

УДК 665.7.032.56:662.763

## ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ УГЛЯ В РАСПЛАВЕ. ВЛИЯНИЕ ЗОЛЬНОСТИ И ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЯ

Зубцов Е. И.

## SYNGAS TECHNOLOGY FROM COAL IN MELT. INFLUENCE ASH CONTENT AND VOLATILE COMPONENTS OF COAL

Zubcov E. I.

*Представлено исследование процесса конверсии углей различного состава водой в расплаве хлорида натрия. Определено влияние зольности и летучих компонентов угля на состав получаемого синтез-газа. Показано, что в расплаве хлорида натрия получаемый синтез-газ характеризуется отношением  $H_2/CO$  превышающим стехиометрическое в 3 и более раз за счет взаимодействия части воды с расплавом.*

**Ключевые слова:** уголь, конверсия, вода, зольность, летучие компоненты, расплав, синтез-газ

**Введение.** Для повышения эффективности промышленности Украины необходимо организовать эффективную переработку углей в газообразные и жидкие продукты, что позволит снизить импорт природного газа и нефти. Анализ литературы показывает, что передовые страны совершенствуют известные технологии конверсии угля 60–70-х годов XX века. Предлагаются новые направления конверсии твердых горючих ископаемых с использованием плазмы, тепловой энергии атомных станций и др. Разрабатываются и новые технологии конверсии угля в расплавах. Используются: металлические расплавы, обладающие высокой теплопроводностью, малой вязкостью, но интенсивно окисляющиеся и относительно дорогие; солевые расплавы, характеризующиеся меньшей теплопроводностью, но высокой летучестью и термической нестабильностью. Характерная особенность этих технологий: потребление кислорода, пара; применение совмещенных реакторов прямого теплообмена сырья и продуктов совместно протекающих эндо- и экзотермических реакций [1, 2]. Известные технологические и особенно кинетические данные по конверсии угля в расплавах

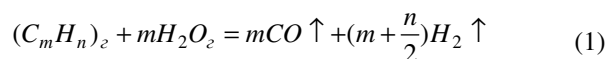
недостаточны, что не дает возможности эффективной реализации процесса.

Целью работы является создание эффективной технологии синтез-газа. Для решения поставленной цели предлагается новый процесс конверсии угля водой с энергообеспечением за счет окисления части угля воздухом в циркулирующем расплаве шлака [3].

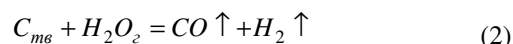
### Изложение основных материалов.

Рассматривая условия ввода реагентов в расплав, необходимо учитывать следующие химические реакции окислителя и угля:

– реакция продуктов пиролиза летучих компонентов угля с водой, углеводородными газами и водяным паром:



– основная реакция на границе раздела фаз «газ – жидкий расплав», «жидкий расплав – твердое тело» и «газ – твердое тело», между – углеродным остатком и пузырьком водяного пара в расплаве:



Интенсивное перемешивание реакционной системы газовыми потоками сырья, окислителя и продуктов реакции, а также использование мелкодисперсного твердого сырья способствует целевому процессу (1, 2) – диффузии реагентов к границе раздела фаз: «твердый углеродный остаток – водяной пар» или «газообразные углеводороды – водяной пар».

Для исследований процесса конверсии в расплаве использовались угли (табл. 1) с размерами частиц < 0,3 мм.

Таблица 1

## Состав исследованных углей

Уголь	Влажность, W <sup>p</sup>	Летучие вещества, V <sup>r</sup>	Зольность, A <sup>p</sup>	Горючая масса					Состав золы		
				C	H	N	O	S	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
				масс. %							
Газовый	5,9	41,3	7,2	81,0	5,7	2,0	11,0	0,3	47,3	4,2	0,4
Антрацит тип АШ	8,0	4,0	28,0	93,0	1,8	1,0	3,0	1,7	52,0	15,0	1,5
Антрацит Донецк	10,0	7,0	20,0	70,0	4,3	-	-	-	8,0	40,0	4,0
Каменный	7,5	22,8	12,0	86,0	4,5	1,5	3,1	3,2	-	-	-
Соленый	7,3	28,7	15,4	77,6	4,7	5,6	6,5	5,6	29,8	31,8	15,0

Исследование проводили с: предварительной загрузкой угля в расплав. В качестве расплава для лабораторных исследований выбран хлорид натрия.

