

3. Потехия Ю.М., Аносов В.Г., Михайленко О.А. О взаимосвязи радиального и окружного распределения газа в доменной печи. // Проблемы автоматизированного управления доменным производством. — М.: ЦНИИТЭИ приборостроения, 1979. — С. 10–11.

4. О влиянии интенсивности периферийного потока газов на окружное газораспределение в доменной печи / Г.Ю. Крячко, О.А. Бабенко, В.К. Гура, В.В. Косенко // *Металлургия и коксохимия*. — Киев: Техніка, 1984. — Вып. 84. — С. 30–32.

5. Донсков Е.Г., Боклан Б.В., Фомин Л.Д. Исследование взаимосвязи распределения газов по радиусу и окружности доменных печей // Проблемы автоматизированного управления доменным производством. — М.: ЦНИИТЭИ приборостроения, 1983. — С. 10–11.

6. Об использовании информации о температуре периферийных газов для управления ВРШ / Похвиснев А.Н., Рылов И.А., Рожавский Л.И. и др. // Проблемы управления доменным производством. — М.: ЦНИИТЭИ приборостроения, 1979. — С. 7–8.

7. *Теплотехника* доменного процесса / Китаев Б.И., Ярошенко Ю.Г., Суханов Е.Л. и др. — М.: *Металлургия*, 1978. — 248 с.

8. Бочка В.В. Исследование распределения шихтовых материалов в модели бесконусного засыпного аппарата. Сообщение 2 // *Изв. вузов. Черная металлургия*, 1980. — № 6. — С. 17–20.

9. Заболотских В.А., Паршаков В.М., Кабанов Г.К. Исследование влияния распределения материалов на движение газового потока в доменной печи // *Труды Всесоюзной конференции «Газодинамика и механика движения материалов в шахтных печах»*. — Свердловск: ВНИИ ЧМ, 1986. — С. 19–20.

© Бочка В.В., Тараканов А.К., Зубрицкий А.П., 2002

ИВАНОВ А.И. (ДонНТУ), **МАХОВ Г.Г.** (ГОРМЗГ), **БЕЗБОРОДОВ Д.Л.**,
КОНСТАНТИНОВ Г.Е. (ДонНТУ)

К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИКЕ РЕАКЦИИ ВОДЯНОГО ГАЗА

При расчете технологии газификации угля решающее значение имеет реакция водяного газа $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$. При этом обычно принимается значение константы равновесия K_p равной 2–3 и затем методом последовательного приближения выбирается оптимальное ее значение. В данной работе сделан термодинамический анализ этой реакции и показано, что возможна только такая схема: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, а

отсюда константа равновесия $K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}$ и для ее расчета дается уравнение

$\lg K_p = -\frac{2150}{T} + 2,25$. Поэтому методика определения химического состава генераторного газа упрощается и легко выполняется с помощью компьютера.

Проведем термодинамический анализ этой реакции:



Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$k_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\% \text{CO}_2)_p \cdot (\% \text{H}_2)_p}{(\% \text{CO})_p \cdot (\% \text{H}_2\text{O})_p}, \quad (2)$$

где $(\% \text{CO}_2)_p$, $(\% \text{H}_2)_p$, $(\% \text{CO})_p$, $(\% \text{H}_2\text{O})_p$ — содержание отдельных газов в равновесной газовой фазе в объемных процентах.

Реакция идет без изменения объема, поэтому численные значения константы равновесия не зависят от того, выражена ли она в парциальных давлениях, или в объемных процентах.

А.Ф.Капустинский [1] приводит эмпирическую формулу для подсчета констант равновесия k_p .

$$\lg k_p = \frac{-2203,24}{T} - 5,1588 \cdot 10^{-5} T - 2 \cdot 5,426 \cdot 10^{-7} T^2 + 7,461 \cdot 10^{-11} T^3 + 2,3, \quad (3)$$

где T — абсолютная температура при которой происходит образование водяного газа.

