

УДК 544.32

## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССАХ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА

**Бердников В.И.<sup>1</sup>**, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)  
**Гудим Ю.А.<sup>2</sup>**, д.т.н., профессор

<sup>1</sup> ООО Промышленная компания «Технология металлов»  
(454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева 63, офис 486)

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет  
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

**Аннотация.** Проведен термодинамический анализ процесса газификации углерода в присутствии влаги. Химический процесс отображался системой  $C-O-H$  с соотношениями элементов в ней 1:1:2 и 1:2:2. Для отработки методики исследования и проверки полученных результатов использовали хорошо изученную ранее подсистему  $C-O$ . Исходный массив обрабатываемых данных был представлен рассчитанными по программе Терра содержаниями химических компонентов  $C$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ . Единая химическая реакция в системе  $C-O-H$  отсутствует, поэтому полный рабочий диапазон температур 298 – 1400 К делили на три характерных области, и каждую из них анализировали отдельно. Сопоставляя численные значения содержаний компонентов на границах областей, определяли изменения их величин при переходе от одной области к другой. Эти величины были кратными стехиометрическим коэффициентам предполагаемых химических реакций. Таким образом, решалась проблема с установлением вида химических реакций. Но в двух областях из трех идентифицированные реакции имели комплексный характер, т. е. содержали более четырех компонентов. Поэтому выполнили разложение их по базису из трех более простых и характерных для этих областей реакций. В результате общее число разновидностей реакций сократилось до четырех: две основные реакции газификации углерода ( $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ ,  $C + CO_2 = 2CO$ ) и две реакции образования и разложения метана ( $2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2$ ,  $CH_4 = C + 2H_2$ ). Одновременно с этим, посредством балансовых коэффициентов  $\beta$  определялась доля каждой реакции в общем химическом процессе. Вид химических реакций дает нужную информацию о содержании компонентов системы лишь на границах областей. Количественную оценку химического процесса внутри областей можно получить путем определения температурной зависимости координат реакций от энергий Гиббса и давления –  $\xi(T) = f[\Delta_r G^\circ(T), P]$ . Координаты реакций  $\xi$  в сочетании с балансовыми коэффициентами  $\beta$  позволяют вычислять не только содержания реагентов и продуктов реакций, но и условные температуры начала и окончания самих реакций. При этом никакие коэффициенты и параметры подгоночного характера в расчетах не использовались. Средняя абсолютная погрешность количественного описания результатов машинного моделирования системы  $C-O-H$  менее 0,02 моля (в расчете на 1 моль углерода), а подсистемы  $C-O$  практически нулевая.

**Ключевые слова:** газификация углерода, термодинамическая система, химическая реакция, координата реакции, энергия Гиббса реакции, идентификация реакций, начало и окончание реакций.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-705-712

При углетермическом восстановлении железа, кремния, марганца, хрома и прочих элементов из рудного сырья в газовой фазе происходят химические процессы, которые в первом приближении могут удовлетворительно описываться, исходя из анализа соответствующей термодинамической системы  $C-O-H$ . Однако подобный анализ осложняется из-за отсутствия общепринятой методики по идентификации и количественной оценке протекающих в системе химических реакций.

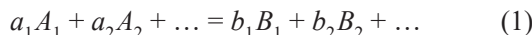
Ранее в физико-химических исследованиях [1 – 5] использовалась специальная характеристика  $\xi$ , имевшая различные наименования – «степень полноты (протекания, завершенности) реакции», «глубина (эквивалент, пробег) реакции» или же проще – «координата реакции». В равновесной термодинамике она не нашла широкого распространения, но в неравновесной термодинамике успешно использовалась для организации функциональной связи химического механизма реакции со временем процесса  $t$ , в частности, для определения скорости реакции  $d\xi/dt$ .

В данной работе сделана попытка расширить возможности применения подобной характеристики, выполнив «привязку» ее не ко времени  $t$ , а к другому аргументу, температуре  $T$  в форме функции  $\xi(T)$ . Тогда более простой станет и оценка величины  $\xi(t)$  в реальных условиях. Так, для стационарного металлургического агрегата обычно хорошо известна скорость нагрева материалов и подъема температуры в печи  $T(t)$ , поэтому несложно установить комплексную зависимость  $\xi[T(t)]$ . Для металлургического агрегата шахтного типа также известно распределение температуры материалов по высоте шахты  $h$ , т. е. функция  $T(h)$ . Известна и линейная скорость схода материалов в шахте  $h(t)$ . Поэтому появляется возможность нахождения в относительно простой форме комплексной зависимости  $\xi\{T[h(t)]\}$ . Для печи проходного типа с камерой длиной  $l$  можно также получить решение аналогичного типа –  $\xi\{T[l(t)]\}$ .

