

## The Prospect Methods of Ash-Free Coal Manufacture from Power-Generating Coals (Review)

**Osipov A.M., Shendrik T.G.,  
Popov A.F., Grishchuk S.V.**

*The Institute of Physical Organic  
and Coal Chemistry of NASU, Donetsk*

The brief comparison of ash-less coal obtaining methods is performed. The main attention is given to hyper coal production as the most perspective method of ash-free coal with ash content below 0,02 wt.% manufacture. The method substantially is thermal extraction up to 70 wt. % of raw power-generating coals organic part by solvents such as carbonization waste products. Ash-free coal is characterized by increased calorific value. The emission of carbon, sulfur and nitrogen oxides during its combustion is decreased. Hyper coal can be applied for direct injection into gas turbine, gasification into synthesis gas, as the addition to coke blend, for iron and other metals direct melting, for high-grade carbon adsorbents obtaining. It is estimated that hyper coal cost will exceed raw coal price only on 15–25 %.

**Key words:** thermal coal extraction, ash-free coal, hyper coal.

Received April 13, 2009

УДК 662.76:622.7.002.82

## Электрохимическая газификация угля. 2. Термодинамические расчеты

**Трошенькин В.Б., Маркосова В.П., Трошенькин Б.А.**

*Институт проблем машиностроения НАН Украины, Харьков*

Проведен термодинамический анализ процесса электролиза водно-угольной суспензии в сравнении с электролизом воды. Показано, что термодинамика не ограничивает скорость вытеснения водорода из воды углеродом. Обсуждены перспективы достижения конкурентоспособности разрабатываемого процесса с учетом колебаний стоимости природного газа.

**Ключевые слова:** электрохимическая газификация угля, термодинамика.

Проведено термодинамічний аналіз процесу електролізу водно-вугільної суспензії в порівнянні з електролізом води. Показано, що термодинаміка не обмежує швидкість витиснення водню з води вуглецем. Обговорено перспективи досягнення конкурентоспроможності процесу, що розроблюється, з урахуванням коливань вартості природного газу.

**Ключові слова:** електрохімічна газифікація вугілля, термодинаміка.

Уголь — основной энергоресурс Украины. Большую часть энергии добываемого угля тепловые электростанции (ТЭС) бесполезно рассеивают в окружающую среду с продуктами сгорания и конденсации. Весьма сомнительно, чтобы предпринимаемые в настоящее время усилия по совершенствованию технологии тепловых процессов привели к преодолению ограничений, накладываемых вторым законом тер-

модинамики на повышение КПД ТЭС. Поскольку тепло невозможно полностью переработать в кинетическую энергию, то идти по пути преобразования химической энергии в тепловую, а затем в механическую бесперспективно. Нагретое упругое рабочее тело необходимо вернуть в его начальное состояние, следовательно, часть энергии неизбежно уходит в холодильник.

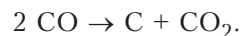
Выход из сложившейся ситуации видится в переходе от тепловых процессов производства электроэнергии к электрохимическим, основанным на применении топливных элементов (ТЭ). Как известно, КПД ТЭ примерно в 2 раза выше КПД ТЭС. Но возможность применения ТЭ для энергетики больших мощностей ограничивается малой скоростью диффузионных процессов в электролитах. На практике плотность потока энергии очень мала, и с 1 м<sup>2</sup> электродов можно снимать только 200 Вт. Для мощности 100 МВт рабочая площадь электродов достигнет 1 км<sup>2</sup>, и нет надежды, что капзатраты на сооружение такой электростанции оправдаются генерируемой ею электроэнергией [1].

Эти выводы были сделаны в период безудержного роста городов и возникновения возле них крупных промышленных предприятий. В связи с этим ввод в эксплуатацию мощных ТЭС был жизненно необходимым. Сейчас в развитых странах наблюдается обратная тенденция: рассредоточение населения и объектов приложения труда на значительной территории. Не следует также забывать о фермерских хозяйствах, геологических базах, метеорологических станциях и других автономных потребителях электроэнергии и тепла. В складывающихся условиях более оправданным становится строительство электростанций малой мощности. В недалекой перспективе по мере истощения запасов нефти и газа такие электростанции будут работать на угле.

