

УДК 66.0**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА ИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ**

Филь Е.С., студентка гр. ХНм-251, 1 курс магистратуры
Научный руководитель: Тихомирова А.В., к.х.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

Аммиак – один из важнейших продуктов химической промышленности, который применяется преимущественно в производстве азотных удобрений. Также аммиак можно считать перспективным носителем водорода в энергетике будущего. Традиционно в качестве основного сырья для промышленного синтеза аммиака служит природный газ, который подвергается паровой конверсии [1]. На данный момент, в связи с нестабильной геополитической ситуацией необходим поиск альтернативных сырьевых источников из-за нестабильных цен на природный газ, истощаемости месторождений и логистических ограничений. Для угледобывающих регионов, таких как Кузбасс, развитие углехимии, переход на альтернативные источники сырья для производства аммиака, которые получены с помощью газификации твердого топлива, представляет большой интерес [2]. Это дает химической промышленности возможность использовать местное сырье, вместо природного газа и повышает экономическую эффективность региона за счет глубокой переработки угля на месте.

Для промышленной газификации пригодны различные типы каменных углей. Выбор конкретной марки определяется технологическими требованиями процесса и экономической целесообразностью [2].

Энергетические марки углей представляют наибольший интерес для газификации – эти угли обладают высоким содержанием летучих веществ (25-40%), что обеспечивает стабильный процесс газификации и высокий выход водорода [3]. Важным преимуществом является их относительно низкая стоимость по сравнению с коксующимися углями, которые более востребованы в металлургической промышленности. Коксующиеся марки также могут быть использованы для газификации, но их применение экономически менее оправдано из-за высокой рыночной стоимости. Газификация таких углей целесообразна только при использовании некондиционных остатков или при наличии специфических технологических требований [2].

Таким образом, для получения синтез-газа из угля наиболее целесообразно использовать энергетические марки углей, так как это обеспечивает баланс между технологической эффективностью и экономической доступностью сырья.

Существует несколько основных технологий газификации угля: газификация в неподвижном слое, газификация в кипящем слое и газификация в пылеугольном потоке [3, 4].

Каждая из них имеет свои конструктивные особенности и режимные параметры. Выбор конкретного метода определяется требуемым составом газа, видом переработки сырья и экономической целесообразностью.

Наиболее перспективной технологией для получения синтез-газа химического назначения считается газификация в пылеугольном потоке (пылеугольная газификация) [4]. Ключевым её преимуществом является высокая степень конверсии углерода (98-99%) и полное разложение тяжелых углеводородов, что обеспечивает отсутствие смол и фенолов в сыром газе. Содержание метана минимально (менее 1%), а концентрация полезных компонентов (водород и монооксид углерода) максимальна [1]. Высокое рабочее давление (3-4 МПа) снижает энергозатраты на последующее компримирование газа.

Состав газифицирующего агента, или дутья, является одним из ключевых факторов, определяющих химизм процесса, температуру в зоне реакции и итоговый состав получаемого синтез-газа, что критически важно для последующего синтеза аммиака [1].

При использовании воздушного дутья, состоящего преимущественно из азота и кислорода, в синтез-газе накапливается высокое содержание азота (до 45-55%), который выступает балластным компонентом, снижая теплоту сгорания газа и усложняя его очистку и компримирование [5].

Кислородное дутье позволяет получить газ с высокой концентрацией полезных компонентов (сумма водорода и монооксида углерода превышает 70%) и минимальным содержанием азота, но реализация данного режима требует установки разделения воздуха для получения технического кислорода, что увеличивает энергопотребление процесса [4].

Применение парового дутья способствует максимальному выходу водорода за счет реакции конверсии углерода, но поскольку данный процесс является эндотермическим, он требует постоянного подвода тепла извне и не может использоваться как единственный агент в автотермических газификаторах [6].

