



ХИЙЖҮҮЛЭХ УРВАЛЫН ТЭНЦВЭРИЙН ТОГТМОЛЫГ ТОДОРХОЙЛОХ СУДАЛГАА

А.Түмэнбаяр¹, Б.Авид², Ч.Дашипунцаг¹

¹ ХШУТИС-Эрчим хүчний сургууль

² Шинжлэх Ухааны Академи
Цахим шууда: tumeer_79@must.edu.mn

Редакцид ирүүлсэн: 2017.03.18

ХУРААНГУЙ

Нүүрсийг хийжүүлэх процессын дүнд үүсэх хийн найрлагад нөлөөлдөг урвалын тэнцвэрийн тогтмолыг онолын үндсэн ойлголтоос нь хөөн тайлбарлаж, хатуу түлшийг хийжүүлэх процессын голлох урвалуудтай холбон, тэдгээрийг илэрхийлэх тэнцвэрийн тогтмолыг тодорхойлох арга зүйг судлан Гибссийн энергийн аргыг хийжүүлэлтийн тооцоонд ашиглахад тохиромжтой гэж үзлээ.

Түлхүүр үгс: Урвалын тэнцвэрийн тогтмол, хийжүүлэлт, хийн найрлага, температур;

ОРШИЛ

Нүүрсийг хийжүүлэх процесс нь түүнийг халаан дэгдэмхий бодисыг зайлуулах, улмаар үүссэн коксыг (char) исэлдүүлэн CO₂ болон CO үүсгэх зорилготой бөгөөд хийн генераторт явагдах хийжүүлэлтийн процессыг хатаалт, пиролиз, хийжүүлэлт (ангижруулалт, исэлдүүлэлт) ба үнс ба шаарга зайлуулах гэсэн бүсүүдэд хуваадаг. Хийжүүлэх процессыг явуулах нөхцөл, параметр, технологийн онцлогоос хамааруулан дараах байдлаар ангилна. Үүнд:

1. Шатах хийн дулаан гаргах чадвараар, МДж/м³: бага дулаан гаргах чадвартай, 4.18-6.7;
2. дундаж дулаан гаргах чадвартай хий 6.7-18.8; өндөр дулаан гаргах чадвартай хий 31-40;

3. Хийн зориулалтаар нь: эрчим хүчний (шууд шатаах), технологийн (нийлэг хий буюу устөрөгч, техникийн нүүрстөрөгчийн үйлдвэрлэл);
4. Түлшний ширхэглэлээр нь: том, нарийн ширхэглэлтэй, тоосон нүүрсний хийжүүлэлт;
5. Үлээх агентийн төрлөөр нь: агаарын, уур-агаарын, хүчилтөрөгчийн, уур-хүчилтөрөгчийн, уурин;
6. Эрдэслэг хольцийг ялгах байдлаар нь: нойтон, хуурайгаар үнс зайлуулах, шингэнээр шааргыг зайлуулах;
7. Хийжүүлэлтийн даралтаар нь: атмосферын даралтын 0.1-0.13 МПа, дунд даралтын 2- 3 МПа хүртэл, өндөр даралтын 2 - 3 МПа-аас дээшхи;
8. Түлшний хийжүүлэлтийн үеийн

