



Тавантолгой ордын нүүрсний натри, төмөр катализатортай хийжүүлэлтийн идэвхэд эх эрдсийн үзүүлэх нөлөө

Түвдэндорж Баасанжаргал*, Бямба Бум-Аюуш, Бямбажав Энхсаруул

Цэвэр энергийн технологи хөгжүүлэлтийн лаборатори, Шинжлэх Ухааны Сургууль,
Монгол Улсын Их Сургууль, Улаанбаатар 14201, Монгол

*E-mail: baasanjargal0666@gmail.com

ORCID: [0000-0002-4286-6924](https://orcid.org/0000-0002-4286-6924)

Хүлээн авсан: 06.09.2021

Хяналтанд: 12.09.2021

Хэвлэлтэнд авсан: 16.12.2021

Хураангуй: Энэхүү судалгааны ажлаар Өмнөговь аймгийн Цогтцэций сумын нутагт орших Тавантолгойн ордын овоолгын исэлдсэн нүүрс болон 300 метрээс доош гүнд байрлах эрчим хүчний чулуун нүүрсний хийжүүлэлтийн идэвхэд эх эрдсүүдийн нөлөө, мөн Fe, Na болон хосолсон Fe+Na катализаторуудын үзүүлэх нөлөөг тодорхойлох туршилтыг хийж гүйцэтгэв. Тавантолгойн ордын чулуун нүүрсний уурын хийжүүлэлтийн идэвхийн туршилтыг хөдөлгөөнгүй үет ган реакторт, 800°C температурт, 200 мл/мин урсгал хурдтай аргон хий ба усны уурын 1:1 молийн харьцаа бүхий хийн холимоогоор 1 цагийн турш хийжүүлсэн. Катализаторгүй үед Тавантолгойн исэлдсэн нүүрсний органик массын хувирал нь 81.8%, эрчим хүчний нүүрснийх 21.5% байв. Исэлдсэн нүүрсэнд агуулагдах кальци эрдэс нь нүүрсний уурын хийжүүлэлтийн идэвхийг нэмэгдүүлж байсан. Fe катализатор нь Тавантолгойн нүүрсний органик массын хувирлыг 0.32-1.81%-иар л нэмэгдүүлсэн, дан Na ба Fe+Na хосолсон катализатор нь органик массын хувирлыг 18.5-74.3% эрс нэмэгдүүлсэн. Тавантолгойн исэлдсэн нүүрсэнд катализатор хэрэглэх үед нүүрсэнд агуулагдах кальци нь катализатортай урвалд орж хийжүүлэлтийн идэвхэд мэдэгдэхүйц нөлөө үзүүлээгүй. Харин эрдсийн агуулга багатай эрчим хүчний нүүрсэнд кальци нь 10 дахин бага байсан. Эрчим хүчний нүүрсэнд Na катализаторыг хэрэглэх үед эх төмөр эрдэстэй хам идэвхжүүлэлтийн нөлөөгөөр хийжүүлэлтийн урвалын хурдыг эрс нэмэгдүүлсэн.

Түлхүүр үг: Нүүрсний эрдэс, уурын хийжүүлэлт, төмрийн хүдэр, натрийн карбонат катализатор.

ОРШИЛ

Хийжүүлэлтийн процесс нь нүүрстөрөгч агуулсан хатуу түлшнээс цахилгаан эрчим хүч, төрөл бүрийн шингэн түлш, устөрөгч болон химийн бодис үйлдвэрлэх термохимийн арга юм [1]. Хатуу түлшийг өндөр температурт, хийжүүлэгч агентаар исэлдүүлэн нийлэг хий (H_2 , CO) гарган авдаг. Хийжүүлэгч агентаар агаар, хүчилтөрөгч, усны уур, нүүрстөрөгчийн давхар исэл болон эдгээрийн хольцыг хэрэглэдэг. Нүүрсний уурын хийжүүлэлт нь устөрөгчөөр баялаг нийлэг хий гарган авах хамгийн үр дүнтэй арга бөгөөд устөрөгч нь сэргээгдэх эрчим хүчний голлох эх үүсвэр болдог. Харин агаар, уур-агаарын хольц ашиглан хийжүүлэх тохиолдолд хийн найрлагын 40-50% хүртэл азот агуулдаг тул бүтээгдэхүүн хий нь илчлэг багатай байдаг [2, 3]. Уурын хийжүүлэлтийн урвал (1) нь дулаан шингээж явагддаг эндотерм урвал бөгөөд урвалыг шулуун чигт явуулахын тулд гаднаас дулаан өгөх шаардлагатай. Мөн үндсэн урвалтай хамт ус-хийн шилжилтийн экзотерм урвал (2) зэрэгцэн явагддаг.



Хийжүүлэлтээс үүссэн нийлэг хий буюу бүтээгдэхүүн хий дэх устөрөгч болон нүүрстөрөгчийн дан ислийн

харьцааг тохируулахын тулд нүүрсний хийжүүлэлтээс үүссэн хийн нэмэлт боловсруулалт болох ус-хийн шилжилтийн урвал шаардагддаг [4]. Харин хийжүүлэлтийн үед катализатор ашигласнаар нийлэг хий дэх устөрөгчийн агуулгыг ихэсгэх боломжтой юм. Иймд энэ урвалд олон төрлийн металл катализаторыг хэрэглэн, нийлэг хийн харьцааг тохируулдаг. Каталитик хийжүүлэлтэнд шүлтийн металл (K ба Na), газрын шүлтийн металл (Ca ба Mg) болон шилжилтийн металл (Fe ба Ni)-ыг голчлон ашигладаг. Эдгээр металлуудын карбонат ба гидроксидууд нь тухайн металлын сульфат, нитрат, оксид болон ацетатуудтай харьцуулахад хийжүүлэлтэнд илүү өндөр идэвхтэй болохыг тодорхойлсон [5].

