

## ПИРОЛИЗ УГЛЯ

В статье представлен обзор соответствующей литературы по пиролизу угля.

Пиролиз, как технологический процесс, получил значительное внимание со стороны многих исследователей, поскольку это важный промежуточный этап конверсии угля.

Параметры реакций такие как температуры, давления, размер частиц угля, скорости нагрева, времени выдержки, типа реактора и т. д. определяют общее преобразование углерода и перенос летучих веществ и, следовательно, распределение продукта. Часть возможных загрязнителей окружающей среды может быть устранена путем оптимизации условий пиролиза. Поэтому в будущем этот процесс будет интересен для утилизации угля.

Ключевые слова: уголь, пиролиз, механизм, изменение структуры, параметры реакции, окружающая среда.

### ВВЕДЕНИЕ

Уголь - это сырье, которое может быть преобразовано в энергию, химические вещества или углеродные материалы. В качестве углеродсодержащих твердых веществ угли являются потенциальными исходными материалами для материалов с более высокой стоимостью посредством процессов конверсии. Хорошо известно, что различные полезные углеродсодержащие материалы могут быть изготовлены из углей: угольные смолы, нефтяные смолы и угольные жидкости, полученные в результате пиролиза и сжижения угля.

Пиролиз является общей стадией многих процессов утилизации угля, таких как карбонизация, газификация, сжигание, сжижение, которые обычно работают в тесных системах в инертной, восстановительной или окислительной атмосфере при различных давлениях и времени пребывания. Продуктами пиролиза углей являются кокс (или уголь), жидкости и газы.

Основное понимание химии пиролиза угля является основой для проектирования и оптимизации процесса. Кроме того, выход и свойства продуктов пиролиза и их скорость образования при термической обработке в разных условиях обеспечивают более глубокое понимание фундаментальной химической и физической структуры угля и его реакционного поведения. Основной процесс пиролиза угля показан на рисунке 1.

### Реактивная модель структуры угля

Уголь структурирован гетерогенно органическими и неорганическими компонентами. Он обладает устойчивой химической структурой, выращенной и сохраненной в течение миллионов лет.

Модель структуры угля должна представлять данные о свойствах и поведении угля.

Основные предположения и основные характеристики угольных моделей были описаны ранее. На рисунке 2 показана модель молекулярной структуры битуминозного угля (84% C). Ароматические и гидроароматические структурные единицы, содержащие только от трех до пяти колец, связаны друг с другом короткими алифатическими и эфирными мостиками с образованием макромолекулярной сети (рис.2 показывает только небольшой участок этого). Азот и сера встречаются в гетероциклических связях в большинстве случаев, кислород связан в виде фенольных структур или в виде эфира. С увеличением ранга угля увеличивается доля ароматического углерода. Средний размер ароматических единиц не очень сильно отличается по рангу, но обнаруживается, что он значительно выше для антрацитовых углей, что является удивительным результатом.

Сегодня эти модели не дают полной картины известных фактов химической структуры угля. Из экспериментов по набуханию угля в органических растворителях известно, что образ «плоской» двумерной молекулярной сети должен уступить место трехмерной структуре. Это было указано данными и Вендером<sup>14</sup> в их соответствующих образцах модели, например. г. Показатель Вендера представляет собой «Р» для полимера на рис. 2. Спиро очень четко заметил этот факт в форме ярких космических моделей.<sup>17,18</sup> Еще одной важной особенностью является открытие «гостевых молекул», размещенных по сети, образуя так называемую «мобильную фазу», впервые описанную «Дайв» и сотрудниками (рис.3).

Модели, как объяснялось выше, были использованы с большим успехом для изучения механизмов реакций пиролиза, гидрирования и гидрокрекинга, включая образование продуктов и их контроль экспериментальными условиями.

Масса органического угля имеет сложную структуру и состоит из макромолекулярных и низкомолекулярных фаз. 21-23 Низкомолекулярная фаза предопределяет свойства угля в пластическом состоянии. Макромолекулярная фаза представляет собой трехмерно упорядоченную решетчатую структуру (угольную матрицу). Перекрестные связи в углях могут носить физический и химический характер. На термопластичные свойства существенно влияют плотность этих звеньев (метиленовые, этиленовые и эфирные мостики), которые наблюдаются только на стадии термопласта. 24-25

Известно также, что при нагревании углей атомные группы, имеющие разные химические связи, дезагрегируют термически. По их прочности связи эти группы могут быть помещены в следующий ряд: карбонил <ангидрид <лактон <эфир метилен <гетероциклический <нафтены <ароматические (линейные и угловые). Переход углей в пластическое состояние предшествует термической деструкции,

сопровождающейся диспропорционированием водорода, а также эволюцией летучих веществ (главным образом, каменноугольной смолы и газообразных продуктов). В результате перегруппировки атомных групп сверхмолекулярные структуры угля становятся более рыхлыми. Поэтому более высокое набухание углеродистых углей в растворителях может быть связано не только с меньшей плотностью поперечных связей, но и с перестройкой молекулярной и надмолекулярной структуры в целом.

