

# ГАЗИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Лекция 3. Химические основы расчета  
газификатора твердого топлива.

Лектор:

Доцент НОЦ И.Н. Бутакова

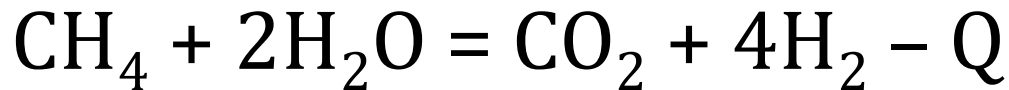
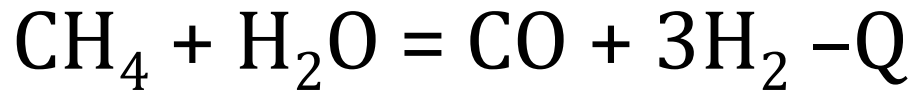
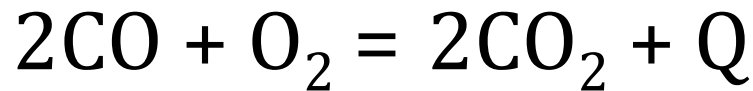
Слюсарский Константин Витальевич

# Вопросы на остаточные знания

- Что такое химическое равновесие?
- От чего зависит константа равновесия гомогенной газофазной реакции?
- В каком случае химическое равновесие реакции зависит от давления среды?
- Как определить возможность самопроизвольного протекания реакции?
- Как скорость реакции зависит от температуры?

# Основные газофазные химические реакции газификации

Механизм процесса газификации предполагается следующим – в ходе гетерогенных реакций твердофазного углерода с компонентами синтез-газа углерод переходит в газовую фазу. Дальнейший состав газа определяется параметрами газофазных химических реакций.



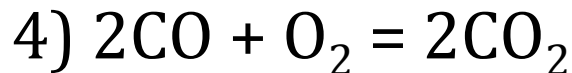
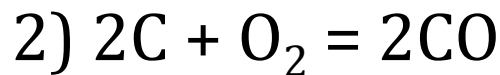
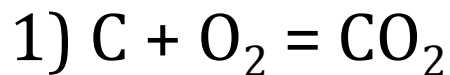
# Редуцирование механизма химического реагирования

- Редуцирование механизма химического реагирования необходимо для сокращения числа химических реакций, влияющих на процесс, и упрощения расчетной схемы.
- Процедура заключается в формировании матрицы компонент, участвующих в химических реакциях с индексами, соответствующими индексам компонента в химической реакции. При этом каждая строка матрицы соответствует химической реакции, а столбец – веществу. Продукты реакции записываются в матрицу со знаком «-», а исходные – со знаком «+».
- Ранг полученной матрицы и определит минимальное необходимое число учитываемых химических реакций.

# Базисная система стехиометрических уравнений

- Пример. Редуцирование механизма горения/ окисления углерода кислородом.

- Реакции:



- Матрица химических реакций:

№ реакции	C	O2	CO	CO2
1)	1	1		-1
2)	2	1	-2	
3)	1		-2	1
4)		1	2	-2

Ранг матрицы – 2.  
Т.е. для полного описания процесса значимыми являются только реакции № 1 и 2/3/4.

- Для удобства, выбирают уравнения реакций с одним и тем же исходным веществом (например, 1 и 2 или 1 и 3).

# Конверсия, селективность, выход вещества

- **Степень конверсии** компонента А может быть определена по следующей формуле:

$$x_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$$

где  $N_{A0}/N_A$  – количество вещества до/после реактора.

- При наличии нескольких реакций, когда один компонент А расходуется на образование веществ В и С, показателем конверсии является **селективность** – доля от потребленного компонента А, которая расходуется на образование продукта В.

$$s_{A \rightarrow B} = N_{A \rightarrow B} / (N_{A0} - N_A)$$

где  $N_{A \rightarrow B}$  – количество вещества А, расходуемая на образование продукта В.

