

УДК: 669.05: 536.2: 662.613.128

А.М. Гришин, В.К. Симонов, И.С. Щеглова

Национальная металлургическая академия Украины

О НЕСООТВЕТСТВИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПРЕДПОСЫЛКАМ РЕАКЦИЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА H_2O И CO_2

Аннотация. Представлены результаты исследований газификации углеродистых материалов CO_2 , H_2O и их смесью. Установлены скоростные преимущества паровой газификации перед углекислотной. Такой результат, не согласующийся с термодинамическими возможностями процесса выше ~ 1073 К, объяснен закономерностями диффузионного газообмена и особенностями адсорбционно-химических взаимодействий в ходе указанных гетерогенных реакций. Установлено, что скорость газификации $C_{\text{тв}}$ смесью $CO_2 - H_2O$ превосходит сумму скоростей раздельно проведенных реакций. Эта неаддитивность результатов определяется дополнительным вовлечением окислительного потенциала CO_2 в газификацию $C_{\text{тв}}$ через посредничество образующегося водорода.

Ключевые слова: углерод, водяной пар, диоксид углерода, газификация, скорость, термодинамические предпосылки, диффузионный газообмен, адсорбционно-химические взаимодействия.

ABOUT DISPARITY OF KINETIC CONFORMITIES TO LAW TO THERMODYNAMICS PRECONDITIONS OF REACTIONS OF CARBON GASIFICATION BY H_2O AND CO_2

Abstract. Results of researches of carbon materials gasification by CO_2 , H_2O and their mixture are presented. Speed advantages of steam gasification are set in comparison with carbon-dioxide one. Such result is not concordant with thermodynamics possibilities of process at temperatures higher ~ 1073 K and can be explained by conformities to law of diffusive interchange of gases and features of adsorption-chemical co-operations during indicated heterogeneous reactions. It is set that speed of C_{solid} – gasification by mixture of $CO_2 - H_2O$ excels the sum of speeds of reactions separately carried out. This nonadditivity of results is determined by additional engaging of CO_2 – oxidizing potential in C_{solid} – gasification through mediation of appearing hydrogen.

Keywords: carbon, water vapor, carbon dioxide, gasification rate, thermodynamic prerequisites, diffusion, gas adsorption and chemical interactions.

Окислительная газификация углеродистых материалов с участием CO_2 , H_2O и их смесей не только открывает возможность получения энергетических и технологических газов. Она служит неотъемлемым, а зачастую и ведущим звеном в процессах извлечения ряда металлов из руд, в частности при углетермическом и комплексном (газово-углетермическом) восстановлении железа, хрома и др. Этим определяется интерес к изучению указанного процесса. Однако о скоростном соотношении реакций углекислотной и паровой газификации $C_{\text{тв}}$ мнение неоднозначно [1, 2].

Результаты прежних [3, 4] и настоящих исследований авторов однозначно свидетельствуют в пользу последней из вышеуказанных реакций. Это иллюстрируется экспериментальными данными, графически представленными на рис. 1, а. Дополнительным аргументом могут служить результаты опытов, показавших, что частичная замена CO_2 водяным паром не замедляет, а существенно интенсифицирует процесс (рис. 1, б). Однако нельзя не отметить факт несоответствия установленных кинетических закономерностей термодинамическим предпосылкам газификации $C_{\text{тв}}$ диоксидом углерода и водяным паром. Действительно, чуть выше 1073 К преимущество в сродстве к кислороду переходит от CO к H_2 . Изменение свободной энергии в реакциях



указывает на предпочтительность первой из них. Термодинамические соотношения, полученные на базе сведений [5], иллюстрируются рис. 2.

Устранить противоречия между термодинамическими предпосылками и экспериментальными данными позволяет учет особенностей течения гетерогенных реакций (1) и (2). Прежде всего следует иметь в виду, что коэффициент свободной диффузии D_{H_2/H_2O} в несколько раз превосходит D_{CO/CO_2} [6]. Поэтому внешний, меж- и внутривещный газообмен в достаточно крупных порах в системе $H_2 - H_2O$ протекает быстрее, чем в системе $CO - CO_2$. Преимущества более легких газов (H_2 , H_2O) сохраняются в смесях сложного состава с участием моно- и диоксида углерода. В тонких порах частиц шихты, на которые распространяются законы кнудсеновского молекулярного течения, каждый из газов перемещается независимо от других. При этом коэффициент диффузии D_k обратно пропорционален корню квадратному из молекулярной массы газа. Следовательно при

* Выше 1173 К равновесная концентрация CO_2 пренебрежимо мала.