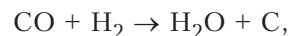
Первые годы XX ст. были переломными в развитии электрохимических генераторов (ЭХГ), в том числе укомплектованных угольными ТЭ. Поскольку уголь плохой проводник электричества, из него нельзя сделать хорошие электроды. Необратимые потери в поверхностных слоях электродов создают дополнительные технические трудности. Данные обстоятельства не позволили реализовать непосредственное превращение химической энергии угля в электрическую. Тем не менее, выполненные ранее исследования не оказались полностью безрезультатными. Так, во многих опытах было замечено, что электрохимическая активность угля с повышением температуры значительно возрастает [2, 3]. Эта особенность послужила основой для разработки процесса электролиза водноугольной пульпы с последующим использованием получаемого водорода в ТЭ [4].

Обращение именно к электрохимической газификации угля не является случайным. Газификацию угля проводят большей частью при температуре выше 1000 °С. В этих условиях, кроме водорода и диоксида углерода, образует-

ся значительное количество монооксида углерода. Полученный генераторный газ трудно использовать в ТЭ из-за разложения СО по уравнению (реакция Будуара):



При охлаждении генераторного газа ниже 700 °С начинается реакция [5]:



в результате чего на электродах и в трубопроводах осажается сажа, что создает дополнительное сопротивление газовым потокам и блокирует поверхности электродов [6, 7].

Этот недостаток исключается при электрохимическом способе получения газов. Для смещения реакции взаимодействия углерода с водой в сторону образования стойких к разложению водорода и диоксида углерода достаточно поддерживать температуру в электролизере 250–300 °С и давление 3–25 МПа. Скорость образования водорода в этом случае находится в пределах  $(2,50\text{--}6,57) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Однако для массового внедрения предлагаемой технологии скорости газовыделения должны быть на 2–3 порядка выше наблюдаемых в опытах [8].

Прежде чем приступать к дальнейшим экспериментальным исследованиям, необходимо выяснить причины столь низкой интенсивности процесса. В этой связи целесообразно выполнить термодинамический анализ и вскрыть кинетические закономерности протекающих в электролизере реакций. Данная работа решает поставленную задачу. В статье представлены некоторые элементарные аспекты практической термодинамики, оценены омические и другие сопротивления электролизера, с учетом близких по физической природе процессов составлено представление о возможности 100 %-го преобразования угля анодным окислением. Кроме того, рассматриваются некоторые вопросы совершенствования экспериментальных стендов, обсуждаются экономические аспекты проблемы.

Требуемую ясность в отношении закономерностей процесса газовыделения можно получить, сравнивая электролиз воды с электролизом угольной пульпы. На рис.1 дан график зависимости энергии Гиббса ( $\Delta G_i^\circ$ ) и теплоты диссоциации паров воды ( $\Delta H^\circ$ ) от температуры (в пределах 300–1750 К). Здесь же нанесена кривая для жидкой воды вплоть до 450 К. Функции  $\Delta G_i^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  показаны сплошными линиями. Из расчетов следует, что обратимый термодинамический потенциал разложения воды составляет 1,23 В, с повышением температуры до

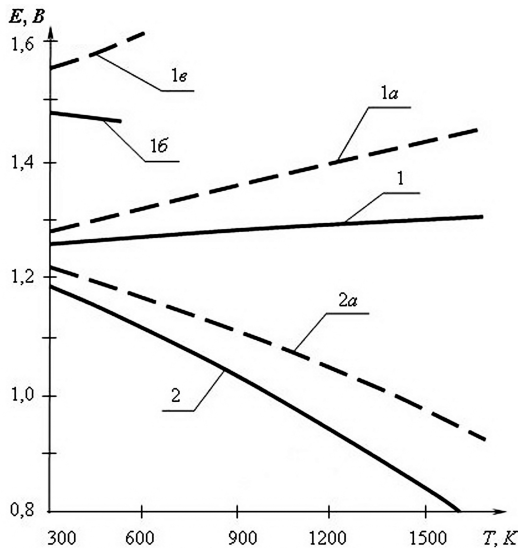


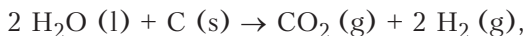
Рис.1. Термодинамика электролиза воды при разных температурах: 1 –  $\Delta H_t^\circ$ ; 1а – то же, рассчитанная при  $P_{\text{газ}} = 7$  МПа для практических газовых смесей; 1б – то же, для воды; 2 –  $\Delta G_t^\circ$ ; 2а –  $\Delta G_t^\circ + P dV$  (при 7 МПа для практических газовых смесей).