Судлаач Зуо-Лионг, Хөхүй нар Хятадын Линнанийн хүрэн нүүрсэнд шүлтийн, газрын шүлтийн металлуудыг механик аргаар холих болон шигтгэх аргаар суулгаж хийжүүлэлтийн идэвхийг харьцуулан судлахад $K_2SO_4/K_2CO_3 < Na_2CO_3 < KCl < NaCl < CaCl_2 / CaO$ дарааллаар каталитик идэвх буурч байсан бөгөөд шигтгэн суулгах арга нь нүүрсний гадаргуу дээр катализаторуудыг жигд тархааж, хийжүүлэлтийн идэвхийг нь сайжруулж байгааг тодорхойлсон [6].

Сүүлийн үед шүлтийн металлуудтай харьцуулахад үнэ хямд Fe-ийг катализатораар ашиглах

судалгаанууд нэлээд хийгдэж байна. Мөн төмөр нь нүүрсэнд агуулагддаг чухал элемент бөгөөд нүүрсийг хийжүүлэх явцад түүний үүргийг ойлгох нь чухал байдаг. Төмөр нь ус-хийн шилжилтийн урвалыг дэмждэг ба устөрөгчөөр баялаг нийлэг хийн гарган авах боломжийг бүрдүүлдэг [7-10].

Нүүрсний уурын хийжүүлэлтэнд Na+Fe хосолсон катализаторын нөлөөг ихээхэн судлаж байгаа бөгөөд АНУ-ын Вайоминг мужын Войдак (Wyodak) нүүрсний уурхайн хүхэр багатай саб-битум хүрэн нүүрсэн дээр FeCO₃ болон Na₂CO₃ холимог катализаторыг шигтгэх аргаар суулгаж, нүүрсний хийжүүлэлтийн идэвхэд үзүүлэх нөлөөг судалсан байдаг [11]. Уг судалгааны дүнд FeCO₃+Na₂CO₃ хосолсон катализатор нь 700-800°C температурт хийжүүлэлтийн идэвхийг хоёр дахин их буюу нийлэг хийн гарцыг 15-40%-иар нэмэгдүүлж байсан. Мөн идэвхжлийн энергийг 30-40%-иар бууруулсан байдаг. Мөн бидний өмнөх судалгаагаар Na₂CO₃ катализатор болон төмрийн хүдрийн хос катализаторыг Монгол орны Адуунчулуун, Шивээ-овоо, Багануурын хүрэн нүүрсэнд шигтгэх аргаар суулгаж, хийжүүлэлтийн идэвхийг судлахад 3% Fe+5% Na хосолсон катализатор нь хүрэн нүүрсэнд өндөр каталитик идэвх үзүүлж байсан [12].

Иймд энэхүү судалгааны ажлаар Тавантолгойн ордын овоолгын исэлдсэн давхаргын болон экспортын бус эрчим хүчний нүүрсний дээжүүдэд натрийн карбонат болон байгалийн баяжуулсан төмрийн хүдрийг шигтгэх аргаар суулгаж, хийжүүлэлтийн идэвхэд катализаторуудын үзүүлэх нөлөөг харьцуулан судлах зорилго тавин ажилласан.

СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Судалгааны ажлын хүрээнд Өмнөговь аймгийн Цогтцэций сумын төвөөс баруун урагш 18 км зайд байрлах Тавантолгойн ордын экспортын бус исэлдсэн давхаргын болон эрчим хүчний чулуун нүүрсийг сонгон авч, 3 мм болтол бутлан, 0.15-0.075 мм хэмжээтэй шигшүүрээр шигшиж аналитик дээжээ бэлтгэсэн. Тавантолгойн исэлдсэн давхаргын нүүрсийг ИТ, эрчим хүчний нүүрсийг ЭТ гэж тэмдэглэв. Тавантолгойн ордын чулуун нүүрсний дээжүүдэд техникийн, элементийн, эрдсийн шинжилгээ болон уурын хийжүүлэлтийн туршилтыг хийж гүйцэтгэсэн. Мөн хийжүүлэлтээс гарсан хатуу үлдэгдэлд нүүрсний эрдсийн өөрчлөлтийг тодорхойлсон.

Нүүрсэнд катализатор суулгах арга: Тавантолгойн ордын чулуун нүүрсэнд шигтгэх аргаар катализатор суулгахдаа Na агуулга нүүрсний жингийн 5% байхаар тооцон 1,1522 г Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich 99.0%) авч, харин Fe агуулга 3% байхаар 0.4286 г баяжуулсан төмрийн хүдэр (Архангай аймаг, Тамирын голын хүдрийн орд) болох Fe₂O₃ болон Fe₃O₄ холимогийг авч, этанолд 40°C температурт 30 минутын турш хэт авиан усан бандд уусгана. Үүний

дараа бэлтгэсэн уусмал дээрээ 10 г нүүрсээ хийж, дахин хэт авиан усан банд дээр 30 минут холино. Тасалгааны температурт 60 минутын турш эргэлтэт ууршуулагчид хутгана. Энэ үед нүүрсний сүвэрхэг гадаргуу дээр натри, төмөр жигд тархаж өгнө. Уусгагчаа нүүрснээс салгахын тулд 40°C-т, 0.08 мПа -д уусгагчаа ууршуулан салгаж авна. Na+Fe хос катализатор суулгасан дээжээ 100°C-т 120 минут хатаана. Үүнтэй адилаар дан 3% Fe, 5%Na катализаторуудыг суулгасан дээж тус бүрийг бэлтгэнэ [12, 13].