Если приравнять $\lg k_p = 0$ и следовательно $K_p = 1$, то получается температура при этом 830°C для реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, которая является основным уравнением для реакций водяного газа: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ и $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ отсюда константа равновесия:

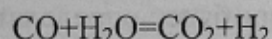
$$k_p = \frac{P_{\text{CO}} * P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} * P_{\text{H}_2}},$$

и численное значение ее для различных температур приведено в таблице 1.

Таблица 1. Значения константы равновесия реакции (1).

| $^\circ\text{C}$ | 500 | 600 | 700 | 800 | 830 | 900 | 1000 |
|------------------|------|------|------|------|-----|------|------|
| k_p | 0,15 | 0,32 | 0,58 | 0,90 | 1,0 | 1,25 | 1,65 |

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S; \quad (4)$$



$$\Delta H^0_{\text{CO}} = -26,42 \text{ ккал/моль}; \Delta S^0_{\text{CO}} = 47,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} = -57,8 \text{ ккал/моль}; \Delta S^0_{\text{H}_2\text{O}} = 51,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\Delta H^0_{\text{CO}_2} = -94,05 \text{ ккал/моль}; \Delta S^0_{\text{CO}_2} = 45,13 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\Delta H^0_{\text{H}_2} = 0 \text{ ккал/моль}; \Delta S^0_{\text{H}_2} = 31,21 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

$$\Delta H^0_{298} = -\Delta H^0_{\text{CO}} - \Delta H^0_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H^0_{\text{CO}_2} + \Delta H^0_{\text{H}_2}$$

$$\Delta H^0_{298} = 26,42 + 57,8 - 94,05 + 0 = -9,83 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S^0_{298} = -\Delta S^0_{\text{CO}} - \Delta S^0_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S^0_{\text{CO}_2} + \Delta S^0_{\text{H}_2}$$

$$\Delta S^0_{298} = -47,5 - 45,13 + 51,1 + 31,2 = -10,33 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$$

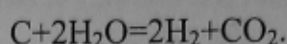
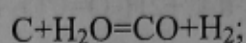
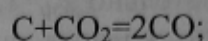
$$\Delta G^0_T = -9,83 - (-10,33)T$$

Из уравнения 1 видно, что значения ΔG^0 и $\lg k_p$ показывающие на степень сродства и обратимости реакций зависят от соотношения двух факторов, а именно, энергетического, связанного с энтальпией реакции ΔH^0 и энтропийного ΔS^0 . Ход реакций определяют знаки ΔH^0 и ΔS^0 , которые могут совпадать или быть противоположными.

Для реакций $\text{C} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}$ и $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ значения энергетического и энтропийного потенциалов совпадают по знаку. Однако значение энергетического фактора получается намного меньше энтропийного после деления ΔH^0 на T . Таким образом вели-

чина lgk_p определяется в основном энтропийным фактором, т.е. $\Delta H^0/T \ll \Delta S^0$. При достижении определенной температуры наступает момент, когда $\Delta G^0 = lgk_p = 0$, а $k=1$. Дальнейший нагрев или снижение температуры вызывает изменение знака ΔG^0 и lgk_p .

В процессах со средним и малым значениями тепловых эффектов равенство $|\Delta H^0|$ и $|\Delta S^0|$ наступает при гораздо более низких температурах. В частности, в нашем случае для реакций:



Это равенство достигается при температуре 810^0C . Реакции становятся обратимыми и их температурный интервал тем больше, чем меньше энтальпии реакций.

В реакциях типа $C + 0,5O_2 = 2CO$ знаки ΔH^0 и ΔS^0 одинаковы и величина энтальпийного фактора прибавляется к энтропийному, отсюда константа равновесия будет отличаться повышенной величиной, значит $\Delta G^0 \neq 0$ и $k_p \neq 1$, т.е. равновесие наступить не может. Таким образом, эта реакция и $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ при любых температурных условиях необратимы.

Что же касается остальных реакций $C + CO_2 = 2CO$, $C + H_2O = CO + H_2$ и $C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2$, хотя знаки у энтальпии и энтропии одинаковы и имеют положительное значение, т.е. энтальпия — энергетический фактор будет со знаком «-», а энтропия со знаком «+» характер реакции будет определяться энтропийным фактором и, как уже ранее отмечалось, в интервале температур $650-700^0C$ $\Delta G^0 = 0$, и $k_p = 1$, т.е. реакции ниже этих температур пойдут в обратном направлении.

