

ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

Ж. Каирбеков¹, И.М. Джелдыбаева^{1*}, С.М. Суймбаева¹, А.Н. Сабитова²

¹НИИ новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Университет им. Шакарима, ул. Шугаева 163, Семей, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В данной статье приведены результаты гидрогенизационной переработки угля Шубаркольского месторождения в присутствии природных бокситов Тургайского месторождения Республики Казахстан. Установлено, что модифицирование железосодержащих катализаторов добавками элементарной серой (0.75-1.25%) позволяет увеличить выход жидких продуктов до 62.3-67.3%. Показана положительная роль предварительного озонирования угля, которое позволяет при гидрогенизации увеличить выход суммарных жидких продуктов на 13.3%. Для выявления влияния радиационного воздействия на выход жидких продуктов уголь и катализатор предварительно облучался потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. При этом выход жидких продуктов увеличивается от 54,2 до 68,5 мас.%. Для выявления влияния механической обработки на процесс гидрогенизации исходный уголь измельчали на мельнице Polymix PX-MFC 90 D в течение 15-60 мин. Максимальный выход наблюдается при 30 мин обработке. Методом ЭПР показано, что при радиационной и механохимической обработке угля наблюдается увеличение концентрации СРС и трехвалентного железа. Эти изменения в угольной макромолекуле могут положительно влиять на процесс гидрогенизации и приводят к возрастанию выхода жидких продуктов.

Ключевые слова: уголь, гидрогенизация, катализатор, реакционная способность, озонлиз, радиационное облучение, механическая обработка, выход жидких продуктов.

1. Введение

Преобладание запасов углей над остальными видами органического сырья позволяет считать их наиболее перспективным источником для производства жидких, газообразных и твердых синтетических топлив, а также – для получения химических веществ. Поскольку запасы нефти и газа, даже с учетом открытия новых месторождений, необратимо истощаются, постоянно возрастает себестоимость их добычи и транспортировки, актуальной становится проблема применения альтернативных видов сырья, к которым относится уголь, для получения синтетического жидкого топлива [1, 2].

Особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку научных

основ процессов и технологий гидрогенизации третьего поколения, а также установление взаимосвязи между структурой углей и повышением их реакционной способности различными физико-химическими методами в процессах их гидрогенизационной переработки. С этой целью предлагаются новые подходы, основанные на использовании предварительной механохимической, радиационной и озонной активации углей [3-6], применении в процессе дешевых и малоемких железорудных катализаторов, а также Н-доноров или органического сырья с повышенным содержанием водорода (высококипящие фракции нефти, синтетические полимеры и др.).

Наиболее интенсивно работы по созданию технологии гидрогенизации третьего

*Ответственный автор

E-mail: indiko_87@mail.ru (И.М. Джелдыбаева)

поколения в последние годы проводится в Японии, где в рамках государственной программы «Sunshain» фирмой Nippon Coal Oil Co., Ltd и корпорацией NEDO в г. Кашима сооружена и начала успешно эксплуатироваться опытно-промышленная установка производительностью 150 т угля в сутки. Процесс осуществляется под давлением 17,019,0 МПа с применением железосодержащего катализатора (3,0-5,0% в расчете на сырье) [7].

Заслуживает особого внимание изучение угольных месторождений, которые могли рассматриваться как перспективными для получения из них синтетического жидкого топлива. Одним из показателей оценки угля для гидрогенизации является стадия метаморфизма (углефикация), петрографический состав и зольность (не более 12,0%). Небольшое содержание золы, серы, высокая степень превращения органической массы угля (ОМУ) в жидкие продукты при гидрогенизации позволили рассматривать уголь Шубаркольского месторождения как наиболее полно отвечающие разработанной технологии ИГИ (г. Москва) и НИИ НХТМ (г. Алматы) переработки их в синтетическое жидкое топливо [1, 2, 8-14].

2. Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья был выбран уголь Шубаркольского месторождения со следующими физико-химическими характеристиками (мас.%): W^a 1,9; A^a 7,7; V^{daf} 43,3; C^{daf} 73,9; H^{daf} 4,95; S^{dt} 0,05; Q^{daf} 21,1; H/C 0,8; содержание (об.%): Vt 90; L 1; Sm 2; F 7. Отражательная способность витринита (R_o) была равна 0.51%. Незначительное содержание золы (7.7%) и достаточно высокое содержание водорода (4.95%) позволяют рассматривать уголь Шубаркольского месторождения как благоприятное сырье для гидрогенизационной переработки в жидкое топливо.

В химическом составе минеральной части угля установлено содержание (мас.%): SiO_2 – 59,9; Al_2O_3 – 18,3; Fe_2O_3 – 12,3; CaO – 0,9; TiO_2 – 1,0; P_2O_5 – 0,14; SO_3 – 1,7; MgO – 1,7. В качестве пастообразователя применяли высококипящие фракции нефти месторождения Каражамбас с $T_{кип}$ выше 500 °С со следующими характеристиками: плотность при 20 °С – 943,1 г/см³; кинематическая вязкость при 30 °С – 5,4 Сст; коксуемость 7,2%; мас.%: C – 85,20; H – 11,80; S – 2,6; N – 0,9; асфальтенов – 4,9; смол – 24,2.