В общем виде постановка данной задачи заключается в следующем. Полагаем, что в термодинамической системе

$$X_1 - X_2 - \dots = \{n_{X_1}, n_{X_2}, \dots\}$$

может проходить химическая реакция типа



Здесь  $X_j$  – химические элементы, входящие в систему;  $n_{X_j}$  – общие (балансовые) числа молей (грамм-атомов) соответствующих элементов;  $A_i$  – реагенты;  $B_i$  – продукты реакции;  $a_i$ ,  $b_i$  – стехиометрические коэффициенты.

Химические реакции записываются, как правило, с «нормальным» набором стехиометрических коэффициентов, представляющих собой целые положительные числа, не содержащие общего делителя, кроме единицы [5]. Аналогичный подход целесообразно использовать и при записи в фигурных скобках состава термодинамической системы.

Равновесное состояние системы при прохождении в газе химической реакции (1) характеризуется величиной стандартной энергии Гиббса

$$\Delta_r G^\circ = \sum b_i \Delta G_{B_i}^\circ - \sum a_i \Delta G_{A_i}^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \frac{\prod p_{B_i}^{b_i}}{\prod p_{A_i}^{a_i}}, \quad (2)$$

где  $\Delta G_i^\circ$  – энергии Гиббса компонентов;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $K$  – константа равновесия;  $p_i$  – парциальные давления компонентов газа. Для конденсированных компонентов множители  $p_i$  в формуле (2) опускаются.

В соответствии с уравнениями состояния идеального газа

$$PV = NRT, p_i V = n_i RT \quad (3)$$

взаимосвязь парциальных давлений компонентов с числом их молей  $n_i$  в газовой фазе будет иметь вид:

$$p_i = \frac{n_i P}{N} = \frac{n_i P}{\sum n_i}. \quad (4)$$

Здесь  $P$ ,  $V$ ,  $N$  – давление, объем и полное число молей компонентов в газе соответственно. Связи мольных концентраций  $n_i$  с координатой  $\xi$  для реагентов и продуктов реакции определяем соответственно формулами

$$n_{A,i} = (1 - \xi)a_i, n_{B,i} = \xi b_i. \quad (5)$$

Очевидно, что в этом случае численные значения  $n_i$  при  $\xi = 0$  (начало реакции) и при  $\xi = 1$  (конец реакции) становятся равными соответствующим стехиометрическим коэффициентам уравнения (1).

Таким образом, из уравнений (2), (4), (5) получим итоговое выражение константы равновесия, учитывающего величину координаты реакции  $\xi$ :

$$K = \frac{\prod b_i^{b_i}}{\prod a_i^{a_i}} \frac{\xi^{\sum b_i}}{(1 - \xi)^{\sum a_i}} \left[ \frac{P}{\sum a_i + (\sum b_i - \sum a_i) \xi} \right]^{(\sum b_i - \sum a_i)} = \exp \left( -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right). \quad (6)$$

Существующие процессы газификации углерода могут быть интерпретированы тремя различными термодинамическими системами:

Тип газификации	Реагенты, моли	Продукты	Система
I. Углекислотная	C = 1, CO <sub>2</sub> = 1	CO	C – O = {2, 2}
II. Паровая	C = 1, H <sub>2</sub> O = 1	CO, H <sub>2</sub>	C – O – H = {1, 1, 2}
III. Смешанного типа	C = CO <sub>2</sub> = 0,5, H <sub>2</sub> O = 1	CO, H <sub>2</sub> и др.	C – O – H = {1, 2, 2}

Анализ таких процессов требует предварительного выполнения следующих пунктов:

- определение концентраций образующихся соединений;
- идентификация вида происходящих химических реакций;
- определение величин энергии Гиббса реакций;
- вычисление координат реакций.

На рис. 1, 2 приведены результаты расчета концентраций компонентов данных систем в диапазоне температур 400 – 1400 °С посредством программного комплекса Терра [6] с персональной базой данных, обновленной в 2013 г. из фонда базы [7]. Нужные решения по этой программе находились оптимизационным

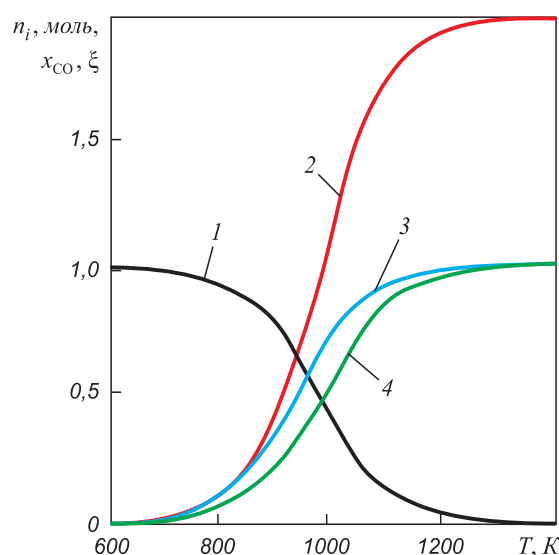


Рис. 1. Термодинамические характеристики системы C–O:  
1 –  $n_C, n_{CO_2}$ ; 2 –  $n_{CO}$ ; 3 –  $x_{CO}$ ; 4 –  $\xi$