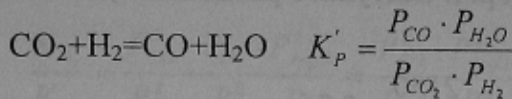
Проведем термодинамический анализ реакции водяного газа, имеющей решающее значение для генераторного процесса. Величины констант равновесия и изобарного потенциала приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от температуры

| $t, ^\circ C$ | T, K | $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ | $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ |
|---------------|--------|---|--------------------------------|
| | | $\Delta G^0_T = -9,83 + 10,33T$ | $\Delta G^0_T = 9,83 - 10,33T$ |
| 700 | 973 | $\Delta G^0_{973} = -9,83 + 10,33 \cdot 973 = 221$ | -221 |
| 800 | 1073 | $\Delta G^0_{1073} = -9,83 + 10,33 \cdot 1073 = 1254$ | -1254 |
| 900 | 1173 | $\Delta G^0_{1173} = -9,83 + 10,33 \cdot 1173 = 2287$ | -2287 |
| 1000 | 1273 | $\Delta G^0_{1273} = -9,83 + 10,33 \cdot 1273 = 3340$ | -3340 |
| 1100 | 1373 | $\Delta G^0_{1373} = -9,83 + 10,33 \cdot 1373 = 4353$ | -4353 |
| 1200 | 1473 | $\Delta G^0_{1473} = -9,83 + 10,33 \cdot 1473 = 5386$ | -5386 |

$$lg K_p = -\frac{\Delta H^0_{293}}{4,575 \cdot T} + \frac{\Delta S^0_{293}}{4,575} \quad (5)$$

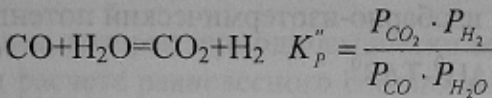
При температурах выше 810^0C более сильным восстановителем является водород и поэтому идет реакция восстановления CO_2 до CO водородом:



$$\Delta H^0_{293} = 9838 \text{ кал/моль}; \Delta S^0_{293} = 10,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

$$\lg K'_p = -\frac{9838}{4,575 \cdot T} + \frac{10,3}{4,575} = -\frac{2150}{T} + 2,25$$

Идет реакция, т.к.
 $\Delta G_T^0 < 0$ и $\lg K_p > 0$



$$\Delta H^0_{293} = -9838 \text{ кал/моль}; \Delta S^0_{293} = -10,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

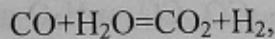
$$\lg K''_p = -\frac{-9838}{4,575 \cdot T} + \frac{-10,3}{4,575} = \frac{2150}{T} - 2,25$$

Не идет реакция,
так как $\Delta G_T^0 > 0$,
а $\lg K_p < 0$

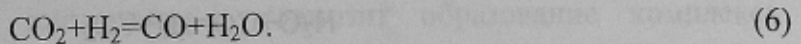
Таблица 3. Зависимость константы равновесия и изобарного потенциала от температуры

| $t, ^\circ\text{C}$ | T, K | $\lg K'_p$ | $\lg K''_p$ | ΔG^0_T | $\Delta G^{0''}_T$ | K'_p | K''_p |
|---------------------|---------------|------------|-------------|----------------|--------------------|--------|----------|
| 700 | 973 | 0,040 | -0,040 | -221,09 | 221,09 | 1,097 | 0,912011 |
| 800 | 1073 | 0,246 | -0,246 | -1254,09 | 1254,09 | 1,763 | 0,567545 |
| 900 | 1173 | 0,417 | -0,417 | -2287,09 | 2287,09 | 2,612 | 0,382825 |
| 1000 | 1273 | 0,561 | -0,561 | -3320,09 | 3320,09 | 3,639 | 0,274789 |
| 1100 | 1373 | 0,684 | -0,684 | -4353,09 | 4353,09 | 4,831 | 0,207014 |
| 1200 | 1473 | 0,790 | -0,790 | -5386,09 | 5386,09 | 6,171 | 0,162181 |

