

УДК 662.74:552

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗИФИКАЦИИ СЛАНЦА КЕНДЕРЛЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2013 г. А. М. Гюльмалиев*, Ж. К. Каирбеков***, А. С. Малолетнев**, В. С. Емельянова***,
Ж. К. Малтыкбаева***

* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
E-mail: Gyulmaliev@ips.ac.ru

** Московский государственный горный университет
E-mail: Anatoly-Maloletnev@rambler.ru

*** Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
E-mail: niinhtm@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2013 г.

Методами химической термодинамики исследована температурная зависимость продуктов газификации сланца Кендерлыкского месторождения. Проведен сравнительный анализ продуктов газификации при воздушном и паровоздушном дутье. Показано, что в случае паровоздушного дутья при температурах выше 850 °С весь углерод вступает в реакцию и продуктами газификации являются СО и Н₂.

DOI: 10.7868/S0023117713060030

В последние годы в связи с нарастающим дефицитом нефтяных топливно-энергетических ресурсов, с постоянным ростом цен на нефть появились реальные перспективы применения углей и сланцев для получения моторных топлив, а также в качестве химико-технологического сырья.

За освоение горючих сланцев брались неоднократно. Но после падения цен на нефть в 80-х годах прошлого столетия интерес к ним был потерян. Сегодня он снова растет. В России ОАО «Ленинградсланец» возобновил исследовательские работы по широкому использованию горючего сланца в технологических процессах предприятий цветной металлургии. Перспективность применения горючего сланца в металлургии связана с его восстановительными свойствами и флюсующими составляющими в процессах окомкования, агломерации, шахтной плавки.

В [1, 2] обоснованы возможности повышения эффективности использования горючих сланцев применением для их переработки метода гидрогенизации. При гидрогенизации обогащенного прибалтийского сланца при 10 МПа достигнуто 96–98%-ное превращение органической массы сланца (ОМС) в жидкие продукты (76–78%) и газ (18–20%). Разработаны принципиальные схемы получения бензина, дизельного и реактивного топлив (суммарный выход ~62% от ОМС, топливный вариант), а при выделении химических продуктов методами жидкостной экстракции раство-

рителями (химический вариант) выход моторных топлив составляет 53.8%.

В [3] приведены результаты проводимых исследований по разработке нового процесса термического крекинга гудрона в виде суспензии с измельченным прибалтийским сланцем для получения компонентов моторных топлив. Полученные результаты свидетельствуют о преимуществах процесса перед промышленным термоконтактным крекингом (ТКК), так как при одноступенчатой переработке сырья в относительно мягких условиях (5 МПа азота, 425 °С, объемная скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹) достигается глубокая деструкция гудрона (выход бензиновой фракции с т.кип. до 180 °С составляет ~12 %; средних дистиллятов с т.кип. 180–360 °С – 43–44%; сырья для каталитического крекинга с т.кип. 360–520 °С – 15–16% в расчете на исходный гудрон). Образующиеся коксообразные продукты и содержащиеся в сырье V и Ni откладываются на минеральной части сланца и выводятся из реакционной зоны с жидкими продуктами процесса.

В Казахстане проводятся научно-исследовательские и опытные работы, направленные на получение моторных топлив из горючих сланцев Кендырлыкского месторождения. Общие запасы сланцев месторождения оцениваются в 4075 млн. т, в том числе балансовые – 708 млн. т. Анализ пиролизного газа, полученного из пылевидного сланца Кендырлыкского месторождения, показал, что он мало отличается от газов пиролиза

Таблица 1. Характеристика сланца Кендерлыкского месторождения

Показатель	Значение показателя
1. Технический анализ, мас. %:	
Общая влага, W^t	1–6
Зольность, A^d	68–73
Выход летучих веществ, V^{daf}	20
2. Элементный состав, мас. %:	
C^{daf}	74–77
H^{daf}	7.3–9.9
S_t^d	Следы
N^{daf}	0.6–1.3
O^{daf}	14.95
Теплота сгорания низшая Q_i^d , МДж/кг	6.0
Теплота сгорания высшая Q_s^{daf} , МДж/кг	13.0
3. Химический состав минеральной части, мас. %:	
SiO_2	58.2
Al_2O_3	17.2
Fe_2O_3	7.3
CaO	2.3
MgO	1.0
$K_2O + Na_2O$	10.5
SO_3	3.4

нефтепродуктов. Из него можно получить полиэтиленовые углеводороды – сырье для производства высокомолекулярных полимеров.

