

УДК 662.74:552

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ СЛАНЦА КЕНДЫРЛЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2014 г. А. М. Пюльмалиев*, А. С. Малолетнев**, Ж. К. Каирбеков***, В. С. Емельянова***, Ж. К. Мылтыкбаева***

* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
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 26.07.2013 г.

На основе термодинамических расчетов равновесного состава продуктов газификации (коэффициент дутья $\alpha = 0.3$, давление 0.1 МПа) сланца Кендырлыкского месторождения (Республика Казахстан) с учетом химического состава золы минеральных компонент (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O) и содержания в нем микроэлементов (Cu, Sr, Zn, Cr, Ti, Mn, Ni) определены в зависимости от температуры процесса соединения (наиболее вероятные из 500), входящие в состав газовой фазы. При температуре 1185.65 К по программе HSC Chemistry 6 рассчитаны равновесные составы газовой и конденсированной фаз.

DOI: 10.7868/S0023117714020054

В Казахстане проводятся научно-исследовательские и опытные работы, направленные на получение моторных топлив и химических продуктов 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 нефтепродуктов. Из него можно получить полиэтиленовые углеводороды — сырье для производства полимерных материалов.

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. Проведенные исследования [1, 2] 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 26.8 Мдж/м³, при 1000°C — 18.8 и при 1100°C — 25.3 Мдж/м³.

Эффективное средство теоретического анализа процессов газификации и пиролиза горючих сланцев — методы химической термодинамики. Полученные нами результаты термодинамического анализа методами химической термодинамики процесса газификации органической массы сланца (ОМС) Кендырлыкского месторождения без учета минеральных включений приведены в [3]. Поскольку зольность сланца достаточно высокая (68–73%), практический интерес представляет установление образования наиболее вероятных химических соединений из минеральной части сланца при его газификации. Это позволит, с одной стороны, выяснить, как минеральные включения влияют на состав образующейся газовой фазы; с другой — учесть экологические и химические аспекты использования отходов газификации сланца для различных целей, например при применении в качестве дорожного покрытия или при производстве строительных материалов.

Характеристика сланца Кендырлыкского месторождения приведена в табл. 1. Для расчета процентного содержания элементов на рабочую массу при $W^p = 3.5\%$ и $A^d = 70.5\%$ применяли формулу

$$\mathcal{E}^r = 0.285 \cdot \mathcal{E}^{daf},$$

Таблица 1. Характеристика сланца Кендырлыкского 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^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 золы, мас. %:	
SiO_2	58.2
Al_2O_3	17.2
Fe_2O_3	7.3
CaO	2.3
MgO	1.0
K_2O	3.5
Na_2O	7.0
SO_3	Следы

где $\mathcal{E}^r$ – процентное содержание элемента в рабочей массе сланца; $\mathcal{E}^{daf}$ – содержание элемента в сухой беззольной массе сланца, мас. %.

Из табл.1 следует, что $K_2O + Na_2O = 10.5\%$, поэтому для термодинамических расчетов нами принято согласно [4], что

$$K_2O = (2/3) \cdot 10.5 = 7.0\%$$

$$\text{и } Na_2O = (1/3) \cdot 10.5 = 3.5\%.$$

Результаты расчетов содержания веществ на рабочую массу приведены в табл. 2. Коэффициент перевода микроэлементов в расчете на рабочую массу сланца находили по содержанию железа: $K = (3.48/69.057) = 0.0504$.

Количество воздуха, необходимого для газификации сланца при коэффициенте дутья $\alpha = 0.3$, находили по следующим формулам:

$$O = 0.3 \cdot (2C + 0.5H +$$

$$+ 32.68/16 - 4.25/16) = 2.02 \text{ моль,}$$

$$N = 3.8 \cdot 2.02 + 0.012 = 7.69 \text{ моль.}$$

Расчет равновесного состава продуктов газификации сланца проводили при давлении $P = 0.1$ МПа и температуре $T = 1185.65$ К. В расчет были включены более 500 соединений. В табл. 3 приведены соединения, значения равновесного числа молей которых составляли больше 10^{-9} .

