

*А.Л. Концевой, С.А. Концевой, Л.В. Васенко*

## МЕТОД РОЗРАХУНКУ РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗУ, ОДЕРЖАНОГО ПРИ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»

Розроблено новий метод розрахунку рівноважного складу газу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається безперервній паро-киснево-повітряній газифікації. З багаточисельних реакцій вибрано лише три, що достатньо повно описують різноманітні методи газифікації:  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$ . На основі виразів констант рівноваги цих реакцій, значень вихідних концентраційних параметрів, тиску і температури газифікації твердого палива введено систему трьох рівнянь. Рішення системи в середовищі MathCAD надає значення рівноважного ступеня перетворення:  $x$  – по  $\text{CO}$ ,  $y$  – по  $\text{CO}_2$ , та  $z$  – по  $\text{H}_2$  для вище наведених реакцій, що дозволяє визначити рівноважний склад генераторного газу. Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу процесу. Вивчено вплив температури і надлишку водяної пари на рівноважний склад компонентів і повноту газифікації. Багатоваріантні розрахунки визначили температуру початку повного перетворення вугілля для різних сумішей окисників. Дослідження впливу параметрів газифікації: тиск 2 МПа, об'ємне співвідношення в газовій суміші:  $\text{N}_2/\text{O}_2=1$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=1$  показало, що повна газифікація можлива при температурі більше 1300°C, а при тиску 2 МПа, об'ємному співвідношенні у газовій суміші:  $\text{N}_2/\text{O}_2=1$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=2$  повна газифікація можлива при температурі більше 865°C.

**Ключові слова:** газифікація вугілля, термодинаміка, математична модель, рівноважний склад, матеріальний баланс.

### *Вступ*

Газифікація твердого палива широко використовувалася до 60-х років минулого століття і була витіснена конверсією природного газу. В умовах обмежених запасів нафти і газу в Україні виникає необхідність перегляду структури паливно-енергетичного комплексу країни і переорієнтація його на більш широке застосування вугілля. За геологічними запасами вкопного вугілля Україна посідає перше місце в Європі і восьме місце в світі.

Рациональне використання твердого палива передбачає переробку твердого палива у вуглеводневу сировину та водень шляхом його газифікації. Газифікація – високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачами, що проводиться з метою одержання суміші горючих газів ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Як окиснювачі або газифікуючі агенти застосовують кисень, водяну пару або суміш цих речовин. У залежності від складу, співвідношення початкових речовин, температури, тиску і тривалості взаємодії можна одержати газові суміші різного складу. Вибір

виду газифікації визначається складом генераторного газу та подальшим його використанням (газ для енергетичних установок, синтез-газ для виробництва аміаку, метанолу чи водню та ін.) [1–5].

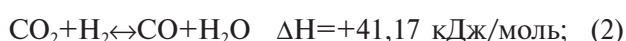
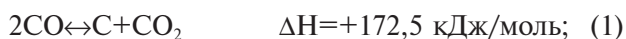
Рівноважний склад генераторних газів залежить від умов процесу газифікації (температури, тиску, складу і виду дуття). Існуюча методика термодинамічного розрахунку [2] передбачає рішення системи шести рівнянь методом послідовних наближень і визначає склад генераторного газу, одержаного при газифікації ідеального вугілля, яке на 100% складається з вуглецю. Враховуючи рік виконання, скоріш за все ці розрахунки були здійснені без використання комп'ютерів. При цьому відсутні відомості про вихід генераторного газу і повноту газифікації вугілля, а також про термодинамічний розрахунок з врахуванням реальних складів вугілля та дуття. Отримані результати можуть бути використані тільки для визначення впливу параметрів процесу на відсотковий склад генераторного газу.

Нами поставлено за мету розробити аль-

тернативний метод розрахунку рівноважного складу генераторного газу і складання матеріального балансу процесу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається паро-киснево-повітряній газифікації та надати користувачеві універсальний алгоритм і програму цих розрахунків.