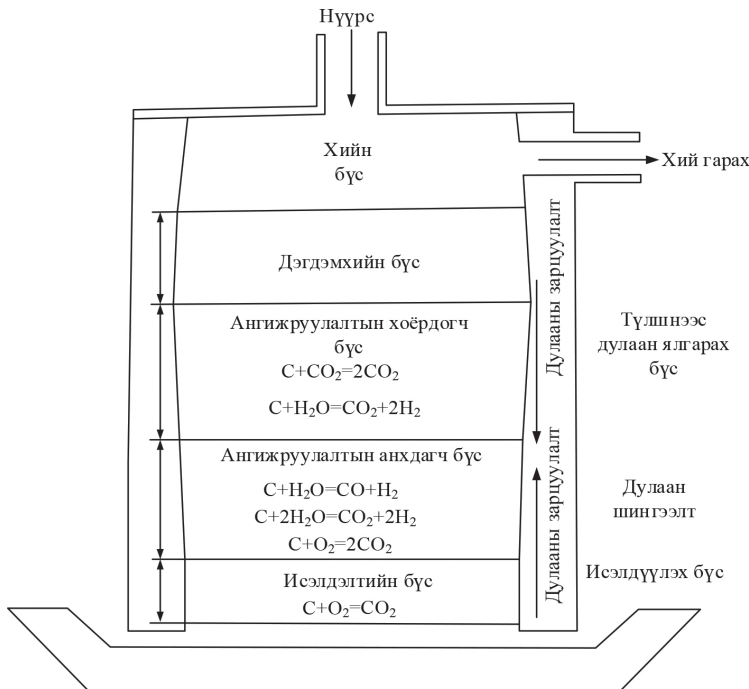
хөдөлгөөний төлөвөөр нь: буцламтгай болон хуурмаг шингэрүүлсэн давхаргатай, тоосон нүүрсний урсгалтай;

9. Хийжүүлэлтийн температураар нь: нам температурын $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ хүртэл, дунд температурын $800 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, өндөр температурын $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -аас дээш;
10. Хийжүүлэлтийн процессын дулааны балансаар нь: хатуу, шингэн, хийн түлшний шаталттай дотоод болон гадаад дулааны эх үүсвэртэй гэж ангилдаг [1].

Орчин цагт Лурги, Винклер, Копперс-Тотцекийн, Велман-Галушийн болон бусад олон төрлийн хийн генераторуудыг ашиглаж байна [2-3]. 1-р зурагт хийн генератор дотор явагдах хийжүүлэлтийн процессийн схемийг үзүүлэв. Реакторын доод хэсэгт байрлах ул ширмэн дороос хийжүүлэлтийн үлээлгийн агент (халсан уур ба хүчилтөрөгч)-ийн тасралтгүй урсгалтай байх ба түүний дээр шатаалтын буюу исэлдэлтийн бүс орших бөгөөд энд CO ба CO_2 үүсэх үндсэн урвалууд явагдана.



Эхний ангижруулалтын бүсэд халсан устөрөгч (H_2) үүсгэх үндсэн процесс нүүрстөрөгч усны ууртай урвалд орж явагдана.



Зураг 1. Хийн генератор дахь урвалын бүсүүд



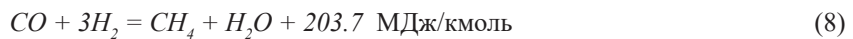
Улмаар хоёр дахь ангижруулалтын бүсэд дараах үндсэн урвалууд явагдана.



Урвалын тэгшитгэлүүдээс үзэхэд исэлдүүлэлтийн болон ангижруулалтын бүсэд нүүрстөрөгчийн диоксид кокстой урвалд нүүрстөрөгчийн моноксид үүсдэг.



Нүүрстөрөгчийн моноксид ба устөрөгчийн хоорондох урвал явагдсанаар метан үүсэх ба энэ нь дулааны нөлөөлөлд орж метан задрах процесс болдог.



Хийн генераторт экзотерм ба эндотерм урвалууд явагдах ба Ле Шатальегийн зарчим ёсоор тухайн хэсэг дэх экзотерм урвалын тэнцвэр нь температур өсөхөд энэ хэсэг дэх процесст оролцох материалын бүрдэл рүү, харин тухайн мөчид температур буурахад урвалын бүтээгдэхүүний бүрдэл рүү шилждэг. Ийм маягаар процессын температур, мөн түлш болон бусад исэлдүүлэгчийн харилцан үйлчлэлийн онцлог зэрэг төрөл бүрийн хүчин зүйлсээс хамааруулан CO/CO_2 харьцааг тогтооно.

