

УДК 665.7.032.56:662.763

**ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ УГЛЯ В РАСПЛАВЕ.
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ****Зубцов Е. И.****SYNGAS TECHNOLOGY FROM COAL IN MELT.
INFLUENCE HIGH-TEMPERATURE HEAT CARRIER****Zubcov E. I.**

В статье приведены результаты исследований взаимодействия газифицирующего агента – воды с расплавом теплоносителя – хлоридом натрия. Представлен термодинамический анализ возможных реакций, которые могут проходить при взаимодействии паров воды с расплавом хлорида натрия. Экспериментально показано, что в результате химического взаимодействия в конденсате газовой фазы присутствует хлороводород ($pH \approx 1-2$), а в расплаве – ионы OH ($pH \approx 13$); молекулярный хлор в продуктах реакции отсутствует. Выход водорода составляет 0,23–0,39 л/ч, а кислород, отсутствующий в газовой фазе; обеспечивает синтез гидроксида натрия в расплаве. Установлено, что при конверсии угля водой в расплаве хлорида натрия повышенное соотношение H_2/CO , превышающее стехиометрическое в 3 и более раз, вызвано побочным взаимодействием окислителя с теплоносителем.

Ключевые слова: синтез-газ, расплав, вода, хлорид натрия, хлороводород, ионы.

1. Введение. В современных химических технологиях, таких как: конверсия и пиролиз углеводородов и твердых горючих ископаемых, большое значение приобретает интенсификация тепло- и массообменных процессов. Применение одного из наиболее распространенных теплоносителей – воды – ограничено пределом в 520 – 570 К вследствие ее низкой критической температуры и высокого критического давления. Органические теплоносители (глицерин, нафталин, смесь дифенила и дифенилового эфира и др.) вследствие невысокой термической стойкости могут применяться при температурах не выше 670 К. Газообразные теплоносители и перегретый водяной пар позволяют работать в области температур 1270 – 1770 К, однако при этом коэффициенты теплопередачи очень низки, что приводит к существенному осложнению аппаратурного оформления процессов [1].

Поэтому процессы конверсии и пиролиза твердых горючих ископаемых, жидких и газообразных углеводородов целесообразно проводить в расплавах неорганических солей, металлов, их оксидов и шлаков. Преимущества технологии использования расплавов для организации высоко эндо- и экзотермических реакций заключаются в их высокой теплоемкости, теплопроводности, широком интервале рабочих температур и интенсификации процессов тепло- и массообмена. Благодаря возможности обеспечения во всей реакционной зоне оптимальных температурных условий химические реакции в расплавах проходят с высокими скоростями. Для реакций со значительным экзо- или эндотермическим эффектом использование расплавов позволяет организовать отвод избыточного тепла или его передачу в зону реакции с помощью циркуляции, а высокое поверхностное натяжение и низкая вязкость дают возможность легко отделять газообразные продукты [1-4].

Анализ химического взаимодействия паров воды с расплавами имеет большое значение для создания эффективного процесса конверсии угля в синтез-газ. Для Украины актуальной является проблема переработки «соленых углей», к которым относится около 30% разведанных запасов. Они не находят промышленного применения из-за коррозии металла, зашлаковывания поверхностей котлоагрегатов и выбросов в атмосферу кислых газов, требующих очистки. Одним из вариантов переработки таких углей является организация процессов в расплавах. К «соленным» относятся угли с высоким содержанием солей щелочных и щелочноземельных металлов (содержание в золе в пересчете на Na_2O более 5 % масс.) [5].