Модель термодинамічного розрахунку

З термодинамічної точки зору реакції (1–3) достатньо повно описують різноманітні методи газифікації:



Константи рівноваги цих реакцій за температури  $T$ ,  $K$  визначають з наступних формул:

$$K_{P1} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}};$$

$$K_{P2} = \frac{(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})}{(P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2})};$$

$$K_{P3} = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2};$$

$$\lg K_{P1} = -8947,7/T + 2,4673 \lg(T) - 0,0010824T + 1,16 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,772;$$

$$\lg K_{P2} = -2217,5/T - 0,297 \lg(T) - 0,0003525T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26;$$

$$\lg K_{P3} = 3348/T - 5,95 \lg(T) + 0,00186T - 1,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 11,79.$$

Наступний алгоритм базується на попередньому розрахунку вихідних об'ємів газів, що утворюються при взаємодії певної кількості вугілля (з врахуванням і без нього його зольності) з окисниками згідно з умовно незворотною бруто-реакцією (4):



де  $n_1=2$ ,  $n_2=1$ ,  $n_3=0$ ,  $n_4=2$ ,  $n_5=0$  для повітряного дуття;

$n_1=1$ ,  $n_2=0$ ,  $n_3=1$ ,  $n_4=1$ ,  $n_5=1$  для парового дуття;

$n_1=3$ ,  $n_2=1$ ,  $n_3=1$ ,  $n_4=3$ ,  $n_5=1$  для паро-киснево-повітряного дуття.

Цей прийом дозволяє задати кількість і склад вихідного газу, що за оборотними реак-

ціями (1–3) визначає рівноважний склад генераторного газу.

Застосування парового дуття безперспективне тому, що можлива тільки періодична реалізація газифікації. У випадку повітряного дуття одержують низькокалорійний газ. Відмітимо, що безперервна автотермічна газифікація вугілля можлива з використанням паро-киснево-повітряного дуття або паро-кисневого дуття. Саме тому цей промислово важливий варіант і розглядається далі за текстом.

Щоб визначити рівноважний склад генераторного газу, необхідно розрахувати ступені перетворення:  $x$  – по  $\text{CO}$ ,  $y$  – по  $\text{CO}_2$ , та  $z$  – по  $\text{H}_2$  реакцій (1–3), відповідно. Для цього складена система 3-х рівнянь (5) – залежності констант рівноваги від рівноважних концентрацій (парціальних тисків) відповідних компонентів, виражених через їх вихідні об'єми та ступені перетворення.

Рівноважний склад генераторного газу можна визначити за наступними рівняннями,  $\text{м}^3$ :

$$V_{\text{CO}}^k = V_{\text{CO}}^0 - V_{\text{CO}}^0 \cdot x + (V_{\text{CO}}^0 \cdot x/2 + V_{\text{CO}_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{\text{CO}_2}^k = V_{\text{CO}_2}^0 + V_{\text{CO}}^0 \cdot x/2 - (V_{\text{CO}}^0 \cdot x/2 + V_{\text{CO}_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^k = V_{\text{H}_2\text{O}}^0 + (V_{\text{CO}}^0 \cdot x/2 + V_{\text{CO}_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{\text{H}_2}^k = V_{\text{H}_2}^0 - V_{\text{H}_2}^0 \cdot z - (V_{\text{CO}}^0 \cdot x/2 + V_{\text{CO}_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{\text{CH}_4}^k = V_{\text{CH}_4}^0 + V_{\text{H}_2}^0 \cdot z/2;$$

$$V_{\text{N}_2}^k = V_{\text{N}_2}^0,$$

де  $V_i^k$  – об'єм компонента генераторного газу у стані рівноваги;  $V_i^0$  – об'єм компонента вихідного газу – визначення цих об'ємів робиться в попередніх розрахунках згідно з стехіометрією реакції (4) з врахуванням кількості і складу вугілля та дуття.

Оскільки молярна частка компонента  $N_i^k = V_i^k / \sum V_i^k$ , а його парціальний тиск  $P_i^k = N_i^k \cdot P$  ( $P$  – загальний тиск, атм), після низка перетворень система трьох рівнянь приймає вид (5).