Получены следующие характеристики газовой фазы: суммарная число молей $\mu = 4.6392$ моль, из них $\mu = 3.8238$ моль составляет азот, CH_4 , CO и H_2 – остальные. Объем газовой фазы при температуре $T = 273.15$ К равен $V_{273.15} = 0.1039$ м³, а при $T = 1185.65$ К – $V_{1185.65} = 0.4511$ м³.

Зависимость равновесного состава газовой фазы продуктов газификации сланца при давлении 0.1 МПа от температуры представлена на рисун-

Таблица 2. Содержание элементов в расчете на рабочую массу сланца

Элемент	$\mathcal{E}^{daf}, \%$	$\mathcal{E}^r, \%$	Состав золы сланца, мас. %		Молекулярная масса	Содержание соединений в расчете на рабочую массу сланца, %	M*	O**
							г	
C	77.1	21.97	SiO_2	58.2	60.08	39.59	18.51	21.08
H	7.3	2.08	Al_2O_3	17.2	101.96	11.70	6.19	5.51
N	0.6	0.17	Fe_2O_3	7.3	159.69	4.97	3.48	1.49
O	15.0	4.25	CaO	2.3	56.08	1.56	1.11	0.45
S	~0	0	MgO	1.0	40.30	0.68	0.41	0.27
			K_2O	7.0	94.20	4.76	3.95	0.81
			Na_2O	3.5	156.17	2.38	0.70	1.68

* Содержание элемента (восстановителя) в оксидах.

** Содержание кислорода.

Таблица 3. Равновесный состав продуктов газификации сланца при $P = 0.1$ МПа и $T = 1185.65$ К