### **Механизм пиролиза угля**

Угли разного ранга имеют очень разную тепловую устойчивость. Интенсивность термического декомпозирования (измеренная по «Летучим») - это хорошо известный параметр для характеристики ранга. Углеводы с высоким содержанием летучих веществ являются более интересным предметом исследований и поэтому решаются главным образом при обсуждении пиролиза угля.

На основе модели химической структуры угля Юнтген создал схему реакции для описания механизма пиролиза угля. Можно легко увидеть две разные фазы: первичное расщепление более слабых связей между ароматическими единицами и вторичные реакции дальнейшего крекинга, гидрирования или агломерации первичных продуктов, приводящих к образованию газа, конденсируемых жидкостей и кокса или угля.

Механизм первичных и вторичных реакций пиролиза угля показан на рисунке 4.

Механизм пиролиза угля обобщен следующими основными стадиями реакции (без диффузии захваченных молекул):

1. Крекинг мостов между кольцевыми системами с образованием радикальных групп.
2. Частичное насыщение радикалов водородом с образованием метана, других алифатиков и воды, которая диффундирует из частиц угля.
3. Одновременное насыщение радикалов более крупных молекул с получением продуктов из смолы (среднемолекулярного); диффузия из частиц угля.
4. Конденсация веществ с более высокой молекулярной массой с получением кокса с удалением водорода, который также выделяется в виде газа из угольной частицы.

Вышеупомянутый механизм поддерживается углеродными, водородными и кислородными балансами как для продуктов пиролиза, так и для функциональных

групп молекул угля. На рис. 5 показаны пути реакций пиролиза на основе модели угля, предложенной Юнтгеном.

## Структурные изменения угольной органической массы при пиролизе

Чтобы лучше понять пиролизное поведение угля, желательно уменьшить его сложность. Один из способов - отделить мацералы от угля. Мацералы представляют собой микроскопически идентифицированные органические компоненты угля и обладают различными физическими и химическими свойствами, что отражает различия в исходном растении во время осаждения, степень углификации или ранга и влияет на общее поведение угля. Характеристика химии отдельного мацерала была первым шагом к дальнейшему пониманию всего угля. Однако имеется относительно небольшая информация о структурных характеристиках и химической реактивности для мацералов. Это отчасти связано с тем, что очень сложно отделить чистые мацералы от основного угля. В прошлом были проведены некоторые работы по структурным характеристикам и химической реактивности для мацералов. Vassallo<sup>30</sup> изучал инфракрасную спектроскопию концентратов каменного мацерала во время пиролиза. Смола, витринит и инертинит из трех китайских и одного австралийского угля пиролизировали под N<sub>2</sub> от комнатной температуры до 625 °С. Они обнаружили, что основными изменениями смолита в химической структуре являются потеря протонированного алифатического углерода и изменение распределения углеродных функциональных групп. Пиролиз витринита вызывал повышенную аппроцессию протонированного ароматического углерода, особенно в 700-900 см<sup>-1</sup>, но устойчивое снижение интенсивности 1600 см<sup>-1</sup>. Инертентит не обнаружил заметного изменения в своей инфракрасной спектроскопии до 300 °С; выше 300 °С повышенная абсорбция в карбонильной области показала, что произошло некоторое окисление. Machnikowska<sup>31</sup> применил диффузное отражение. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (DRIFT) для изучения структуры витринита, липтинита и фузинита, выделенных из ранга разного ранга (77,0-91,5% С) с использованием процедуры центрифугирования поплавок. Они обнаружили, что отношение  $\text{CH}_{\text{ar}} / \text{CH}_{\text{al}}$  не изменяется с содержанием углерода в липтините, но увеличивается в витринитах и фузинитах в случае липтинита и витринита, наблюдается линейная зависимость между  $\text{CH}_{\text{ar}} / \text{CH}_{\text{al}}$  и коэффициентом отражения. Для всех мацералов  $\text{CH}_3 / \text{C} = \text{C}$  увеличивался с коэффициентом отражения, но с разной скоростью. Зильм и др. <sup>32</sup> изучали концентрат угольного мацерала, выделенный из нескольких различных суббитуминозных и высоколетучих битуминозных углей с использованием спектроскопии CP / MAS. Они обнаружили, что ароматизаторы уменьшаются в порядке фузинита > витринит > споринит > альгинит. Исходя из полученных данных, они пришли к выводу, что макроэлементы химически более гомогенны, чем материнский уголь.

Окончательный анализ FTIR и ЯМР был использован для исследования китайского битуминозного угля и структурных характеристик витринита и инертинита до и после пиролиза.<sup>33</sup> Результаты показали, что витринит имеет более низкое содержание углерода, более алифатическое C-H и водородную связь, выше

эволюция легких углеводородов (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) и более низкая ароматичность, чем инертинит. Витринитовый шар всегда имел более высокое содержание Н и более низкое содержание С, чем инертинитовый уголь при той же температуре пиролиза. С повышением температуры слабые алифатические цепи постепенно разрушаются и, наконец, оставляют ароматический углеродный скелет, что приводит к увеличению ароматичности. Следовательно, более высокая ароматичность и низкое содержание алифатического углерода в инертините должны быть способны объяснить тот факт, что инертинит имеет более высокую термическую стабильность и более низкий выход летучих веществ, чем витринит во время пиролиза.

