

## ХИМИЗМ ПАРОКИСЛОРОДНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ГРАФИТА

*Проведен термодинамический анализ парокислородной газификации и сжигания графита при вариации избытка окислителя  $\alpha$ . Раскрыты химические реакции, протекающие в процессе газификации и горения графита. Определены компоненты горючих газов, продуктов горения.*

### Введение

Уголь – это не только топливо для энергетики и промышленности, это, кроме того, сырье для получения широкого набора ценных топлив и химических веществ. Особую роль играет сжигание и неполное сгорание угля, в т.ч. для получения горючих газов и синтез газов. Известны многочисленные монографии и обзоры посвященные конверсии угля.

В работе [1] приведены результаты термодинамического анализа газификации твердых бытовых отходов (ТБО) при атмосферном давлении в диапазоне температур от 300 К до 4000 К. Определены температурная зависимость компонентов разложения ТБО, внешние затраты энергии на газификацию, которые идут на компенсацию эндотермического эффекта реакции, увеличение физической теплоты газов и минералов, испарение воды. В работе [2] исследовано влияние концентрации окислителя на адиабатическую температуру при частичном сжигании ТБО. Определены компоненты горючих газов ( $CO+H_2+H$ ), продуктов горения ( $CO_2+H_2O$ ), конденсированных компонентов (огненного шлака). Найдены составляющие баланса энергии – теплотворная способность горючих газов, физическое тепло компонентов горючих газов, продуктов горения и шлака.

В работе [3] проведен термодинамический анализ паровой газификации графита при атмосферном давлении в диапазоне температур от 500 К до 4000 К. Паровая газификация углеродсодержащих материалов широко используется в производстве технологического синтез-газа – сырья для химической промышленности, горючего газа для непосредственного сжигания и получения тепловой энергии.

В работе [4] приведены результаты термодинамического анализа паровой газификации петрококса. Дан компонентный состав при температуре  $T=300\div 4000$  К. Показано, что процесс газификации завершается при  $T>1050$  К. Вычислена температурная зависимость удельных энергозатрат на процесс газификации.

В монографии [5] рассмотрены процессы получения тепла и горючих газов при окислении угля, приведены оценки энергетической эффективности конверсии угля.

Вслед за [1, 2, 3, 4, 5] здесь исследуется парокислородная газификация графита.

Огневое преобразование угля, как природного объекта, сопровождается не только и не столько окислением углерода (графита), но и многочисленными сопутствующими химическими реакциями присутствующих в угле веществ. Все это затрудняет изучение кинетики и термодинамики процессов преобразования угля. Даже в наиболее полных исследованиях указанные затруднения ограничивают рассмотрение реакций при стандартных условиях, т.е. без учета эволюции состава при влиянии температуры.

Насколько нам известно, даже в простейшем случае реакции чистого графита с парами воды и кислородом не исследованы детально. В данной работе восполнен этот пробел. Разработана теория парокислородной газификации графита при вариации избытка окислителя  $\alpha$ . Раскрыты химические реакции, протекающие в процессе газификации и горения графита.

### Метод исследования

Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводится по универсальной программе ТЕРРА [6]. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании.

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [7]

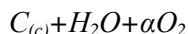
$$I_{np}(T_{ад})=I_{ucx}(T_0),$$

$$I_{ucx}(T_0)=\sum_j M_j \Delta_f H_j^0, \quad I_{np}(T_{ад})=\sum_i M_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{ад}} C_{pi}(T) dT.$$

Здесь  $I_{ucx}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом

их мольной доли  $M$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0=298,15 K$  до адиабатической  $T_{ad}$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

В данной работе проведен термодинамический анализ парокислородной газификации графита при вариации коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  при исходном составе



где  $C_{(c)}$  – графит,  $(c)$  – конденсированное состояние,  $H_2O$  – пары воды,  $O_2$  – молекулярный кислород. Для вхождения в программу ТЕРРА задается исходный состав сырья в мольных долях, давление  $P=0,1 MPa$  и энтальпия образования  $I_{ucx}$ .

#### Исходные компоненты и продукты реакции парокислородной газификации

В табл. 1 приведены исходные компоненты и продукты реакции парокислородной газификации графита при вариации коэффициента избытка окислителя  $\alpha=0\div 4$ . Компоненты веществ представлены в последовательности распечатки по программе ТЕРРА.