- **Выход продукта** – доля всего вещества А, приходящейся на образование продукта В.

$$E_R = N_{A \rightarrow B} / N_{A0}$$

# Конверсия, селективность и выход вещества применительно к газификации

- Применительно к процессам газификации степень конверсии используется применительно к углероду топлива в следующем виде и обозначается  $\alpha$ :

$$\alpha = (m_{C0} - m_{Ck}) / m_{C0}$$

где  $m_{C0}/m_{Ck}$  – масса молекулярного углерода в начальный/конечный моменты времени, кг.

- В случае использования топлива с определенной зольностью, степень конверсии топлива в произвольный момент времени  $t$ :

$$\alpha(t) = (m(t) - m_{ash}) / (m_0 - m_{ash})$$

где  $m(t)$  – масса топлива в момент времени  $t$ , кг;  $m_0$  – начальная масса топлива, кг;  $m_{ash}$  – масса золы, кг.

# Возможность протекания химической реакции

- Самопроизвольное самоподдерживающееся протекание реакции возможно если в результате её реализации энергия Гиббса системы снижается ( $\Delta G < 0$ ).
- Изменение энергии Гиббса можно рассчитать как:

$$\Delta G = \sum v_i (\Delta G_{298})_{\text{обр.}i}$$

где  $v_i$  – количество вещества  $i$ , моль;  $(\Delta G_{298})_{\text{обр.}i}$  – энергия Гиббса образования вещества  $i$ .

- При температуре, отличной от 298 К, её можно рассчитать как:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{\text{обр},T} - T \cdot \Delta s$$

- Зависимость энергии Гиббса от состава реакционной смеси можно определить по уравнению Ван-Гоффа:

$$\Delta G_{p,T} = G_{0,T} + RT \cdot \ln (C_1^{v1} \cdot C_2^{v2} \cdot \dots \cdot C_i^{vi})$$