Fig. 1. Thermodynamic characteristics of C–O system:  
1 –  $n_C, n_{CO_2}$ ; 2 –  $n_{CO}$ ; 3 –  $x_{CO}$ ; 4 –  $\xi$

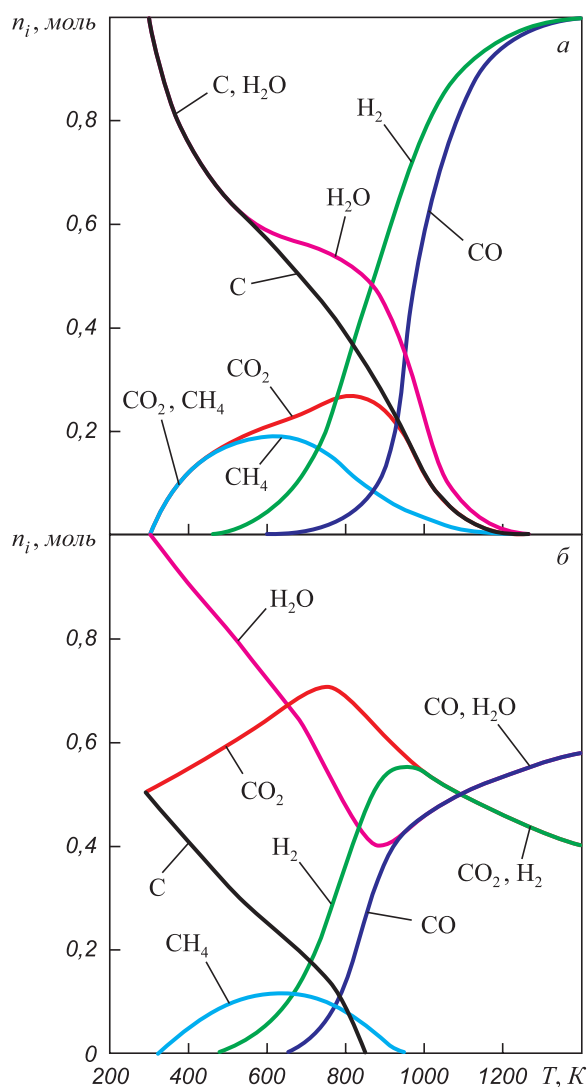


Рис. 2. Содержания компонентов в системе C–O–H для составов {1, 1, 2} (а) и {1, 2, 2} (б)

Fig. 2. Contents of the components in C–O–H system for compositions {1, 1, 2} (a) and {1, 2, 2} (b)

методом – путем поиска максимума энтропии системы [8]. Аналогичные результаты могут быть получены и при «константном» методе моделирования [9] с использованием базы данных [10]. В этом случае необходимые решения достигаются в ходе постоянного мониторинга величин констант диссоциации и конденсации компонентов [11].

Углекислотную газификацию представляет реакция, записанная в табл. 1 под номером (12). Она хорошо изучена ранее [12–14] и достоверность ее подтверждается графиком на рис. 1. В принципе, система C–O могла быть также представлена реакцией  $2C + O_2 = 2CO$ . Но это не произошло, так как расчетный алгоритм исключал присутствие молекулярного кислорода в системе.

Формальное выражение зависимости  $\Delta_r G^\circ = f(T)$  в базе [6] представляется семичленным полиномом типа

$$\Delta_r G^\circ = -[\varphi_1 + \varphi_2 \ln(x) + \varphi_3 x^{-2} + \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3]T, \quad (7)$$

где  $x = 10^{-4}T$ ;  $\varphi_i$  – коэффициенты полинома.

Однако при анализе различных химических процессов температурную зависимость энергии Гиббса реакции принято представлять приближенно в форме двучленного полинома с коэффициентами  $c_0, c_1$ :

$$\Delta_r G^\circ = c_0 + c_1 T. \quad (8)$$

Аппроксимация по полиному (8) численных значений энергии Гиббса во всем рабочем диапазоне температур посредством метода наименьших квадратов (МНК) [15] позволяет получить хорошее приближение  $\Delta_r G_T^\circ$ . Другой распространенный способ аппроксимации состоит в присвоении коэффициентам уравнения (8) значений стандартной энтальпии и энтропии реакции ( $c_0 = \Delta_r H_{298}^\circ$ ,  $c_1 = \Delta_r S_{298}^\circ$ ) с получением, таким образом, приближения  $\Delta_r G_{298}^\circ$ . Погрешностью аппроксимации  $\varepsilon$  в обоих случаях служит средняя величина отклонений приближенных значений энергии Гиббса от точных ее значений по уравнению (7).