Здесь  $I_{ucx}$  – энтальпия образования [кДж/кг], компоненты исходного состава: графит  $C_{(c)ucx}$ , пары воды  $H_2O_{ucx}$ , молекулярный кислород  $O_{2ucx}$ , продукты реакции водород  $H_2$ , вода  $H_2O$ , графит  $C_{(c)}$ , оксид углерода  $CO$ , диоксид углерода  $CO_2$ , метан  $CH_4$ , атомарный водород  $H$ , атомарный кислород  $O$  и  $OH$  [моль/кг], адиабатическая температура  $T_{ad}$  [K].

**Таблица 1.** Исходные компоненты и продукты реакции парокислородной газификации,  $P=0,1 MPa$

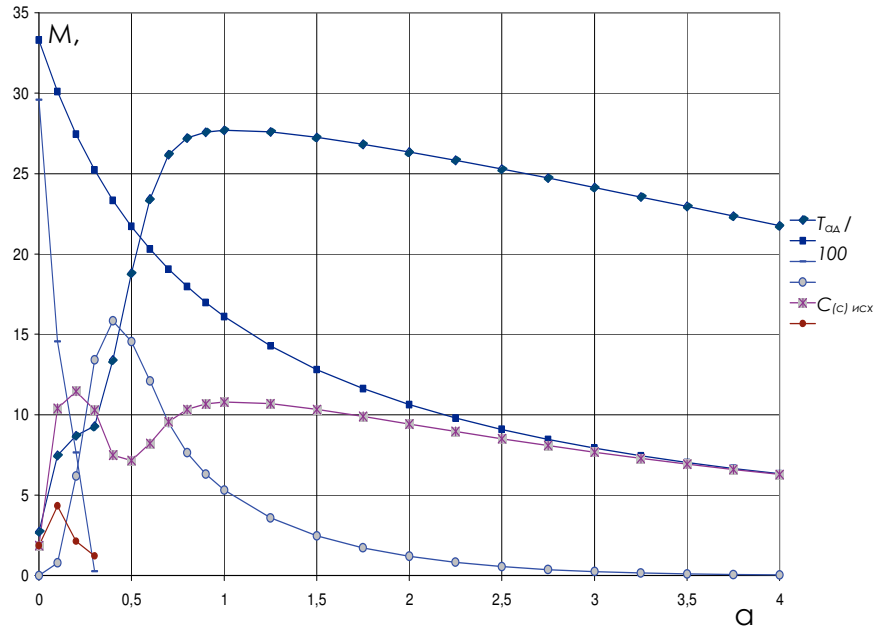
$\alpha$	$I_{ucx}$	$C_{(c)ucx}$	$H_2O_{ucx}$	$O_{2ucx}$	$C_{(c)}$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$	$H_2O$	$H_2$	$H$	$OH$	$O_2$	$O$	$T_{ad}$
0	-8060	33,3	33,3		29,56		1,86	1,86	29,59						272
0,1	-7284	30,1	30,1	3,01	14,55	0,79	10,41	4,34	14,51	6,89					747
0,2	-6643	27,45	27,45	5,5	7,66	6,19	11,45	2,14	9,34	13,82					869
0,3	-6106	25,23	25,23	7,6	0,28	10,3	13,41	1,23	6,36	16,41					929
0,4	-5650	23,34	23,34	9,35		15,83	7,5		11,18	12,16					1342
0,5	-5227	21,72	21,72	10,9		14,56	7,16		14,58	7,13	0,012				1881
0,6	-4915	20,31	20,31	12,19		12,09	8,21		16,07	4,11	0,154	0,102	0,004	0,0026	2341
0,7	-4615	19,07	19,07	13,36		9,49	9,57		16,11	2,44	0,403	0,622	0,176	0,066	2618
0,8	-4349	17,97	17,97	14,39		7,63	10,34		15,46	1,678	0,4892	1,17	0,797	0,216	2721
0,9	-4113	16,99	16,99	15,31		6,32	10,67		14,74	1,265	0,481	1,5	1,672	0,3596	2757
1	-3900	16,11	16,11	16,13		5,32	10,79		14,05	0,999	0,442	1,68	2,629	0,469	2770
1,5	-3100	12,81	12,81	19,23		2,48	10,33		11,43	0,402	0,232	1,72	7,173	0,63	2725
2	-2573	10,63	10,63	21,28		1,19	9,43		9,71	0,187	0,11	1,36	10,77	0,515	2635
2,5	-2198	9,08	9,08	22,73		0,56	8,52		8,48	0,089	0,045	0,983	13,56	0,351	2529
3	-1919	7,93	7,93	23,81		0,251	7,68		7,55	0,041	0,02	0,66	15,76	0,211	2414
3,5	-1703	7,04	7,04	24,65		0,105	6,93		6,8	0,018	0,016	0,42	17,51	0,114	2295
4	-1530	6,32	6,32	25,32		0,041	6,28		6,18	0,008	0,0024	0,259	18,93	0,057	2175