Соединение	Моль	Соединение	Моль
$\text{CH}_3(g)$	$1.1400 \cdot 10^{-8}$	$(\text{CaMg})0.5\text{SiO}_3$	$1.3647 \cdot 10^{-3}$
$\text{CH}_4(g)$	$1.6061 \cdot 10^{-3}$	$(\text{CaMg})0.5\text{SiO}_3(CL)$	$8.0191 \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	$2.6799 \cdot 10^{-8}$	CaMgSiO_4	$5.3915 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	$6.7989 \cdot 10^{-8}$	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$1.6992 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	$2.4981 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$4.1584 \cdot 10^{-8}$
$\text{CO}(g)$	$1.7672 \cdot 10^{-3}$	CaO	$1.5006 \cdot 10^{-5}$
$\text{CO}_2(g)$	$2.5322 \cdot 10^{-8}$	$\text{CaO}(L)$	$1.8524 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}_2(g)$	$8.1112 \cdot 10^{-1}$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$1.4583 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCN}(g)$	$6.8300 \cdot 10^{-5}$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$8.4265 \cdot 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{O}(g)$	$1.5679 \cdot 10^{-5}$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$3.4406 \cdot 10^{-6}$
$\text{K}(g)$	$4.4376 \cdot 10^{-5}$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$4.5531 \cdot 10^{-8}$
$\text{KCN}(g)$	$2.9508 \cdot 10^{-5}$	$\text{CaO} \cdot \text{MgO}$	$6.0374 \cdot 10^{-8}$
$\text{K}_2\text{CrO}_4(g)$	$3.9600 \cdot 10^{-4}$	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$2.7569 \cdot 10^{-4}$
$\text{KH}(g)$	$1.9017 \cdot 10^{-8}$	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$1.2536 \cdot 10^{-4}$
$\text{KOH}(g)$	$7.9127 \cdot 10^{-9}$	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$3.2512 \cdot 10^{-6}$
$\text{N}_2(g)$	$3.8238 \cdot 10^{+0}$	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$3.2474 \cdot 10^{-8}$
$\text{NH}_3(g)$	$6.5691 \cdot 10^{-5}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2.9146 \cdot 10^{-5}$
$\text{Na}(g)$	$9.6689 \cdot 10^{-5}$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$3.3518 \cdot 10^{-6}$
$\text{NaCN}(g)$	$6.2536 \cdot 10^{-5}$	CaSiO_3	$1.0010 \cdot 10^{-2}$
$\text{Na}_2(\text{CN})_2(g)$	$3.8599 \cdot 10^{-8}$	$\text{CaSiO}_3(C)$	$2.7569 \cdot 10^{-3}$
$\text{NaH}(g)$	$1.5457 \cdot 10^{-7}$	$\text{CaSiO}_3(P)$	$9.3786 \cdot 10^{-3}$
$\text{NaOH}(g)$	$2.7879 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4(L)$	$2.1294 \cdot 10^{-5}$
$\text{Zn}(g)$	$1.4664 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4(O)$	$1.9724 \cdot 10^{-5}$
Сумма молей	4.6392	Ca_3SiO_5	$2.1386 \cdot 10^{-8}$
Al_2O_3	$8.0514 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	$8.5353 \cdot 10^{-6}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(C)$	$8.4690 \cdot 10^{-5}$	FeAl_2O_4	$4.2097 \cdot 10^{-9}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(D)$	$4.1855 \cdot 10^{-5}$	$\text{Fe}_{0.495}\text{O}$	$3.8844 \cdot 10^{-7}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(G)$	$2.2053 \cdot 10^{-5}$	$\text{Fe}_{0.947}\text{O}$	$4.0066 \cdot 10^{-7}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(K)$	$3.6541 \cdot 10^{-5}$	FeO	$3.1052 \cdot 10^{-7}$
$\text{AlO}(\text{OH})(B)$	$1.5217 \cdot 10^{-8}$	$\text{FeO}_{1.056}$	$1.0412 \cdot 10^{-7}$
$\text{AlO}(\text{OH})(D)$	$1.1442 \cdot 10^{-8}$	H_2O	$8.1579 \cdot 10^{-9}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(A)$	$8.3743 \cdot 10^{-6}$	KAlO_2	$5.8969 \cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(D)$	$5.8299 \cdot 10^{-2}$	KAlSiO_4	$7.5626 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO}$	$1.4829 \cdot 10^{-8}$	$\text{KAlSiO}_4(K)$	$6.7806 \cdot 10^{-2}$
$\text{Al}_2\text{SiO}_5(A)$	$9.1045 \cdot 10^{-6}$	KAlSi_2O_6	$8.1983 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}_2\text{SiO}_5(K)$	$3.7921 \cdot 10^{-6}$	KAlSi_3O_8	$6.0068 \cdot 10^{-3}$
$\text{Al}_2\text{SiO}_5(S)$	$8.5513 \cdot 10^{-6}$	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8(A)$	$1.3868 \cdot 10^{-3}$
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	$1.3215 \cdot 10^{-6}$	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8(G)$	$8.7472 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CaF} \cdot 10)0.5\text{SiO}_3$	$2.1164 \cdot 10^{-5}$	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8(K)$	$1.3387 \cdot 10^{-3}$
$\text{CaF} \cdot 10(\text{SiO}_3)_2$	$1.0105 \cdot 10^{-9}$	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8(M)$	$5.1310 \cdot 10^{-4}$
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8(X)$	$7.4546 \cdot 10^{-4}$	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(G)$	$1.9722 \cdot 10^{-4}$
KOH	$6.9927 \cdot 10^{-8}$	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(LA)$	$3.1385 \cdot 10^{-4}$
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$3.7085 \cdot 10^{-5}$	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(J)$	$2.5252 \cdot 10^{-9}$
$\text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2$	$7.5703 \cdot 10^{-4}$	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(HA)$	$7.6744 \cdot 10^{-8}$
$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	$3.7672 \cdot 10^{-6}$	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(LA)$	$2.9799 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3. Окончание