В качестве катализаторов использовали образцы бокситов Тургайского место-рожде-

ния с различным содержанием Fe_2O_3 , модифицированных добавками элементарной серы, а также бентонит, «красный шлам» и отходы переработки бокситовых руд Павлодарского алюминиевого завода.

Гидрогенизацию угля проводили на лабораторной установке высокого давления в режиме постоянного перемешивания при температуре 380–440 °С и рабочем давлении водорода 3–5 МПа. В экспериментах применяли электролитический водород (ТУ 6-20-00209585-26-97) чистотой 99,98 об.% (остальное – азот с примесью кислорода и аргона).

Определение влияния озонлиза угля на выход жидких продуктов при гидрогенизации проводили на озонаторе марки ОГВК-01В.

Для выявления влияния радиационного воздействия на выход жидких продуктов уголь и катализатор предварительно облучался потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. Плотность потока электронов 2 мкА/см², доза варьировалась в пределах от 50 до 500 кГр.

Для выявления влияния механической обработки на процесс гидрогенизации исходный уголь измельчали на мельнице Polymix PX-MFC 90 D. Механическую обработку угля проводили при 15, 30, 45, 60 мин вращения.

Наличие парамагнитных центров (ПМЦ) определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на спектрометре JEOL JES-FA 200 при нормальных условиях ($T = 26$ °С, $P_{атм}$), с рабочей частотой 9.3 ГГц при величине тока модуляции 0.10 А. Значение тока модуляции составляло 0.75 А. Концентрацию ПМЦ свободных радикалов получали сравнением площадей спектра исследуемого образца с площадью спектра точечного эталона, отградуированного по стандартуДФПГ. В качестве стандарта использовали дифенилпикрилгидразил (C_6H_5)₂-N-N- C_6H_5 (NO_3)₂, состоящий на 100% из радикалов, и у которого на 3.5 ВЭЗ приходится 4.8-1015 КПЦ. Интенсивность резонансной линии определяли по площади под кривой поглощения.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Влияние состава катализаторов

Результаты экспериментальных исследований по влиянию содержания Fe_2O_3 в железорудных катализаторах на основные показатели гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения приведены в таблице 1, из ко-

Таблица 1. Влияние содержания Fe_2O_3 в железорудных катализаторах на основные показатели гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения (400 °С; 5.0 МПа; уголь:пастообразователь = 1:1; τ = 20 мин)

Катализатор	Структурная формула катализатора	Содержание Fe_2O_3 , %	ВЖП*, %	Шлам + газ + вода, %	Потери, %
Без катализатора	-	-	32.4	62.0	5.6
Красный шлам	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2-MnO_2$	28.4	55.1	41.3	3.6
Бентонит	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$	3.9	48.1	46.1	5.8
Пиритный концентрат**	$S_{общ}-Al_2O_3-SiO_2-CaO-Co-Fe_2O_3$	44.0	55.1	39.6	5.3
Образцы проб природных бокситов Тургайского месторождения					
№ 094	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$	23.7	54.2	41.5	4.3
№ 710	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$	14.7	49.5	45.4	5.1
№ 916	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$	16.5	50.7	43.3	6.0
№ 729	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$	19.7	51.7	43.4	4.9
№ 239	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$	20.0	53.1	42.4	4.5
№ 704	$Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$	20.2	53.8	42.5	3.7

*ВЖП – выход суммарных жидких продуктов;

**Отходы переработки бокситовых руд Павлодарского алюминиевого завода.

торой следует, что при применении в качестве катализатора образца боксита № 094, содержащего 23,7% Fe_2O_3 , был достигнут более высокий выход жидких продуктов (54,2%) по сравнению с другими образцами бокситов (49,5–53,8%). Кроме того, по своей активности в процессе гидрогенизации угля этот катализатор не уступал “красному шламу” и пиритному концентрату Павлодарского алюминиевого завода, содержащих соответственно 28,4 и 44,0% Fe_2O_3 , и превосходил бентонит.

В дальнейшей работе с целью повышения каталитической активности образца катализатора № 094 были проведены исследования по изучению влияния модификации указанного катализатора добавками элементарной серы.

3.2. Влияние модификации катализаторов элементарной серой

При добавлении в реакционную смесь элементарной серы в количестве от 0,5 до 2,0% в расчете на массу катализатора (таблица 2) выход жидких продуктов увеличивался с 49,1% (без добавок серы) до 67,3% (максимально) при содержании серы 1,25%.

Как видно из рис. 1, выход суммарных жидких продуктов (ВЖП) в зависимости от содержания серы до концентрации 1,25% от массы катализатора возрастает линейно. Дальнейшее увеличение содержания серы до 1,5–2,0% приводит к снижению ВЖП до 66,1–58,1% соответственно.

Таблица 2. Результаты гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения в присутствии природного боксита*, модифицированного добавками элементарной серы (400 °С; уголь: пастообразователь = 1:1; τ = 20 мин)

Добавка серы, % от массы катализатора	$P_{раб.}$ МПа	ВЖП с $T_{кин}$ °С, %			$\Sigma_{ВЖП}$, %	Шлам+газ+вода, %	Потери, %
		до 180	180-250	250-320			
-	2.9	8.8	17.1	23.2	49.1	44.9	6.0
0.5	3.1	9.3	17.8	28.3	55.4	38.8	5.8
0.75	3.8	9.8	18.3	34.0	62.1	31.6	6.3
1.00	4.0	10.3	18.7	35.4	64.4	30.3	5.3
1.25	5.2	10.7	19.3	37.9	67.9	29.6	2.5
1.50	5.7	11.5	20.1	34.5	66.1	30.2	3.7
2.00	5.3	10.4	19.4	28.3	58.1	34.5	7.4

*Образец боксита № 094 по табл.1.