На рис.1(а, б) графически представлены продукты реакции парокислородной газификации графита  $C_{(c)}+H_2O+\alpha O_2$  как функции от коэффициента избытка кислорода  $\alpha$ . Здесь же показана

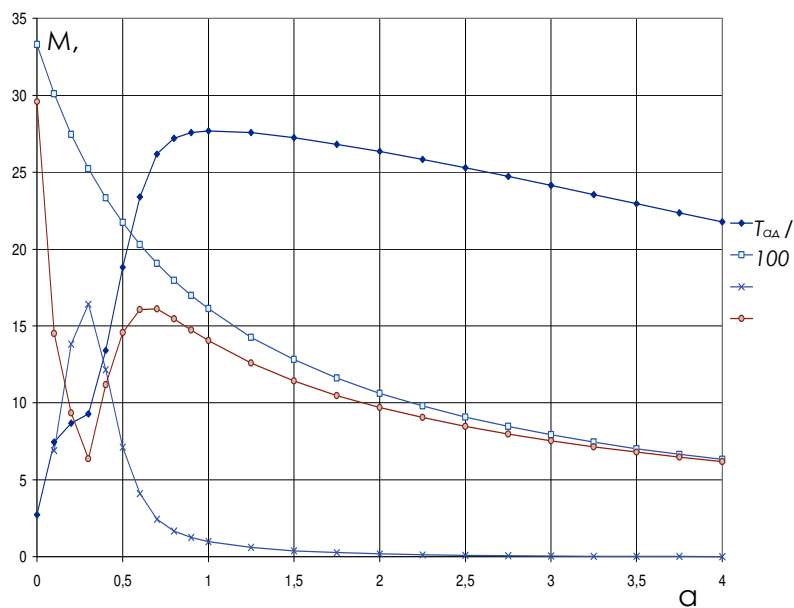
концентрация исходных компонентов  $C_{(c)исх}$ ,  $H_2O_{исх}$ ,  $O_2_{исх}$ , адиабатическая температура  $T_{ад}$ . Давление системы  $P=0,1\text{МПа}$ .

С увеличением  $\alpha$ , увеличивается доля экзотермических реакций сгорания углерода до  $CO$  и  $CO_2$ , адиабатическая температура растет и достигает максимального значения при  $\alpha=1$  ( $T_{ад}=2770\text{ K}$ ), далее идет спад температуры ( $T_{ад}=2770\div 2175\text{ K}$  при  $\alpha=1\div 4$ ) вследствие того, что избыточный кислород является балластом снимающим температуру.

В 1 кг исходной смеси с увеличением  $\alpha$ , концентрации исходных графита  $C_{(c)исх}$  и воды  $H_2O_{исх}$  монотонно убывают из-за увеличения количества окислителя кислорода  $O_2_{исх}$ .



а)



б)

Рис.1. Концентрация исходного графита  $C_{исх}$ , исходной воды  $H_2O_{исх}$  и компоненты продуктов реакции парокислородной газификации графита: графит  $C_{(c)}$ , оксида углерода  $CO$ , диоксид углерода  $CO_2$ , метан  $CH_4$ , вода  $H_2O$ , водород  $H_2$ , [моль/кг].

Адиабатическая температура -  $T_{ад}$ ,  $K$ , коэффициент избытка окислителя - кислорода  $\alpha$ . Давление -  $P=0,1\text{МПа}$

При достижении коэффициента окислителя значения  $\alpha=0,3$  весь графит  $C_{(c)}$  вступает в химические реакции.