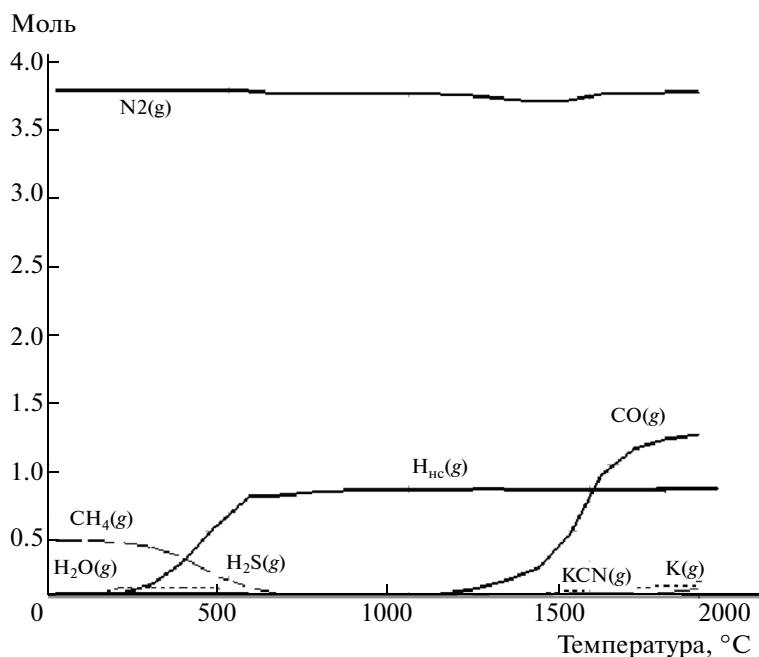
Соединение	Моль	Соединение	Моль
K_2TiO_3	$2.0320 \cdot 10^{-3}$	$NaCN \cdot 0.5H_2O$	$2.8788 \cdot 10^{-9}$
MgO	$1.0304 \cdot 10^{-3}$	$NaCNO$	$5.9228 \cdot 10^{-9}$
$MgO(M)$	$9.0968 \cdot 10^{-4}$	$Na_2O \cdot Al_2O_3$	$1.5527 \cdot 10^{-7}$
$MgO \cdot Al_2O_3$	$4.3203 \cdot 10^{-6}$	$NaOCN$	$5.7721 \cdot 10^{-9}$
$MgSiO_3$	$3.7461 \cdot 10^{-3}$	$NaOH$	$6.9821 \cdot 10^{-7}$
$MgSiO_3(G)$	$4.0208 \cdot 10^{-4}$	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	$9.5347 \cdot 10^{-4}$
$MgSiO_3(HP)$	$1.1775 \cdot 10^{-3}$	$Na_2O \cdot 3SiO_2$	$2.2308 \cdot 10^{-4}$
$MgSiO_3(HT)$	$1.1501 \cdot 10^{-3}$	$2Na_2O \cdot SiO_2$	$8.0610 \cdot 10^{-9}$
$MgSiO_3(I)$	$1.7571 \cdot 10^{-6}$	Na_2SiO_3	$5.0933 \cdot 10^{-3}$
$MgSiO_3(L)$	$1.4669 \cdot 10^{-3}$	Si_2N_2O	$2.1063 \cdot 10^{-2}$
$MgSiO_3(M)$	$1.8587 \cdot 10^{-5}$	SiO_2	$4.2237 \cdot 10^{-2}$
$MgSiO_3(P)$	$1.4327 \cdot 10^{-3}$	$SiO_2(B)$	$4.0566 \cdot 10^{-2}$
$MgSiO_3(PE)$	$4.7061 \cdot 10^{-8}$	$SiO_2(C)$	$1.8836 \cdot 10^{-2}$
Mg_2SiO_4	$5.7150 \cdot 10^{-5}$	$SiO_2(CR)$	$4.2102 \cdot 10^{-2}$
$Mg_2SiO_4(BF)$	$8.6293 \cdot 10^{-7}$	$SiO_2(CRS)$	$3.1761 \cdot 10^{-2}$
$Mg_2SiO_4(F)$	$4.7689 \cdot 10^{-5}$	$SiO_2(G)$	$3.3350 \cdot 10^{-2}$
$Mg_2SiO_4(GF)$	$1.7782 \cdot 10^{-7}$	$SiO_2(H)$	$3.4921 \cdot 10^{-2}$
$Mn_2(CO)_{10}$	$1.2600 \cdot 10^{-4}$	$SiO_2(Q)$	$4.4153 \cdot 10^{-2}$
$NaAlO_2$	$9.3585 \cdot 10^{-5}$	$SiO_2(S)$	$4.6797 \cdot 10^{-5}$
$Na_{0.96}Al_{0.96}Si_{2(04)}O_6$	$6.0689 \cdot 10^{-5}$	$SiO_2(T)$	$4.1027 \cdot 10^{-2}$
$NaAlSiO_4$	$1.4636 \cdot 10^{-2}$	$SiO_2(V)$	$2.9035 \cdot 10^{-2}$
$NaAlSiO_4(K)$	$4.8283 \cdot 10^{-6}$	$SiO_2 \cdot H_2O$	$5.0768 \cdot 10^{-25}$
$NaAlSi_2O_6(D)$	$3.7489 \cdot 10^{-4}$	SrO	$4.3491 \cdot 10^{-8}$
$NaAlSi_2O_6(J)$	$6.7226 \cdot 10^{-5}$	$SrO \cdot Al_2O_3$	$1.1521 \cdot 10^{-8}$
$NaAlSi_3O_8$	$1.6444 \cdot 10^{-3}$	$SrSiO_3$	$1.5755 \cdot 10^{-3}$
$NaAlSi_3O_8(A)$	$3.0297 \cdot 10^{-4}$	Sr_2SiO_4	$2.1727 \cdot 10^{-7}$
$NaAlSi_3O_8(AN)$	$1.9069 \cdot 10^{-5}$	$ZnSiO_3$	$2.2935 \cdot 10^{-9}$
NiO	$1.6497 \cdot 10^{-11}$	$TiN_{0.84}O_{0.16}$	$1.2521 \cdot 10^{-19}$
$2NiO \cdot SiO_2$	$4.5983 \cdot 10^{-23}$		