Установлено также, что при газификации сланца Кендырлыкского месторождения можно получать разнообразные смолы, азотноводородную смесь, углекислоту и другие продукты, необходимые для синтеза синтетического аммиака, мочевины и др.

Горючие сланцы Кендырлыкского месторождения приурочены к трем свитам: кендырлыкской (средний-поздний карбон), караунгурской и сайканской (таранчинской) раннепермского возраста. В верхней части кендырлыкской свиты (угленосная подсвита) установлены два пласта (“Калынкара” и “Лучший”), имеющие промышленное значение. Пласт “Лучший” мощностью 0.9–1.2 м относительно простого строения. В 80 м выше пласта “Лучший” отмечены прослои горючих сланцев мощностью 0.1–0.4 м с выходом сланцевой смолы 4.6–6.5%. Выход смолы при пиролизе сланца пласта “Лучший” превышает 10%, достигая в отдельных пробах 27%. Выход дистиллятных фракций в расчете на смолу составляет (мас.%):

Таблица 2. Элементный состав сланца Кендерлыкского месторождения, принятый для расчетов

Элемент в расчете на daf^*	Атомная масса, г/моль	Содержание, мас. %	Моль/100 г
C	12	77.1	6.42
H	1	7.3	7.30
N	14	0.6	18.19
O	16	15.0	4.66

* Пересчет содержания элементов на рабочую массу при $W^r = 3.5\%$ и $A^r = 70.5\%$ проводится по формуле $\Xi^r = \Xi^{daf}[100 - (A^r + W^r)]/100 = 0.26\Xi^{daf}$.

бензиновой 20.7, лигроиновой 0.5, дизельной 28.4.

Проведенные исследования показали, что наиболее выгодно использовать сланец Кендырлыкского месторождения для получения пиролизного газа, который по своим показателям вполне пригоден для производства полимерных соединений. Теплота сгорания газа, полученного при температуре 900°C, составляет 6415 ккал/м³, при 1000°C – 4500 и при 1100°C – 6045 ккал/м³.

Следует отметить, что при полукоксовании сланца выход смолы составлял 16–18% в расчете на сухой сланец при повышенном содержании углеводородов.

Горючий сланец пласта “Калынкара” содержит 7.09–7.85% водорода, выход летучих веществ в расчете на сухой сланец при зольности 68–73% составляет 20%, сланцевой смолы – 5–9%.

В [4] в качестве одного из перспективных методов переработки сернистых сланцев с получением чистого газообразного топлива предлагается газифицировать их на паровоздушном или парокислородном дутье под давлением.

Эффективное средство теоретического анализа процесса газификации и пиролиза горючих сланцев – методы химической термодинамики. В настоящей статье приведены результаты термодинамического анализа методами химической термодинамики процесса газификации сланца Кендырлыкского месторождения Казахстана.

Характеристика сланца приведена в табл. 1, элементный состав, принятый для расчетов – в табл. 2.

Расчет равновесного состава продуктов газификации проводили методами химической термодинамики. При заданных значениях температуры T (К), давления P (МПа), количества вводимого окислителя (кислорода воздуха) и водяного пара (г-моли на 100 г исходной массы) программа [5] определяет термодинамически равновесный компонентный состав, при котором

минимизируется значение свободной энергии Гиббса для рассматриваемой системы [6, 7]:

$$G_{T,\Sigma}^0 = \sum_{i=1}^M m_i G_{T,i}^0 \Rightarrow \min, \quad (1)$$

где $G_{T,i}^0$ — значение свободной энергии для i -того компонента смеси; m_i — число его молей в расчете на 100 г исходной органической массы сланца.

Соединения, которые рассматривались при термодинамических расчетах, приведены в табл. 3. Коэффициент воздушного дутья принят равным $\alpha = 0.3$. Следовательно,

$$O_{\text{дутья}} = 0.3(2C + 0.5H - O) = 4.66 \text{ моль}$$

$$N_{\text{дутья}} = 0.3(3.9O + N) = 18.19 \text{ моль}.$$

На рис. 1 представлен равновесный состав продуктов газификации сланца при коэффициенте воздушного дутья $\alpha = 0.3$. Откуда следует, что метан образуется при низких температурах, максимальный выход соответствует температуре 300°C и при 850°C приближается к нулю. При температурах более 850°C продукты газификации состоят из компонентов: CO, H₂ и твердого углерода. Для того чтобы снизить выход твердого углерода, изменили состав окислителя, а именно: вместо воздушного дутья применили паровоздушное. На рис. 2 приведена температурная зависимость равновесного состава продуктов газификации сланца при паровоздушном дутье: $\alpha = 0.3$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 2$ моль, из которого следует, что в этом случае при температурах более 850°C продукты газификации состоят из двух компонент: CO и H₂. Для оценки теплотворной способности продуктов газификации при температуре 850°C в табл. 1 приведены число молей исходных компонент и компонентов при равновесии для случаев воздушного и паровоздушного дутья.

