из дегидрированной или обеднённой водородом части остаточной массы угля.

Наиболее тщательно было изучено термическое разложение группы каменных углей, для которых характерен выход летучих в пределах 15-40% и содержание углерода 80-90%. Особенностью этих углей является способность образовывать при термическом разложении прочный спёкшийся или сплавленный кокс, а в зоне температур 400-4800С находится в своеобразном «пластическом состоянии». Именно эти угли служат основным сырьём для наиболее распространенного в настоящее время процесса термической переработки углей – высокотемпературное коксование. Эти, так называемые коксующиеся угли по физическим характеристикам занимают особое положение в генетическом ряду углей. В ряду углей, различающихся содержанием углерода, их отличают минимальные значения коэффициентов теплопроводности, действительной плотности, удельной абсорбции поверхностно-активных веществ из раствора и в тоже время способность давать максимальный выход экстракта при высокотемпературной экстракции. В соответствующих генетических рядах они относительно обеднены кислородом и отличаются большим содержанием водорода, связанного с углеродом.

По мнению Н. С. Грязнова, способность углей одинаковой степени метаморфизма и сходного петрографического состава к переходу в пластическое состояние и спеканию определяется степенью восстановленности, т. е. главным образом соотношением содержания водорода и кислорода и их связями в структуре органической массы. Именно это влияет на согласованное изменение ряда специфических свойств углей, достигающие экстремума для углей средней степени метаморфизма. Характерный минимум диэлектрической проницаемости углей, например, обусловлен для жирных и коксовых углей уменьшением числа кислородосодержащих функциональных групп и водородных связей.

Именно для наиболее способных к образованию подвижной пластической массы жирных углей характерно и наибольшее значение отношения Н/О – водородно-кислородного индекса. И в тоже время ароматические структуры органической массы углей этого типа остаются сравнительно мало конденсированными. Число ароматических циклов в структурных единицах жирных и коксовых углей составляет 3,5-3,7 против 2,9 – для длиннопламенных углей. Поэтому «жидкие» продукты первичного разложения органической массы этих углей обладают значительной подвижностью.

С помощью восстановительных процессов, приводящих к образованию коксующихся углей, можно объяснить и повышенную гидрофобность углей, которая достигает максимума именно у жирных и коксовых углей. Всё это приводит к тому, что в области температуры, соответствующей максимуму термического разложения органической массы коксующихся углей, образуется значительное количество жидких продуктов разложения, близких по структуре к исходному углю и способных диспергировать твёрдую фазу.

Можно установить следующие основные этапы механизма перехода в пластическое состояние углей:

1. перераспределение водорода и избирательное гидрирование части промежуточных продуктов, образующих твёрдую фазу;
2. формирование полидисперсной системы и возникновение непрерывного спектра молекулярных масс промежуточных продуктов;
3. достижение максимальной текучести в условиях убыли жидкой фазы в результате снижения её молекулярной массы;
4. зарождение и развитие надмолекулярных (твёрдофазных) образований в пластической массе углей, её структурирование и отверждение в ходе ароматизации.

Рис.3. Температурные границы и интервал пластичности типовых углей Кузбасса (сплошной линией – интервалы перехода к состоянию наибольшей текучести, цифра – толщина пластического слоя)

Температурный диапазон существования пластического состояния различен для углей разной степени метаморфизма (рис. 3). Как видно, этот диапазон максимален для жирных углей, а повышение степени метаморфизма смещает область пластического состояния в зону более высоких температур.

В каждый момент в пластической массе угля сосуществуют разлагающейся уголь, претерпевающая изменения жидкая фаза, образующаяся новая твёрдая фаза. Термически перерабатываемый уголь в пластическом состоянии находится в стадии непрерывных и необратимых изменений.

Качество получаемого кокса зависит от свойств пластической массы и динамики газовыделения при термических превращениях угля. Соотношение скоростей разложения и образования новых продуктов на всех стадиях существования пластического состояния определяет и количество жидкой фазы, текучесть пластической массы, а последние влияют на спекаемость углей и качество кокса.