Система рівнянь (5) є універсальною для всіх вищезгаданих видів дуття. Рішення системи здійснювалося в середовищі MathCAD. З метою перевірки адекватності запропонованої математичної моделі у вигляді системи трьох рівнянь (5), виконано розрахунок для ідеального вугілля і стехіометричної кількості водяної пари і кисню (повітря збагачене киснем):  $n_2=1$ ,  $n_3=1$  для реакції (4) (таблиця 1). Відхилення отриманих результатів від довідкових даних [2] є незначним і знаходиться в межах прийнятної похибки, що дозволяє використовувати цю модель в розрахунках з реальними складами вугіл-

ля та дуття. Відмітимо, що наші попередні розрахунки в середовищах QBasic і MathCAD, виконані згідно з методикою [2], співпадають з результатами саме стовпчика 6 табл. 1.

$$\left. \begin{aligned}
 K_{P1} &= \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)^2 \cdot P}{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z / 2 + V_{CH_4}^0 + V_{N_2}^0) \times (V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x / 2 - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)} \\
 K_{P2} &= \frac{\left( V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y \right) \times (V_{H_2O}^0 + (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)}{\left( V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x / 2 - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y \right) \times \left( V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y \right)} \\
 K_{P3} &= \frac{(V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z / 2) \cdot \left( V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z / 2 + V_{CH_4}^0 + V_{N_2}^0 \right)}{\left( V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0) \cdot y \right)^2 \cdot P}
 \end{aligned} \right\} (5)$$

Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу, при цьому розраховується необхідна кількість дуття певного складу на задану масу вугілля – стовпчик 2, кількість вихідного газу, що утворюється згідно з реакцією (4) – стовпчик 3, кількість і склад отриманого генераторного газу – стовпчики 4–6.

Внаслідок можливого протікання реакції (1), що проявляється особливо при низьких температурах, в стовпчику 4 надано масу вуглецю, що не прореагував.

В табл. 2 і 3 надано вплив температури і складу дуття на результати розрахунків маси вугілля, що не прореагувало (вихідна маса дорівнює 100 кг), ступенів перетворення за реакціями (1–3) і рівноважного складу.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що при стехіометричному співвідношенні пари і кисню (таблиця 2) спостерігається неповне використання вугілля від 19,2 (900°C) до 0,223 кг (1300°C). При надлишку водяної пари (табл. 3) рівновага реакції (2) зміщується в напрямку утворення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> (від’ємні значення у, починаючи з температури 800°C), що сприяє зсуву рівноваги реакції (1) в напрямку утворення CO, а рівноваги реакції (3) – в напрямку утворення метану. Для перебігу цих реакцій необхідна додаткова кількість вуглецю (від’ємні значення m, починаючи з температури 865°C, табл. 3), оскільки початково задана кількість вугілля (100 кг) враховується в розрахунках згідно з реакцією (4).

#### Висновки

Отримані результати підтверджують можливість використання методу, алгоритму і розробленої програми в середовищі MathCAD для розрахунку рівноважного складу генераторного газу, одержаного газифікацією вугілля паро-киснево-повітряним дуттям. Вивчено вплив темпе-

Таблиця 1

Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, одержаного з ідеального вугілля (температура 900°C, тиск 2 МПа, об’ємне співвідношення в дутті: N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=1; H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>=1)

| Компонент        | Прихід, кг | Вихідний газ, кг | Витрата в стані рівноваги, кг | Рівноважний об’єм, м <sup>3</sup> | Рівноважний склад, об.% | Довідкові дані, об.% [2] |
|------------------|------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1                | 2          | 3                | 4                             | 5                                 | 6                       | 7                        |
| Вугілля          | 100,00     |                  | 19,20                         |                                   |                         |                          |
| Пар              | 50,00      |                  |                               |                                   |                         |                          |
| O <sub>2</sub>   | 88,89      |                  |                               |                                   |                         |                          |
| N <sub>2</sub>   | 77,78      |                  |                               |                                   |                         |                          |
| CO <sub>2</sub>  |            | 0,00             | 52,65                         | 26,804                            | 9,98                    | 11,05                    |
| CO               |            | 233,33           | 150,78                        | 120,624                           | 44,93                   | 43,10                    |
| H <sub>2</sub>   |            | 5,56             | 3,84                          | 43,001                            | 16,02                   | 16,10                    |
| CH <sub>4</sub>  |            | 0,00             | 2,42                          | 3,393                             | 1,26                    | 1,04                     |
| N <sub>2</sub>   |            | 77,78            | 77,78                         | 62,222                            | 23,18                   | 23,42                    |
| H <sub>2</sub> O |            | 0,00             | 9,99                          | 12,435                            | 4,63                    | 5,29                     |
| Всього           | 316,67     | 316,67           | 316,67                        | 268,479                           | 100,00                  | 100,00                   |