В диапазоне  $\alpha=0,1\div 0,4$ , происходит разложение воды углеродом с выделением молекулярного водорода  $H_2$  и оксида углерода  $CO$ . Количество продуктов газификации составляет примерно 60% исходного графита, при адиабатической температуре  $T_{ад}=930\div 1340\text{ K}$ .

Как уже сказано при  $\alpha=0,1 \div 0,4$  концентрация  $CO$  увеличивается в основном за счет реакции разложения воды графитом, далее основная доля  $CO$  получается из реакции горения  $C_{(c)}$  до  $CO$ . Продукт диоксид углерода есть результат горения  $C_{(c)}$  до  $CO_2$ , и догорания  $CO$  до  $CO_2$ .

Метан  $CH_4$  появляется при  $\alpha=0 \div 0,4$ . Максимальная концентрация  $CH_4$  достигается при  $\alpha=0,1$  и адиабатической температуре  $T_{ad}=750 K$ , составляет примерно 15% от исходного графита. В процессе Хоффмана [5] наработка метана достигает 50%, это обусловлено применением никелевого катализатора и большей температурой ( $T=1200 K$ ).

### Химизм парокислородной газификации графита

На основе полученного при расчете мольного состава продуктов реакции получим результирующие (брутто) реакции. Расщепим брутто-реакцию на составляющие (нетто) реакции. Методику анализа брутто- и нетто-реакций рассмотрим на примерах при  $\alpha=0, 0,1, 0,5, 1$ .

$\alpha=0, T_{ad}=272 K, P=0,1 MPa$

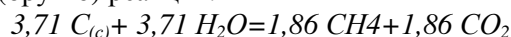
В соответствии с компонентным составом парокислородной газификации имеем:

Компоненты	$C_{(c)исх}$	$H_2O_{исх}$	$O_{2исх}$	$C_{(c)}$	$CO_2$	$CH_4$	$H_2O$
моль/кг	33,3	33,3	0	29,59	1,86	1,86	29,59

Исходя из компонентного состава  $3,71$  моль/кг графита ( $C_{(c)исх}-C_{(c)}=33,3-29,59=3,71$ ) и  $3,71$  моль/кг воды ( $H_2O_{исх}-H_2O=33,3-29,59=3,71$ ) вступили в химические реакции.

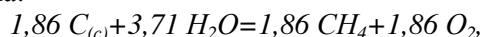
Также имеем продукты реакции  $CH_4=1,86$  моль/кг,  $CO_2=1,86$  моль/кг.

Отсюда результирующая (брутто) реакция:

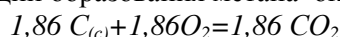


Расщепим брутто-реакцию на составляющие реакции:

реакция образования метана:



кислород  $O_2$ , полученный в реакции образования метана окисляет углерод:



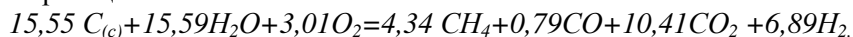
$\alpha=0,1, T_{ad}=747 K, P=0,1 MPa$

Компонентный состав:

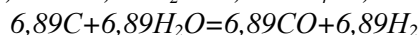
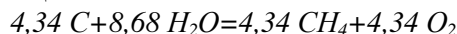
Компоненты	$C_{(c)исх}$	$H_2O_{исх}$	$O_{2исх}$	$C_{(c)}$	$CO_2$	$CO$	$CH_4$	$H_2O$	$H_2$
моль/кг	30,1	30,1	3,01	14,55	10,41	0,79	4,34	29,59	6,89

Есть дефицит углерода  $C_{(исх)}-C_{(c)}=30,1-14,55=15,55$  моль/кг и воды  $H_2O_{исх}-H_2O=30,1-14,51=15,59$  моль/кг, имеем продукты реакции  $CH_4=4,34$  моль/кг,  $H_2=6,89$  моль/кг,  $CO=0,79$  моль/кг,

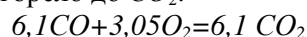
Отсюда брутто-реакция:



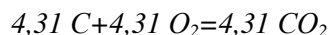
Имеем следующие нетто-реакции:



Во второй реакции происходит разложение воды углеродом с выделением оксида углерода и водорода. Здесь получили  $6,89$  моль/кг  $CO$ , но в компонентном составе  $CO=0,79$  моль/кг, это означает что  $6,89-0,79=6,1$  моль/кг  $CO$  сгорело до  $CO_2$ :



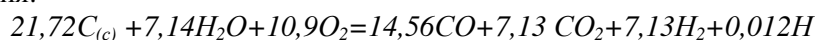
В компонентном составе  $CO_2$   $-10,41$  моль/кг,  $10,41-6,1=4,31$  моль/кг  $CO_2$  получено в результате реакции:



$\alpha=0,5, T_{ad}=1881 K, P=0,1 MPa$

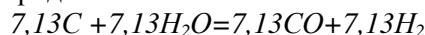
Компоненты	$C_{(c)исх}$	$H_2O_{исх}$	$O_{2исх}$	$CO_2$	$CO$	$H_2O$	$H_2$	$H$
моль/кг	21,72	21,72	10,9	7,16	14,56	14,58	7,13	0,012

Брутто-реакция:

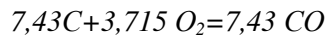


Нетто-реакции:

реакция разложения воды углеродом:



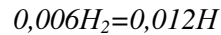
В компонентном составе  $CO=14,56$  моль/кг, это означает что  $14,56-7,13=7,43$  моль/кг графита сгорело до  $CO$ :



Имеем диоксид углерода  $CO_2$  7,16 моль/кг, который получен в результате горения:



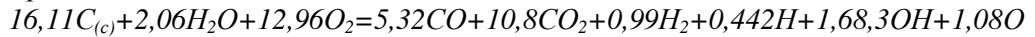
Реакция диссоциации водорода:



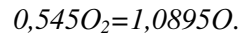
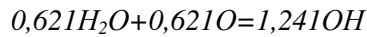
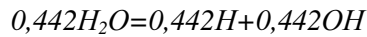
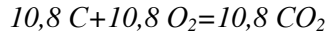
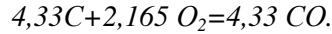
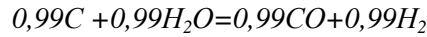
$\alpha=1$ ,  $T_{ad}=2770 K$ ,  $P=0,1 MPa$

Компоненты	$C_{(c)уcox}$	$H_2O_{уcox}$	$O_{2уcox}$	$CO_2$	$CO$	$H_2O$	$H_2$	$H$	$OH$	$O_2$	$O$
моль/кг	16,11	16,11	16,13	10,8	5,32	14,05	0,99	0,442	1,683	2,63	0,446

Брутто-реакция:



Нетто-реакции:



Аналогично рассуждая найдем брутто- и нетто-реакции для всех  $\alpha$ . Продукты полученные в результате нетто-реакций представлены на рис 2.

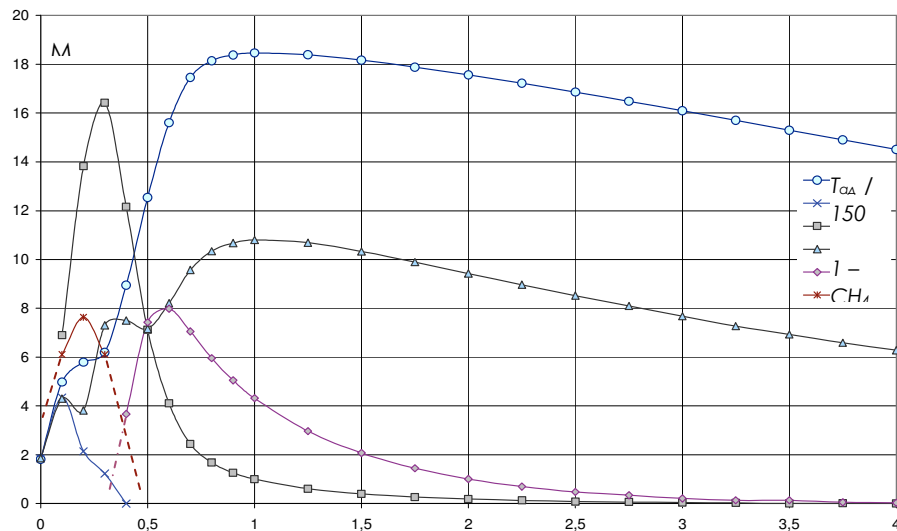


Рис. 2. Продукты полученные в процессе реакций 1 -  $C_{(c)} + 2H_2O = CH_4 + O_2$ , 2 -  $C_{(c)} + H_2O = CO + H_2$ ; 3 -  $C_{(c)} + O_2 = CO_2$ , 4 -  $C_{(c)} + 0,5O_2 = CO$ , 5 -  $CO + 0,5O_2 = CO_2$ ,