Дээр өгүүлсэнчлэн шатах хийн найрлага нь 5 үндсэн хэсгээс бүрдэх ба тэдгээрийг олохын тулд 5 үл мэдэгдэгч бүхий тэгшитгэлийг бичиж, шаталтын урвалд оролцож буй бүтээгдэхүүнүүдийн хэмжээг молиор илэрхийлэх ба мөн шаардагдах усны уурын хэмжээг тодорхойлдог. Нэг молекул нүүрстөрөгчөөс нэг молекул CO , эсвэл нэг молекул CO_2 бий болох бөгөөд эхний тэгшитгэлээс харахад 5.7 моль нүүрстөрөгчөөс 5.7 моль CO ба CO_2 үүсэж байна.



Хоёр дахь тэгшитгэлээр $C + H_2O = CO + H_2$ урвалын дагуу нэг молекул H_2O –аас нэг молекул устөрөгч (H_2) үүснэ.



Хийн генераторт явагдах үндсэн тэгшитгэл нь $CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$ хэлбэртэй байх ба энэ урвалын тэнцвэрийн тэгшитгэл нь $k = \frac{CO \cdot H_2O}{CO_2 \cdot H_2}$ (12) болно.

Энэ тогтмол нь температураас хамаарч

өөрчлөгддөг.

Хэрэв агаарт нэг атом хүчилтөрөгчид 1.9 моль азот ноогддог гэдгээс тооцвол, шаталтын урвалд оролцох нэг моль азотод $\frac{N_2}{1.9}$ атом хүчилтөрөгч ноогдож байна.



Тав дахь үндсэн тэгшитгэлийг хийн генераторын дулааны балансын тэгшитгэлээс гарган авна [8].

$$73726CO + 63286H_2 + 5506N_2 + 6500H_2O + 8321CO_2 = 517976 \quad (14)$$

Эдгээр таван тэгшитгэлийг ашиглан урвалын тэнцвэрийн тогтмол “к” хийжүүлэлтийн үеийн температураас

хэрхэн хамаарахыг судалж тодорхойлохыг зорилоо.

МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Химийн урвалд орж байгаа бодисын концентрацаас химийн урвалын хурд хамаарах хамааралдээр үндэслэн Норвегийн эрдэмтэн К.М.Гульдберг болон П.Вааге нар 1867 онд анх масс үйлчлэлийн хуулийг гаргасан бөгөөд түүнийг термодинамикийн

талаас нь тооцоолж болохыг Ф.Габер 1907 онд анх нийлмэл аммиакийг гарган авахдаа боловсруулсан байна. Тэрбээр даралт болон эзлэхүүн тогтмол үеийн химийн урвалын тэгшитгэлээс дараах тэнцэтгэлийг гарган авсан байна [8].

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2} \quad (15)$$

Энд: K-урвалын тэнцвэрийн тогтмол; Q- урвалын дулааны эффект; T-үнэмлэхүй температур; R-хийн тогтмол.

15-р тэгшитгэлийг интегралчлан хувиргавал дараах хэлбэртэй болно.

$$\ln K = - \int \frac{Q}{RT^2} dT + C \quad (16)$$

Тэрээр өгөгдсөн температурын үед K-ийн утга өгөгдөхгүй, интегралын тогтмол

C өөрчлөгдөхгүй гэж үзээд дараах байдлаар интегралыг тодорхойлсон байна.