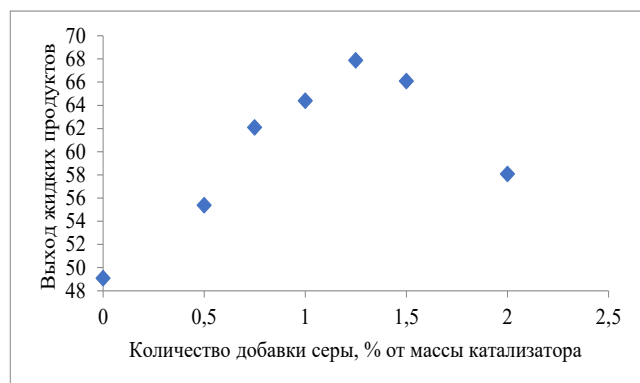


Рис. 1. Влияние добавок серы на превращение угля Шубаркольского месторождения при гидрогенизации в присутствии железорудных катализаторов.

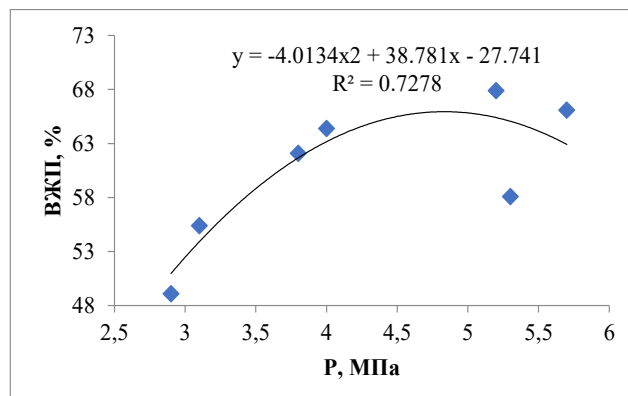


Рис. 2. Влияние давления гидрогенизации на выход суммарных жидких продуктов.

Одной из причин увеличения каталитической активности железосодержащих катализаторов при модификации их элементарной серой является превращение оксидов железа в мелкодисперсный пирротин в процессе гидрогенизации угля. По данным РФА состав основной кристаллической фазы катализатора, после его использования в процессе гидрогенизации угля с добавками серы, содержит пирротин. Кроме того, наличие соединений серы в реакционной среде в присутствии водорода увеличивает глубину превращения органической массы угля (ОМУ), образующийся при этом H_2S с одной стороны является переносчиком водорода (в присутствии молекулярного водорода), а с другой – существенно влияет на активность исходных соединений, применяемых в качестве катализаторов [15].

По данным таблицы 2, методом нелинейной регрессии была установлена зависимость ВЖП при гидрогенизации угля от содержания элементарной серы S и давления процесса P :

$$\text{ВЖП}(S, P) = 36.489 \cdot S + 16.73 \cdot P - 9.82 \cdot S \cdot P$$

Из рис. 2 видно, что зависимость ВЖП от давления имеет экстремальный характер, а данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что функция ВЖП (P, S) удовлетворительно воспроизводит экспериментальные данные.

3.3. Влияние предварительного озонолиза угля

Было установлено, что на ВЖП влияют скорость подачи озона и время контакта угля с озоном (таблица 4). По сравнению с исходным углем при обработке угля 0.5 л/мин озоном в течение 30 мин ВЖП увеличивался на 13,3%. При возрастании скорости подачи времени взаимодействия угля и озона до 90 мин было отмечено снижение выхода жидких продуктов.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в результате озонирования наблюдается увеличение концентрации свободных радикалов (СРС) в зависимости от времени активации O_3 (рис. 3). В обработанном озоном в течение 90 мин угле наблюдается снижение концентрации СРС по сравнению с обрабо-

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по ВЖП в зависимости от добавок серы и давления гидрогенизации (400 °С; уголь:пастообразователь = 1:1; $\tau = 20$ мин; природный боксит № 094)

Добавка серы, % от массы катализатора	$P_{\text{раб.}}$, МПа	ВЖП, %		$\Delta = (\text{экс.} - \text{расч.})$	$100 \cdot \Delta / \text{экс.}, \%$
		эксперимент	расчет		
–	2.9	49.1	48.52	0.58	1.18
0.50	3.1	55.4	54.88	0.52	0.94
0.75	3.8	62.1	62.95	-0.85	-1.37
1.00	4.0	64.4	64.12	0.28	0.43
1.25	5.2	67.9	68.78	-0.88	-1.30
1.50	5.7	66.1	66.15	-0.05	0.08
2.00	5.3	58.1	57.50	0.60	1.03

таным в течение 30–40 мин. Это свидетельствует о том, что при более продолжительной обработке угля озono-воздушной смесью происходит рекомбинация образующихся свободных радикалов.