1000 К его значение падает до 0,99 В, то есть имеются резервы для снижения расхода электроэнергии на единицу генерируемого водорода.

Штриховые линии графика отображают соответствующие значения, рассчитанные для средних газовых смесей в промышленных электролизерах, работающих при давлении около 7 МПа. Для низкотемпературных электролизеров, использующих в качестве сырья жидкую воду, термонеutralная работа будет происходить при напряжении 1,55–1,60 В, а для высокотемпературных систем (1200 К), работающих на парах воды, – при 1,40–1,45 В.

Необходимо принимать во внимание действительные тепловые потребности процесса, учитывая член  $PdV$  при ожидаемом давлении получаемого газа. Последний фактор особенно важен, поскольку последующее физическое сжатие менее эффективно, чем непосредственно образование водорода при давлении, требуемом для его хранения. В будущем оно составит 7,0 МПа [9, 10].

Аналогичные расчеты при использовании угля и электричества для разложения воды были выполнены Coughlin и Farooque [11]. Суммарная реакция взаимодействия углерода с водой протекает по уравнению

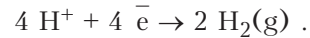


где l – жидкость; s – твердое тело; g – газ.

Такой электрохимический процесс газификации включает анодное окисление угля на электроде:



в комбинации с соответствующей реакцией на катоде:



Обратимый термодинамический потенциал определяют из стандартного значения свободной энергии реакции:

$$E^\circ = -\Delta G_t^\circ / (n F),$$

где F – число Фарадея; n – количество F, участвующих в электрохимической реакции.

Результаты расчетов представлены на рис.2. Видно, что обратимый термодинамический потенциал уменьшается с увеличением температуры от 0,21 В при комнатной температуре и достигает примерно нуля при 250 °С.

Напряжение, равное  $E^\circ$ , необходимо теоретически для разложения водно-угольной суспензии на диоксид углерода и водород. Но этот процесс, как и в случае электролиза воды, является эндотермическим, поэтому к ячейке необходимо подводить тепло в количестве

$$Q = T \Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G_t^\circ.$$

В противном случае ячейка будет охлаждаться.

Здесь же на графике нанесены значения  $E_{\text{ТН}}$  – так называемого термонеutralного напряжения. Как видим,  $E_{\text{ТН}}$  близко по величине к 0,45 В и относительно нечувствительно к температуре. При этом напряжении генерирование газов при 25 °С будет происходить без подвода

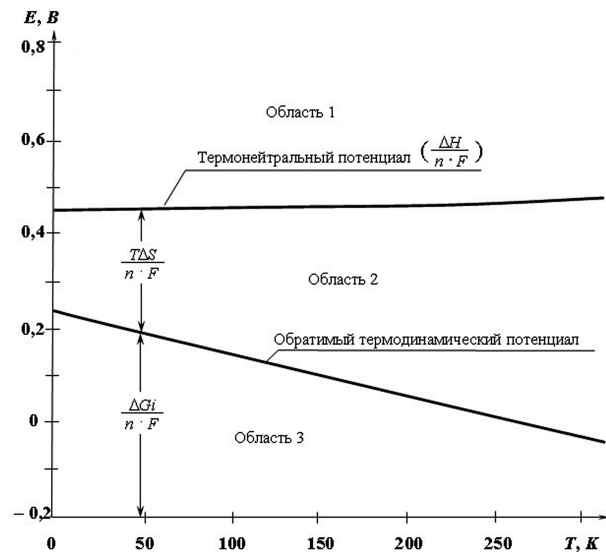


Рис.2. Влияние температуры на обратимый равновесный (open-circuit – разомкнутая цепь) потенциал и теоретический, не зависящий от температуры, потенциал для водно-угольного электролиза [11].