Возможно использование парокислородного дутья, которое сочетает в себе преимущества двух предыдущих методов – кислород обеспечивает экзотермическое окисление для поддержания высокой температуры процесса, а пар участвует в эндотермической конверсии углерода в водород, позволяя глубоко регулировать соотношение компонентов в газе [1, 7]. Такой режим обеспечивает автотермическое протекание процесса и получение газа без азотного балласта, что упрощает последующую балансировку соотношения водорода и азота до стехиометрического значения 3:1 путем дозированного добавления азота из воздухоразделительной установки.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что для производства аммиака оптимальным вариантом является сочетание

пылеугольной газификации с парокислородным дутьем. Технологии с неподвижным и кипящим слоем уступают данному методу из-за образования смол и фенолов, а также повышенного содержания метана, что требует сложной дополнительной очистки и конверсии для защиты катализатора синтеза аммиака [3, 6]. Что касается газифицирующего агента, то воздушное дутье неприемлемо из-за высокого содержания азотного балласта, затрудняющего последующее компримирование и очистку, тогда как парокислородное дутье обеспечивает автотермический режим процесса, высокую концентрацию водорода и монооксида углерода при отсутствии азота в сыром газе. Это позволяет гибко регулировать состав синтез-газа и вводить стехиометрическое количество азота из воздухоразделительной установки уже после очистки, что в совокупности с высокой температурой и давлением процесса делает данный вариант технологически и экономически предпочтительным для реализации проекта.

Важным этапом является оценка пригодности именно кузнецких углей для выбранной технологии газификации в целях синтеза аммиака. Химический состав углей Кузнецкого бассейна характеризуется относительно низким содержанием серы (0,3-0,8%), что является преимуществом, так как снижает нагрузку на систему очистки синтез-газа от каталитических ядов и продлевает срок службы катализатора синтеза аммиака [2]. Высокое содержание летучих веществ в энергетических марках (Д, Г) обеспечивает высокую реакционную способность и стабильность процесса газификации в пылеугольном потоке. Но следует учитывать повышенную зольность некоторых пластов, что требует контроля температуры плавления золы для предотвращения шлакования реактора и эффективного удаления твердых остатков [6]. Также необходима предварительная подготовка сырья, включающая сушку до влажности 10-15% и тонкий помол, что увеличивает энергозатраты, но является обязательным условием для пылеугольной газификации [4]. Таким образом, кузнецкие угли технически пригодны для производства синтез-газа, но реализация проекта требует учета специфических свойств сырья при проектировании узлов подготовки и очистки.

Таблица 1. Требования к синтез-газу для производства аммиака [1]

Параметр	Требования	Обоснование
Соотношение $H_2 : N_2$	3:1	Стехиометрия реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$
$CO + CO_2$	менее 10 ppm ¹	Каталитические яды для железного катализатора
Сера	менее 0,1 ppm	Необратимое отравление катализатора
CH_4	менее 1%	Инертный разбавитель
Давление	1,5-3 МПа	Условия проведения реакции синтеза

¹ – частей на миллион

После выбора технологии газификации и вида дутья необходимо оценить, какие дополнительные стадии подготовки требуются для доведения синтез-газа до свойств, пригодных для производства аммиака (Таблицы 1-2).

Таблица 2. Сравнительный состав газов

Компонент	Сырой газ газификации	Требования к газу синтеза аммиака	Природный газ после конверсии
H ₂	30-35%	74-75% (в смеси с N ₂)	74%
CO	40-45%	менее 10 ppm	менее 10 ppm
CO ₂	15-20%	менее 10 ppm	менее 10 ppm
N ₂	менее 1% (при кислородном дутье)	24-25%	25% (добавляется воздухом)
CH ₄	менее 1%	менее 1%	остаточный след
Сера	0,3-0,8% ²	0,1-0,5 ppm	менее 0,1 ppm

2 – содержание серы указано для углей Кузнецкого бассейна [2]

Анализ данных таблиц указывает на следующие проблемы:

1. В газе газификации содержится много монооксида углерода, который необходимо конвертировать в водород посредством реакции с водой с образованием водорода и диоксида углерода. Это требует установки узла высокотемпературной и низкотемпературно конверсии угарного газа [1].