По данным таблицы 4 построен график зависимости ВЖП от СРС (рис.4).

Согласно таблице 4 выход суммарных жидких продуктов можно представить как функцию $G(t, n)$ от двух переменных: времени обработки t и концентрации свободных радикалов

n . В результате математической обработки данных таблицы 4 методом нелинейной регрессии была установлена следующая зависимость t от n :

$$G(t, n) = 0,87 \cdot t + 28,39 \cdot n - 0,44 \cdot t \cdot n \quad (2)$$

В таблице 5 приведены результаты, показывающие удовлетворительную воспроизводимость функции $G(t, n)$ от экспериментальных данных.

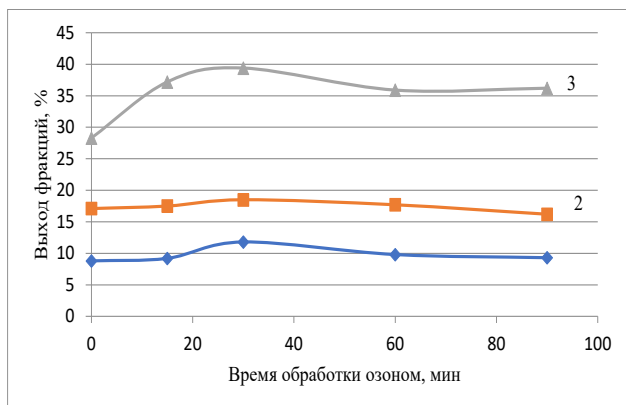


Рис. 3. Влияние времени обработки угля озонном на выход угольных дистиллятов с $T_{кип}$: 1 – до 180 °С; 2 – 180–250 °С; 3 – 250–320 °С.

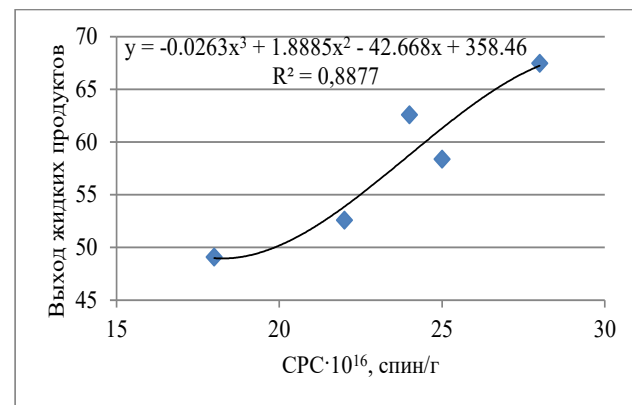


Рис. 4. Зависимость выхода суммарных жидких продуктов от концентрации свободных радикалов (СРС).

Таблица 4. Влияние предварительного озонирования угля на основные показатели гидрогенизации.

Время озонирования, мин	$P_{раб}$, МПа	ВЖП с $T_{кип}$ °С, %			ЭВЖП, %	Шлам+ газ+вода, %	Потери, %	СРС*, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180	180-250	250-320				
Без озонирования	2,7	7,7	16,1	25,3	49,1	44,9	6,0	1,8
15	3,1	9,2	17,5	35,9	62,6	35,1	2,3	2,4
30	3,3	11,8	18,5	37,2	67,5	30,6	1,9	2,8
60	3,4	9,8	17,7	30,9	58,4	34,4	7,2	2,5
90	3,6	9,3	16,2	27,1	52,6	39,9	7,5	2,2

*СРС – концентрация свободных радикалов.

Таблица 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от времени обработки угля озонном.

Время озонирования, мин	ВЖП, %		$\Delta = (\text{эксп.}-\text{расч.})$	$100 \cdot \Delta / \text{эксп.}, \%$
	эксперимент	расчет		
Без озонирования	49,1	51,10	-2,0	-4,07
15	62,6	65,24	-2,64	-4,22
30	67,5	68,34	-0,84	-1,24
60	58,4	56,66	1,74	2,98
90	52,6	53,07	-0,47	-0,89

Таблица 6. Влияние радиационного облучения на выход жидких продуктов

D, кГр ^o	P, МПа	ВЖП, % в температурных интервалах, °C			ΣВЖП, %	Выход газа+шлама, %	Потери, %	СРС, N*10 ¹⁷ спин/г
		до 180	180-250	250-320				
0	2,7	8,8	17,1	28,3	49,1	39,8	6,0	1,5
50	3,2	7,7	15,5	37,2	61,4	37,1	2,5	1,9
100	2,8	9,8	18,3	38,2	66,3	31,4	2,3	2,3
150	3,3	11,3	18,7	38,5	68,5	29,4	2,1	2,6
300	3,5	9,1	15,2	37,9	62,2	35,1	2,7	2,2
500	3,6	9,7	16,8	37,8	64,3	32,9	2,8	1,9

Примечание: m_{угля} = 20 г; m_{по} = 20 г; m_{кт} = 20 г; τ = 20 мин

3.4. Влияние радиационного облучения

При увеличении дозы облучения от 50 до 500 кГр выход жидких продуктов увеличивается от 54,2 до 68,5 мас.%. Дальнейшее увеличение дозы до 500 кГр не оказывает существенного влияния на степень ожигения угля. Следует отметить, что предварительное облучение угля приводит к увеличению выхода керосино-газойлевой фракции (таблица 6, рис. 5).