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} - \frac{Q}{RT^2} dT = - \frac{Q}{R} \int_{T_1}^{T_2} - \frac{dT}{T} \quad (17)$$

Эндээс

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (18)$$

Дээрх тэгшитгэлд байгаа Q буюу дулааны эффектийн утга нь температураас хамаарна. Үүнийг Кирхгофийн үндсэн

тэгшитгэлд эмпирикийн зэргийн тэгшитгэлээр хамааруулан тодорхойлсон байдаг [9].

$$Q = Q_0 + \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta eT^3 + \dots \quad (19)$$



19-р тэгшитгэлийг 16-р тэгшитгэлд орлуулан тавихад тэгшитгэл доорх хэлбэртэй болно.

$$\ln K = - \int \frac{Q_0}{RT} dT + \int \frac{\Delta a}{RT} dT + \int \frac{\Delta b}{2R} dT + \int \frac{\Delta eT}{3R} dT + \dots + C \quad (20)$$

Дээрх 20-р тэгшитгэлийг интегралчлан хувиргавал Габерын тэгшитгэл гарна [9].

$$\ln K = \frac{Q_0}{RT} + \frac{\Delta a \ln T}{R} + \frac{\Delta b T}{2R} + \frac{\Delta e T^2}{3R} \dots + C \quad (21)$$

Түүнчлэн энд өгүүлж буй урвалын тэнцвэрийн тогтмолыг Гессийн хуульд тулгуурлан Гибсс болон Гельмгольц нарын тодорхойлсон энергийн өөрчлөлтүүдийг ашиглан тодорхойлсон байдаг.

Г.И.Гесс 1840 онд нээсэн термохимийн үндсэн хуулиар урвалын дулааны эффект нь урвал явагдах нөхцөлөөс хамаарахгүй ($P=\text{const}$ ба $V=\text{const}$), зөвхөн системийн эхний ба эцсийн төлвөөс хамаарах ба урвалд орж байгаа болон түүнээс үүссэн бодисуудын төлвийг тодорхойлно гэжээ [9].

Ер нь термодинамик талаасаа урвалын тэнцвэрийн тогтмолыг тодорхойлоход

Гиббсийн энерги

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (22)$$

Гельмгольцийн буюу чөлөөт энерги

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (23)$$

Энд: ΔS -химийн урвалын энтропийн өөрчлөлт,

Практик тооцоонд ихэвчлэн тэнцвэрийн тогтмолыг урвалд орж буй болон урвалаас үүссэн бодисуудын хэсгийн даралтаар (K_p) эсвэл концентрациар (K_c) илэрхийлдэг.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (24)$$

Энэ тэгшитгэлээс хэсгийн даралтаар илэрхийлсэн тэнцвэрийн тогтмолыг $\ln K_p = -\Delta G_T^0/RT$, процесс $V=\text{const}$ ба $T=\text{const}$ нөхцөлд явагдана гэвэл концентрацаар илэрхийлсэн тэнцвэрийн тогтмолыг $\ln K_c = -\Delta F_T^0/RT$

түүний гол термодинамикийн тодорхойломж болсон даралт-температур тогтмол үеийн потенциал энерги буюу Гиббсийн энерги (ΔG), эзэлхүүн-температур тогтмол үеийн потенциал энерги буюу Гельмгольцийн энерги (ΔF) чухал нөлөөтэй байдаг. Өөрөөр хэлбэл урвал тэнцвэрт орох үед $\Delta G=0$, $\Delta F=0$ буюу Гиббсийн ба Гельмгольцийн (чөлөөт энерги) энергийн утгууд нь хамгийн бага утгандаа хүрдэг.

Иймд тэнцвэрийн төлөвд орсон системийн хувьд дээрх энергүүдийг дараах байдлаар тодорхойлдог.

Хэрэв урвалд орж байгаа бүх бодис стандарт төлөвд оршиж байна гэж үзвэл, үүнийг изотерм урвал гэж үзээд тэгшитгэлийг дараах байдлаар бичнэ [9]:

тодорхойлно.

1886 онд Я.Вант-Гофф өөрийн нэрээр нэрлэгдсэн изобар нөхцөлд явагдах урвалын тэнцвэрийн тогтмолыг илэрхийлэх гаргалгааг туршилтаар тодорхойлсон байна [10].