Анализ данных приведенных в таблицах 1 и 2 показывает, что реакция:



невозможна, так как изобарно-изотермический потенциал ΔG^0_T имеет положительное значение, а $\lg K''_p$ имеет отрицательное значение, т.е. эта реакция при температурах 700–1200 $^\circ\text{C}$ и более протекает в обратном направлении, таким образом, при этих температурах термодинамически возможна только реакция:



Это объясняется тем, что при высоких температурах водород имеет большее сродство к кислороду, чем окись углерода. Иными словами CO_2 менее устойчиво, чем H_2O .

По этой причине в генераторном газе получается значительно большее количество CO , чем H_2 .

Согласно правилу действующих масс константа равновесия для этой реакции будет:

$$K^1_p = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} \text{ или } \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}};$$

$$\lg K^1_p = -\frac{2150}{T} + 2,25.$$

Определим температуру, при которой наступает равновесие, то есть эта реакция не идет:

$$\lg K_p' = 0 \Rightarrow \frac{2150}{T} = 2,25.$$

$$T = \frac{2150}{2,25} = 955,5 \text{ К или } 682,5 \text{ }^\circ\text{C}.$$

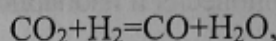
Найдем температуру, при которой изобарно-изотермический потенциал $\Delta G^0_T=0$:

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

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

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-9838}{-10,33} = 952,372 \text{ К или } 679,372 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Таким образом, реакция:



прекращается при температуре $\approx 680^\circ\text{C}$, а при температуре 810°C :

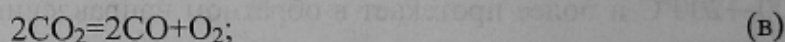
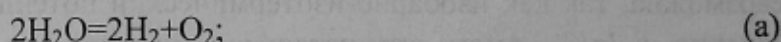
$$\lg K_p = -\frac{2150}{T} + 2,25 = -\frac{2150}{1083} + 2,25 = 0,265;$$

$$\Delta G^0_{810} = 9838 - 1083 \cdot 10,33 = -1349,39.$$

Следовательно, реакция термодинамически возможна.

В практике расчета состава газа при определении константы равновесия K_p делают соответствующие преобразования [2].

В системе, состоящей из H_2 , O_2 , CO , CO_2 и H_2O принимают, что протекают следующие реакции:



Для реакций (а)–(с):

$$K_{P_1} = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad K_{P_2} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}, \quad K_{P_3} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}.$$

Разделив (а) на (в) получаем:

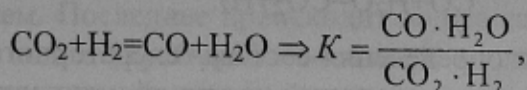
$$\frac{K_{P_1}}{K_{P_2}} = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{CO}}^2} = K_{P_3}^2;$$

$$K_{P_3} = \sqrt{\frac{K_{P_1}}{K_{P_2}}}.$$

Также:

$$\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CO_2}^2 \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CO_2}^2 \cdot P_{H_2}^2} = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2} = K.$$

Получаем константу равновесия для реакции:



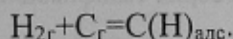
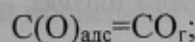
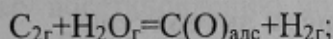
то есть той реакции, которая термодинамически возможна.

Далее при расчете равновесного состава генераторного газа берут эту константу равновесия для различных температур. Хотя в большинстве случаев берут K_p в пределах от 2 до 3 и затем методом последовательного приближения уточняют K_p . Это трудоемкая и длительная процедура.

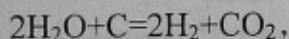
Нами найдено значение K_p для различных температур, поэтому при расчетах газовой фазы газогенератора можно пользоваться этими данными, что в большей степени упростит процедуру определения состава генераторного газа.

По данным исследований [3, 4] реакции газификации углерода водяным паром складываются из адсорбции H_2O на графите с образованием поверхностного углерод-кислородного комплекса $C(O)_{адс}$, затем десорбция CO и адсорбция водорода на графите с образованием на нем углерод-водородного комплекса $C(H_2)_{адс}$.