Таблиця 2

Вплив температури на параметри газифікації (тиск 2 МПа, об'ємне співвідношення в дугті:  $N_2/O_2=1$ ;  $H_2O/O_2=1$ )

| Температура<br>$t, ^\circ C$ | Маса<br>$m, kg$ | Ступінь перетворення |       |       | Рівноважний склад газу, % |       |                |                 |                |                  |
|------------------------------|-----------------|----------------------|-------|-------|---------------------------|-------|----------------|-----------------|----------------|------------------|
|                              |                 | x                    | y     | z     | CO <sub>2</sub>           | CO    | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 900                          | 19,200          | 0,420                | 0,317 | 0,109 | 9,98                      | 44,93 | 16,02          | 1,26            | 23,18          | 4,630            |
| 1000                         | 7,561           | 0,177                | 0,354 | 0,076 | 3,64                      | 54,59 | 17,67          | 0,81            | 21,30          | 2,000            |
| 1050                         | 4,451           | 0,110                | 0,378 | 0,063 | 2,13                      | 56,88 | 18,21          | 0,66            | 20,80          | 1,300            |
| 1100                         | 2,576           | 0,069                | 0,403 | 0,052 | 1,26                      | 58,21 | 18,61          | 0,53            | 20,50          | 0,854            |
| 1150                         | 1,474           | 0,044                | 0,427 | 0,043 | 0,76                      | 58,96 | 18,91          | 0,44            | 20,40          | 0,570            |
| 1200                         | 0,829           | 0,028                | 0,450 | 0,036 | 0,47                      | 59,40 | 19,14          | 0,36            | 20,20          | 0,389            |
| 1300                         | 0,223           | 0,013                | 0,491 | 0,025 | 0,20                      | 59,80 | 19,43          | 0,26            | 20,10          | 0,192            |

Таблиця 3

Вплив температури на параметри газифікації (тиск 2 МПа, об'ємне співвідношення в дугті:  $N_2/O_2=1$ ;  $H_2O/O_2=2$ )

| Температура<br>$t, ^\circ C$ | Маса<br>$m, kg$ | Ступінь перетворення |        |       | Рівноважний склад газу, % |        |                |                 |                |                  |
|------------------------------|-----------------|----------------------|--------|-------|---------------------------|--------|----------------|-----------------|----------------|------------------|
|                              |                 | x                    | y      | z     | CO <sub>2</sub>           | CO     | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 600                          | 41,488          | 0,997                | 0,098  | 0,505 | 31,734                    | 3,643  | 8,193          | 5,938           | 23,52          | 26,971           |
| 700                          | 31,836          | 0,791                | 0,071  | 0,463 | 27,732                    | 11,846 | 13,571         | 5,047           | 21,823         | 19,98            |
| 800                          | 14,381          | 0,417                | -0,571 | 0,387 | 18,949                    | 26,888 | 18,718         | 3,734           | 19,299         | 12,411           |
| 860                          | 0,857           | 0,128                | -2,741 | 0,333 | 12,742                    | 37,030 | 21,161         | 2,950           | 17,726         | 8,390            |
| 865                          | -0,281          | 0,104                | -3,370 | 0,328 | 12,254                    | 37,821 | 21,339         | 2,889           | 17,605         | 8,093            |
| 870                          | -1,411          | 0,080                | -4,636 | 0,324 | 11,774                    | 38,597 | 21,512         | 2,829           | 17,486         | 7,802            |