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} \quad (25)$$

Вант-Гоффийн аргачлалаар тооцоход $\Delta_r H_T^0 > 0$ үед эндотерм урвал явагдаж температур нэмэгдэхэд урвалын тэнцвэрийн тогтмол өсөх ба химийн тэнцвэр урвалын бүтээгдэхүүний талд үйлчлэх ба эсрэг тохиолдолд $\Delta_r H_T^0 < 0$ үед экзотерм урвал явагдаж температур нэмэгдэхэд тэнцвэрийн тогтмол бууран химийн тэнцвэр урвалд орох бодисуудын талд үйлчилнэ. Харин $\Delta_r H_T^0 = 0$ үед тэнцвэрийн тогтмол температураас хамаардаггүй байна.

$$\log K_P = -36.72508 - \frac{3994.704}{T} - 4.462408 \cdot 10^{-3} T + 0.671814 \cdot 10^{-6} T^2 + 12.220277 \cdot \log T \quad (26)$$

томъёог ашиглан тооцох аргачлалыг хэрэглэн судалгааны үр дүнг боловсрууллаа [4-7].

ҮР ДҮН

Эхлээд Гиббсийн энергийн хамгийн бага утгын үеийн тэнцвэрийн тогтмолыг тооцоолов. Ингэхдээ доор үзүүлсэн томъёонуудыг ашиглан хийжүүлэлтийн үеийн температур 350-1500°C байхад урвалд орох болон түүнээс гарах бүтээгдэхүүний дулаан багтаамжуудыг температурын утга болгон авч, улмаар даралт тогтмол үеийн дундаж дулаан багтаамжийг тооцон түүнээс хамааруулан Гиббсийн энергийн хэмжээг тодорхойлон тэнцвэрийн тогтмолын утгыг гаргасан болно.

Оросын эрдэмтэн Г.И.Дешалит, С.Д.Бесков болон АНУ-ын эрдэмтэн В.Гумз нар өөрсдийн бүтээлдээ дээр дурьдсан аргачлалуудыг онцлон авч үздэг.

Бид өөрсдийн судалгааны хүрээнд мөн дээр дурьдсан аргуудыг харьцуулан үзэж Гиббсийн энергийн хамгийн бага утгын үеийн тэнцвэрийн тогтмол болон хийжүүлэх урвалын гол урвал болсон $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ дээр

Тооцоонд зарим нэг хэмжигдэхүүнүүдийг ижил нөхцөлд буюу техникийн хэвийн нөхцөлд тооцож байгаа гэдгээр нь тусгайлсан хүснэгтүүдээс шууд авч ашигласан. Тухайлбал, нүүрстөрөгчийн диоксид (CO_2), нүүрстөрөгчийн моноксид (CO), усны уур (H_2O), устөрөгч (H_2)-ийн температураас хамаарсан дулаан багтаамжийн тэгшитгэлийн коэффициентүүдийн алгебр нийлбэр, 298 К температурын үеийн дулаан агуулалт, энтропи зэргийг тооцоонд хүснэгтүүдээс авч хэрэглэв [10].

Хүснэгт 1. Тооцонд ашигласан хийн стандарт утгууд

| Хийн нэр | Тэмдэглэгээ | $\Delta_r H_{298}^0$, кДж/ моль | $\Delta_r S_{298}^0$, кДж/ мольК | $C_p^0 = f(T)$ тэгшитгэлийн коэффициент, Дж/мольК | | | Температурын зайц, °К |
|-------------------------|----------------------|--|---|--|---------|---------|--------------------------|
| | | | | а | в | с | |
| Нүүрстөрөгчийн диоксид | CO_2 | -393.51 | 213.66 | 44.14 | 0.00904 | -854000 | 298-2500 |
| Нүүрстөрөгчийн моноксид | CO | -110.5 | 197.55 | 28.41 | 0.0041 | -46000 | 298-2500 |
| Усны уур | H_2O | -241.84 | 188.72 | 30 | 0.01071 | -33000 | 298-2500 |
| Устөрөгч | H_2 | 0 | 130.52 | 27.28 | 0.00326 | 50200 | - |