тепла извне. Если рабочее напряжение превышает величину  $E_{\text{тн}}$ , то это означает, что электрическая энергия подается сверх требования энтальпии реакции, и этот избыток будет отводиться из электролизера в виде тепла.

Из сравнения данных, представленных на рис.1 и 2, следует, что термонеutralное напряжение электролиза угольной пульпы примерно в 3,5 раза ниже, чем при электролизе воды. Отсюда вытекает возможность значительного снижения расхода электроэнергии в процессе производства водорода.

Кривые на рис.2 являются границами следующих условий: область 1 — выше не зависящего от температуры напряжения неиспользованное тепло выделяют из избытка электрической энергии, подведенной к ячейке; область 2 — при этом напряжении подведенная электрическая энергия достаточна только для компенсации свободной энергии и термических требований; область 3 — получение водорода невозможно ниже этого напряжения, которое достаточно только для компенсации свободной энергии, но не термических требований.

Термонеutralное напряжение в случае получения водорода электролизом воды при 7,0 МПа примерно на 30 % выше напряжения, рассчитанного для стандартных условий. Для производства водорода электролизом водноугольной пульпы при 20 МПа величина термонеutralного напряжения составит 0,9 В.

В случае реализации электрохимической газификации угля необходимо часть энергии в количестве  $Q = T \Delta S$  подводить к электролизеру, сжигая уголь.

Ожидаемый термодинамический КПД процесса при 150 °С достигает примерно 90 % [11].

Итак, можно констатировать, что термодинамика не ставит каких-либо ограничений на проведение электролиза угольной пульпы.

Выполненный анализ касается лишь энергетических характеристик взаимодействующих веществ определенного объема. По мере измельчения угля в действие вступают поверхностные силы, без учета которых нельзя выяснить вероятность 100 %-го преобразования угля анодным окислением.

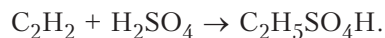
Уголь не смачивается водой, но при электролизе пульпы в воду попадают углеводороды. По данным [12], в конденсате, полученном при охлаждении генерируемых газов, обнаружены кислоты, метанол, этанол, метилформиат, диэтиловый эфир, этилформиат. Эти вещества могут абсорбироваться на частичках угля и придавать им определенный заряд. В результате при достижении размеров реагирующих частиц 3–

50 мкм могут образовываться устойчивые золи [13]. В зависимости от того, какой заряд в итоге приобретут частицы, их масса в целом движется к катоду или аноду, причем возможна коагуляция дисперсной фазы. Поведение коллоидных систем будет изменяться от одного сорта угля к другому. Поэтому для части углей процесс не сможет идти до конца. Очевидно, что количественные соотношения могут быть установлены лишь экспериментально.

Для оценки сопротивлений, имеющих место при электрохимической газификации угля, вначале рассмотрим кинетические характеристики электролиза воды. Для проведения процесса электролиза с конечной силой тока, помимо термодинамически обратимых электродных потенциалов и перенапряжения выделения газов, необходимо преодолеть потери напряжения из-за омических сопротивлений по пути тока через ячейку. Кроме того, дополнительные сопротивления могут быть связаны с концентрационной поляризацией, возникающей вследствие изменений концентрации электролита в ходе электролиза. На катоде возможно выделение осадка, если в электролите присутствуют примеси в виде соединений свинца, олова, цинка, железа, хрома, молибдена и некоторых других металлов [14].

Перечисленные факторы, определяющие расход энергии при электролизе воды, будут иметь место и при электролизе угольной пульпы. В работе [8] было выявлено существенное влияние на процесс соединений, входящих в состав неорганической части угля, а также генерируемых газов, насыщающих приэлектродное пространство. Для снижения влияния этих эффектов необходима интенсивная циркуляция потоков в аппарате с применением газопоглощающих жидкостей.

Вероятны также реакции синтезируемых в ходе процесса углеводородов с кислым электролитом. Например, ненасыщенные углеводороды могут взаимодействовать по уравнению



Углеводороды могут полимеризовываться на поверхности электродов, выводя их из строя [2]. По-видимому, из электролита периодически следует выводить примеси и восполнять потери серной кислоты.