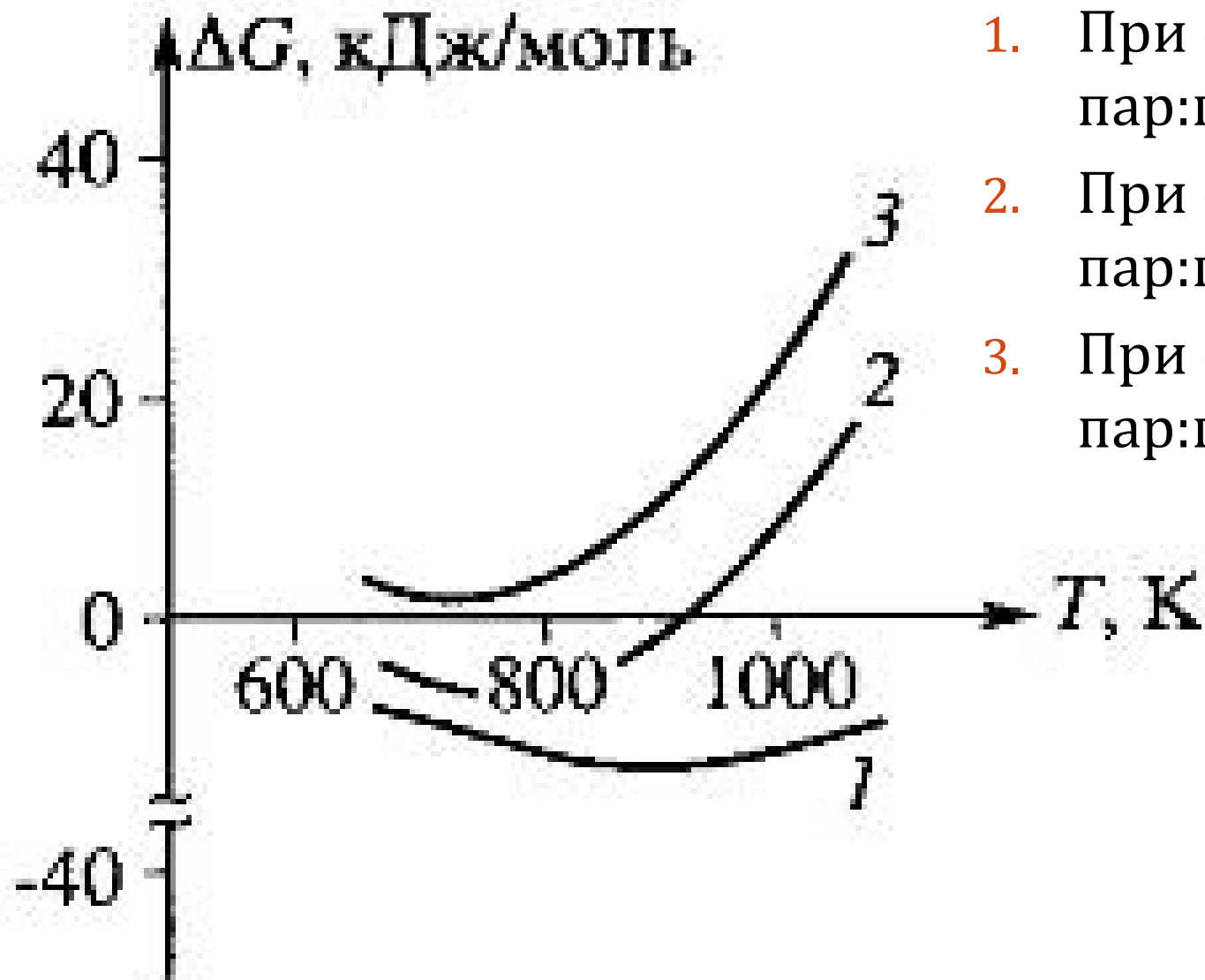


# Влияние изменения энергии Гиббса на возможность протекания реакции

- При  $\Delta G < 0$  и  $\Delta H - T\Delta s < 0$  процесс протекает самопроизвольно, равновесие сдвинуто вправо.
- При  $\Delta G > 0$  и  $\Delta H - T\Delta s > 0$  процесс протекает несамопроизвольно, равновесие сдвинуто влево.
- При  $\Delta G = 0$  и  $\Delta H = T\Delta s$  процесс находится в равновесии.

$\Delta H$	$\Delta s$	$\Delta G$	Направление реакции
$< 0$	$> 0$	$< 0$	Возможна при любой $t$
$> 0$	$< 0$	$> 0$	Невозможна при любой $t$
$< 0$	$< 0$	$< 0$ и $> 0$	Возможна при низкой $t$
$> 0$	$> 0$	$> 0$ и $< 0$	Возможна при высокой $t$