Даралт тогтмол үеийн дулаан багтаамжийг 1-р хүснэгтэнд үзүүлсэн тэгшитгэлийн коэффициентүүдийг ашиглан өгөгдсөн температурын нөхцөлд дараах томъёогоор тодорхойлов.

$$Cp = a + bT + cT^2 \quad (27)$$

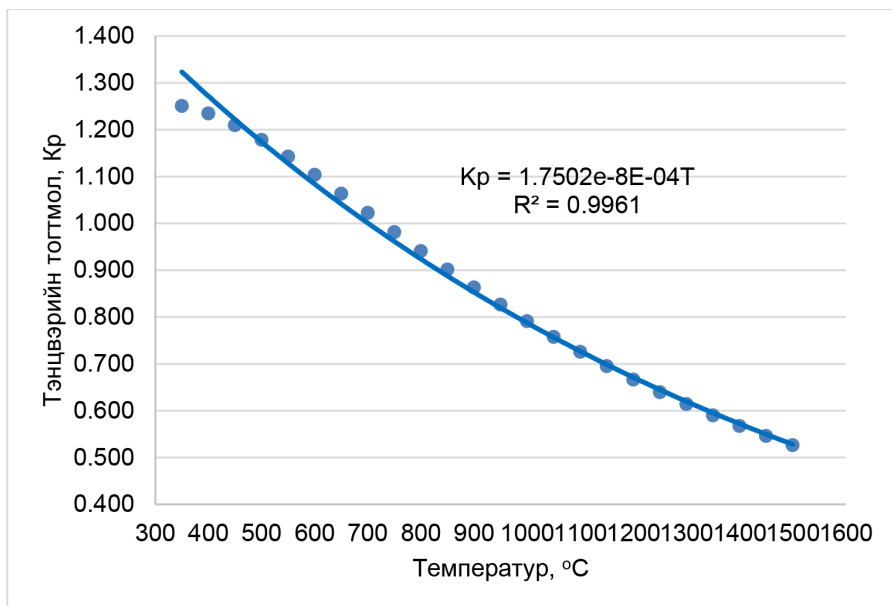
Харин 298 К температурын үеийн Гибссийн энергийн утгыг мөн хүснэгтэнд үзүүлсэн хийн дулаан агуулалт, энтропийн утгаар дараах томъёогоор тооцов.

$$\Delta G_{298}^0 = H_{298}^0 + 298 \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (28)$$

Өгөгдсөн температурын үеийн Гибссийн энергийн хэмжээг доорхи томъёогоор тооцож, улмаар урвалын тэнцвэрийн тогтмолыг тодорхойлон 2-р зурагт үзүүллээ.

$$\Delta G_{298}^T = \Delta rH_T^0 + T \cdot \Delta rS_T^0 \quad (29)$$

$$\Delta G_{298}^T = -RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = \frac{\Delta G_{298}^T}{RT} \quad (30)$$