При дозах выше 150 кГр резко усиливается разрыв сопряженных связей в угле, что ведет к значительному уменьшению концентрации парамагнитных центров. Вероятно, максимум разрыва химических связей в боковых цепях угля при дозе 150 кГр приводит к увеличению выхода керосино-газойлевой фракции топлива. На спектры ЭПР влияют также содержащиеся в угле ионы трехвалентного железа. При облучении катализатора также происходит увеличение ионов трехвалентного железа.

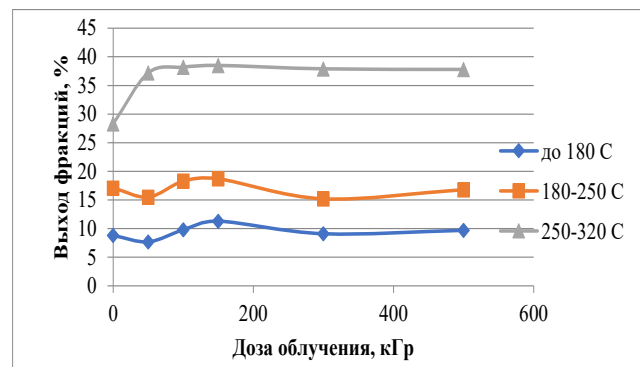


Рис. 5. Зависимость выхода фракций от дозы облучения исходного угля.

При дозах выше 150 кГр резко усиливается разрыв сопряженных связей в угле, что ведет к значительному уменьшению концентрации парамагнитных центров. Вероятно, максимум разрыва химических связей в боковых цепях угля при дозе 150 кГр приводит к увеличению выхода керосино-газойлевой фракции топлива. На спектры ЭПР влияют также содержащиеся в угле ионы трехвалентного железа. При облучении катализатора также происходит увеличение ионов трехвалентного железа.

Спектры ЭПР показали, что при дозе облучения 150 кГр концентрация свободных радикалов наибольшая и составляет $2,6 \cdot 10^{17}$ спин/г.

Как следует из рис. 6, суммарный ВЖП удовлетворительно коррелирует с концентрацией свободно-радикальных состояний (СРС). Согласно полученным данным, можно предположить, что облучение электронным пучком приводит как к образованию органических радикалов, так и к изменению состава соединений железа.

Функция, описывающая суммарный ВЖП G (x, y) от дозы облучения x и от спиновой концентрации y, следующая:

$$G(x, y) = 0,25x + 31,45y - 0,13x \cdot y \quad (3)$$

Воспроизводимость функции приведена в таблице 7.

3.5. Механическое воздействие

Как показывают результаты исследований (табл. 8) при гидрогенизации диспергированных углей выход жидких продуктов возрастает

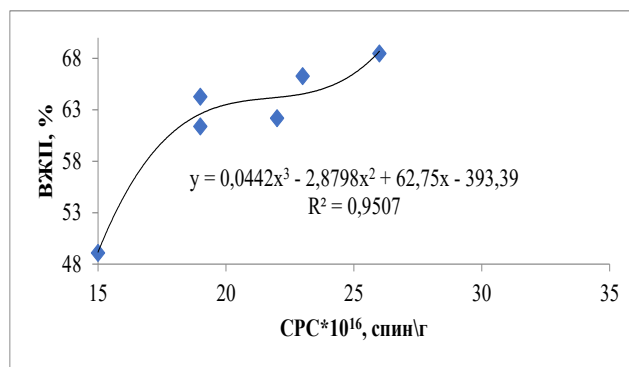


Рис. 6. Зависимость суммарного выхода жидких продуктов гидрогенизации угля от СРС.

Таблица 7. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по ВЖП в зависимости от дозы облучения x и от спиновой концентрации

№	ВЖП, мас. %		Δ (эксп.-расч.)	100· Δ /эксп., %
	эксперимент	расчет		
1	49,10	47,18	1,92	3,91
2	61,40	60,24	1,16	1,89
3	66,30	68,25	-1,95	-2,94
4	68,50	70,00	-1,50	-2,19
5	62,20	60,71	1,49	2,40
6	64,30	64,60	-0,30	-0,47

ет. Максимальный выход наблюдается при 30-минутной обработке. Дальнейшее увеличение времени диспергирования существенно не влияет на выход жидких продуктов. Очевидно, при длительной механоактивации в этих условиях устанавливается динамическое равновесие: скорость образования свободных радикалов за счет механодеструкции становится соизмеримой со скоростями их рекомбинации.

Об этом свидетельствует исследование парамагнитных свойств исходного и предварительно диспергированных углей методом ЭПР (табл. 8).

Метод ЭПР показал высокую информативность при изучении строения природных органических соединений в частности углей. Спектры ЭПР природных высокомолекулярных соединений характеризуются бесструктурностью, что обусловлено наличием различных типов парамагнитных центров (ПМЦ). При работе с угольными веществами обычно используют три основные характеристики спектров ЭПР, g -фактор, ширину линий (H) и концентрацию парамагнитных центров. Спектры ЭПР углей и продуктов их каталитической гидрогенизации (гидрогенизат) регистриро-

вали в виде первой производной линий поглощения на спектрометре *JOEL JES-FA200*.