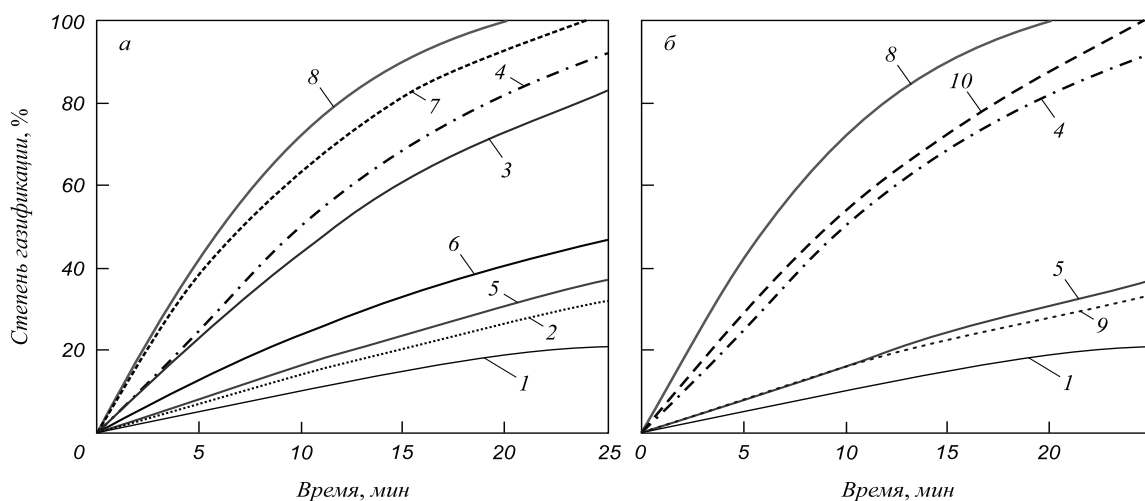


Рис. 1. Кинетика газификации различных углеродистых материалов при 1273 К:
 а – CO_2 (1 – 4), H_2O (5 – 8); б – диоксидом углерода (1, 4) водяным паром (5, 8) и смесью 70 % CO_2 + 30 % H_2O (9, 10).
 1, 5, 9 – графит; 2, 6 – металлургический кокс; 3, 7 – пиролигинин; 4, 8, 10 – древесный уголь

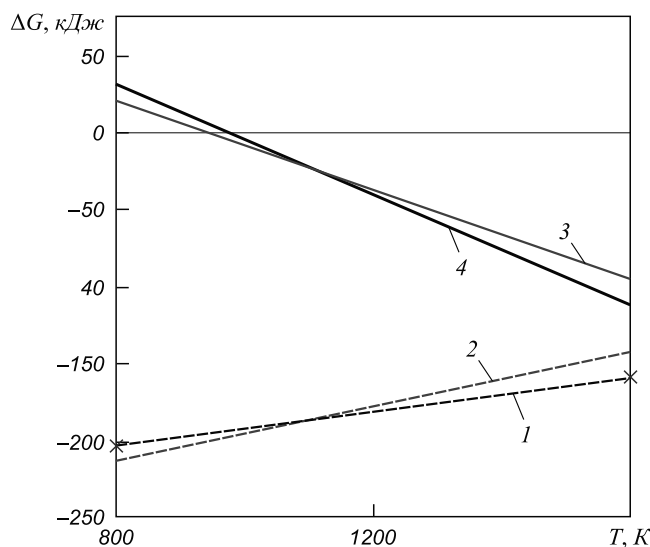


Рис. 2. Температурная зависимость изменения свободной энергии (ΔG_0) в реакциях:
 1 – $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$;
 3 – $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$; 4 – $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$

любом механизме диффузии транспорт H_2 – H_2O осуществляется наиболее быстро.

Подробного рассмотрения требуют особенности течения адсорбционно-химических взаимодействий CO_2 и H_2O с твердым углеродистым материалом. Первичным актом этих взаимодействий является адсорбция молекул окислителей на поверхности $\text{C}_{\text{тв}}$. Развитие ее при температурах, исключающих химическое реагирование, изучено авторами газохроматографическим методом. Экспериментальные данные, как показала проверка, наиболее адекватно описываются уравнением изотермы Ленгмюра $\Gamma_i = a_i P / (1 + a_i P)$ с коэффициентом корреляции $y \geq 0,9$, где Γ_i – значение адсорбции газов на поверхности углеродистых материалов; L_i – коэффициент адсорбции газов; P – парциальное давление газа. Результаты измерений с дифференциацией на обратимую адсорбцию $\Gamma^{\text{об}}$ и необратимую $\Gamma^{\text{н}}$ (или хемосорбцию) приведены в табл. 1.