Результаты расчета энергии Гиббса для реакции (12) в сравнении с некоторыми ранее опубликованными данными приводятся в табл. 2. Очевидно, что МНК-аппроксимация сопровождается меньшей погрешностью и поэтому рекомендуется к применению. Другая аналогичная характеристика энергии реакций, «химическое сродство» [1, 2], здесь не используется, поскольку позволяет оценивать только самопроизвольно идущие реакции.

В табл. 3 приводятся полученные из уравнения (6) формальные определения констант равновесия  $K = (P, \xi)$ , а также координат реакций  $\xi = f(\Delta_r G^\circ, P)$ . Такое уравнение для координаты реакции (12), далее именуемого «характеристическим» уравнением, полностью совпало по форме с уравнением, определяющим степень диссоциации газообразного компонента в реакциях типа  $A = 2B$  [16]. В данном же случае оно позволило в сочетании с уравнениями (5) дать полные аналитические описания всех S-образных концентрационных кривых на рис. 1. При этом наиболее часто исследуемая характеристика  $x_{CO}$ , т. е. мольная доля монооксида углерода в газовой смеси его с диоксидом углерода, получила следующее выражение:

$$x_{CO} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4P \exp\left(\frac{\Delta_r G_{(12)}^\circ}{RT}\right)}}. \quad (9)$$

В целом, зависимость температуры от координаты  $\xi$  согласно уравнениям (2), (8) можно представить формулой

$$T = -\frac{c_0}{c_1 + R \ln K(\xi, P)}, \quad (10)$$

Таблица 1

Основные химические реакции газификации углерода

Table 1. Main chemical reactions of carbon gasification

Тип процесса	Температура, К	Химические реакции (в балансовой форме)	Номер реакции
I	298 – 1400	$C + CO_2 = 2CO$	(12)
II	400 – 600	$(3/15)(2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2)$	(13.1)
	600 – 800	$(1/15)(C + CH_4 + 3H_2O = CO + CO_2 + 5H_2)$	(13.2)
	800 – 1400	$(2/15)(4C + CH_4 + 3H_2O + 2CO_2 = 7CO + 5H_2)$	(13.3)
		Итого: $C + H_2O = CO + H_2$	
III	400 – 500	$0,1(2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2)$	(14.1)
	500 – 800	$0,1(2C + 3H_2O = CO + CO_2 + 3H_2)$	(14.2)
	800 – 950	$0,1(C + H_2O + CO_2 + CH_4 = 3CO + 3H_2)$	(14.3)
	950 – 1400	$0,2(CO_2 + H_2 = CO + H_2O)$	(14.4)
		Итого: $0,5C + 0,1CO_2 + 0,4H_2O = 0,6CO + 0,4H_2$ или $0,5C + 0,5CO_2 + H_2O = 0,6CO + 0,4H_2 + 0,4CO_2 + 0,6H_2O$	
–	400 – 1400	$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	(15.1)
–	298 – 1400	$CH_4 = C + 2H_2$	(15.2)

Таблица 2

Энергетические характеристики химических реакций

Table 2. Energy characteristics of the chemical reactions

Реакция	Функция	Температура, К	$c_1$ , кДж/моль	$c_2$ , кДж/(моль·К)	$\varepsilon$ , кДж/моль	Источник	$T_1$ , К	$T_0$ , К	$T_2$ , К
(12)	$\Delta_r G_T^\circ$	298 – 1600	171,63	–0,1755	0,51		616	978	1528
	$\Delta_r G_{298}^\circ$	То же	172,45	–0,1757	0,76				
	$\Delta_r G^\circ$	"	170,82	–0,1746	0,64	[12]			
	То же	"	171,88	–0,1760	0,52	[13]			
	"	"	172,14	–0,1777	1,54	[14]			
(13.1)	$\Delta_r G_T^\circ$	298 – 600	14,20	–0,0069	0,09		107	2058	>3000
(13.2)	То же	600 – 800	317,17	–0,3531	0,12		423	898	2394
(13.3)	"	800 – 1400	834,06	–0,8854	0,48		548	942	1593
То же	$\Delta_r G_{298}^\circ$	То же	131,30	–0,1337	4,91				
"	$\Delta_r G^\circ$	"	135,56	–0,1442	1,00	[14]			
(14.1)	$\Delta_r G_T^\circ$	298 – 500	14,20	–0,0069	0,09		107	2058	>3000
(14.2)	$\Delta_r G_T^\circ$	500 – 800	231,33	–0,2482	0,07		418	932	2252
(14.3)	"	800 – 950	393,73	–0,4250	0,15		531	926	1623
(14.4)	"	950 – 1400	36,83	–0,0330	0,69		233	1096	>3000
	$\Delta_r G_{298}^\circ$	То же	41,15	–0,0419	4,11				
	$\Delta_r G^\circ$	"	36,58	–0,0335	0,81	[14]			
(15.1)	$\Delta_r G_T^\circ$	400 – 1400	98,32	–0,1095	0,45		342	898	>3000
(15.2)	"	"	85,76	–0,1057	0,50		410	811	2017