$T_{ad}$  - адиабатическая температура [K], давление -  $P=0,1 MPa$ ,  $\alpha$  - коэффициент избытка окислителя - кислорода

Продукт газификации  $CO$  получается в результате двух реакций - разложение воды углеродом  $C_{(c)} + H_2O = CO + H_2$ , и горения  $C_{(c)} + 0,5O_2 = CO$

В диапазоне  $0,1 < \alpha < 0,3$   $CO$  полученное в результате реакции  $C_{(c)} + H_2O = CO + H_2$  возрастает и достигает максимума. В диапазоне  $0,4 < \alpha < 0,6$  возрастает массовая доля  $CO$  полученного из реакции  $C_{(c)} + 0,5O_2 = CO$ , далее идет снижение.

С увеличением  $\alpha$ , увеличивается доля экзотермических реакций сгорания углерода до  $CO$  и  $CO_2$ , адиабатическая температура растет и достигает максимального значения при  $\alpha=1$  ( $T_{ad}=2770 K$ ), далее идет спад температуры ( $T_{ad}=2770 \div 2175 K$  при  $\alpha=1 \div 4$ ) как уже отмечалось выше, вследствие того, что избыточный кислород является балластом снимающим температуру.

Метан  $CH_4$  полученный в результате реакции  $C_{(c)} + 2H_2O = CH_4 + O_2$  появляется при  $\alpha=0 \div 0,4$ . Максимальная концентрация  $CH_4$  достигается при  $\alpha=0,1$  и адиабатической температуре  $T_{ad}=750 K$ .

Т.о. в результате парокислородной газификации графита  $C_{(c)} + H_2O + \alpha O_2$  происходят следующие реакции: разложение воды углеродом и наработка синтез газа  $CO$  и  $H_2$ , частичное сжигание  $C_{(c)}$  до  $CO$ , диоксид углерода есть результат горения  $C_{(c)}$  до  $CO_2$ , и догорания  $CO$  до  $CO_2$ .

### Заключение

Раскрыты и проанализированы химические реакции, проходящие в процессе

пароокислородной газификации графита.

В результате пароокислородной газификации графита  $C_{(c)}+H_2O+\alpha O_2$  происходят следующие реакции: разложение воды углеродом и наработка синтез газа  $CO$  и  $H_2$ , частичное сжигание  $C_{(c)}$  до  $CO$ , диоксид углерода есть результат горения  $C_{(c)}$  до  $CO_2$ , и догорания  $CO$  до  $CO_2$ .

Наработка горючих газов ( $CO+H_2$ ) при окислении графита кислородом и разложении воды уменьшается с возрастанием  $\alpha$ .

#### Литература

1. Балан Р.К., Татыбеков А., Энгельшт В.С. Влияние температуры на газификацию твердых бытовых отходов. Известия КГТУ им. И.Раззакова, Бишкек, 2007, № 11, с. 160-166.
2. Балан Р.К., Татыбеков А., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ газификации и сжигания твердых бытовых отходов в атмосфере кислорода. Известия НАН КР, Бишкек, 2007, №4, с. 68-75.
3. Энгельшт В.С., Балан Р.К. Баланс энергии при паровой газификации графита. Горение и плазмохимия.- Алматы: «Қазақ университеті», 2005, с. 302-309
4. Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Хан Л. Плазменно-паровая газификация петрококса. IV международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сб. трудов. – Т.П. - Иваново, 2005, с. 600-605.
5. Хоффман Е. Энерготехнологическое использование угля. М.: Энергоатомиздат, 1983.-328 с.
6. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах. 3-й международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сб. материалов. – Т.І. – Иваново, 2002. с 217-220.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: -Т.І, Кн. І. -/ Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др– М.: Наука, 1978-1982.