В предварительно разогретый до рабочей температуры (1100–1373 К) реактор загружалась навеска смеси кристаллического хлорида натрия с углеродсодержащим материалом [3]. При этом происходило газовыделение и пиролиз летучих компонентов углей, а в расплаве оставался углеродный остаток. Предварительное удаление углеводородных газов позволяет изучать окисление только углерода – самой медленной стадии. После достижения однородности расплава (температура  $\geq$  1100 К) реакционная система продувалась азотом для полного удаления летучих компонентов, затем подавался окислитель: вода или воздух. При такой постановке эксперимента исследовалась лимитирующая стадия процесса конверсии угля в синтез-газ – реакция водяного пара с твердой фазой – углеродом.

**Результаты исследований.** Исследование пиролиза газового угля при температуре 1253 К (табл. 2) показало, что в газовую фазу переходят: водород, метан и оксиды углерода и азот. Присутствие в отходящих газах N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> обусловлено наличием в молодых углях кислород- и азотсодержащих органических соединений. При этом газовыделение составило 0,6 л/г<sub>угля</sub>. Результатом газовой выделенной летучих компонентов является углеродный остаток. Он составляет 96–60% энергетического потенциала угля [4, 5]. Строение углеродного остатка различных углей определяет скорость и производительность процесса получения синтез-газа.

Таблица 2

**Состав газа термического пиролиза газового угля (фракция < 0,3 мм, 41,3 масс. % летучих, T = 1253 К, высота расплава 110 мм, время выделения ~ 20 мин)**

Состав синтез-газа, об. %				H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	ΣH
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	ΣO	ΣO
68,9	8,0	22,1	1,1	8,6	6,8	11,1

Для изучения скорости реакции конверсии угля и степени превращения его в синтез-газ в реакционной зоне (расплаве) поддерживали избыток углерода. Основным показателем, определяющим условия конверсии, является степень зрелости угля,

его газосодержание и зольность (табл. 1). Первый параметр характеризует теплонапряженность процесса, второй и третий – скорость реакции. Совокупно эти характеристики углей определяют особенности конструкции реактора и режима работы, исключающего унос расплава, золы и углерода.

Угли имеют различный состав, количество летучих компонентов, и при окислении в расплаве имеют большую поверхность и высокую скорость химических превращений. Чтобы исключить влияние летучих компонентов на процесс конверсии твердой фазы угля их предварительно удаляли.

Проведена серия исследований конверсии углеродного остатка углей различной степени зрелости и содержания минеральных компонентов. Анализ технологических режимов работы в системе «твердое тело – испаряющаяся жидкость – расплав» («углеродный остаток – испаряющаяся вода – расплав хлорида натрия») показал, что использование барботажного режима в реакторе диаметром 31 мм при скорости газа на выходе из сопла (точка ввода) 20 м/с исключает унос расплава, золы, и углерода, газообразными продуктами реакции. Условия и экспериментальные данные процесса конверсии водой приведены в таблице 3.

Одним из важных параметров характеризующих процесс конверсии является состав получаемого синтез-газа и соотношение H<sub>2</sub>/CO в нем. При конверсии угля водой теоретическое соотношение H<sub>2</sub>/CO составляет ~ 1. В результате конверсии углей различных месторождений в расплаве NaCl получен синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub>/CO (табл. 3, столбец 8) от 3,7 до 7,2. Одно из объяснений полученного соотношения наличие реакций компонентов золы с водой. Работа с углеродным остатком исключает появление водорода, содержащегося в летучих компонентах исходного угля. Однако нет корреляции между данными, характеризующими зольность углей и столбцами 7 или 8 и 9 (табл. 3). То есть нельзя прийти к однозначному выводу, что высокое соотношение H<sub>2</sub>/CO и ΣH<sub>2</sub>/ΣO зависит только от зольности углей, которая изменяется в исследованных образцах почти в 4 раза: от 7,2 до 28,0 масс. %.