Нүүрсний уурын хийжүүлэлтийн идэвхийн туршилт: Х₂д₂л₂д₂нг₂й α ет ган реакт орт 0.5 г катализатортай дээжээ байрлуулан 800°C-т 200 мл/мин аргон хийн урсгалд, усны уур үүсгэгч уурын генераторыг 83°C-т 0.5 атм даралтанд 60 минут хийжүүлэлтийг явуулж, Agilent 3000A Микро хийн хроматографын дулаан дамжуулалтын (TCD) детекторээр үүссэн хийн агуулгыг тодорхойлно.

Хийжүүлэлтийн үр дүн боловсруулах арга: Нүүрсний органик массын хувирлын зэргийг үнсгүй, хуурай, катализаторгүй (dacf) төлвөөр (3) мөн хийжүүлэлтийн үе дэх H₂ үүсэх хурдны өөрчлөлтийг (4) болон урвалаас үүсч буй нийт хийн хэмжээг (5) томьёонуудыг тус тус ашиглан тооцоолно [2, 7].

$$C_{(OMX),\%} = \frac{W_0 - W}{W_0(1 - W_{\text{үнс}} - W_{\text{кат}})} \quad (3)$$

W₀ -Хийжүүлэлтийн өмнөх нүүрсний жин, г
W -Хийжүүлэлтийн дараах нүүрсний жин, г
W_{үнс} -Нүүрсний үнсний жин, г
W_{кат} -Катализаторын жин, г.

Хийжүүлэлтээс үүсч буй устөрөгч хийн хурд:

$$R_{\text{H}_2, \text{ммоль/мин}} = \frac{Y_i \cdot V_{200} \text{ мл/мин}}{100 \cdot (T_{24.75^\circ\text{C}} \cdot m_{\text{чаар-пиролиз}})} \quad (4)$$

R_{H₂} -Устөрөгч үүсэх хурд, ммоль/мин
y_i - Хийжүүлэлтээс үүссэн хийн гарц, %
V₂₀₀ - Зөөгч хийн урсгал хурд, мл/мин
T_{24.75} -Тасалгааны температур, °C
m_{чаар} - Пиролизоос үүсч буй чаарын жин, г.

Хийжүүлэлтээс үүсч буй нийт хийн хэмжээг:

$$Y_i \text{ (ммоль/г нүүрс)} = \frac{(y_i^1 + y_i^2) \cdot 2.5 \text{ хэмжилтийн хугацаа}}{2} \quad (5)$$

Y_i(H₂, CO, CH₄, CO₂) - Нийт үүссэн хийн хэмжээ, ммоль/
Г_{нүүрс} цаг
y_i¹ - Анхны хэмжилтийн хийн хэмжээ, ммоль/мин·г
y_i² - Хоёрдахь хэмжилтийн хийн хэмжээ, ммоль/
мин·г
2.5 – Хийн хроматографи багажны хэмжилт
хоорондын хугацаа, мин.

Хүснэгт 1. Тавантолгойн нүүрсний техникийн шинжилгээ

Дээж	Дотоод чийг	Үнслэг	Дэгдэмхий	Илчлэг	Тогтвортой нүүрстөрөгч
	%, (а.х)	%, (х)	%, (ү.х)	ккал/кг, (х)	%, (а.х)
ИТ	11.6	20.7	32.4	5699	44.8
ЭТ	2.66	8.73	27.8	7425	67.6

Тайлбар: а.х – агаарын хуурай жин, х – хуурай жин, ү.х – үнсгүй хуурай жин

Чулуун нүүрсний хийжүүлэлтийн дараах хатуу үлдэгдлийн шинжилгээ.

Шинжилгээг XRD-7000 рентген дифрактометр багаж дээр тодорхойлсон. Туршилтыг вакуум орчинд Си анодтай, 0.154 нм долгионы уртад 30 мV, 40 кВ-д 2θ өнцөг нь (10.00°-80.00°) мужид тохируулан дээжийн рентген дифракцыг хэмжсэн.

ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Нүүрсний дээжийн техник химийн шинж чанар

Тавантолгойн ордын овоолгын исэлдсэн (ИТ) ба эрчим хүчний (ЭТ) чулуун нүүрсэнд техникийн, элементийн болон эрдсийн шинжилгээг хийж, дээжүүдийн шинж чанарыг харьцуулан тодорхойлсон. Судалгааны дээжүүдийн техникийн шинжилгээний үр дүнг Хүснэгт 1-д үзүүлэв.

Хүснэгт 2. Тавантолгойн нүүрсний элементийн найрлага

Дээж	C	H	N	S	O*	H/C
	%, (үнсгүй хуурай)					
ИТ	81.0	6.86	1.92	0.40	9.8	1.01
ЭТ	83.4	3.14	1.27	0.51	11.7	0.45

Тайлбар: *Элементийн нийт агуулгын зөрүүгээр тооцов.