Отверждение пластической массы – зарождение и развитие новой твёрдой фазы – происходит как на имеющихся твёрдых частицах в результате гетерополиконденсации сорбированной жидкой фазы, так и непосредственно в массе жидкой фазы при взаимодействии её компонентов.

С уменьшением вязкости пластической массы возрастают степень упорядоченности структуры, взаимная ориентация в пространстве ароматизированных макромолекул и их блоков. Из них и формируются зародыши новой твёрдой фазы. При достаточно большой концентрации зародышей между ними возникают связи и происходит структурирование пластической массы. Вязкость её при этом быстро возрастает, и образуется сшитая твёрдая структура.

При достаточном количестве нелетучих жидких продуктов после их отверждения и отверждения пластической массы в целом угольные зёрна (точнее, твёрдые остатки их термической деструкции) оказываются спёкшимися в образовавшейся структуре (т. е. сросшимися между собой). Скорость отверждения в ряду близких по происхождению и петрографическому составу углей убывает в последовательности Г→ГЖ→Ж→К→ОС.

Пластические массы, а следовательно, и процессы спекания различны для различных типов углей. Так, сравнительно малометаморфизированные угли, содержащие значительные количества кислорода (например, газовые угли), при термическом разложении образуют жидкофазные продукты, отличающиеся невысокой термической стойкостью и низким пластифицирующим действием. Велика и скорость отверждения пластической массы. При коксовании только газовых углей это приводит к получению мелкого, сравнительно непрочного кокса.

Пластическая масса из жирных и коксовых углей более однородна по составу, содержит меньше низкомолекулярных компонентов. Жидкофазные компоненты удаляются из угольных зёрен при более высоких температурах и обладают хорошим пластифицирующим действием. Интервал пластичности шире, отверждение протекает медленнее даже при максимальном контакте между частицами благодаря высокой подвижности пластической массы.

При термическом разложении высокометаморфизированных углей образуется малое количество жидких продуктов и отверждение протекает при ограниченной поверхности контакта между частицами.

Жидкие продукты превращения твёрдых топлив, образующиеся при первичной рекомбинации свободных радикалов, возникающих при термическом разложении, по структуре во многом подобны исходному материалу и термодинамическии нестабильны. Поэтому они претерпевают вторичное термическое превращение, в ходе которого также идёт образование твёрдофазного высокомолекулярного материала, жидких продуктов, состоящих из термически более стабильных веществ, и газа. Вторичные процессы и глубина превращения первичных продуктов, естественно, усиливаются при увеличении температуры и продолжительности нагревания (пребывания в зоне высоких температур). Поэтому практически во всех используемых в настоящее время технологических процессах получают жидкие продукты, образовавшиеся в результате достаточно глубоких вторичных термических превращений.

Выход и состав жидких продуктов в большей мере зависит от отношения Н/С и О/С в исходном угле. С ростом атомного отношения Н/С значительно увеличивается доля органической массы угля, переходящая в жидкие продукты (смолу). У гумусовых углей степень перехода органической массы в смолу и газ не превышает 20 – 30 %, у сапропелитовых углей и сланцев она достигает 70 – 80 %. Рост отношения О/С приводит к значительному увеличению содержания СО2 в газе и выхода пирогенетической воды, появлению значительных количеств кислородосодержащих соединений в смоле (первичная сланцевая смола содержит до 50 % нейтральных кислородосодержащих веществ).

Таким образом, можно выделить следующие общие тенденции в изменении состава смол и газов при протекании вторичных термических превращений летучих продуктов:

* уменьшение общего выхода смолы;
* уменьшение количества нейтральных кислородосодержащих соединений и карбоновых кислот, которые исчезают вообще в смолах, подвергшихся пиролизу при 800 – 850 0С;
* значительное уменьшение содержания фенолов (от 25 – 50 % в смолах, полученных при конечных температурах термического разложения 450 – 5500С, до 1 – 2 % – при температуре 850 0С);
* резкое снижение содержания соединений с большим числом боковых цепей или длинными (более одного атома углерода) боковыми цепями;
* в смолах накапливаются наиболее стабильные полициклические ароматические углеводороды и гетероциклические системы.