Таблиця 3

**Состав газа конверсии углей водой в расплаве NaCl  
(фракция ≤ 0,3 мм, T = 1253 К, расход воды 7 мл/ч,  
C<sub>с</sub> = 0,078 г/г<sub>р</sub>, время контакта 0,3 с)**

Серия		Состав синтез-газа, об. %				ΣCO+2CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO	(H <sub>2</sub> +2CH <sub>4</sub> )/(CO+2CO <sub>2</sub> )
1	2	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Газовый (Кузбасс, ш. Сибирская), зольность 7,2 масс. %								
1	Молоды	72,0	19,4	0,3	8,3	36,0	3,7	2,0
2		74,0	17,5	0,4	8,1	33,7	4,2	2,2
Каменный (Лисичанск ш. Мельникова), зольность 12,0 масс. %								
1	Молоды	72,8	14,9	0,3	12,0	38,9	4,9	1,9
2		72,5	13,9	0,3	13,3	40,5	5,2	1,8
Соленый (Днепропетровск), зольность 15,4 масс. %								
1	Молоды	73,9	19,5	1,4	5,2	29,9	3,8	2,6
2		74,5	17,2	1,0	7,3	31,8	4,3	2,4
Антрацит (Донецк), зольность 20,0 масс. %								
1	Молоды	75,6	16,0	1,0	7,5	31,0	4,7	2,5
2		75,4	15,3	1,4	8,0	30,3	4,9	2,5
Антрацит типа АШ (Ровеньки), зольность 28,0 масс. %								
1	Молоды	75,4	11,8	1,1	11,8	35,4	6,4	2,2
2		76,0	10,6	1,4	12,1	34,7	7,2	2,3

Экспериментальные данные, приведенные в таблице 3, сопоставлены с важными свойствами углей: содержание летучих веществ и зольность (рис. 1). Сравнение влияния этих параметров на

продукты реакции чисто условное, так как состав газовых продуктов определяется влиянием обоих параметров.

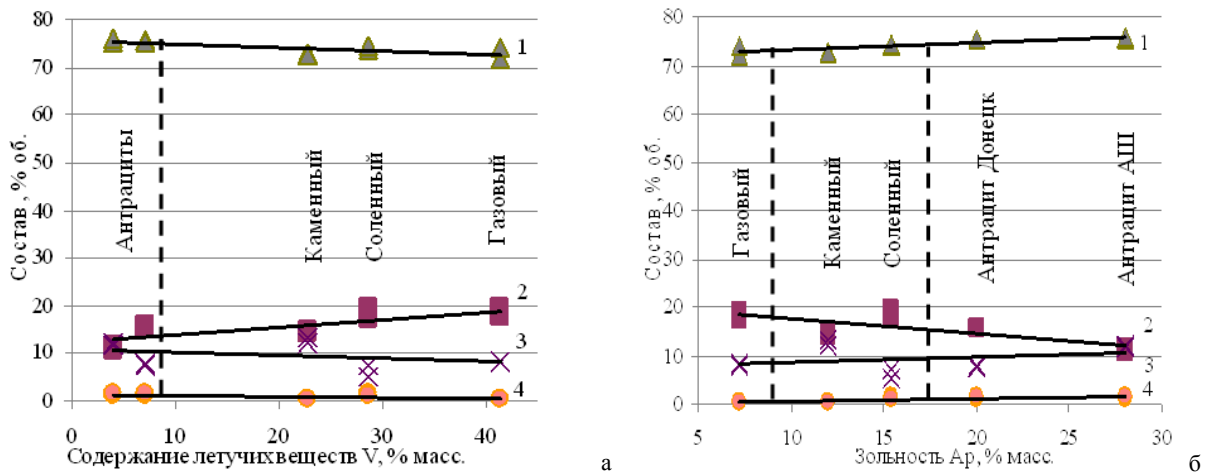


Рис. 1. Состав синтез-газа от содержания летучих компонентов (а) и зольности (б): 1–H<sub>2</sub>; 2–CO; 3–CO<sub>2</sub>; 4–CH<sub>4</sub>