Из сопоставления экспериментальных данных следует, что суммарная адсорбция ($\Gamma^{\text{об}} + \Gamma^{\text{н}}$) и необратимая

Таблица 1

Различные виды адсорбции CO_2 и H_2O на поверхности графита и древесного угля при 573 К

Вид $\text{C}_{\text{тв}}$	Окислитель	Характер адсорбции	Предельное значение адсорбции $\Gamma_{\infty} \cdot 10^6$, моль/г	$a \cdot 10^4$, Па ⁻¹	Адсорбция $\Gamma \cdot 10^6$ моль/г при P , кПа					
					10	20	30	40	50	60
Графит	CO_2	необр.	0,0297	0,3578	0,0078	0,0124	0,0154	0,0175	0,0191	0,020
		обрат.	3,311	0,5847	1,221	1,785	2,108	2,319	2,467	2,576
	H_2O	необр.	0,1038	3,010	0,078	0,089	0,093	0,096	0,097	0,098
		обрат.	3,323	2,815	2,45	2,82	2,97	3,05	3,10	3,14
Древесный уголь	CO_2	необр.	6,083	2,122	4,13	4,92	5,26	5,44	5,56	5,64
		обрат.	53,107	2,061	35,76	42,74	45,71	47,36	48,41	49,13
	H_2O	необр.	16,12	1,049	8,304	10,984	12,308	13,098	13,622	13,996
		обрат.	89,18	3,061	67,219	76,658	80,422	82,446	83,710	84,575

доля ее существенно выше в атмосфере водяного пара. Хемосорбция молекул CO_2 и H_2O при весьма невысокой температуре исследований должна быть связана с ярко выраженными акцепторными свойствами этих молекул, проявлению которых благоприятствует наличие коллективизированных π -электронов в кристаллической решетке $\text{C}_{\text{тв}}$. Заметим, что большее сродство к электрону молекул H_2O ранее зафиксировано авторами при определении проводимости $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (n – полупроводника) в атмосфере водяного пара и диоксида углерода [7]. Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Закономерности адсорбционно-химических взаимодействий в ходе паровой и углекислотной газификации $\text{C}_{\text{тв}}$ были изучены путем измерения скорости поверхностных реакций. Эти измерения выполнены методом импульсной газовой хроматографии, что позволило исключить влияние диффузионного газообмена на результаты исследования. Полученные данные отражены в табл. 3.

Представленные результаты исследований свидетельствуют о значительных преимуществах паровой газификации $\text{C}_{\text{тв}}$ в сравнении с углекислотной. Эти преимущества возрастают с подъемом температуры. Таким образом, более высокие скорости реакции (2) относительно реакции (1) определяются совокупностью диффузионных и адсорбционно-химических процессов. Механизм реализации последних можно описать, опираясь на представления, развитые авторами [8, 9].

Таблица 2

Температурная зависимость электропроводности $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ в атмосфере различных газов

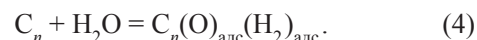
Атмосфера	σ , $\text{МОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot 10^{-2}$ при температуре, К						
	573	593	613	633	653	673	693
Ar	1,19	2,13	4,08	5,24	7,81	12,34	15,03
Ar + 4 % H_2O	1,01	1,82	2,86	4,35	6,59	11,30	14,10
Ar + 4 % CO_2	1,12	1,85	2,94	4,55	6,87	11,63	14,72

Таблица 3

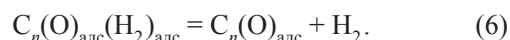
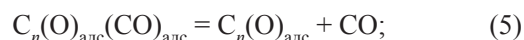
Скорость поверхностных реакций взаимодействия CO_2 и H_2O с $\text{C}_{\text{тв}}$

Вид $\text{C}_{\text{тв}}$	Температура, К	Реакционный газ	Скорость газификации $\text{C}_{\text{тв}}$, %/с
Графит	1223	CO_2	0,044
		H_2O	0,110
	1273	CO_2	0,060
		H_2O	0,206
Древесный уголь	1223	CO_2	0,308
		H_2O	0,605
	1273	CO_2	0,431
		H_2O	1,460

Схема такого механизма выглядит следующим образом. Обе гетерогенные реакции, (1) и (2), начинаются с образования поверхностных адсорбционных комплексов:



Как было отмечено выше, образованию водород-углеродных комплексов принадлежат определенные преимущества. Они возрастают за счет большого различия в энергии химических связей в молекулах H_2O и CO_2 . Она составляет 467,60 и 707,79 кДж/моль в связях $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$ соответственно [10]. Следующий этап газификации $\text{C}_{\text{тв}}$ включает десорбцию CO и H_2 , что не связано с разрушением структуры углеродистого материала и не требует больших энергетических затрат:



Заключительный этап обеих рассматриваемых реакций поставлен в идентичные условия – он требует существенных энергетических затрат, так как связан с изъятием атомов C из кристаллической решетки углерода:



Следовательно, повышенные скорости адсорбционно-химических взаимодействий в реакции (2) связаны главным образом с условиями развития первого этапа окислительной газификации $\text{C}_{\text{тв}}$.

Существенный интерес представляет изучение особенностей газификации углеродистых материалов с участием смесей $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$. Результаты некоторых исследований, выполненных авторами, отражены на рис. 3.

Сопоставление экспериментальных данных свидетельствует о том, что сумма скоростей газификации углерода CO_2 и H_2O , осуществленной каждым из окислителей самостоятельно, уступает скорости процесса в потоке смеси этих газов. В основе такой неаддитивности результатов лежат следующие причины.

Выше ~1073 К сродство H_2 к кислороду больше, чем у CO (см. рис. 2). В совокупности с высокой концентрацией диоксида углерода в газовой фазе это обеспечивает течение реакции



Регенерируемый водяной пар интенсифицирует газификацию $\text{C}_{\text{тв}}$, обеспечивая неаддитивность результатов процесса с отдельной и совместной подачей в реактор CO_2 и H_2O . В газификации углерода его диоксид участвует не только прямо, но и косвенно, так как окислительный потенциал CO_2 дополнительно

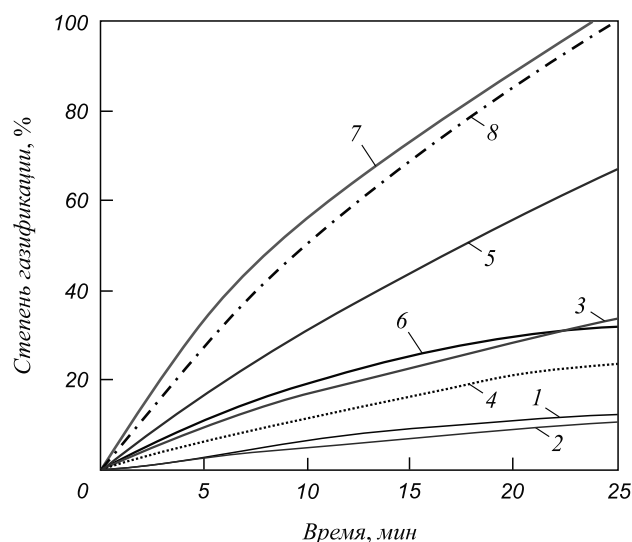


Рис. 3. Кинетика газификации графита (1 – 4) и древесного угля (5 – 8) смесями 70 % CO_2 + 30 % Ar (1, 5), 30 % H_2O + 70 % Ar (2, 6) и 70 % CO_2 + 30 % H_2O (3, 7) при 1273 К. Суммарный результат газификации $\text{C}_{\text{тв}}$ первой и второй смесью (4, 8).

используется через посредничество водорода по реакции (8).

Выводы. Представленные результаты исследований раскрывают причины несоответствия между термодинамическими возможностями и реальным соотноше-

нием скоростей гетерогенных реакций (1) и (2). Преимущества последней определяются более интенсивным развитием диффузионного газообмена и адсорбционно-химических взаимодействий с участием $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гольдштейн Н.Л. Водород в доменном процессе. – М.: Металлургия, 1971. – 208 с.
2. Некрасов З.И., Москалина Н.Ф. // Сталь. 1962. № 9. С. 773 – 776.
3. Симонов В.К., Руденко Л.Н., Гришин А.М. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1994. № 11. С. 6 – 8.
4. Гришин А.М., Симонов В.К., Власенко В.Н. // Нови-ни науки Придніпров'я. 2010. Май. С. 129 – 131.
5. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
6. Богданди Л., Энгель Г.-Ю. Восстановление железных руд. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1971. – 519 с.
7. Симонов В.К., Островский В.М. // Теория и практика металлургии. 1998. № 2. С. 25 – 27.
8. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургиздат, 1956. – 515 с.
9. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. – 671 с.
10. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГорУ, 2003. – 536 с.

© 2013 г. А.М. Гришин, В.К. Симонов, И.С. Щеглова
Поступила 20 марта 2013 г.