При высокотемпературном (до 850 0С) превращении меняется состав газа: в нём уменьшается содержание метана и более высокомолекулярных углеводородов при значительном увеличении содержания водорода, в газе появляется HCN, образующийся при взаимодействии аммиака с углеродом или метаном.

В настоящее время нет теории, которая позволила бы на основе химического и петрографического состава угля, его структуры предсказать протекание процесса пиролиза и определить состав его продуктов. Поэтому в большинстве случаев пиролиз каждого конкретного угля изучается экспериментально, выясняется влияние параметров процесса на состав и выход его продуктов. С помощью теории в лучшем случае можно дать качественную интерпретацию полученным результатам и построить более или менее адекватную модель процесса. При таком экспериментальном изучении следует, в первую очередь отметить, что термическое разложение углей с различной степенью метаморфизма, и в частности каменных или бурых, протекает по-разному. Поскольку в процессе метаморфизма углей происходит потеря наиболее слабо связанных структурных групп, входящих в состав мацерал, ясно, что угли большей степени метаморфизма должны оказаться более стойкими, чем молодые угли. Как отмечалось, термическое разложение бурых углей начинается при температуре на 50 – 70 К ниже, чем разложение каменных, а количество летучих, выделяющихся при пиролизе бурых углей, существенно больше, чем при пиролизе каменных.

При образовании кокса реакции разложения угля представляют собой лишь первую стадию. После того как вследствие выделения летучих твёрдая фаза приобрела пористую структуру, на внешней поверхности и на поверхности пор происходит поликонденсация и полимеризация части выделившихся углеводородов, которые также входят в состав кокса. Если процессы разложения являются эндотермическими (теплота реакции около 120 кДж/г), то процессы поликонденсации – экзотермическими. Наиболее наглядно процессы, происходящие в твёрдой фазе при пиролизе угля, можно проследить при нагревании цилиндрического образца угля с одного из торцов.

Рис.4. Изменение плотности угля в процессе пиролиза при тепловом потоке 10 Вт/см2

На рис.4а показано изменение плотности твёрдой фазы образца битуминозного угля при его нагревании с помощью лазерного излучения плотностью мощности около 10 Вт/см2. плотность исходного угля 1,33 г/см3. В процессе нагревания за счёт разложения и выделения летучих плотность угля снижается до 0,2 г/см3, а затем за счёт поликонденсации вновь увеличивается до 0,8 г/см3 (плотность кокса). На рис.4б, условно показаны зоны, которые образуются в образце угля по мере того, как процесс коксования распространяется слева направо. В зоне I уголь практически ещё не подвергся каким-либо изменениям; в зоне II происходит активное газовыделение и плотность снижается до минимальной величины; в зоне III происходит поликонденсация, сопровождающаяся ростом плотности; в зоне IV процесс коксования закончен и плотность остаётся неизменной. По мере развития процесса во времени зоны газовыделения и поликонденсации перемещаются слева направо, как это видно на рис.4а.

Если пиролизу подвергается малая частица угля, например, размером в десятки или сотни микрометров, то указанные зоны не могут быть сформированы. Более того, течение и результат процесса окажутся существенно зависящими от скорости нагревания частички до заданной температуры и от времени выдержки при этой температуре.

Смолы, образующиеся при термическом разложении угля, представляют собой, как отмечалось, смесь различных органических веществ, в том числе со сложным строением. Так же, как и кокс, смолы образуются в результате сочетания процессов деструкции и полимеризации. Выход смоля при пиролизе существенно зависит от температуры. Наибольший выход соответствует стадии полукоксования (нагрев до 500 – 550 0С). При дальнейшем подъёме температуры количество смолы вновь уменьшается за счёт того, что она подвергается термокрекингу.