Большинство намеченных мероприятий будет выполнено в ходе экспериментов на стеклянном и металлическом стендах (повышенное давление и температура). Схема лабораторной установки представлена на рис.3. Электролитическая ячейка, выполненная из стекла, разделе-



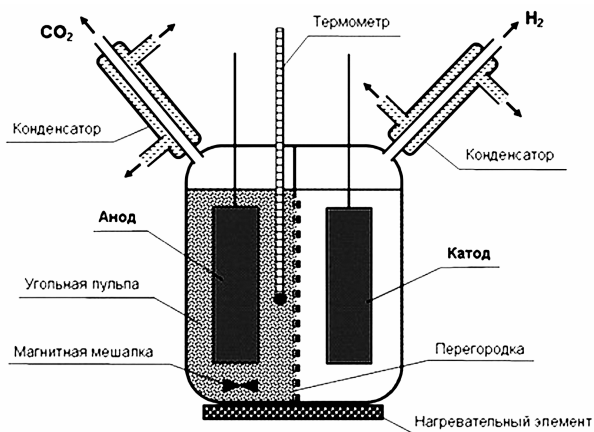


Рис.3. Схема лабораторной установки.

на на две части мембраной, представляющей собой пористую перегородку из спеченного стекла. В анодной камере присутствует уголь, который находится в кислом электролите во взвешенном состоянии за счет перемешивания пульпы магнитной мешалкой. Катодная камера заполнена тем же кислым электролитом. В качестве электролита используют серную кислоту. Каждая камера снабжена стеклянными холодильниками, через которые газы направляются в градуированные водные цилиндры. Для поддержания определенной температуры используют встроенный в магнитную мешалку нагреватель. Полученные газы анализируют на газовом хроматографе.

Ниже приведены экономические показатели электрохимического производства водорода из воды и угля в сравнении с зарубежными данными. При затратах электроэнергии 56 кВт·ч/кг водорода, ее цене 0,04 долл./кВт·ч и цене угля 32 долл./т стоимость 1 т водорода составит 1700 долл., что на 50 % ниже стоимости водорода, полученного электролизом воды [15].

В Украине для крупных промышленных предприятий электроэнергию отпускают по цене 43,59 коп./кВт·ч (или при современном курсе валют — 0,0513 долл./кВт·ч) [16]. Реальный расход электроэнергии на современных электролизерах составляет около 4,6 кВт·ч на 1 м<sup>3</sup> водорода [10]. Отсюда стоимость 1 т водорода, произведенного электролизом воды на отечественных установках, достигает  $Z_{H_2} = 2650$  долл. Полагая, что электролиз угольной пульпы позволит снизить расход электроэнергии вдвое, получаем значение  $Z_{H_2} = 1325$  долл. за 1 т водорода.

Целесообразно также сравнить стоимостные показатели производства электроэнергии на основе водорода, получаемого электролизом угольной пульпы, и на базе природного газа.

Цена российского газа рассчитана по формуле и привязана к стоимости нефти с лагом

(разрывом во времени) в три квартала. Цена российского газа для Украины в I квартале 2010 г. составляет 305 долл. за 1000 м<sup>3</sup>. Поскольку стоимость нефти вновь стала расти, то следует ожидать фиксированную цену на газ в 2010 г. 270 долл. за 1000 м<sup>3</sup>. Очевидно также, что газораспределительные организации Украины будут продавать газ промышленным предприятиям по цене не менее 350 долл. за 1000 м<sup>3</sup>.

Плотность метана при нормальных условиях 0,67 кг/м<sup>3</sup>. С учетом этого находим, что 1 т метана будет стоить  $Z_{CH_4} = 522,4$  долл. По справочным данным, калорийность единицы массы водорода в 2,37 раза выше калорийности единицы массы метана.

Таким образом, использование природного газа вместо водорода, полученного электрохимической газификацией угля, на действующих ТЭС дает экономию средств на 1 т метана в размере

$$Z_{\text{эк}} = Z_{H_2} - 2,37 Z_{CH_4} = 1325 - (2,37 \cdot 522,4) = 87 \text{ долл.}$$

Однако, водород с успехом можно использовать в топливных элементах, имеющих КПД на уровне 100 %. В то же время КПД современных ТЭС составляют 35 %. В этом случае разрабатываемый процесс в совокупности с ТЭ становится экономичнее традиционного.