Суммарное число молей газовой фазы составляет

при воздушном дутье

$$\Sigma n_i = 17.2564 \text{ моль/100 г;}$$

при паровоздушном дутье

$$\Sigma n_i = 21.0922 \text{ моль/100 г.}$$

С учетом того что при $T = 273.16 \text{ К}$ и $P = 0.1 \text{ МПа}$ объем газа $V = 0.02241 \text{ м}^3/\text{моль}$, находим, что объемы газовых фаз V_{Σ} соответственно составляют 0.39 и 0.47 м³/100 г.

В случае, когда окислитель — кислород, для получения синтез-газа (CO + H₂) воду конденсируют охлаждением, а CO₂ улавливается пропусканьем технического газа через известь:

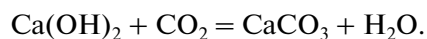


Таблица 3. Равновесная концентрация продуктов газификации сланца Кендерлыкского месторождения при $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$

Соединение	Воздушное дутье		Паровоздушное дутье	
	n_o	n_r	n_o	n_r
Газовая фаза				
C(Г)	6.42	0	6.42	0
CH ₄	0	0.0227	0	0.0361
C ₂ H ₂	0	0	0	0
C ₂ H ₄	0	0	0	0
C ₂ H ₆	0	0	0	0
CO	0	4.4525	0	6.2435
CO ₂	0	0.0720	0	0.1404
H	7.30	0	7.30	0
H ₂	0	3.5406	0	5.4413
HCOOH	0	0	0	0
HCOOH	0	0	0	0
HCOOH	0	0	0	0
HNCO	0	0	0	0
HNO	0	0	0	0
HNO ₂	0	0	0	0
HNO ₂	0	0	0	0
HNO ₂	0	0	0	0
HNO ₃	0	0	0	0
H ₂ O	0	0.0635	2.00	0.1357
H ₂ O ₂	0	0	0	0
N	18.19	0	18.19	0
N ₂	0	9.0948	0	9.0947
NH ₃	0	0.0003	0	0.0005
NO	0	0	0	0
NO ₂	0	0	0	0
NO ₃	0	0	0	0
N ₂ O	0	0	0	0
N ₂ O ₂	0	0	0	0
N ₂ O ₃	0	0	0	0
N ₂ O ₄	0	0	0	0
N ₂ O ₅	0	0	0	0
O	4.66	0	4.66	0
O ₂	0	0	0	0
Конденсированная фаза				
HNO ₃	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	0	0
NH ₄ HCO ₃	0	0	0	0
NH ₄ NO ₃	0	0	0	0
NH ₄ OH	0	0	0	0
N ₂ O ₄	0	0	0	0
N ₂ O ₅	0	0	0	0
C(T)	0	1.8728	0	0

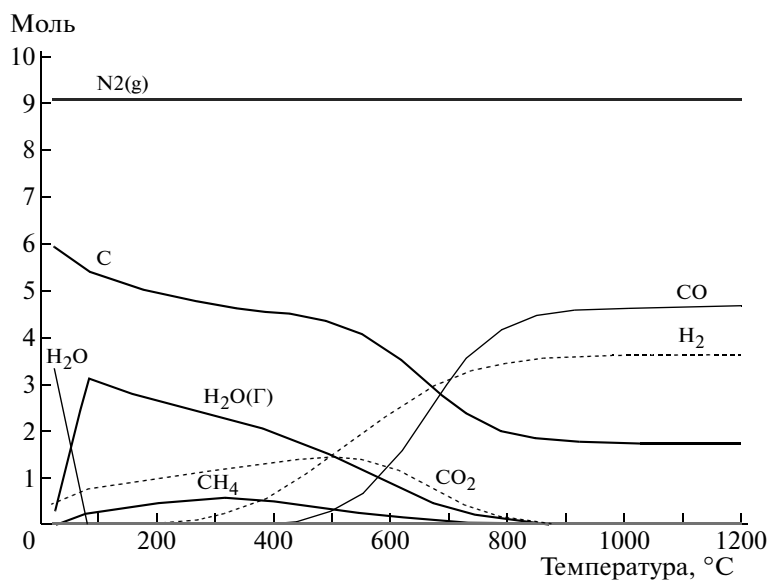


Рис. 1. Равновесной состав продуктов газификации сланца при коэффициенте воздушного дутья $\alpha = 0.3$.