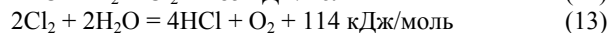
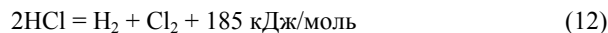
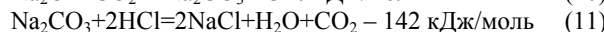
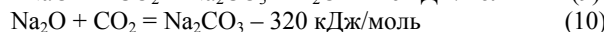
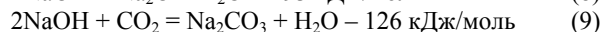
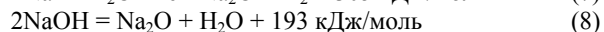
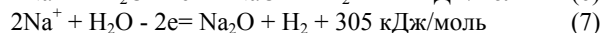
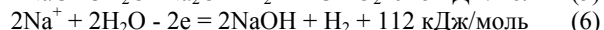
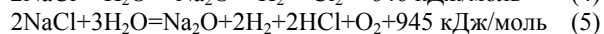
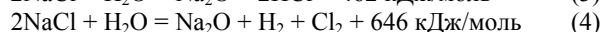
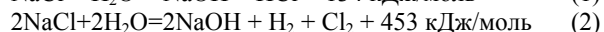
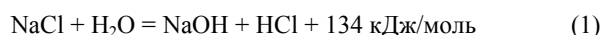
Целью работы является определение влияния солей щелочных металлов, содержащихся в золе «соленых» углей, на процесс его конверсии водой в расплаве.

2. Анализ последних исследований и публикаций. В результате анализа физико-химических свойств расплавленных сред для исследования кинетики конверсии угля водой в качестве модельного расплава был выбран хлорид натрия. NaCl имеет следующие характеристики: температура плавления $1073,8 \pm 0,5$ К; температура кипения 1686 К; плотность $\rho_{ж,1100K} = 1,56$ г/см³; плавится и кипит без разложения. Также отмечается [1,3] его химическая индифферентность к реагентам, которые используются и образуются в процессах конверсии (CO, H₂, CH₄, H₂O, CO₂); к газам пиролиза (H₂, CH₄, H₂S, ароматическим и непредельным органическим соединениям) ископаемого сырья. Однако при исследовании конверсии водой углей (газового, антрацита, каменного и соленого) различного состава (с зольностью от 7 до 28 %масс. и содержанием летучих компонентов от 4 до 40 %масс.) в расплаве хлорида натрия получен синтез-газ с отношением $H_2/(CO+CO_2) = 2 - 2,5$ при стехиометрическом отношении равном единице. Так как газосодержание, зольность угля и параметры управления не объясняют превышение содержания водорода над оксидами углерода в синтез-газе [6], сделано предположение о возможном прохождении побочных реакций паров воды и продуктов конверсии с расплавом теплоносителя – хлоридом натрия.

3. Материалы и результаты исследования.

В зависимости от условий проведения процессов может изменяться соотношение структурных единиц в расплаве. По данным [3] при температуре 1073–1223 К расплав хлорида натрия присутствует преимущественно в молекулярной форме и в виде фрагментов исходной каркасной структуры, при более высоких температурах – преимущественно в ионной форме. Также и газифицирующий агент – вода может присутствовать в виде ионов. Так, при 298 К концентрация ионов H⁺ и OH⁻ в воде составляет 1,004 г-ионов/л. Степень диссоциации повышается с температурой и при 0,1 МПа составляет: 0,034 (1288 К); 0,74 (1984 К); 8,6 (2488 К) [7].

Для соленых углей и в условиях экспериментов с расплавом хлорида натрия проведен поиск специфических реакций, которые могут проходить при конверсии водой:



Практически все реакции эндотермические, кроме взаимодействия гидроксида и оксида натрия с диоксидом углерода (реакции 9 и 10 соответственно) и карбоната натрия с хлороводородом (реакция 11). Для реакций 1 – 13 рассчитаны значения констант равновесия в интервале температур проведения процесса конверсии 1073 – 1373 К (табл. 1). Принципиально