# Образование сажи при конверсии метана



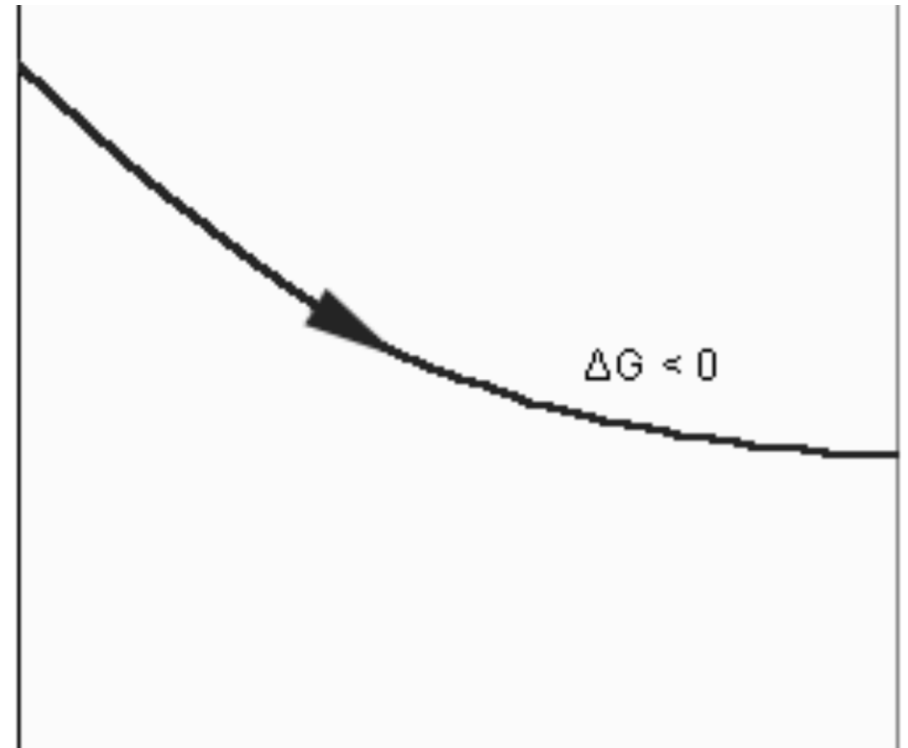
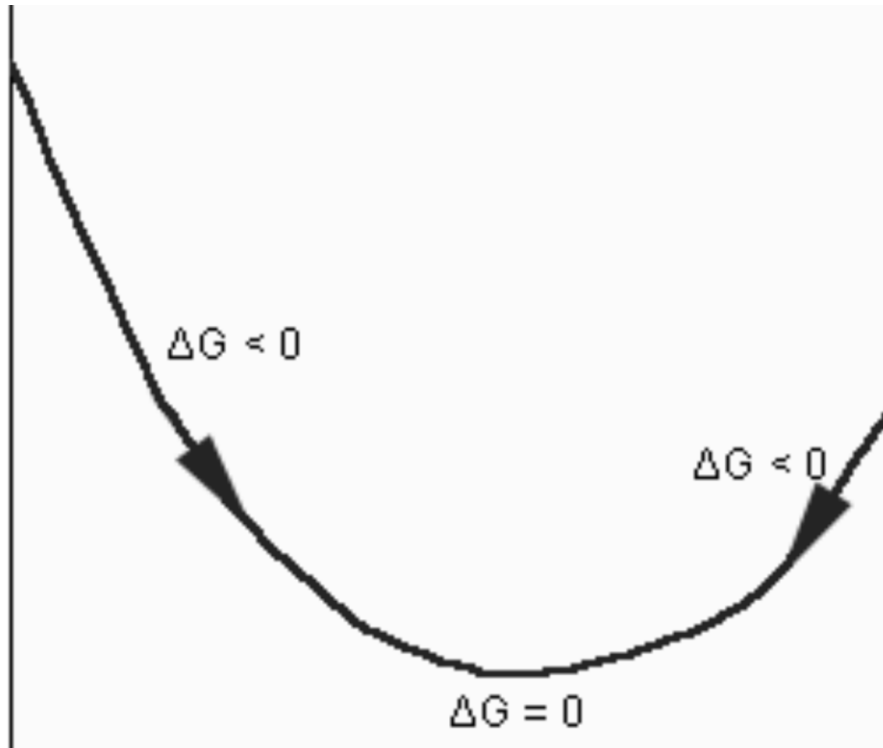
1. При соотношении пар:газ 1:1
2. При соотношении пар:газ 2:1
3. При соотношении пар:газ 4:1

# Влияние изменения энергии Гиббса на возможность протекания реакции

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right)$$

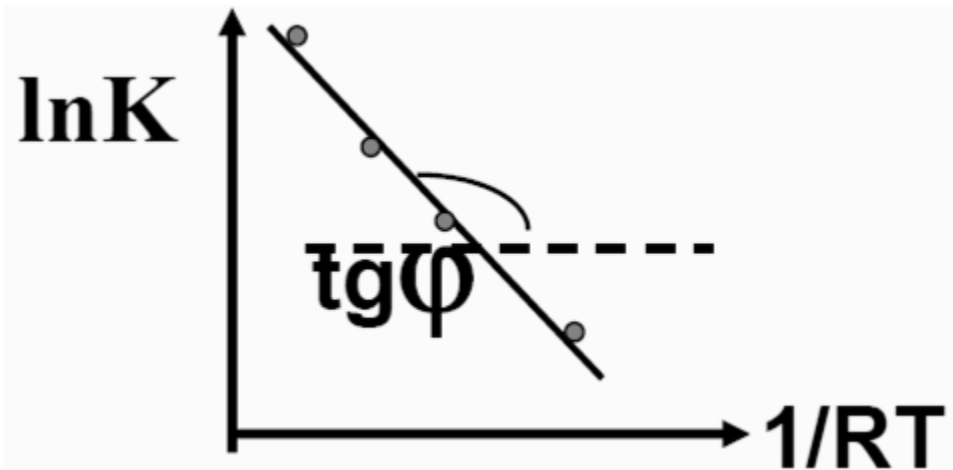


Влияние изменения энергии Гиббса на  
возможность протекания реакции

**Зная равновесные концентрации  
реагентов и продуктов (т. е.  $K$ ) при  
различных  $t^0$ -рах, можно определить  
 $\Delta G$  по уравнению:**