Тавантолгойн исэлдсэн давхаргын ИТ нүүрс нь эрчим хүчний ЭТ нүүрстэй харьцуулахад чийг, үнслэг, дэгдэмхий бодисын агуулга өндөртэй харин илчлэг болон тогтвортой С-ийн агуулга багатай нүүрс байв. ЭТ нүүрс нь Монгол улсын MNS 6456:2014 нүүрсний ангилалд заасны дагуу коскжих шинж чанартай чулуун нүүрсний ангилалд хамаарч байна. Харин овоолгын ИТ нүүрс нь хүрэн нүүрснээс чулуун нүүрс рүү шилжсэн саб-битум ангилалын нүүрс байна. Хүснэгт 2-г үзүүлсэн элементийн шинжилгээний үр дүнгээс харахад Тавантолгойн ИТ болон ЭТ нүүрсний органик массыг бүрдүүлэгч гол элемент болох нүүрстөрөгч нь 81.0%-83.4% ойролцоо өндөр агуулгатай байв. Мөн ИТ нүүрс нь ЭТ нүүрстэй харьцуулахад устөрөгч агуулга өндөр, улмаар Н/С харьцаа ихтэй нүүрс байв. ИТ нүүрсний үнсэнд агуулагдах эрдсийн шинжилгээний дүн (Хүснэгт 3)-аас харахад

Хүснэгт 3. Тавантолгойн ордын нүүрсний үнсэнд агуулагдах голлох эрдсүүд

Дээж	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
	%, жин					
ИТ	13.5	58.3	7.72	10.6	0.78	1.42
ЭТ	19.1	69.1	6.14	1.06	0.60	0.57

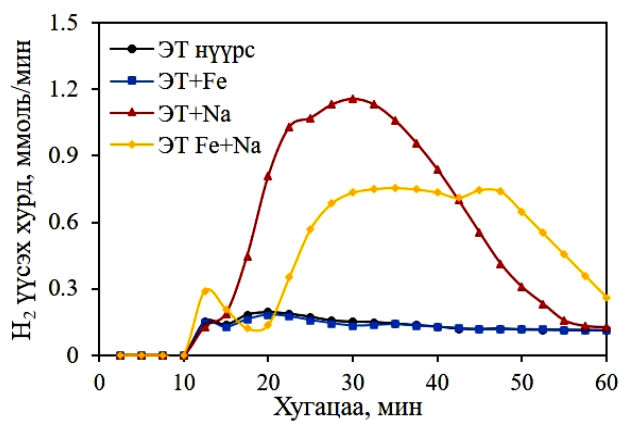
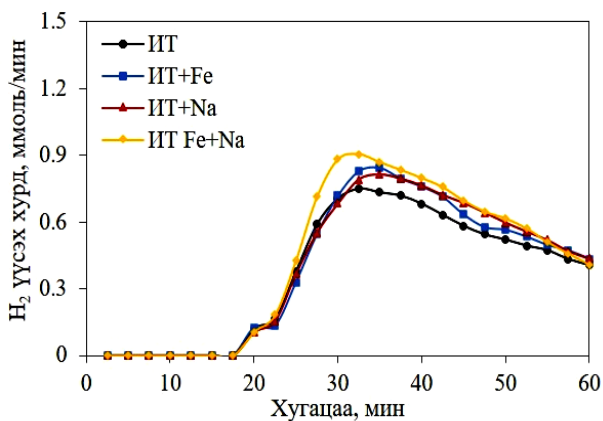
каталитик идэвхтэй кали болон натрийн агуулга харьцангуй бага боловч кальци нь 10.6% байлаа. Энэ нь ЭТ нүүрстэй харьцуулахад 10 дахин их байна. Тавантолгойн ИТ болон ЭТ нүүрсний дээжүүдийн хувьд цахиур, хөнгөнцагаан болон төмрийн агуулга ойролцоо байлаа. Мөн Тавантолгойн нүүрсэнд агуулагдаж байгаа эрдсүүдийн бүтцийг рентген дифрактометрээр тодорхойлоход ИТ эх нүүрсэнд 2θ-ийн 26.65°, 20.88° болон ЭТ нүүрсэнд 2θ 26.52°, 20.74° сарнилын өнцгүүдэд SiO₂ цахиурын ислийн пик илэрсэн. ИТ нүүрс нь кальци эрдсийн өндөр агуулгатай ч рентген дифрактометрээр илрээгүй. Учир нь ИТ нүүрсний кальци эрдсийн тархалт сайн, ширхэглэлийн хэмжээ жижиг эсвэл талжилт бага кальци эрдсийн төрөл агуулагдаж байх талтай гэж үзсэн.

Хүснэгт 4. Тавантолгойн нүүрсний хийжүүлэлтийн үр дүн

Дээж	OMX	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	%, (ү.х, кат-гүй)	Σ ммоль/г нүүрс-цаг			
ИТ	81.8	51.7	1.59	2.18	1.45
ЭТ	21.5	13.7	2.69	5.28	1.84

Тавантолгойн нүүрсний хийжүүлэлтийн идэвх.