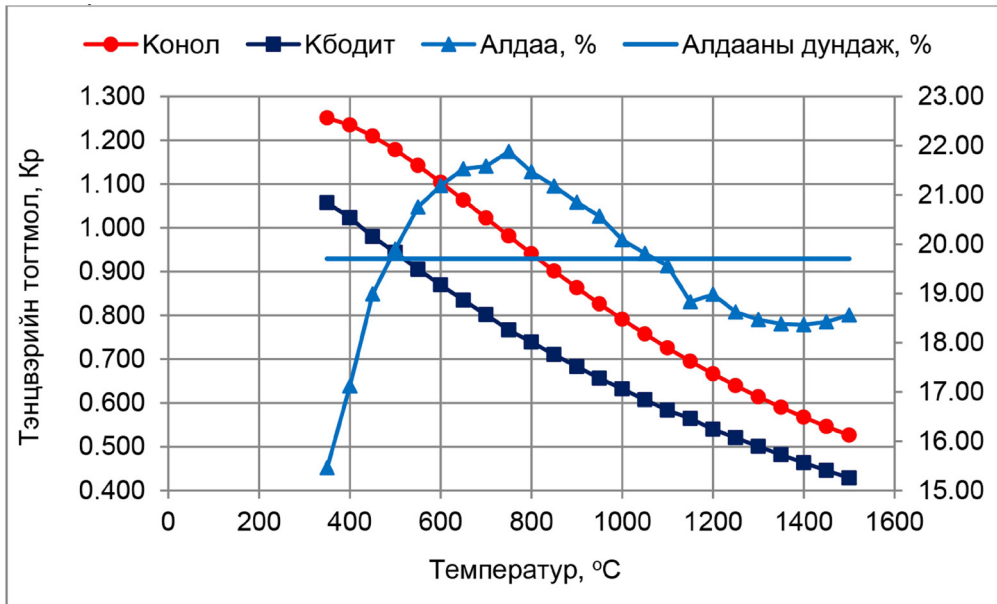


Зураг 2. Температур ба тэнцвэрийн тогтмолын хоорондын хамаарал

Дээрх зургаас харахад температурын утга нэмэгдэх тутам урвалын тэнцвэрийн тогтмол буурч байгаа ба тэдгээрийн хоорондын хамаарал нь $K_p = 1.7502 \cdot e^{-8 \cdot 10^{-4} T}$, $R^2 = 0.9961$ байна. Өөрөөр хэлбэл энэ тооцооны үр дүн нь Гибссийн энергийн утга багассаар тэг хүрэхэд урвал тэнцвэрт ордог

гэсэн онолын ойлголтыг батлаж байгаа юм.

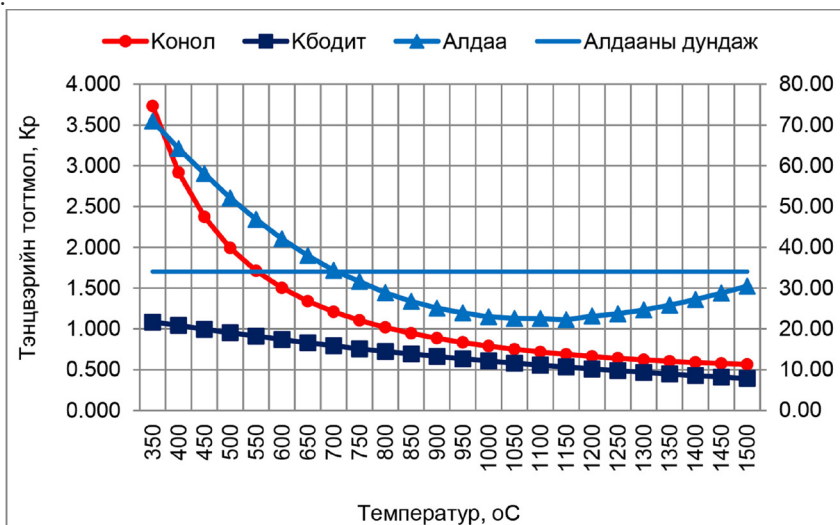
Тооцоогоор гаргасан тэгшитгэлд бодит утга буюу туршилтын температурын утгыг орлуулан тооцож үзэхэд онолын утгаас дараах зөрүүтэй буюу алдааны дундаж нь 19.7%-иар зөрж байгааг дараах зургаас харж болно.



Зураг 3. Гибссийн энергийн аргаар тооцсон тэнцвэрийн тогтмол ба температурын хамаарал

Хийжүүлэлтийн үндсэн урвал болох $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ дээр бичсэн $\log K_p = -36.72508 - \frac{3994.704}{T} - 4.462408 \cdot 10^{-3} T + 0.671814 \cdot 10^{-6} T^2 + 12.220277 \cdot \log T$ логарифм тэгшитгэлээр тэнцвэрийн тогтмолыг тооцлоо.