Таблица 1

Значение констант равновесия реакций 1–13 в интервале температур 1073 – 1373 К

Реакция	Константа равновесия (K _p)			
	1073	1173	1273	1373
1	$1,84 \cdot 10^{-5}$	0,00024	0,0029	0,034
2	$7,11 \cdot 10^{-20}$	$6,45 \cdot 10^{-17}$	$3,9 \cdot 10^{-14}$	$1,77 \cdot 10^{-11}$
3	$2,03 \cdot 10^{-17}$	$1,42 \cdot 10^{-15}$	$4,87 \cdot 10^{-14}$	$9,53 \cdot 10^{-13}$
4	$1,33 \cdot 10^{-26}$	$4,15 \cdot 10^{-24}$	$5,06 \cdot 10^{-22}$	$2,93 \cdot 10^{-20}$
5	$6,59 \cdot 10^{-35}$	$3,21 \cdot 10^{-31}$	$3,95 \cdot 10^{-28}$	$1,65 \cdot 10^{-25}$
6	$4,00 \cdot 10^{-11}$	$4,10 \cdot 10^{-9}$	$4,57 \cdot 10^{-7}$	$5,63 \cdot 10^{-5}$
7	$7,48 \cdot 10^{-18}$	$2,64 \cdot 10^{-16}$	$5,93 \cdot 10^{-15}$	$9,34 \cdot 10^{-14}$
8	$2,22 \cdot 10^{-7}$	$8,85 \cdot 10^{-8}$	$2,02 \cdot 10^{-8}$	$2,88 \cdot 10^{-9}$
9	525,86	37,05	2,73	0,21
10	$4,7 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$
11	$1,05 \cdot 10^7$	$8,72 \cdot 10^5$	$7,95 \cdot 10^4$	7708,39
12	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$7,66 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{-9}$	$1,18 \cdot 10^{-8}$
13	17,64	53,15	134,56	297,27

реакции возможны, если будут созданы условия, исключающие достижение равновесия. Постоянный отвод одного из продуктов из реакционной зоны исключает установление равновесия. В рабочих условиях из реакционной зоны постоянно отводятся продукты в газовой фазе (HCl, H₂, O₂, H₂O, Cl₂), в расплаве остаются соединения натрия (NaOH, Na₂O, NaCl, Na₂CO₃). Оценка термодинамической вероятности реакций 1–13 представлена в таблице 1. Термодинамический анализ показывает, что в области температур 1073 – 1373 К наиболее вероятны реакции образования карбоната натрия (реакции 9 и 10), взаимодействие последнего с хлороводородом (реакция 11) и реакция 13 – образование HCl из молекулярного хлора и воды. Для этих реакций значение константы равновесия выше единицы (табл. 1). Взаимодействие хлорида натрия с водой наиболее вероятно происходит по реакции 1. Вероятность прохождения реакций 2 – 5 низка в виду очень низкого значения константы равновесия. При наличии ионов натрия более вероятно образование гидроксида и водорода по реакции 6.

После проведения термодинамического анализа поставлен лабораторный эксперимент взаимодействия хлорида натрия с водой. Исследования проводились на лабораторной установке, описанной в [8], по следующей методике. В предварительно разогретый до рабочей температуры (выше 1173 К) реактор загрузалась

Таблица 2

**Гидратация расплава хлорида натрия
(Температура 1233 К, высота расплава 80 мм, глубина точки ввода воды в расплав 50 мм)**

Расход воды	Состав газов				рН		NaOH в расплаве	Выход газа	Степень превращения воды
	H ₂	O ₂	Cl ₂	HCl*	конденсата*	расплава**			
г/мин	об. %							л/ч	%
0,10	90,0	1,0	0,0	+	1	13	+	0,23	2,80
0,10	80,0	0,1	0,0	+	2	12	+	0,26	3,10
0,11	54,7	6,3	0,0	+	1	13	+	0,28	1,85
0,14	75,0	0,5	0,0	+	1	13	+	0,39	4,00
0,14	78,0	0,0	0,0	+	1	13	+	0,37	3,80

* – присутствует в конденсате газовой фазы;

** – водный раствор охлажденного расплава NaCl.

навеска хлорида натрия (ГОСТ 13830–97). После достижения однородности расплава в него подавалась вода с заданным расходом на определенную глубину по кварцевой трубке. Газообразные продукты реакции непрерывно выводились из реакционной зоны, поступали в холодильник, где конденсировалась непревращенная вода, и направлялись в поглотители с раствором иодида калия для определения молекулярного хлора. Результаты и условия экспериментов представлены в таблице 2.