Тавантолгойн нүүрсний хийжүүлэлтийн органик массын хувирлын зэргийг үнсгүй, хуурай, катализаторгүй (ү.х, кат-гүй) төлвөөр тооцоолсон. Хийжүүлэлтийн үр дүнг Хүснэгт 4-д нэгтгэн харуулав. ИТ нүүрсний OMX нь 81.8%, ЭТ нүүрсний хувьд 21.0% байв. Тавантолгойн нүүрсний хийжүүлэлтээс 1 цагийн турш үүсч буй бүтээгдэхүүн хийн хэмжээг харьцуулан харахад ИТ нүүрснээс H₂ хий их хэмжээтэй үүсч, ЭТ нүүрстэй харьцуулахад 38.0 ммоль/г-цаг хэмжээгээр устөрөгч хий илүү их үүссэн нь ИТ нүүрсэнд агуулагдах каталитик идэвхтэй кальци эрдсүүдийн нөлөөллөөс хамаарч байна. Мөн ИТ нүүрсний Н/С харьцаа өндөр байсан нь нөлөөлсөн байх талтай. Кальци нь нүүрсний уурын хийжүүлэлтэд каталитик идэвхтэй бөгөөд хийн үүсэлтийг хурдасгахаас гадна H₂ хийн гарцыг мэдэгдэхүйц нэмэгдүүлсэн. Түүнчлэн каталитик идэвхтэй кальци нь устөрөгчийн үүсэлтийг дэмждэг [1]. Харин каталитик идэвхтэй эрдсийн агуулга багатай ЭТ нүүрсэнд уурын хийжүүлэлтийн үед явагдах дулааны задралын улмаас метан хий ихээр үүсч байсан. Учир нь хийжүүлэлтээс үүсч буй нийлэг хий нь метаны буцах урвал (3)-аар метан хийн агуулгыг нэмэгдүүлж байсан.



Зураг 1. Тавантолгойн нүүрсний каталитик хийжүүлэлтээр устөрөгч үүсэх хурд хугацаанаас хамаарах нь: (а) исэлдсэн нүүрс ИТ, (б) эрчим хүчний нүүрс ЭТ

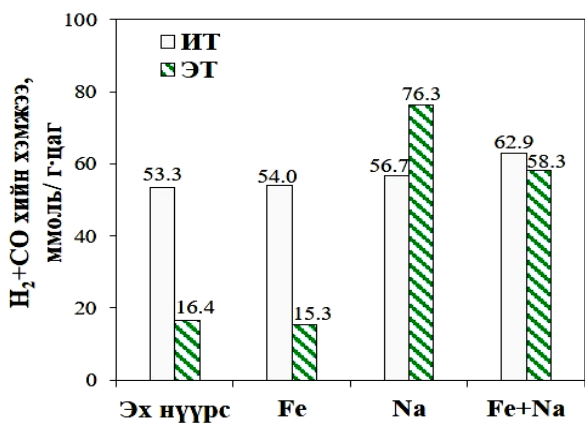


Мөн Тавантолгойн нүүрсний дээж тус бүрд дан 3% Fe, 5% Na болон хосолсон 3%Fe+5%Na катализаторуудыг шигтгэх аргаар суулгаж, каталитик хийжүүлэлтийн идэвхийг харьцуулан судалсан. Хийжүүлэлтийн үе дэх H₂ үүсэх хурдны өөрчлөлтийг хугацаанаас хамааруулж байгуулсан үр дүнг Зураг 1-г харуулав. Баяжуулсан хүдрийн Fe катализатор нь Тавантолгойн ЭТ нүүрсэнд хийжүүлэлтийн идэвхийн нөлөө үзүүлээгүй буюу эх нүүрсний хийжүүлэлтийн идэвхтэй ойролцоо байв. Харин Fe катализатортай ИТ нүүрсний H₂ үүсэх хурдыг 1 дахин нэмэгдүүлсэн. Нүүрсний гадаргуу дээр их хэмжээний Fe катализаторын бөөгнөрөл үүсч, нүүрстөрөгч болон хийжүүлэгч агент хооронд урвал явагдах боломжийг хааснаар катализатор нь идэвхээ алддаг [9, 13]. Хосолсон Fe+Na катализатортай үед H₂ үүсэх хурд нь 2 нүүрсний дээжүүдийн хувьд ойролцоо 32.5-35.0 минутад 0.76-0.91 ммоль/мин хэмжээтэй байв. Харин дан Na катализатор нь Тавантолгойн ЭТ нүүрсэнд илүү каталитик идэвх үзүүлж, хийжүүлэлтийн идэвхийг нэмэгдүүлсэн. Тодруулбал, ИТ нүүрсний H₂ үүсэх хурд нь 35 дахь минутад 0.82 ммоль/мин байсан бол ЭТ нүүрсний H₂ үүсэх хурд нь 30 дахь минутад 1.16 ммоль/мин байлаа. Na катализатор нь

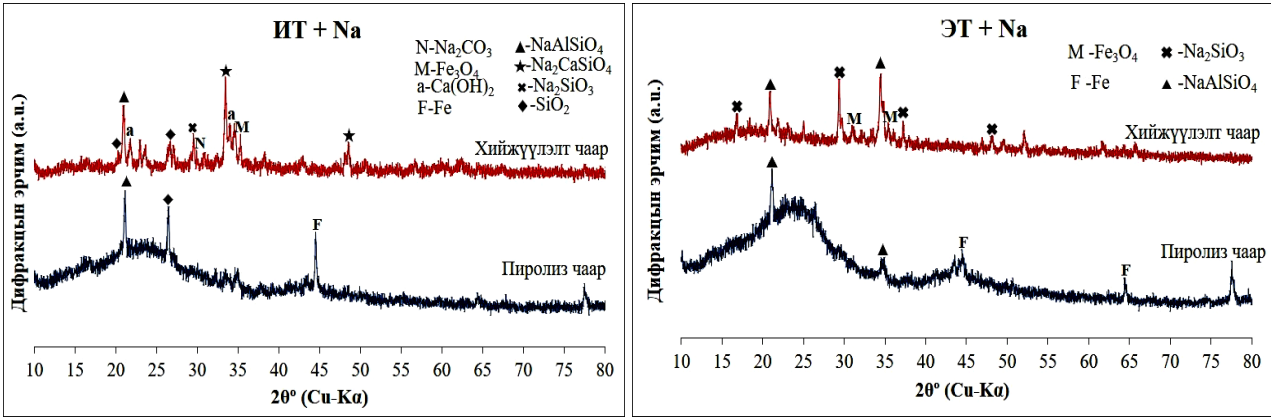
хийжүүлэлтийн урвалыг хурдасгаж, устөрөгч үүсэх хурдыг эрчимтэй нэмэгдүүлж байсан. Үүнээс үзэхэд ЭТ нүүрсэнд дан Na катализатор нь хосолсон катализатораас илүү каталитик идэвхийг үзүүлсэн. ИТ нүүрсэнд агуулагдах Ca эрдсийн өндөр агуулга нь Na катализатор болон төмөр эрдсийн хоорондын хосолсон үйлчлэлийг бий болгоход саад болж байна. Харин эх эрдсийн кальци багатай ЭТ нүүрсэнд агуулагдах төмөр эрдэс нь Na катализатортай хам нөлөө үзүүлж, хийжүүлэлтийн идэвхийг эрс нэмэгдүүлж байна.