Не меньшее значение имеет продолжительность выдержки при высокой температуре, образовавшейся при пиролизе парогазовой смеси. Так как газо- и парообразные продукты разложения угля термически нестабильны, то наряду с уже упомянутыми поликонденсацией и полимеризацией на поверхности кокса происходит перестройка молекул и в газовой фазе. Поэтому до достижения необходимой температуры и глубины разложения угля парогазовую смесь следует отделить от твёрдого остатка и быстро охладить («закалить») до температур, при которых скорость реакций существенно ниже. При этом удаётся не только увеличить выход жидкой смолы, но и улучшить её качество.

Сказанное о смоле во многом относится и к газам пиролиза. Первичные газы, образующиеся при термическом разложении угля, выходя из коксовой частицы, реагируют с ней и образуют вторичные газы, которые обычно и рассматривают как газы пиролиза. Особенно активно протекание вторичных процессов в случае коксующихся углей, которые в процессе пиролиза, как отмечалось, проходят стадию пластического состояния. Пластическая зона пластического состояния представляет собой двухфазную жидкогазовую структуру, сквозь которую барботируют первичные газы, энергично вступая в реакции. Выход и состав газов пиролиза, так же как и смол, зависят от температуры, скорости нагрева и времени выдержки при высокой температуре.

# Пиролиз

Выход жидких и газообразных продуктов в процессе пиролиза и их состав существенно зависит от скорости нагревания частицы угля.

Однако о влиянии скорости нагрева на результаты пиролиза сегодня нет единого мнения. Одно из достаточно правдоподобных объяснений сводится к тому, что быстрый нагрев может быть обеспечен только при использовании очень малых частиц угля либо взвешенных в потоке горячего газа, либо перемешенным с твёрдым теплоносителем. В случае малой частицы летучие продукты разложения угля быстро покидают частицу, не вступая во вторичные реакции полимеризации с твёрдым остатком или в реакции в газовой фазе с отложением конденсированных продуктов на поверхности частицы.

Экспериментально исследовалось влияние скорости нагрева на потерю массы частей угля. Малая частица размером 50 мкм подвергалась лазерному нагреву в вакууме. Изменяя мощность лазера, варьировали скорость нагрева частицы от ~103 до 105 К/с. При этом не было обнаружено изменений в потере массы, что свидетельствует о том, что именно размер частицы, а не скорость нагрева определяют выход продуктов пиролиза. Кроме того, выход летучих продуктов при медленном пиролизе обычно определяют в реторте Фишера, где частицы угля размещаются плотным слоем. При этом продукты пиролиза неминуемо вступают во вторичные реакции, в результате чего часть летучих продуктов вновь конденсируется и измеренный выход летучих уменьшается.

При размягчении угля летучие образуют внутри угольной частицы пузырьки, которые перемещаются в квазижидкой пластической массе угля к поверхности частицы.

Следует также иметь в виду, что сама по себе высокая скорость нагрева до заданной температуры не обеспечивает ещё полного выхода летучих. Если после быстрого нагрева частицу угля выдержать при достигнутой максимальной температуре, потеря массы (выход летучих) продолжается ещё длительное время.

# Литература

1. Химия и переработка угля/ Под ред. д-ра х. н. проф. В. Г. Липовича. – М.: Химия, 1988. – 336с.: ил.
2. Гориславец С. П. Пиролиз углеводородного сырья/ С. П. Гориславец, Д. Н. Тменов, В. И. Майоров; АН УССР, Ин-т газа. – Киев: «Наук. Думка», 1977. – 307 с.: ил.
3. Пиролиз углеводородного сырья/ [Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш и др.]. – М.: Химия, 1987. – 238 с. : ил.
4. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: Уч-к для вузов/ Под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – М.: Химия, 1986. – 496 с.: ил.
5. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов 4-е изд., перераб. доп. – М. Химия, 1988. – 592 с.: ил.