Этому можно найти возражение, поскольку метан также можно использовать в ТЭ. Но наличие в нем углерода приводит к тем же осложнениям, которые отмечены в начале данной работы. По-видимому, ТЭ на метане будут стоить дороже, чем ТЭ на водороде, получаемом из воды с помощью угля.

### Список литературы

- Капица П.Л. Эксперимент, теория, практика. — М.: Наука, 1981. — 496 с.
- Фильштих В. Топливные элементы. — М.: Мир, 1968. — 420 с.
- Кемпбел Дж. Современная общая химия. — М.: Мир, 1975. — Т. 3. — 448 с.
- Coughlin R.W., Farooque M. Hydrogen production from coal, water and electrons // Nature. — 1979. — Vol. 279. — P. 301–303.
- Основы металлургии. Легкие металлы. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 3. — 520 с.
- Вольфович С.И., Егоров А.П., Эпштейн Д.А. Общая химическая технология. — М.; Л.: Госхимиздат, 1954. — Т. 1. — 632 с.
- Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тепла. — М.: Энергоиздат, 1981. — 360 с.
- Трошенькин В.Б., Трошенькин Б.А., Маркосова В.П. Электрохимическая газификация угля. 1. Состояние вопроса и эксперимент // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2009. — № 5. — С. 9–16.

9. Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет / Под ред. Г.Блума, Ф.Гутмана. — М. : Химия, 1982. — 368 с.
10. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение : Справ. изд. / Под ред. Д.Ю.Гамбурга, Н.Ф.Дубовкина. — М. : Химия, 1989. — 672 с.
11. Coughlin R.W., Farooque M. Thermodynamic, Kinetic, and Mass Balance Aspects of Coal-Depolarized Water Electrolysis // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. — 1982. — Vol. 21, № 4. — P. 559–564.
12. Pat. 4670113 US, IC<sup>4</sup> C 25 B 001/00. Electrochemical activation of chemical reactions / Lewis, Arlin C. — Publ. 02.06.87.
13. Комарь Н.П. Химическая метрология. Гетерогенные ионные равновесия. — Харьков : Выща шк., 1984. — 208 с.
14. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачик З.А. Электролиз воды. — М. : Химия, 1970. — 264 с.
15. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Тридцать первая техническая конференция по использованию угля и топливным системам // Теплоэнергетика. — 2007. — № 3. — С. 71–76.
16. Розміри діючих тарифів на електроенергію на вересень 2009 року // Матеріали сайту Акціонерної компанії Харківоблэнерго.

Поступила в редакцию 10.10.08

## Electrochemical Coal Gasification. 2. Thermodynamic Estimations

**Troshenkin V.B., Markosova V.P., Troshenkin B.A.**

*The Institute for Mechanical Engineering Problems of NASU, Kharkov*

Thermodynamic analysis of electrolysis of a water and coal suspension in comparison with water electrolysis is adduced. It is displayed that thermodynamics does not limit the displacement of hydrogen by carbon from water velocity. The prospects of the developed process competitiveness achievement with natural gas cost fluctuations taking into account are discussed.

**Key words:** electrochemical coal gasification, thermodynamics.

Received October 10, 2008

УДК 665.642:65

## Газификация топлив с адсорбционным разделением воздуха и производство заменителя природного газа

**Степанов А.В., Матусевич Г.Г., Полункин Е.В.**

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАНУ, Киев*

Представлено техническое обоснование комплексной установки нового типа, включающей адсорбционное разделение воздуха, парокислородную газификацию топлива, ПГУ на синтез-газе и производство заменителя природного газа. Показано, что существенного снижения энергозатрат при получении кислорода можно достичь вследствие адсорбционного разделения воздуха с диверсификацией процессов. Такая технология приводит к повышению КПД-нетто интегрированной установки и к снижению себестоимости электроэнергии и заменителя природного газа.

**Ключевые слова:** газификация топлив, заменитель природного газа, адсорбционное разделение воздуха.