$$\Delta G^o = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^o}{RT}$$



# Возможность протекания химической реакции

- Один из методов определения равновесного состава смеси, состоящей из множества компонент, является определение такого состава, при котором свободная энергия системы (энергия Гиббса) минимальна:

$$G(c_1, c_2, c_3 \dots c_n) = 0$$

- Получение данного решения возможно решением производной данного уравнения по концентрации компонент возможно с использованием множителей Лапласа. Расчетная схема для решения данной системы достаточно сложна, а истинное равновесие в подобных системах практически недостижимо, поэтому подобные расчеты используются для предварительной оценки результатов газификации с использованием специализированного ПО (Terra и др.)

# Константа химического равновесия

- В случае равенства изменение энергии Гиббса равна 0:

$$0 = G_{0,T} + RT \cdot \ln (C_1^{v1} \cdot C_2^{v2} \cdot \dots \cdot C_i^{vi})$$

$$\Delta H_{\text{обр},T} - T \cdot \Delta s = RT \cdot \ln (C_1^{v1} \cdot C_2^{v2} \cdot \dots \cdot C_i^{vi})$$

- Соотношение компонент химической реакции при равновесии (при  $G = \Delta 0$ ) называют константой равновесия реакции  $a \cdot A + b \cdot B = x \cdot X + y \cdot Y$ :

$$K_p = \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_X^x \cdot C_Y^y} = \frac{p_A^a \cdot p_B^b}{p_X^x \cdot p_Y^y} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta s}{RT}$$

- В случае, когда  $(A+D)=(X+Y)$  константа равновесия не зависит от давления среды.

# Принцип Ле-Шателье

- При изменении внешних условий равновесие химической реакции смещается в направлении компенсации данного изменения:
  - в случае повышения давления – *в сторону образования меньшего объема компонент;*
  - в случае повышения температуры – *в сторону эндотермических реакций;*
  - в случае повышения концентрации исходных веществ – *в сторону образования продуктов и наоборот;*
  - разбавление реакционной смеси инертным веществом (приравнивается к уменьшению давления, т.к. парциальные давления компонент падают) – *в сторону образования меньшего объема компонент;*
  - удаление продукта из реакционной смеси – *в сторону образования продуктов.*

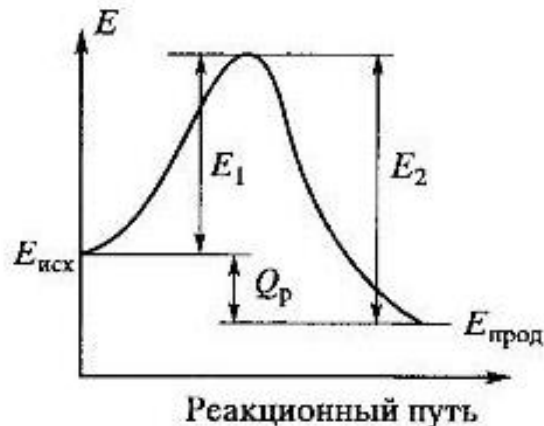
# Скорость газофазной гомогенной реакции

- Скорость химической реакции определяется как отношение количества прореагировавшего вещества в единицу времени. Для реакции  $a \cdot A + b \cdot B = x \cdot X + y \cdot Y$  скорость по компонентам можно записать как:

$$\frac{\partial C_A}{a \cdot \partial \tau} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b = \frac{\partial C_b}{b \cdot \partial \tau}$$

- Здесь  $k$  – константа химического реагирования, зависящая от температуры через частоту возникновения межмолекулярных столкновений достаточной интенсивности.

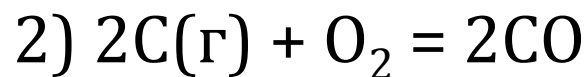
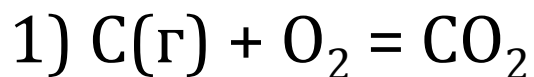
$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$





# Скорость газофазной гомогенной реакции

- Скорость изменения концентраций одного вещества в ходе нескольких параллельных базисных реакций можно определить как сумму соответствующих реакций:



$$\frac{\partial C_{\text{C}}}{\partial \tau} = k_1 + 2 \cdot k_2$$

$$\frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial \tau} = -k_1 - k_2$$

В результате тепловой эффект реакции приводит к изменению её скорости. Нелинейность зависимости скорости реакции от температуры приводит к необходимости решения дифференциальных нелинейных уравнений. Зачастую, такие системы решаются численно.