Тавантолгойн чулуун нүүрсний каталитик хийжүүлэлтээс үүссэн нийлэг хийн хэмжээг Зураг 2-д харуулсан байна. ИТ болон ЭТ нүүрсний каталитик хийжүүлэлтээс үүссэн нийлэг хийн хэмжээнээс харахад дан Fe катализатор нь хийжүүлэлтийн идэвхийг нэмэгдүүлээгүй буюу катализаторын үүрэг гүйцэтгэхгүй байна. Учир нь нүүрсний гадаргуу дээр төмрийн хүдрийн тархалт бага улмаас катализаторын бөөгнөрөл үүсч, нүүрстөрөгч болон хийжүүлэгч агент хооронд урвал явагдах нөхцлийг хааснаар Fe катализатор нь идэвхгүй байсан. Харин дан Na катализатор нь ЭТ нүүрсний нийлэг хийн хэмжээг 59.9 ммоль/г-цаг хэмжээгээр, ИТ нүүрсний нийлэг хийн хэмжээг 3.4 ммоль/г-цаг тус тус нэмэгдүүлсэн. Харин ИТ нүүрсэнд эх эрдсийн Ca нь Na катализатортай урвалд орсноор натрийн каталитик идэвхийг алдагдуулж байсан. Энэхүү хийжүүлэлтийн дараахь хатуу үлдэгдлийн рентген дифракцийн шинжилгээгээр Na₂CaSiO₄ үүссэн болохыг тогтоосон. Мөн Тавантолгой чулуун нүүрсэнд Fe+Na хосолсон катализатор хэрэглэхэд эдгээр 2 металлын хоорондын хам (синержитик) үйлчлэл байхгүй болох нь тогтоогдсон.

Зураг 3-д шигтгэх аргаар суулгасан Na катализатортай ИТ, ЭТ нүүрсний пиролиз болон хийжүүлэлтийн дараах хатуу үлдэгдлийн (чаар) рентген дифракцын үр дүнг харуулав. Пиролизын дараах чааранд хийсэн рентген дифракцын анализын дүнгээс харвал SiO₂, Fe болон NaAlSiO₄

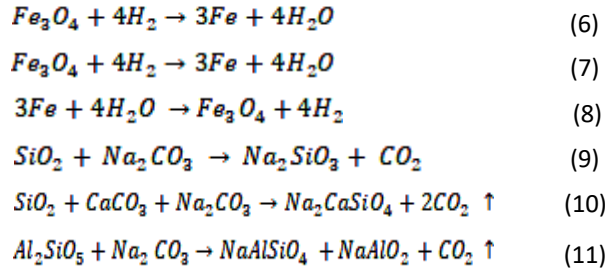


Зураг 2. Тавантолгойн нүүрсний каталитик хийжүүлэлтээр үүсэх нийлэг хийн хэмжээ



Зураг 3. Тавантолгойн нүүрсний натри катализатортай пиролиз болон хийжүүлэлтийн шатуудад үүссэн чаарын рентген дифрактограм: (а) ИТ- Na чаар, (б) ЭТ- Na чаар

нэгдлүүд илэрсэн. SiO₂ нь 2θ өнцгийн 26.6°, 20.86° утгуудад, Fe нь 2θ өнцгийн 44.72°, 64.43° утгуудад, харин NaAlSiO₄ нь 2θ өнцгийн 21.33° утгад дифракцын пикүүд өгсөн. Харин хийжүүлэлтийн чаарын рентген дифракцын анализын дүнд Fe₃O₄ (2θ 35.92°, 30.08°), Na₂CO₃ (35.18°, 48.74°) Na₂CaSiO₄ (33.86°, 30.02°) NaAlSiO₄ (21.14°) болон Ca(OH)₂ (34.29°, 21.52°) сарнилын өнгүүдэд пик илэрсэн. Үүнээс дүгнэхэд ИТ нүүрсний хийжүүлэлтийн үед Na нь нүүрсний эх эрдэстэй урвалд орж Na₂CaSiO₄, NaAlSiO₄ болон Na₂SiO₃ нэгдлүүд үүсгэсэн байгаагаас харахад тэр хэмжээгээр идэвхээ алдсан болохыг нотлож байна. Ялангуяа кальци их байснаар гаднаас нэмж өгсөн Na катализатор нь нүүрсний эх төмөртэй хосолсон синержитик нөлөө үзүүлэхэд саад болдог гэдгийг тодорхойллоо. ИТ болон ЭТ нүүрсэнд агуулагдах төмрийн эрдсүүд нь хийжүүлэлтийн үед ялгарах H₂ болон CO-оор ангижирч дан төмөр (6, 7) болсон байна. Ангижирсан Fe нь хийжүүлэлтийн үед устай урвалд орж, магнетит (8) болж исэлдсэн. Мөн эх нүүрсэнд агуулагдах эрдсүүдтэй Na катализатор нь урвалд орж Na₂CaSiO₄, NaAlSiO₄ нэгдлийг (9, 10, 11) үүсгэн идэвхээ алдсан. Эндээс үзэхэд Na катализатор ИТ нүүрсэнд агуулагдах кальцийн эрдсүүдтэй харилцан үйлчлэлцэж идэвхээ алддаг болохыг тогтоов. Чулуун нүүрсний хийжүүлэлтийн идэвхэд дан Na катализатор нь өндөр каталитик идэвхи үзүүлж байна. Na катализаторыг нүүрсний гадаргуу дээр шигтгэх аргаар жигд тархааж, суулгасан бөгөөд чулуун нүүрсэнд агуулагдах төмөр эрдсийн