Летучие компоненты предварительно удалены и не влияют на состав газовой фазы, но их выделение изменяет в разной степени пористость и внутреннюю поверхность углеродного остатка, что, повышает скорость процесса конверсии (рис. 1 а). Изменение состава продуктов конверсии носит хотя и небольшой, но четко выраженный характер: содержание CO растет, а H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, и CH<sub>4</sub> снижается. Увеличение внутренней поверхности угля при предварительной десорбции летучих газов должно повышать адсорбцию кислорода и скорость химической реакции с образованием CO и CO<sub>2</sub>.

Влияние зольности (рис. 1 б) на состав продуктов реакции носит противоположный характер: наблюдается рост содержания H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>,

CH<sub>4</sub> и снижение CO. Следует отметить, что H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> образуется при диссоциации воды, соответственно образование H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub> должны изменяться синхронно. Однако полученные результаты (рис. 1) не объясняют высокого соотношения H<sub>2</sub>/CO >> 1. Возможно, определенное влияние на состав газов конверсии угля оказывают и реакции восстановления оксидов металлов. Но однозначно утверждать, это нельзя.

Результаты с повышенным соотношением H<sub>2</sub>/CO до 10 были получены украинскими учеными при конверсии соленых углей [6]. Эксперименты проводили на проточной установке с реактором кипящего слоя диаметром 40 мм и расходом топлива 24–29 г/мин. Была проведена серия экспериментов с

углями України при атмосферному давленні с использованием смеси  $H_2O_{\text{пар}}/O_2$  от 2,7 до 30,9, при 933–1068 К в реакторе с псевдоожиженным слоем угля. При этом отношение  $H_2/CO$  увеличивались от 3,7 до 10,1. Эти результаты согласуются с данными табл. 3. Объяснение причин повышенного соотношения  $H_2/CO$  отсутствует. Указывается, что это связано с каталитическим действием щелочных металлов, имеющих в составе углей. На основании проведенных исследований по влиянию летучих компонентов угля, его зольности на процесс получения синтез-газа и обработки научно-технической литературы сделано предположение о возможном наличии реакций с расплавом NaCl, которые оказывают существенное влияние на состав продуктов реакции конверсии угля водой.

#### Выводы:

– доказано, что использование угля с высоким содержанием летучих компонентов при нагревании в расплаве приводит к их десорбции, что придает углю пористую структуру, повышая скорость конверсии и окисления, при этом высокая зольность затрудняет диффузию паров воды или воздуха к поверхности углерода и снижает скорость реакции;

– определено, что увеличение зольности угля ведет к росту отношения  $H_2/CO$  в продуктах реакции, а летучие компоненты угля наоборот ведут к снижению этого соотношения;

– показано, что конверсия угля в расплаве хлорида натрия при  $C/H_2O > 1$  образует синтез-газ с отношением  $H_2/CO$  от 3 до 10, за счет взаимодействия части воды с расплавом.