При механоактивации угля наблюдается увеличение концентрации трехвалентного железа. То есть часть железа, находящаяся в двухвалентном состоянии, в результате механоактивации переходит в трехвалентное состояние. Возможно, эти изменения в угольной макромолекуле могут положительно влиять на процесс гидрогенизации и приводят к возрастанию выхода жидких продуктов.

На рис. 7 показано как выход отдельных фракций зависит от времени механической обработки угля. Выявлено, что между СРС и ВЖП существует удовлетворительная нелинейная зависимость, график которой представлен на рис. 8. По данным таблицы 8 в сериях эксперимента давление меняется незначительно (от 2,8 до 3,4 МПа), поэтому суммарный ВЖП можно представить как функцию $G(t, n)$ от двух переменных: времени обработки t и СРС n .

Математическая обработка данных таблицы 8 методом нелинейной регрессии показала следующую зависимость:

$$G(t, n) = 1.55 \cdot t + 24,84 \cdot n - 0,61 \cdot t \cdot n \quad (4)$$

Таблица 8. Влияние механохимической обработки угля на выход жидких продуктов.

Время обработки, мин	P_{\max} , МПа	ВЖП, % с $T_{\text{кип}}$, °C			Σ ВЖП, %	Выход газа+шлама, %	Потери, %	СРС, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180	180-250	250-320				
0	2,8	7,8	16,1	25,2	49,1	39,8	6,0	1,9
15	3,0	7,5	16,5	39,4	63,4	35,1	1,5	2,8
30	3,2	12,8	18,5	35,5	66,8	30,6	2,6	3,6
45	3,3	9,8	17,7	35,9	63,4	34,4	2,2	3,1
60	3,4	9,3	16,2	36,2	61,7	33,9	4,4	2,7

Примечание. Катализатор – боксит №110; $m_{\text{кт}} = 0,5$ г; $T = 400$ °C; $\tau = 20$ мин; $m_{\text{угля}} : m_{\text{по}} = 1:1,5$.

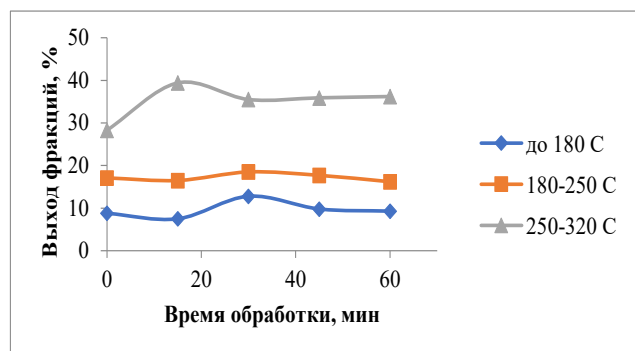


Рис. 7. Зависимость выхода фракций гидрогенизации от времени механохимической обработки исходного угля.

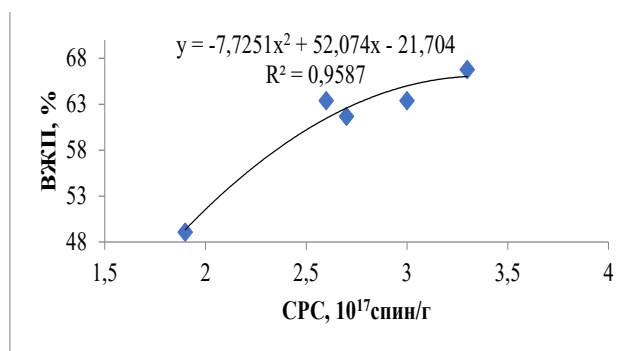


Рис. 8. Зависимость ВЖП от СРС при гидрогенизации механоактивированного угля.

Таблица 9. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по ВЖП в зависимости от времени обработки и СРС

№	ВЖП, мас. %		$\Delta = (\text{эксп.} - \text{расч.})$	$100 \cdot \Delta / \text{эксп.}, \%$
	эксперимент	расчет		
1	49,1	47,2	1,90	3,87
2	63,4	64,14	-6,74	-1,17
3	66,8	68,35	-1,55	-2,32
4	63,4	62,24	1,16	1,83
5	61,7	61,61	0,09	0,15

В таблице 9 приведены данные, показывающие воспроизводимость функции $G(t, n)$ экспериментальных данных, наглядно показывающий зависимость ВЖП при гидрогенизации механоактивированного угля от времени (рис. 7) обработки и СРС (рис. 8).

4. Заключение

На основании полученных результатов можно сделать вывод о достаточно высокой активности железорудных катализаторов в процессе гидрогенизации угля Шубаркольского месторождения, причем их активность зависит от содержания Fe_2O_3 . Модифицирование катализаторов добавками элементарной серой (0,75-1,25%) позволяет увеличить выход жидких продуктов на 13,0-18,8% по сравнению с осуществлением процесса в присутствии немодифицированных катализаторов.