Результаты однозначно констатировали факт химического взаимодействия хлорида натрия с водой – окислительным агентом конверсии угля. Полученный конденсат газовой фазы имеет рН ≈ (1÷2) с содержанием ионов хлора в среднем 3,7 мг/мл.

Растворенная в воде навеска охлажденного расплава хлорида натрия имеет рН ≈ 13, содержание ионов OH⁻ ≈ 1,5 мг/г_{расплава}. Анализ раствора из поглотителей с иодидом калия показал отсутствие в газах молекулярного хлора. При взаимодействии расплава NaCl с H₂O (температура 1233 К) выход водорода (80–90 об. %) составил 0,23–0,39 л/ч. Также необходимо отметить, что постоянный отвод одного из продуктов (HCl) исключает возможность установления химического равновесия, о чем может свидетельствовать постоянное изменение активности ионов в расплаве (рисунок 1), измеренное с помощью иономера ЭВ-74.

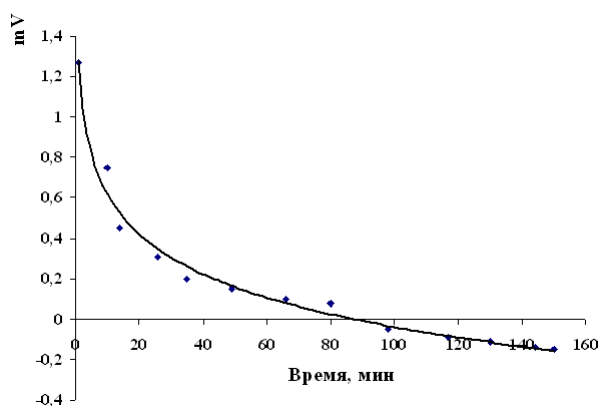


Рис 1. Изменение активности ионов в расплаве хлорида натрия

4. Выводы. Экспериментально установлен факт химического взаимодействия NaCl с H₂O при повышенной температуре, при этом водород выделяется в атмосферу, а кислород, отсутствующий в газовой фазе, обеспечивает синтез NaOH. В результате взаимодействия водный раствор охлажденного расплава имеет рН ≈ 13, а конденсат газовой фазы – рН ≈ 1–2.

Результаты исследования необходимо учитывать при разработке технологии синтез-газа из «соленого» угля. Наличие солей щелочных и щелочноземельных металлов в золе таких углей может приводить к повышенному содержанию водорода в продуктах реакции.

Л и т е р а т у р а

1. Печуро Н. С. Технология органических веществ. Т. 9. Пиролиз углеводородного сырья в расплавленных средах / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин, В. Н. Конохов. – М.: Химия, 1984. – 145 с.
2. Саранчук В. И. Основы переработки горючих ископаемых. Ч. 1 / В. И. Саранчук, Е. И. Збыковский, Г. А. Власов. – Донецк: Схід. видав. дім, 2003. – 292 с.
3. Миреев В. А. Неорганические солевые расплавы в технологии синтеза органических веществ [Электрон. ресурс] / В. А. Миреев, В. В. Сафонов // Расплавы. – Режим доступа: <http://www.chemmarket.info> 2002.
4. Химические вещества из угля: [под ред. И. В. Калечица]. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
5. Шендрик Т. Г. Соленые угли / Т. Г. Шендрик, В. И. Саранчук. – Донецк: Схід. видав. дім, 2003. – 296 с.
6. Зубцов Е. И. Технология синтез-газа из угля в расплаве. Влияние зольности и летучих компонентов угля / Е. И. Зубцов // Вісник СХУ ім. В. Даля. – 2013. – № 14. – С. 69–73.
7. Вода // Краткая химическая энциклопедия: [в 5 т.]. – М., 1961. - Т. 1. – С. 609.
8. Газификация соленых углей в расплаве. Кинетика и технология / Е. И. Зубцов, М. А. Гликин, И. М. Гликина, В. Ю. Тарасов // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 3. – С. 24 – 32.