в которой значения константы равновесия  $K$  для каждой реакции рассчитываются по уравнениям, приведенным в табл. 3.

Поскольку зависимости  $\xi = f(T)$  для всех химических реакций на границах диапазонов рабочих температур носят асимптотический характер, то условные температуры начала реакции  $T_1$  и конца реакции  $T_2$  можно с незначительной погрешностью определять соответственно при  $\xi_1 = 0,001$  и  $\xi_2 = 0,999$ . Можно также определять и температуру в «точке инверсии»  $T_0$  [17]. При ней реакция начинает самопроизвольно идти в прямом

или обратном направлении. Соответствующее значение  $\xi_0$  устанавливается, приняв в характеристических уравнениях табл. 3 значения:  $P = 1$  и  $\Delta_r G^\circ = 0$ . Однако большого практического применения такая характеристика не имеет, так как большинство производственных химических процессов осуществляются за счет внешнего подвода тепла. Значения расчетных температур реакции (12) и других приведены в табл. 2.

В тройных системах С–О–Н отсутствует единая химическая реакция во всем диапазоне рабочих температур. Поэтому необходимо выполнить разбиение этого диапазона на 3–4 отрезка по тем температурным точкам, где ход концентрационных кривых начинает резко меняться. Далее выполняется процедура, подобная численному дифференцированию (табл. 4). Так, для состава {1, 1, 2} приняты три таких отрезка с пограничными температурами  $T_{гр}$ , равными 600, 800 и 1400 °С. Переход от одной такой температуры к следующей сопровождался соответствующим изменением концентраций компонентов  $\Delta n_i$ . Если приближенно определить единую кратную величину этих изменений  $\beta$ , то значения  $\Delta n_i/\beta$  будут с точностью до целого соответствовать стехиометрическим коэффициентам химической реакции.

Коэффициент  $\beta$  в роли балансового множителя записывается в начале каждой такой реакции, чаще в форме рациональной дроби (см. табл. 1). Физический смысл коэффициента  $\beta$  – доля общего ресурса системы, затраченного на образование одной стехиометрической единицы продукта реакции. При этом для каждой системы имеет место общий неделимый «квант» реакции  $\beta_0$ . Для данного состава он равен 1/12, а для состава {1, 2, 2} – 1/10. Ранее при анализе систем Si–O–C, Si–O–C–Ca и Si–O–C–Al его значения были определены соответственно как 1/6, 1/18 и 1/24 [18–20].

Если для температур  $T_{гр}$  определить численные значения координат реакции  $\xi_{гр}$  (см. табл. 4), то по формулам

$$n_{A,i} = \sum n_{A,i} - \frac{\xi}{\xi_{гр}} \beta a_i, \quad n_{B,i} = \sum n_{B,i} + \frac{\xi}{\xi_{гр}} \beta b_i \quad (11)$$

можно получить верные результаты во всей области действия этой реакции, а не только на ее границе. Здесь уравнения (11), предназначенные для «цепочки» реакций, заменили уравнения (5), пригодные лишь для одиночной реакции. Поэтому потребовалось дополнительно ввести параметры  $\Sigma n_i$ , характеризующие накопленные (интегральные) суммы масс компонентов по итогам предыдущих реакций. Добавим, что для состава {1, 2, 2} будут следующие значения констант  $\beta$  и  $\xi_{гр}$ :

$T, K$	500	800	950	1400
$\beta$	0,1	0,1	0,1	0,2
$\xi_{гр}$	0,354	0,450	0,581	0,199