2. При кислородной газификации азот в газе практически отсутствует. Для синтеза аммиака необходимо введение азота. Это можно реализовать несколькими способами – использованием воздуха вместо кислорода в газификаторе (это снижает теплоту сгорания газа и усложняет очистку из-за большого объема балласта) или добавлением азота из воздухоразделительной установки после очистки газа. Второй вариант предпочтительнее для получения газа высокого давления [4].

3. Соединения серы являются сильными ядами для железного катализатора синтеза аммиака. Содержание серы в угольном газе на порядки превышает допустимые нормы. Требуется многоступенчатая система очистки: грубая очистка от пыли, гидролиз сульфидов, абсорбционное удаление серы и тонкая очистка до уровня ppb [1].

Из этого можно сделать выводы о пригодности кузнецких углей для производства аммиака из синтез-газа. Каменный уголь можно использовать для получения сырья, но это требует более глубокой подготовки по сравнению с природным газом. Основная сложность заключается не в получении водорода, а в обеспечении чистоты и балансировке азота.

Список литературы

1. Матковский П. Е., Седов И. В., Савченко В. И., Яруллин Р. С. Технологии получения и переработки синтез-газа // Газохимия. — 2011. — № 3–4 (19–20).

- URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologii-polucheniya-i-pererabotki-sintez-gaza> (дата обращения: 26.03.2024). — Текст : электронный.
2. Галькеева А. А., Мингалеева Г. Р., Горбунов С. Ю. Анализ применения углей различных марок для производства энергии и химических продуктов // Известия вузов. Проблемы энергетики. — 2015. — № 11–12. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-primeneniya-ugley-razlichnyh-marok-dlya-proizvodstva-energii-i-himicheskikh-produktov> (дата обращения: 24.03.2024). — Текст : электронный.
3. Гафуров Н. М., Хисматуллин Р. Ф. Общие сведения о технологии газификации угля // Инновационная наука. 2016. №5-2 (17). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obschie-svedeniya-o-tehnologii-gazifikatsii-uglya> (дата обращения: 26.03.2026).
4. Гафуров Н. М., Хисматуллин Р. Ф. Современные методы газификации угля // Инновационная наука. — 2016. — № 5-2 (17). — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-metody-gazifikatsii-uglya> (дата обращения: 26.03.2024). — Текст : электронный.
5. Дубинин А. М., Тупоногов В. Г., Филиппов Д. В. Оптимизация параметров воздушной газификации угля в газогенераторе с кипящим слоем // Известия вузов. Проблемы энергетики. — 2007. — № 7–8. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/optimizatsiya-parametorv-vozdushnoy-gazifikatsii-uglya-v-gazogeneratore-s-kiptyaschim-sloem> (дата обращения: 26.03.2024). — Текст : электронный.
6. Зверева Э. Р., Шаронова Е. В., Лаптев А. Г. Расчет процесса газификации угля в неподвижном и псевдоожиженном слое // Известия вузов. Проблемы энергетики. — 2005. — № 5–6. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/raschet-protssessa-gazifikatsii-uglya-v-nepodvizhnom-i-psevdoozhizhenном-sloe> (дата обращения: 26.03.2024). — Текст : электронный.
7. Афанасьев В. В., Ковалев В. Г., Тарасов В. А. Технологические характеристики электротермической газификации различных видов твердого топлива // Вестник ЧГУ. — 2011. — № 3. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologicheskie-harakteristiki-elektrotermicheskoy-gazifikatsii-razlichnyh-vidov-tverdogo-topliva> (дата обращения: 24.03.2024). — Текст : электронный.