агуулгаас үл хамаарч, Na катализатор нь хийжүүлэлтийн идэвхийг сайжруулж байсан. Чулуун нүүрсэнд Na катализаторын үйлчлэлийг загварчлан Зураг 4-д үзүүлэв. Хийжүүлэлтийн 800°C температурт пиролизын процессод дэгдэмхий бодисууд бүрэн ялгарч дуусах бөгөөд энэ шатанд хоёр процесс явагдана. Эхний шатанд натрийн карбонатын задралаар (Na₂CO₃→Na₂O+CO₂) үүссэн нүүрстөрөгчийн давхар исэл нь чаар дахь нүүрстөрөгчтэй урвалд орж 2CO хий ялгаруулна. Энэ нь Будуардын урвал (C+CO₂→2CO)-ын зарчмаар явагдах бөгөөд CO₂ үүсэлтийн бууруулж, CO хийн үүсэлтийг нэмэгдүүлнэ. Хоёрдугаар шатанд натрийн карбонат дахь хүчилтөрөгч нь чаар дахь нүүрстөрөгчтэй урвалд орж 2CO хий ялгаруулж, пиролизын чаарын гадаргуу дээр дан Na катализатор үлдэнэ [15]. Пиролизын процессын дараа уурын хийжүүлэлтийн процесс эхлэх ба дан Na катализатор нь нүүрсэнд агуулагдах төмөр эрдэстэй харилцан үйлчлэлцэж, хам идэвхжүүлэгчийн нөлөө үзүүлснээр хийжүүлэлтийн идэвх нэмэгдэнэ. Na катализатор болон төмөр эрдсийн харилцан үйлчлэл нь



Зураг 4. Нүүрсний Na катализаторын үйлчлэлийн загварчлал

гадаргуугийн талбай, нүх сүвний хэмжээг нэмэгдүүлэх мөн төмөр эрдэс нь Na катализаторын ууршилтыг бууруулж, илүү тогтвортой шинж чанар үзүүлэх бөгөөд эдгээр шинж чанар нь хийжүүлэлтийн идэвхийг нэмэгдүүлэхэд чухал үүрэгтэй байдаг [16]. Харин кальци, төмөр эрдэс ихтэй нүүрсэнд Na катализатор суулгаж, хийжүүлэх үед төмөр-натрийн харилцан үйлчлэлд кальци эрдэс нь саад болж, Na катализаторын идэвхийг эрчимжүүлэх нөлөө үзүүлэхгүй байсан.

ДҮГНЭЛТ

Тавантолгойн ордын чулуун нүүрсний уурын хийжүүлэлтийн идэвхийн туршилтыг хөдөлгөөнгүй үет ган реакторт, 800°C температурт, 200 мл/мин урсгал хурдтай аргон хий ба усны уурын (1:1) холимогоор хийжүүлсэн. Тавантолгойн ордын судалгааны дээжний техник химийн шинжилгээгээр ИТ нүүрсэнд чийг болон үнслэгийн агуулга өндөр харин ЭТ нүүрс нь чийг болон үнслэг багатай, илчлэг өндөртэй болохыг тодорхойлсон бөгөөд ИТ нүүрс нь ЭТ нүүрстэй харьцуулахад каталитик идэвхтэй кальци эрдсийг илүү ихээр агуулсан тул хийжүүлэлтийн өндөр идэвх үзүүлсэн. Иймд ИТ нүүрс нь уурын хийжүүлэлтэнд өндөр идэвхтэй тул нийлэг байгалийн хийн түлш гарган авах, эрчим хүч болон химийн түүхий эд болгон ашиглах бүрэн боломжтойг тогтоов.

Судалгааны үр дүнд дараах дүгнэлтэнд хүрэв:

- Катализатор хэрэглээгүй үед Тавантолгойн исэлдсэн нүүрсний органик массын хувирал нь 81.8%, эрчим хүчний нүүрснийх 21.5% байв. Исэлдсэн нүүрсэнд агуулагдах кальци эрдэс нь уурын хийжүүлэлтийн идэвхийг нэмэгдүүлж байсан.
- Исэлдсэн нүүрсний хийжүүлэлтэнд Fe, Na болон хосолсон Fe+Na катализаторыг хэрэглэхэд уг нүүрсэнд агуулагдах кальци нь тэдгээртэй урвалд орж хийжүүлэлтийн идэвхэд тодорхой нөлөө үзүүлээгүй.
- Эрчим хүчний нүүрсний эх эрдсийн кальцийн агуулга 10 дахин бага байсан. Хэдийгээр энэ нүүрс нь катализаторгүй үед хийжүүлэлтийн идэвх бага байсан хэдий ч, ялангуяа Na катализатор хэрэглэхэд нүүрсний төмрийн эрдэстэй тус катализаторын хам каталитик үйлчлэлээр нийлэг хийн хэмжээ 4.6 дахин ихэссэн.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. P.Qiu, Ch.Du, L.Liu, L.Chen (2018). Hydrogen and syngas production from catalytic steam gasification of char derived from ion-exchangeable Na and Ca loaded coal. *Hydrogen Energy* 43:12034-12048 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.055>
2. James G. Speight (2015). Handbook of coal