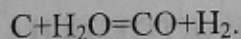
Схема протекания процесса газификации выглядит следующим образом:



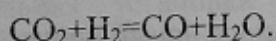
Суммарный процесс лимитируется второй реакцией — десорбцией CO в газ. Первые две реакции протекают быстро и близки к равновесному. Из этой схемы видно, что торможение реакции:



идет за счет водорода. Идет снижение концентрации на реакционной поверхности комплекса $C(O)_{адс}$ и увеличение концентрации $C(H_2)_{адс}$, то есть водород занимает активные связи на углероде доступные кислороду и тормозит образование комплекса $C(O)_{адс} = CO_{г}$ и в итоге тормозит реакцию:



Реакция водяного газа играет большую роль при протекании процесса газификации паром по схеме:

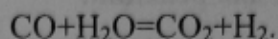


Степень развития этой реакции оказывает большое влияние на интенсивность газификации углерода. При этом существенно ускоряются реакции газификации углеродистых материалов воздействием зольных примесей. Особенно ускоряются реакции из-за присутствия в золе угля, кокса, оксидов щелочных элементов, таких как K , Na .

Добавка паров воды в исходный газ заметно замедляет реакцию водяного газа, особенно с повышением температуры. Это свидетельствует о сложной кинетической картине и переменном порядке реакции. Как установил Н.Л. Гольдштейн [5] с ростом

концентрации паров воды порядок реакции уменьшается. При 800–900°C он изменяется до единицы (при 3–5% H₂O) и до нуля при 10–15% H₂O. По мере повышения температуры при низких концентрациях H₂O (3–5%) порядок реакции несколько уменьшается, а при высоких — увеличивается.

Таким образом, при низких температурах (400–500°C) протекает реакция:



Для проверки методики определения состава генераторного газа были выполнены расчеты и сравнены результаты испытаний пилотной установки газификации угля с теоретическими.

В таблице 4 приведены теоретические и экспериментальные данные.

Таблица 4. Расчетный и экспериментальный состав генераторного газа, %

| Состав | CO ₂ | CO | H ₂ | H ₂ O | N ₂ | $K_p = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$ |
|---------------|-----------------|------|----------------|------------------|----------------|---|
| Расчетный | 5,26 | 26,5 | 11,2 | 4,32 | 53,4 | 1,94 |
| Теоретический | 8,81 | 24,9 | 9,09 | 5,99 | 55,6 | 1,86 |

Как видно из этой таблицы K_p теоретически составила 1,94, а по экспериментальным данным 1,86, то есть была получена достаточная сходимость расчетных и экспериментальных данных.

Список литературы

1. Гинзбург Д.Б. Газификация низкосортного топлива. — М.: Промстройиздат, 1950. — С. 29–31.
2. Костылев Н.А. Тепловые расчеты. Теория газификации, газогенераторы. — Томск: КУБУЧ, 1932. — С. 40.
3. Long F., Sykes K. Proceedings of the Royal Society, 1952. — v. 215. — P. 100–110.
4. Gadsby J. Proceedings of the Royal Society, 1946. — v. 187. — P. — 129–151.
5. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов. — Свердловск: Металлургиздат, 1961. — С. 105.

© Иванов А.И., Махов Г.Г., Безбородов Д.Л., Константинов Г.Е., 2002

ВАНЮКОВА Н.Д. (НМЕТАУ)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА КАЧЕСТВО МЕТАЛИЗОВАННОГО ПРОДУКТА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКАТЫШЕЙ

В последние годы разрабатывается новый процесс прямого получения железа из отходов металлургической промышленности и железных руд. В представленной работе изложены фундаментальные исследования основных факторов, определяющих такие явления, как восстановление, спекание, поведение окатышей при восстановлении, разбухание, разрушение и др.

Традиционная схема производства стали: коксохимическое производство — доменная печь — кислородный конвертер, является наиболее важной в настоящее время. Схема производства стали без коксохимического производства осуществлена в процес-