References

1. Pechuro N. S. Tehnologija organicheskikh veshhestv. T. 9. Piroлиз uglevodrodnogo syr'ja v rasplavlennykh sredakh / N. S. Pechuro, O. Ju. Pesin, V. N. Konohov. – M.: Himija, 1984. – 145 s.
2. Saranchuk V. I. Osnovy pererabotki gorjuchih iskopaemyh. Ch. 1 / V. I. Saranchuk, E. I. Zbykovskij, G.

- A. Vlasov. – Doneck: Shid. vidav. dim, 2003. – 292 s. – ISBN 966-7804-61-5.
3. Mireev V. A. Neorganicheskie solevye rasplavy v tehnologii sinteza organicheskikh veshhestv [Elektron. resurs] / V. A. Mireev, V. V. Safonov // Rasplavy. – Rezhim dostupa: <http://www.chemmarket.info> 2002.
 4. Himicheskie veshhestva iz uglja: [pod red. I. V. Kalechica]. – M.: Himija, 1980. – 616 s.
 5. Shendrik T. G. Solenye ugli / T. G. Shendrik, V. I. Saranchuk. – Doneck: Shid. vidav. dim, 2003. – 296 s.
 6. Zubcov E. I. Tehnologija sintez-gaza iz uglja v rasplave. Vlijanie zol'nosti i letuchih komponentov uglja / E. I. Zubcov // Visnik SNU im. V. Dalja. – 2013. – № 14. – S. 69–73.
 7. Voda // Kratkaja himicheskaja jenciklopedija: [v 5 t.]. – M., 1961. – T. 1. – S. 609.
 8. Gazifikacija solenih uglej v rasplave. Kinetika i tehnologija / E. I. Zubcov, M. A. Glikin, I. M. Glikina, V. Ju. Tarasov // Himichna promislovist' Ukraïni. – 2008. – № 3. – S. 24 – 32.

Зубцов Є. І. Технологія синтез-газу з вугілля в розплаві. Вплив теплоносія

У статті приведені результати досліджень взаємодії газифікуючого агента - води з розплавом теплоносія - хлоридом натрію. Наведено термодинамічний аналіз можливих реакцій, які можуть проходити при взаємодії водяної пари з розплавом хлориду натрію. Експериментально показано, що в результаті хімічної взаємодії в конденсаті газової фази присутній хлороводень ($pH \approx 1-2$), а в розплаві – іони OH ($pH \approx 13$); молекулярний хлор в продуктах реакції відсутній. Вихід водню становить 0,23-0,39 л/год, а кисень, відсутній у газовій фазі; забезпечує синтез гідроксиду натрію в розплаві. Встановлено, що при конверсії вугілля водою в

розплаві хлориду натрію підвищене співвідношення H_2/CO , що перевищує стехіометричне в 3 і більше разів, викликано побічною взаємодією окисника з теплоносієм.

Ключові слова: синтез-газ, розплав, вода, хлорид натрію, хлороводень, іони.

Zubcov E. I. Syngas technology from coal in melt. Influence high-temperature heat carrier

In the article the results of researches of interaction gasifying agent - water with melt high-temperature heat carrier - sodium chloride are provided. Thermodynamic analysis of possible reactions which may take place in the interaction of water vapor with the melt of sodium chloride are presented. Experiments show that as a result of chemical interaction in the condensate the gas phase is present, hydrogen chloride ($pH \approx 1-2$) and in melt OH ions ($pH \approx 13$), molecular chlorine in the reaction products is absent. The yield of hydrogen is 0,23-0,39 l/h and the oxygen is absent in the gas phase, provides a synthesis of sodium hydroxide in the melt. It is established that during the conversion of coal by water in melt of sodium chloride increased H_2/CO ratio greater than stoichiometric 3 times or more, due to adverse interaction oxidant with melt high-temperature heat carrier.

Key words: syngas, melt, water, sodium chloride, hydrogen chloride, ions.

Зубцов Євген Іванович – к.т.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин і екології, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) ining_07@mail.ru

Рецензент: **Глікін М. А.** – д.т.н., професор

Стаття подана 10.10.2014