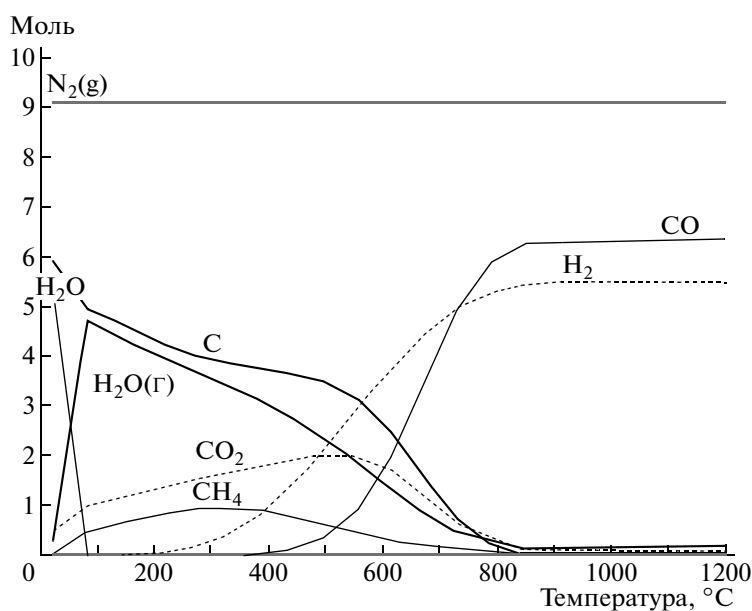


Рис. 2. Равновесный состав продуктов газификации сланца на паровоздушном дутье: $\alpha = 0.3$, $n(\text{H}_2\text{O}) = 2$ моль.

Число молей горючих газов при равновесии n_j

$$\Sigma n(j) = n(\text{CH}_4) + n(\text{CO}) + n(\text{H}_2) =$$

$$= 11.7214 \text{ моль/100 г.}$$

Объем газа составляет

$$V = 0.263 \text{ м}^3/100 \text{ г (органическая масса)} =$$

$$= 0.068 \text{ м}^3/100 \text{ г (рабочая масса).}$$

Тепловые эффекты реакции горения их составляют [8]

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \cdot \Delta H_{298}(\text{CH}_4) =$$

$$= -802.3 \text{ кДж/моль,}$$

$$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2 \cdot \Delta H_{298}(\text{CO}) =$$

$$= -283.0 \text{ кДж/моль,}$$

$$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} \cdot \Delta H_{298}(\text{H}_2) =$$

$$= -241.8 \text{ кДж/моль.}$$

Отсюда для теплоты сгорания продуктов газификации получим

$$Q = - [0.0361 \cdot \Delta H_{298} (\text{CH}_4) + 6.2435 \cdot \Delta H_{298} (\text{CO}) + 5.4413 \cdot \Delta H_{298} (\text{H}_2)] =$$

$$= 2812 \text{ кДж/100 г} = 28120 \text{ кДж/кг (орг. массы)}.$$

Или

$$Q = 28.12 \text{ МДж/кг (орг. массы)} =$$

$$= 7.31 \text{ МДж/кг (раб. массы)}.$$

Проведенный анализ показывает, что при газификации сланца на паровоздушном дутье равновесный состав продуктов выше 850°C состоит из высококалорийных газов CO и H₂, которые могут быть использованы как топливо или как исходное сырье (синтез-газ) для органических синтезов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричко А.А. // Oil Shale (Горючие сланцы). 2000. V. 17. № 3. Р. 278.
2. Малолетнев А.С., Наумов К.И., Шведов И.М. и др. // ХТТ. 2011. № 5. С. 29.
3. Малолетнев А.С., Юлин М.К. и др. // ХТТ. 2011. № 4. С. 20.
4. Блохин А.И., Зарецкий М.И., Стельмах Г.П., Эйвазов Т.С. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Светлый СТАН, 2001. 192 с.
5. HSC Chemistry 6. http://www.hsc_chemistry.net/.
6. Гольмалиев А. М. , Крылова А. Ю., Лядов А. С. // ХТТ. 2012. № 1. С. 37.
7. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
8. Гольмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. 556 с.