Таблица 3

**Константы равновесия и координаты химических реакций**

Table 3. Equilibrium constants and coordinates of the chemical reactions

Реакция	$K$	$\xi^*$	$\xi_0$
(12)	$\frac{4\xi^2 P}{1-\xi^2}$	$\frac{1}{\sqrt{1+4PE}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} = 0,45$
(13.1), (14.1)	$\left(\frac{0,5\xi}{1-\xi}\right)^2$	$\frac{1}{1+0,5\sqrt{E}}$	$\frac{1}{1,5} = 0,67$
(13.2)	$\frac{115,7\xi^7 P^3}{(1-\xi)^4 (4+3\xi)^3}$	**	0,62
(13.3)	$\left(\frac{2,83\xi^2 P}{1-\xi^2}\right)^6$	$\frac{1}{\sqrt{1+2,83PE^{1/6}}}$	$\frac{1}{\sqrt{3,83}} = 0,51$
(14.2)	$\frac{\xi^5 P^2}{(1-\xi)^3 (3+2\xi)^2}$	***	0,77
(14.3)	$\left(\frac{3\xi^2 P}{1-\xi^2}\right)^3$	$\frac{1}{\sqrt{1+3PE^{1/3}}}$	$\frac{1}{\sqrt{4}} = 0,50$
(14.4)	$\left(\frac{\xi}{1-\xi}\right)^2$	$\frac{1}{1+\sqrt{E}}$	$\frac{1}{2} = 0,50$
(15.1)	$\frac{\xi^3 P}{(1-\xi)^2 (2+\xi)}$	****	0,67
(15.2)	$\frac{4\xi^2 P}{1-\xi^2}$	$\frac{1}{\sqrt{1+4PE}}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} = 0,45$

Примечания:

\*  $E = \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$  соответствующей химической реакции.

\*\* Расчет по итерационной формуле

$$\xi_{n+1} = \left[ \frac{(1-\xi_n)^4 (4+3\xi_n)^3}{115,7EP^3} \right]^{1/7}$$

\*\*\* Тоже по формуле  $\xi_{n+1} = \left[ \frac{(1-\xi_n)^3 (3+2\xi_n)^2}{EP^2} \right]^{1/5}$

\*\*\*\* Тоже по формуле  $\xi_{n+1} = \left[ \frac{(1-\xi_n)^2 (2+\xi_n)}{EP} \right]^{1/3}$



Определение вида химических уравнений в системе  $C-O-H = \{1, 1, 2\}$

Table 4. Determination of chemical equations type in the system  $C-O-H = \{1, 1, 2\}$

Характеристики реакций		$n_i$ , моль				$\Delta n_i$ , моль			$\Delta n_i/\beta$ , моль		
		Температура $T_{гр}$ , К									
		298	600	800	1400	600	800	1400	600	800	1400
Компоненты	C <sub>к</sub>	1	0,589	0,533	0,001	-0,410	-0,057	-0,532	-2	-1	-4
	CO	0	0,001	0,058	0,996	0,001	0,057	0,939	0	1	7
	CO <sub>2</sub>	0	0,216	0,276	0,001	0,216	0,060	-0,275	1	1	-2
	CH <sub>4</sub>	0	0,194	0,133	0,002	0,194	-0,061	-0,131	1	-1	-1
	H <sub>2</sub>	0	0,046	0,343	0,994	0,046	0,298	0,650	0	5	5
	H <sub>2</sub> O	1	0,567	0,390	0,002	0,433	-0,177	-0,388	-2	-3	-3
Параметры	$\beta$					0,200	0,066	0,133			
	$\xi_{гр}$					0,422	0,372	0,996			

Окончательная проверка полученных результатов выполнялась посредством табулирования расчетного состава компонентов  $n_i$  для всех рассмотренных систем по уравнениям (11) в полном диапазоне рабочих температур с шагом 50 К. Средняя величина отклонений полученных данных от данных точного машинного расчета не превышала 0,02 моля.

В системах  $C-O-H$  имеются комплексные реакции, содержащие свыше четырех компонентов. Каждую такую реакцию можно представить как совокупность (базис) из трех более простых и линейно независимых базисных реакций [5]. На роль таких реакций здесь были выбраны реакции (15.2), (15.1) и (12), отражающие основные особенности поведения компонентов в диапазоне температур 600 – 950 К, в частности – распад метана, образование и последующий распад диоксида углерода. При разложении комплексных реакций по принятому базису (табл. 5) балансовые коэффициенты всех базисных реакций получили положительные значения. Следовательно, эти реакции будут идти в том же

направлении, что и комплексные, не образуя возвратные циклы.

Завершающая реакция водяного газа (14.4) происходит уже после полного сгорания углерода. Поэтому она не имеет прямого отношения к процессу газификации, а отражает лишь условия последующего газообмена.