Предложен новый подход к направленному гидрогенизационному превращению угля в моторное топливо различных фракции с использованием методов озонлиза, механохимической и радиационной обработке исходного угля и показано, что озонирование

угля позволяет при гидрогенизации увеличить выход жидких продуктов на 13,3% и механохимическая активация угля приводит к увеличению выхода бензиновой фракции на 30%, радиационная обработка повышает выход керосино-газойлевой фракций на 13%. Технология гидрогенизации угля с предварительным озонированием, механохимической и радиационной активацией исходного сырья позволяют не только повысить выход жидких продуктов и улучшить их качество, но также значительно приблизить ее к малоотходной и экологически чистой.

Литература

- [1]. Каирбеков Ж.К., Токтамысов М.Т., Жалгасулы Н., Ешова Ж.Т. Комплексная переработка бурых углей Центрального Казахстана. – Алматы: Қазақ университеті, 2014. – 278 с.
- [2]. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
- [3]. Смуткина З.С., Секриеру В.И., Кричко И.Б., Скрипченко Г.Б. Влияние радиации на термические преобразования углей // Химия твердого топлива. – 1983. – №1. – С.37.

- [4]. Шарыпов В.И., Барышников С.В., Чумаков В.Г. и др. Термокаталитическое растворение бурого угля в тетралине после модификации угля низкотемпературной термообработкой // Химия твердого топлива. – 1995. – №6. – С.39.
- [5]. Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г. и др. Низкотемпературное окисление бурого угля и его реакционная способность в процессах термического растворения // Химия твердого топлива. – 1996. – №3. – С.134.
- [6]. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гагарин С.Г. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых угле. – М: НТК «Трек», 2007. – 152 с.
- [7]. Kuhlmann E.J., Dick J.Y., Guptill R.P., Dyke C.A., Zang H.K. Coal liquefaction using a hydrogenated creosote oil solvent. H-atom transfer from hydrogen donor components in the solvent // Fuel. – 1985. – Vol.64, №11. – P.1552–1557.
- [8]. Ермолдина Э.Т. Переработка твердых горючих ископаемых. – Алматы: BTS print, 2014. – 260 с.
- [9]. Kairbekov Z.K., Maloletnev A.S., Dzheldybaeva I.M., Sabitova A.N., Ermoldina E.T. Application of Mechanochemical Activation and γ -Radiation to Increase the Reactivity of Coal from the Shubarkol Deposit in Hydrogenation // Solid Fuel Chemistry. – 2018. – Vol.52, №1. – P.21–25.
- [10]. Патент на полезную модель РК №5277 с приоритетом от 31.01.2020г. Способ получения жидких продуктов из угля методом гидрогенизации // Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Джелдыбаева И.М., Каирбеков А.Ж., Суймбаева С.М. – Оpubл. 02.10.2020. Бюл. №39.
- [11]. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог-справочник / Под общей редакцией В.М. Щадова / Сост. Г.С. Головин, А.С. Малолетнев. – М.: НТК «Трек», 2007. – 292 с.
- [12]. Бекаев Л.С. Мировая энергетика и переход к устойчивому развитию: Новосибирск: Наука, 2000. – 300 с.
- [13]. Рубан В.А. Современное состояние процессов обогащения углей // Химия твердого топлива. 2005. – №1. – С.101-106.
- [14]. Гагарин С.Г., Бороновец Т.М. Модификация углей при обработке водородом в мягких условиях // Химия твердого топлива. – 2006. – №3. – С.43–51.
- [15]. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М: МГУ, 2003. – 556 с.

References

- [1]. Kairbekov ZhK, Toktamysov MT, Zhalgasuly N, Eshova ZhT (2014) Complex processing of brown coals of Central Kazakhstan [Kompleksnaya pererabotka buryh uglej Central'nogo Kazahstana]. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. (in Russian)
- [2]. Khrenkova TM (1993) Mechanochemical activation of coals [Mekhanohimicheskaya aktivaciya uglej]. Nedra, Moscow, RF. (in Russian)
- [3]. Smutkina ZS, Secrieru VI, Krichko IB, Skripchenko GB (1983) Chemistry of solid fuels [Himiya tverdogo topliva]. 1:37. (in Russian)
- [4]. Sharypov VI, Baryshnikov SV, Chumakov VG (1995) Solid Fuel Chemistry [Himiya tverdogo topliva]. 6:39. (in Russian)
- [5]. Sharypov VI, Baryshnikov SV, Beregovtsova NG (1996) Solid Fuel Chemistry [Himiya tverdogo topliva]. 3:134. (in Russian)
- [6]. Gyulmaliev AM, Golovin GS, Gagarin SG (2007) Classification of fossil fuels according to structural and chemical indicators and the main ways of using fossil coal [Klassifikaciya goryuchih iskopaemyh po strukturno-himicheskim pokazatelyam i osnovnye puti ispol'zovaniya iskopaemyh uglej]. NTK «Trek», Moscow, RF. (in Russian)
- [7]. Kuhlmann EJ, Dick JY, Guptill RP, Dyke CA, Zang HK (1985) Fuel. 64(11):1552–1557. DOI:10.1016/0016-2361(85)90372-2
- [8]. Ermoldina ET (2014) Processing of solid fossil fuels [Pererabotka tverdyh goryuchih iskopaemyh] BTS print, Almaty, Kazakhstan. (in Russian)
- [9]. Kairbekov ZK, Maloletnev AS, Dzheldybaeva IM, Sabitova AN, Ermoldina ET (2018) Solid Fuel Chemistry. 52(1):21–25. DOI:10.3103/S0361521918010032
- [10]. Kairbekov ZhK, Maloletnev AS, Dzheldybaeva IM, Kairbekov AZh, Suymbaeva SM (2020) Method for obtaining liquid products from coal by hydrogenation [Sposob polucheniya zhidkih produktov iz uglya metodom gidrogenizacii]. Utility model patent of the Republic of Kazakhstan № 5277.
- [11]. Under the general editorship of Shchadova VM. Comp. Golovin GS, Maloletnev AS (2007) Integrated processing of coal and increasing the efficiency of their use. Catalog-reference book [Kompleksnaya pererabotka uglej i povyshenie effektivnosti ih ispol'zovaniya. Katalog-spravochnik]. NTK «Trek», Moscow, RF. (in Russian)
- [12]. Bekaev LS (2000) World energy and transition to sustainable development [Mirovaya energetika i perekhod k ustojchivomu razvitiyu]. Nauka, Novosibirsk, RF. (in Russian)