Изучая термохимические превращения при карбонизации, особенно продукты пиролиза угля и угольные макулатуры, было обнаружено, что количество алифатических СН-связей уменьшается с повышением температуры на стадии пластичности, поэтому увеличивается содержание ароматических СН-звеньев. Во время нагревания алифатические цепи постепенно разрываются и оставляют углеродную раму во время удаления летучих веществ свинцом в сторону увеличения ароматичности. Плотность поперечных связей увеличивается при повторном затвердевании массы угольного пластика.

Согласно рентгеновским данным, органическая масса углей представлена двумя фазами: упорядоченными и неупорядоченными (аморфными). 37,38. В стадии карбонизации в вакууме при температуре 500 ° С происходит «испарение краевых и интерстициальных групп» в аморфном материале, который приводит оставшиеся ароматические ядра в состояние с высокой реакционной способностью. Эти ядра при температуре более 500 ° С и соответствующей ориентации могут сливаться с образованием более крупных слоев. Однако процессы, происходящие при нагревании углей при атмосферном давлении с отсутствием воздуха, характеризуются, как правило, большим усложнением. Две конкурирующие реакции протекают в органической массе при нагревании с отсутствием воздуха: с одной стороны, деполимеризация, а с другой - конденсация и вторичная полимеризация.<sup>39</sup> Процессы циклической полимеризации могут приводить к увеличению упорядоченной фазы. Однако остается неясным, существует ли связь между обезвреживанием и циклической полимеризацией углей различной способности к выпечке при традиционном нагревании и каково влияние последнего на пластические свойства угля. До сих пор не было найдено, как количество упорядоченной фазы изменяется на разных стадиях карбонизации (препластика, пластика и повторная кристаллизация).

### **Моделирование пиролитических реакций**

Пиролиз был смоделирован одновременным возникновением двух реакций, которые конкурируют за содержание водорода в угле. Первая реакция с низкой энергией активации высвобождает летучие вещества с высоким отношением Н / С (главным образом тяжелые смолы), а вторая реакция с высокой энергией активации

и, следовательно, преобладает при высоких температурах, генерирует летучие вещества с низким отношением Н / С. Таким образом, выход пиролиза увеличивается, поскольку угольный водород предпочтительно высвобождается в результате высокотемпературных реакций. С другой стороны, благоприятный эффект высокой скорости нагрева на выходе летучих веществ связан с меньшим появлением вторичных реакций повторной полимеризации и крекинга исходных реакционноспособных фрагментов, что приводит к быстрому испарению и высвобождению летучих веществ из углеродистой структуры.

В литературе найдены различные подходы к моделированию пиролиза. 10,11,40-46 Они включают в себя те, которые рассматривают глобальную кинетику и простую реакцию, а также более сложные, такие как множественные реакции и сетевые модели, основанные на физико-химическом описании структуры угля.

Простые модели реакции рассматривают возникновение реакции первого порядка по отношению к остаточной летучей фракции, пренебрегая внутренне сложным характером пиролиза.

Предполагая, что пиролитическая реакция имеет первый порядок по разложенным функциональным группам и с учетом как соотношения между температурой и временем (которое определяется скоростью нагрева), так и температурной зависимостью скорости реакции (отраженной законом Аррениуса ) получено выражение скорости реакции:

Это состоит из произведения двух экспоненциальных функций, первое из которых описывает температурную зависимость, а второе - зависимость от концентрации. Поэтому скорость реакции сначала возрастает и с увеличением температуры проходит максимум, а затем падает. На фиг.6 представлены кинетические кривые образования газообразного продукта (метана и водорода) при пиролизе угля в неизотермических условиях.<sup>40</sup> Порядок реакции может быть получен из формы кривой; наблюдается медленный рост и крутое снижение при  $n = 1$ , а  $n = 2$  дает почти симметричную кривую. Энергия активации и частотные коэффициенты могут определяться уровнем температуры максимума и половиной шириной кривой.

Более сложная модель, называемая моделью распределенной скорости, предполагает, что пиролиз происходит через бесконечную серию параллельных независимых реакций. В этой модели используется распределение энергий активации и общее значение частотного коэффициента, а непрерывное распределение описывается гауссовой функцией.

Модель сети рассматривает феноменологические аспекты пиролиза, что позволяет лучше представить процесс. Но они требуют значительного усилия компьютера и дополнительных вычислений для оценки кинетических параметров. Привлекательный - это промежуточный подход как работа Уллои вообще.<sup>46</sup> Они

рассказали о моделировании пиролиза угольных смесей в условиях, аналогичных тем, которые были найдены в котле из пылеугольного угля с моделью множественной реакции и распределением модели энергии активации.