**Выводы.** Проведенный термодинамический анализ химического процесса газификации углерода в присутствии влаги показал, что весь такой процесс в диапазоне температур 298 – 1400 К может быть удовлетворительно описан с учетом четырех химических реакций – двух основных реакций газификации углерода ( $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ ,  $C + CO_2 = 2CO$ ) и двух побочных реакций образования и разложения метана ( $2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2$ ,  $CH_4 = C + 2H_2$ ).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. De Donder Th., van Rysselbtrghe P. The thermodynamic theory of affinity. – Stanford University Press, 1936.
2. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. – London: Longman, 1967.
3. Lewis G., Randall M. Thermodynamics. – New York, 1961.
4. Kondepudi D., Prigogine I. Modern thermodynamics. – New York: J. Wiley & Sons, 2002.
5. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
6. Трусов Б.Г. База данных и программный комплекс TERRA, редакция 6.3 (электронный ресурс).
7. Gurvich L.V., Iorish V.S. etc. IVTANTHERMO - A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1993.
8. White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. No. 5. P. 751 – 755.
9. Brinkley S.R. Calculation of equilibrium composition of systems of many constituents // J. Chem. Phys. 1947. Vol. 15. No. 2. P. 107 – 110.
10. Gurvich L.V., Veitz I.V. etc. Thermodynamic Properties of Individual Substances. 4th ed. in 5 vols. – New York: Hemisphere Pub Co., 1989.

Таблица 5

Базисные реакции в составе комплексных реакций

Table 5. Basic reactions in the composition of complex reactions

Комплексные реакции	Балансовые коэффициенты базисных реакций			
	(15.1)	(15.2)	(12)	$\beta_0$
	$\beta$			
(13.2)	1/10	1/15	1/30	1/30
(13.3)	1/5	2/15	7/15	1/15
(14.2)	0,15	–	0,05	0,05
(14.3)	0,05	0,10	0,15	0,05

11. Бердников В.И. Машинный расчет химического равновесия в многокомпонентных системах // Изв. вуз. Черная металлургия. 1984. № 4. С. 120 – 122.
12. Теория металлургических процессов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
13. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов. – Свердловск: Металлургиздат, Свердловское отделение, 1961. – 334 с.
14. Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. Окислительно-восстановительные свойства газовых фаз // Изв. вуз. Черная металлургия. Т. 61. 2018. № 1. С. 69 – 79.
15. Korn G., Korn Th. *Mathematical handbook*. – New York, 1968.
16. Atkins P., de Paula J. *Physical chemistry*. – Oxford, 2007.
17. Лаптев Д.М. Термодинамика металлургических растворов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1992. – 352 с.
18. Бердников В.И. Применение балансового термодинамического анализа к исследованию механизма восстановления кремния в ферросплавной печи // Сталь. 1991. № 2. С. 42 – 45.
19. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. Термодинамическое моделирование процесса получения силикокальция углеродотермическим методом // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 4. С. 23 – 29.
20. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. Термодинамическое моделирование процесса получения алюминиевых сплавов углеродотермическим методом // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 2. С. 21 – 27.

Поступила в редакцию 1 февраля 2019 г.  
После доработки 31 июля 2019 г.  
Принята к публикации 1 августа 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 9, pp. 705–712.

## CHEMICAL REACTIONS IN PROCESSES OF CARBON GASIFICATION

V.I. Berdnikov<sup>1</sup>, Yu.A. Gudim<sup>2</sup>

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-9-705-712

<sup>1</sup> LLC Industrial Company “Technology of Metals”, Chelyabinsk, Russia

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

## REFERENCES

**Abstract.** Thermodynamic analysis of carbon gasification process in the presence of moisture was carried out. The chemical process was displayed by the system C–O–H with the ratios of elements in it: 1:1:2 and 1:2: 2. To work out the methods of research and verification of the results, we used a well-studied subsystem C–O. The initial array of processed data was presented by the contents of chemical components C, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O calculated by TERRA program. There is no single chemical reaction in the C–O–H system, so the full operating temperature range of 298 – 1400 K was divided into three characteristic areas, and each of them was analyzed separately. By comparing the numerical values of the components contents at the regions' boundaries, we determined changes in their values during the transition from one region to another. These values were multiples of stoichiometric coefficients of the expected chemical reactions. Thus, the problem with establishment of the chemical reactions' type was solved. But two areas of three identified reactions were complex containing more than four components. Therefore, their decomposition was performed on the basis of three more simple and characteristic reactions for these areas. As a result, the total number of reaction varieties was reduced to four – two main reactions of carbon gasification (C + 2H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>, C + CO<sub>2</sub> = 2CO) and two reactions of formation and decomposition of methane (2C + 2H<sub>2</sub>O = CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> = C + 2H<sub>2</sub>). At the same time, the proportion of each reaction in the total chemical process was determined by the balance coefficients β. The type of chemical reactions provides the necessary information about content of the system components only at the regions' boundaries. A quantitative assessment of the chemical process within the regions can be obtained by determining the temperature dependence of the reaction coordinates on Gibbs energy of the reactions and the pressure –  $\xi(T) = f[\Delta_r G^\circ(T), P]$ . The coordinates of reactions ξ in combination with the balance coefficients of reactions β allow us to calculate not only the content of reagents and reaction products at any moment of reactions, but also the conditional temperatures of the beginning and end of the reactions themselves. No coefficients and parameters of the fitting character were used in the calculations. The average absolute error of the quantitative description of the results of machine simulation of the system C–O–H – is less than 0.02 mole (per 1 mole of carbon), and for the subsystem C–O it is almost zero.