ке. Откуда следует, что при температурах выше 800°C газовая фаза в основном состоит из N_2 , CO и H_2 . Оксиды азота при этих температурах не образуются. В незначительном количестве образуются синильная кислота ($\mu = 6.83 \cdot 10^{-5}$), ее натриевые и калиевые соли.

Щелочные металлы Na и K в газовой фазе присутствуют в небольших количествах в металлической (Na , K) и в гидридной формах ($NaNH$, KH). Металлический цинк также в незначительном количестве входит в состав газовой фазы ($\mu = 1.4664 \cdot 10^{-4}$).

Состав конденсированной фазы состоит как из простых, так и из сложных химических соединений, которые приведены в табл. 3. Следует отметить, что микроэлементы в составе сложных соединений входят в конденсированную фазу.

Проведенный термодинамический анализ показывает, что при газификации сланца Кендырлыкского месторождения на паровоздушном дутье при температурах выше 800°C из минеральной части сланца в основном образуются N_2 , CO и H_2 . Оксиды азота при этих температурах не образуются. Щелочные металлы (Na и K) и металлический (Zn) в газовой фазе будут присутство-



Температурная зависимость равновесного состава газовой фазы продуктов газификации сланца при давлении 0.1 МПа.

вать в небольших количествах в металлической (Na, K, Zn) и в гидридной формах (NaN, KN) соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Байжомартов Б.Б. и др. // Вестн. КазНУ. Алматы.: Изд-во Казак университети, 2012. № 4 (68). С. 119.
2. Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А. Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля. Алматы: Изд-во Білім, 2013. 496 с.
3. Гольмалиев А.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С. и др. // ХТТ. 2013. № 6. С. 49.
4. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с.