#### Литература

1. Нефедов Б. К. Современные промышленные технологии производства водорода и синтез-газа из угля / Б. К. Нефедов, Е. Г. Горлов, К. Б. Нефедов // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2008. – № 4. – С. 11 – 17.
2. Липкин Г. Коротко о разном. Новые процессы переработки угля в чистые топлива – «пасынки» НПЗ / Г. Липкин // НЕФТЕГАЗОВЫЕ технологии. – 2005. – № 11. – С. 60.
3. Газификация соленых углей в расплаве. Кинетика и технология / М. А. Гликин, Е. И. Зубцов, И. М. Гликina, В. Ю. Тарасов // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 3. – С. 24 – 32.
4. Саранчук В. И. Основы переработки горючих ископаемых. Ч. 1 / В. И. Саранчук, Е. И. Збыковский, Г. А. Власов. – Донецк: Східний видавничий дім, 2003. – 292 с. – ISBN 966-7804-61-5.
5. Братичак М. М. Хімія та технологія переробки вугілля / М. М. Братичак, С. В. Пиш'єв, М. І. Рудкевич. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с. – ISBN 966-8450-14-0.
6. Шендрік Т. Г. Соленые угли / Т. Г. Шендрік, В. И. Саранчук. – Донецк: Східний видавничий дім, 2003. – 296 с.

#### References

1. Nefedov B. K. Sovremennyye promyshlennyye tehnologii proizvodstva vodoroda i sintez-gaza iz uglja / B. K. Nefedov, E. G. Gorlov, K. B. Nefedov // Kataliz v himicheskoy i neftehicheskoy promyshlennosti. – 2008. – № 4. – С. 11 – 17.
2. Lipkin G. Korotko o raznom. Novyye processy pererabotki uglja v chistyye topliva – «pasynki» NPZ / G. Lipkin // NEFTEGAZOVYYE tehnologii. – 2005. – № 11. – С. 60.
3. Gazifikacija solenyh uglej v rasplave. Kinetika i tehnologija / M. A. Glikin, E. I. Zubcov, I. M. Glikina, V. Ju. Tarasov // Himichna promislovist' Ukraїni. – 2008. – № 3. – С. 24 – 32.
4. Saranchuk V. I. Osnovy pererabotki gorjuchih iskopaemyh. Ch. 1 / V. I. Saranchuk, E. I. Zbykovskij, G. A. Vlasov. – Doneck: Shidnij vidavnichij dim, 2003. – 292 s. – ISBN 966-7804-61-5.
5. Bratichak M. M. Himija ta tehnologija pererobki vugillja / M. M. Bratichak, S. V. Pish'ev, M. I. Rudkevich. – L'viv: Beskid Bit, 2006. – 272 s. – ISBN 966-8450-14-0.
6. Shendrik T. G. Solenyye ugli / T. G. Shendrik, V. I. Saranchuk. – Doneck: Shidnij vidavnichij dim, 2003. – 296 s.

#### Зубцов Є. І. Технологія синтез-газу з вугілля в розплаві. Вплив зольності та летких компонентів вугілля

*Представлено дослідження процесу конверсії вугілля різного складу водою в розплаві хлориду натрію. Визначено вплив зольності і летких компонентів вугілля на склад синтез-газу. Показано, що в розплаві хлориду натрію синтез-газ, що отримується, характеризується відношенням  $H_2/CO$ , що перевищує в 3 і більше разів стехіометричне за рахунок взаємодії частини води з розплавом.*

**Ключові слова:** вугілля, конверсія, вода, зольність, леткі компоненти, розплав, синтез-газ

#### Zubcov E. I. Syngas technology from coal in melt. Influence ash content and volatile components of coal

*Studies of the coal conversion in melt are presented. Influence of ash and volatile components of coal derived syngas composition are determined. Obtained that the ash content lead to increase the hydrogen content in the syngas and volatile components of coal contrary lead to increase the carbon oxides. It is shown that the resulting syngas in melt of sodium chloride, characterized  $H_2/CO$  ratio in excess of 3 or more times stoichiometric. The observed increase  $H_2/CO$  ratio is due to the adverse reaction of the gasifying agent – water with heat transfer systems - molten sodium chloride.*

**Keywords:** coal, conversion, water, ash, volatile components, melt, syngas

**Зубцов Євген Іванович** — к.т.н., старший викладач кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Северодонецьк) [mining\\_07@mail.ru](mailto: mining_07@mail.ru)

Рецензент: Глікін М. А. - д.т.н., професор