**Keywords:** carbon gasification, thermodynamic system, chemical reaction, reaction coordinate, Gibbs energy of reaction, identification of reactions, beginning and end of reactions.

1. De Donder Th., van Rysselbtrghe P. *The thermodynamic theory of affinity*. Stanford University Press, 1936.
2. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. London: Longman, 1967.
3. Lewis G., Randall M. *Thermodynamics*. New York, 1961.
4. Kondepudi D., Prigogine I. *Modern thermodynamics*. New York: J. Wiley & Sons, 2002.
5. Bulatov N.K., Lundin A.B. *Termodinamika neobratimyykh fiziko-khimicheskikh protsessov* [Thermodynamics of irreversible physical and chemical processes]. Moscow: Khimiya, 1984, 336 p. (In Russ.).
6. Trusov B.G. *Baza dannykh i programnyi kompleks TERRA, pedaktsiya 6.3 (elektronnyi resurs)* [Database and program complex TERRA, edition 6.3]. (In Russ.).
7. Gurvich L.V., Iorish V.S. etc. *IVTANTHERMO – A Thermodynamic Database and Software System for the Personal Computer. User's Guide*. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1993.
8. White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures. *J. Chem. Phys.* 1958, vol. 28, no. 5, pp. 751–755.
9. Brinkley S.R. Calculation of equilibrium composition of systems of many constituents. *J. Chem. Phys.* 1947, vol. 15, no. 2, pp. 107–110.
10. Gurvich L.V., Veitz I.V. etc. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*. 4th ed. in 5 vols. New York: Hemisphere Pub. Co., 1989.
11. Berdnikov V.I. Computer calculation of chemical equilibrium in multicomponent systems. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1984, no. 4, pp. 120–122. (In Russ.).
12. Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. etc. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* [Theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1989, 392 p. (In Russ.).
13. Gol'dshteyn N.L. *Kratkii kurs teorii metallurgicheskikh protsessov* [Short course of metallurgical processes theory]. Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1961, 334 p. (In Russ.).
14. Kuznetsov Yu.S., Kachurina O.I. Redox properties of the gas phases. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 1. pp. 69–79. (In Russ.).
15. Korn G., Korn Th. *Mathematical handbook*. New York, 1968.
16. Atkins P., de Paula J. *Physical chemistry*. Oxford, 2007.
17. Laptev D.M. *Termodinamika metallurgicheskikh rastvorov* [Thermodynamics of metallurgical solutions]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1992, 352 p. (In Russ.).
18. Berdnikov V.I. Adaptation of the balance thermodynamic analysis to the mechanism of silicon reduction in a ferroalloy furnace. *Stal'*. 1991, no. 2, pp. 42–45. (In Russ.).

19. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Thermodynamic modeling of the process of obtaining silicocalcium by carbon-thermal method. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2008, vol. 51, no. 4, pp. 23–29. (In Russ.).
20. Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Thermodynamic modeling of the process of obtaining aluminum alloys by carbon-thermal method. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2009, vol. 52, no. 2, pp. 21–27. (In Russ.).

**Information about the authors:**

**V.I. Berdnikov**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Senior Researcher*  
(berdnikov-chel@mail.ru)

**Yu.A. Gudim**, *Dr. Sci. (Eng.), Professor*

Received February 1, 2019

Revised July 31, 2019

Accepted August 1, 2019

*Авторская коррекция:*

*Дмитриевский Б.С., Башкатова А.В.*

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА**

Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия. Черная металлургия. 2019. Том 62. № 7. С. 571 – 577.  
DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-571-577

**В разделе «Место работы авторов» указаны не точные данные:**

*Дмитриевский Б.С., д.т.н., доцент, профессор кафедры «Информационные процессы и управление»*  
*Башкатова А.В., аспирант кафедры «Информационные процессы и управление»* (atom1299@yandex.ru)

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина (392000, Россия, Тамбов, ул. Интернациональная, 33)

**Следует читать:**

*Дмитриевский Б.С., д.т.н., доцент, профессор кафедры «Информационные процессы и управление»*  
*Башкатова А.В., аспирант кафедры «Информационные процессы и управление»* (atom1299@yandex.ru)

Тамбовский государственный технический университет (392036, Россия, Тамбов, ул. Ленинградская, 1)