ратури і складу дугтя на вміст компонентів генераторного газу і показники матеріального балансу. Багатоваріантні розрахунки визначають температуру початку повного перетворення вугілля для різних видів дугтя. Викладеного матеріалу достатньо для того, щоб зробити власну програму розрахунку окремого виду газифікації. Запропонований метод при відповідному доопрацюванні алгоритму може бути використаний для розрахунків газифікації вугілля реального складу, що містить кисень, водень, сірку, вологу і золу.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Саранчук В.І., Ляшов М.О., Ошовський В.В. Основи хімії і фізики горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.
2. Справочник азотчика / Под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. – 492 с.
3. Справочник азотчика. 2-е изд. перераб. / Под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1986. – 512 с.
4. Технологія зв'язаного азоту: підручник / Л.Л. Товжнянський, О.Я. Лобойко та ін.; за ред. О.Я. Лобойко. – Харків: НТУ "ХПІ", 2007. – 536 с.
5. Kalaydjian F., Cornot-Gandolphe S. La nouvelle donne du charbon. Paris: Edition TECHNIP, 2008. – 232 p.

### METHOD FOR THE CALCULATION OF THE EQUILIBRIUM COMPOSITIONS OF GAS OBTAINED BY COAL GASIFICATION

A.L. Kontsevoi, S.A. Kontsevoi, L.V. Vasenko

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

A new method for the calculation of equilibrium gas compositions is developed, which takes into account the quantity and composition of a coal subjected to continuous steam-oxygen-air gasification. Only three reactions have been selected from numerous ones as follows  $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ ,  $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$  and  $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ ; those reactions adequately describe the various methods of gasification. The system of three equations has been derived on the basis of equilibrium constants, values of initial parameters concentration, pressure and temperature of the coal gasification. A solution of the obtained system by means of MathCAD software gives the equilibrium conversion ratio for the above mentioned reactions as follows: x, y and z for CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, respectively; this allows determining the equilibrium composition of the generator gas. The feature of the proposed mathematical model is the possibility to make a mass balance of the process. The effects of temperature and excess water vapor on the equilibrium composition of the gasification components have been studied. The multiple calculations allowed identifying the start temperature of the coal full transformation for various mixtures of oxidants. The investigation of the gasification parameters has been performed for the pressure of 2 MPa and the volume ratios of the gas mixture of  $N_2/O_2 = 1$  and  $H_2O/O_2 = 1$ ; it has been revealed that the complete coal gasification is possible at the temperature more than 1300°C for this gas mixture. For the gas mixtures with the volume ratios of  $N_2/O_2=1$  and  $H_2O/O_2 = 2$ , the complete gasification is possible at the temperature of more than 865°C.

**Keywords:** coal gasification; mathematical model; thermodynamics; equilibrium composition; material balance.

Надійшла до редакції 3.12.2015

REFERENCES

1. Saranchuk V.I., Il'yashov M.O., Oshovs'kyi V.V., *Osnovy khimii i fizyky goryuchykh kopalyn* [Fundamentals of chemistry and physics of fossil fuels]. Shidnyi vydavnychiy dim Publishers, Donets'k, 2008. 640 p. (in Ukrainian).
2. Mel'nikov E.Ya., *Spravochnik azotchika* [A guide in the field of nitrogen technology]. Khimiya, Moscow, 1967. 492 p. (in Russian).
3. Mel'nikov E.Ya., *Spravochnik azotchika. Vtoroye izdaniye* [A guide in the field of nitrogen technology. Second edition]. Khimiya, Moscow, 1986. 512 p. (in Russian).
4. Tovazhn'yans'kyi L.L., Loboiko O.Ya., *Tekhnologiya zv'yazannogo azotu. Pidruchnyk* [Textbook on bound nitrogen technology]. NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2007. 536 p. (in Ukrainian).
5. Kalaydjian F., Cornot-Gandolphe S., *La nouvelle donne du charbon*. TECHNIP, Paris, 2008. 232 p. (in French).