# Константа химического равновесия

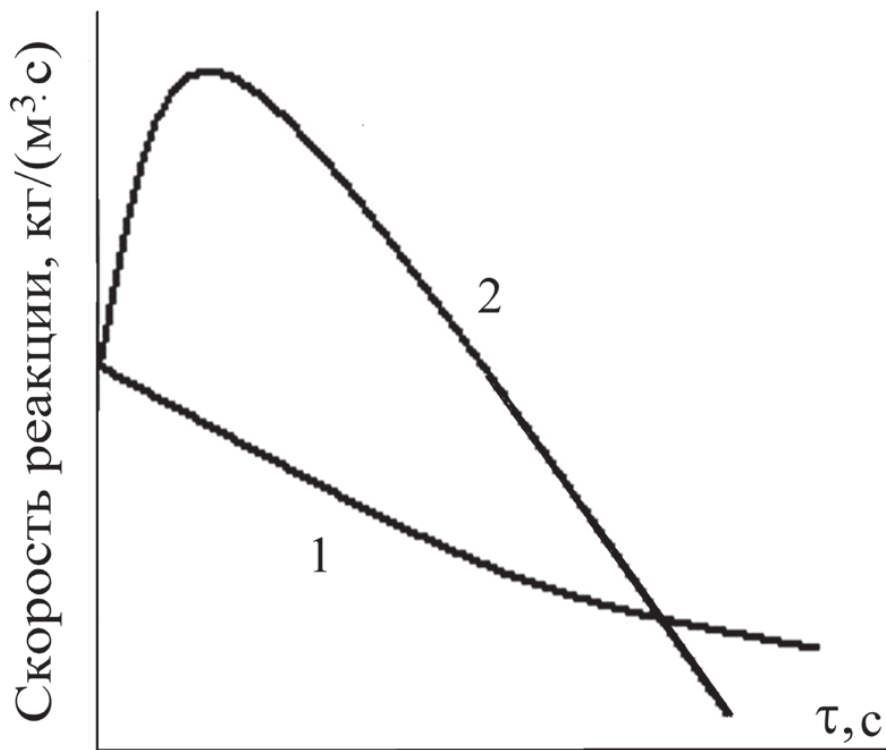
- Химическое равновесие в ходе протекания обратимой реакции установится в случае равенства скоростей прямой и обратной химических реакций.
- В таком случае, для обратимой химической реакции  $a \cdot A + b \cdot B = x \cdot X + y \cdot Y$  константа равновесия может быть выражена как:

$$k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_X^x \cdot C_Y^y$$

$$K_p = \frac{k_2}{k_1} = \frac{C_A^a \cdot C_B^b}{C_X^x \cdot C_Y^y}$$

# Скорость газофазной гомогенной реакции

- При выделении тепла в ходе реакций, при сохранении постоянной температуры среды (при интенсивном теплоотводе) скорость реакции будет снижаться в результате выгорания исходных веществ (линия 1).
- При идеальной теплоизоляции (адиабатные условия) тепловыделение в ходе реакций будет приводить к



повышению температуры среды и ускорению химических реакций (линия 2).

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

# Контрольные вопросы

- Что такое гомогенные реакции?
  - Реакции при постоянной температуре.
  - Реакции с одними и теми же компонентами.
  - Реакции с компонентами в одной фазе.
  - Реакции со стехиометрическим соотношением компонент.
- Что такое базисные реакции?
  - Взаимонезависимые реакции.
  - Реакции с наибольшей скоростью.
  - Реакции с основными компонентами.
- Как меняется скорость реакции с повышением температуры?
  - Растет.
  - Падает.
  - Для экзотермических – растет, для эндотермических – падает.

Спасибо за  
внимание!

Тема следующей лекции: «Гетерогенные  
химические реакции газификации».