- [13]. Ruban VA (2005) Chemistry of solid fuels [Himiya tverdogo topliva]. 1:101–106. (in Russian)
- [14]. Gagarin SG, Boronovets TM (2006) Chemistry of solid fuels [Himiya tverdogo topliva]. 3:43–51. (in Russian)
- [15]. Gyulmaliev AM, Golovin GS, Gladun TG (2003) Theoretical foundations of coal chemistry [Teoreticheskie osnovy himii uglya] MGGU, Moscow, RF. (in Russian)

Increasing the reactivity by various physico-chemical methods in the processes of hydrogenation processing of coal

Zh. Kairbekov¹, I.M. Dzheldybaeva^{1*}, S.M. Suymbaeva¹, A.N. Sabitova²

¹Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Avenue, 71, Almaty, Kazakhstan

²Shakarim University, Shugaeva st. 163, Semey, Kazakhstan

Abstract

This article presents the results of hydrogenation processing of coal from the Shubarkol deposit in the presence of natural bauxites from the Turgai deposit of the Republic of Kazakhstan. It has been found that the modification of iron-containing catalysts with additions of elemental sulfur (0.75–1.25%) makes it possible to increase the yield of liquid products to 62.3–67.3%. The positive role of preliminary ozonation of coal is shown, which makes it possible to increase the yield of total liquid products by 13.3% during hydrogenation. To reveal the effect of radiation exposure on the yield of liquid products, the coal and catalyst were preliminarily irradiated with an electron beam at an electron accelerator LU-6. In this case, the yield of liquid products increases from 54.2 wt.% to 68.5 wt.%. To identify the effect of mechanical treatment on the hydrogenation process, the initial coal was crushed in a Polymix PX-MFC 90 D mill for 15–60 min. The maximum yield is observed at 30 min treatment. The EPR method has shown that during the radiation and mechanochemical processing of coal, an increase in the concentration of CPC and ferric iron is observed. These changes in the carbon macromolecule can positively influence the hydrogenation process and lead to an increase in the yield of liquid products.

Keywords: coal, hydrogenation, catalyst, reactivity, ozonolysis, radiation exposure, mechanical treatment, yield of liquid products.

Әртүрлі физико-химиялық әдістермен көмірді өңдеу процесінің реакциялық қабілеттілігін арттыру

Ж. Қайырбеков¹, И.М. Желдыбаева^{1*}, С.М. Суымбаева¹, А.Н. Сабитова²

¹Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институты, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

²Шәкәрім атындағы университет, Шұғаева көш. 163, Семей қ., Қазақстан

Аңдатпа

Бұл мақалада Қазақстан Республикасының Торғай кен орнының табиғи бокситтерінің қатысуымен Шұбаркөл кен орнының көмірін гидрогенизациялық өңдеудің нәтижелері келтірілген. Құрамында темірі бар катализаторларды элементті күкіртпен (0,75–1,25%) модификациялау сұйық өнімдердің шығымын 62,3–67,3% - ға дейін арттыруға мүмкіндік беретіні анықталынды. Көмірді алдын-ала озондау гидрогенизация кезінде сұйық өнімдердің жалпы өнімділігін 13.3% арттыруға мүмкіндік берді. Сұйық өнімдердің шығымына радиацияның әсерін анықтау үшін көмір мен катализатор LU-6 электронды үдеткіште алдын ала сәулелендірілді. Бұл жағдайда сұйық өнімдердің шығымы 54,2 мас.% – дан 68,5 мас.% – ға артады. Гидрогендеу процесіне механикалық өңдеудің әсерін анықтау үшін бастапқы көмірді Polymix PX-MFC 90 D диірменінде 15–60 мин бойы ұсақталды. Ең жоғары өнімділік 30 мин өңдеуден кейін байқалады. ЭПР әдісі көмірді радиациялық және механикохимиялық өңдеу кезінде бос радикалдар концентрациясы мен үшвалентті темір концентрациясының жоғарылауы байқалатынын көрсетті. Көмір макромолекуласындағы бұл өзгерістер гидрогенизация процесіне оң әсер етуі мүмкін және сұйық өнімдер шығымын арттырады.

Кілт сөздер: көмір, гидрлеу, катализатор, реактивтілік, озонлиз, радиациялық әсер, механикалық өңдеу, сұйық өнімдердің шығымы.