- analysis. 2nd Ed., John Wiley Press, USA, х.275-294.
3. Ж.Нарангэрэл (2011). Нүүрсний хими технологийн үндэс. Адмон хэвлэл, УБ хот, х. 290-296
4. S.Shi, N.Li, Y.Zhang, Y.Song (2019). Synergistic catalytic effect of inherent minerals and specific structures on the steam gasification of lignite and anthracite. *Coal Preparation and Utilization*. <https://doi.org/10.1080/19392699.2019.1590345>
5. B.Xu, Q.Cao, D.Kuang (2020). Kinetics and mechanism of CO₂ gasification of coal catalyzed by Na₂CO₃, FeCO₃ and Na₂CO₃-FeCO₃. *Energy Institute* 93:922-933 <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.08.004>.
6. Z.Lui, H.Zhu (1986). Steam gasification of coal char using alkali and alkaline-earth metal catalysts. *Fuel* 65:1334-1338 [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90099-2).
7. Y.Ohtsuka, K.Asami (1997). Highly active catalysts from inexpensive raw materials for coal gasification. *Catalysis today*. 39:111-125 [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00093-X).
8. Y.Ohtsuka, Y.Tamai, A.Tomita (1987). Iron-catalyzed gasification of brown coal at low temperatures. *Energy&Fuel* 1:32-36 <https://doi.org/10.1021/ef00001a006>.
9. X.Qi, X.Guo, L.Xue (2014). Effect of iron on Shenfu coal char structure and its influence on gasification reactivity. *Applied pyrolysis*. 110:401-407 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.011>.
10. T.Popa, M.Fan, M.D.Argyle (2013). H₂ and CO_x generation from coal gasification catalyzed by a cost-effective iron catalyst. *Catalysis*. 464:207-217 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.038>.
11. R.Monterroso, M.Fan, F.Zhang (2014). Effect of an environmentally-friendly, inexpensive composite iron-sodium catalyst on coal gasification. *Fuel*. 116: 341-349 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.003>.
12. Г.Жамбалжамц (2018). Na-Fe хосолсон катализатортай хүрэн нүүрсний уурын хийжүүлэлт. *Магистрын диплом*, УБ хот.
13. J.Yu, F.Tian, M.Chow (2006). Effect of iron on the gasification of Victorian brown coal with steam:enhancement of hydrogen production. *Fuel*. 85:127-133 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.026>.
14. Монгол улсын нүүрсний стандарт ангилал <https://estandard.gov.mn/standard/v/3807>
15. T.Haga, K.Nogi, M.Amaya (1990). Composite catalysts for carbon gasification. *Applied catalysis*. 67:189-202 [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84442-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84442-5).
16. Y.Jiang, H.Yan, Q.Guo (2019). Multiple synergistic effects exerted by coexisting sodium and iron on catalytic steam gasification of coal char. *Fuel Processing Technology*. 191:1-10 <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.03.017>

Effect of inherent minerals on Na catalyzed gasification activity of Tavantolgoi coal

Tuvdendorj Baasanjargal*, Byamba Bum-Ayush, Byambajav Enkhsaruul

Laboratory of Clean Energy Technology Development, School of Arts & Sciences,
National University of Mongolia, Ulaanbaatar 14201, Mongolia

*E-mail: baasanjargal0666@gmail.com

ORCID: [0000-0002-4286-6924](https://orcid.org/0000-0002-4286-6924)

Submitted: 06.09.2021

Reviewed: 12.09.2021

Accepted: 16.12.2021

Abstract: Steam gasification of weathered (deposit overlay) and energy (depth of ≥ 300 m) coal samples of Tavantolgoi deposit situated in Tsogttsetsii soum, Umnugovi aimag were performed in this study. Relationship between coal inherent minerals and catalysts (Fe, Na, binary Fe-Na) in the gasification was investigated in a flow of Ar and steam (1:1) mixture with a rate of 200ml/min at temperature of 800°C for 1h using a fixed bed stainless reactor. Conversion of organic matter was 81.8% for the weathered coal sample, and 21.5% for the energy coal sample during non-catalytic gasification of Tavantolgoi coal. Large amount of inherent calcium minerals included in the weathered coal showed a catalytic effect on gasification activity. However, these minerals reacted actively with sodium catalysts (Na or binary Na-Fe) in stages of pyrolysis and gasification, consequently the catalysts lost their activities. Moreover, Fe ore did not have influence of catalyst in steam gasification of both weathered and energy coal samples. Moreover, an inherent Ca content of the energy coal sample was 10 times smaller than that of weathered coal sample. Gasification activity of the energy coal increased significantly with Na catalyst, and the amount of syngas increased 4.6 times compared to that evolved in noncatalytic gasification of the energy coal.

Keywords: *Coal inherent minerals, steam gasification, iron ore, sodium carbonate catalyst.*

© The Author(s). 2021 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v4i9.1815>