Энэ аргаар тооцсон тэнцвэрийн тогтмол ба температурын хоорондын хамаарал болон бодит, онолын утгуудын хоорондын зөрүү, тооцооны алдааг тооцсон үр дүнг 4-р зурагт үзүүлэв.

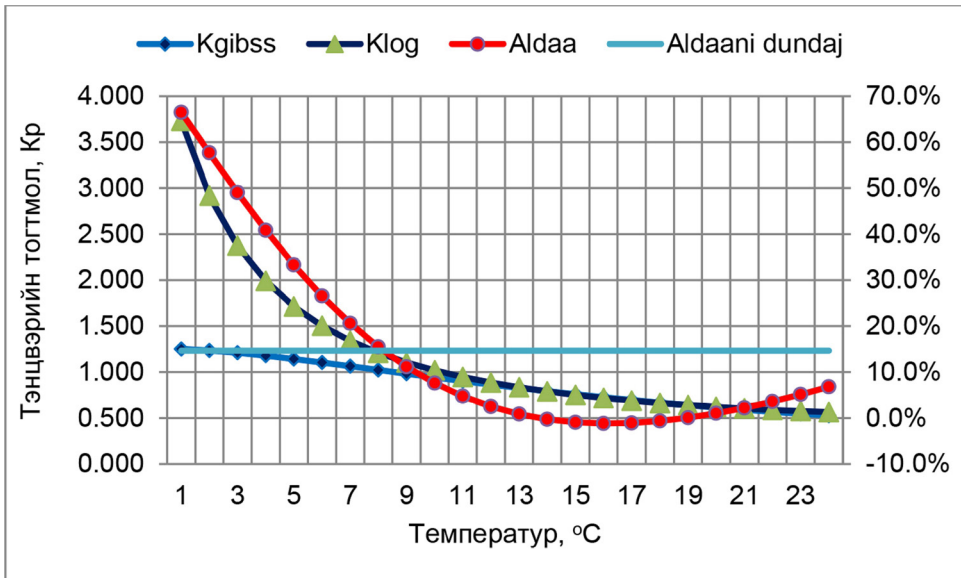


Зураг 4. Логарифм тэгшитгэлээр тооцсон тэнцвэрийн тогтмол ба температурын хамаарал

Дээрх зургаас тооцоход онолын ба бодит утга ихээхэн зөрүүтэй буюу алдааны дундаж утга нь 34.05% байна.

Логарифмийн болон Гибссийн энергийн

аргаар тооцсон тэнцвэрийн тогтмолын утгыг харьцуулахад алдааны дундаж утга 14.64% байгаа ба үүнийг 5-р зурагт үзүүлээ.



Зураг 5. Гибссийн ба Логарифмийн аргаар тооцсон тэнцвэрийн тогтмолын харьцуулалт

ДҮГНЭЛТ

Гибссийн энергийн аргаар тэнцвэрийн тогтмолыг тооцоход онолын ба бодит утгын зөрүү дундажаар 19.7%, логарифм аргаар тооцоход алдааны дундаж утга 34.05% байна.

Гибссийн ба логарифм тэгшитгэлээр тооцох аргуудыг хооронд нь харьцуулахад температур нэмэгдэхэд тэнцвэрийн тогтмол

буурна гэсэн онолын ойлголт нь батлагдаж байгаа бөгөөд хоёр аргын хоорондын зөрүү дундажаар 14.64% байна.

Эцэст нь дүгнэхэд Гибссийн энергийн арга нь илүү нарийвчлалтай, алдаа бага тул хийжүүлэлтийн тооцоонд ашиглахад тохиромжтой гэж үзлээ.

НОМ ЗҮЙ

1. Г.Д. Харлампович, Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия. 1986.-496., ил.
2. В.С. Альтицеллер. Новые процессы газификации твердого топлива. М.: Недра, 1976.-200 с.
3. Г.Н. Сеченов, В.С. Альтицеллер. Газогенераторы для производства энергетических газов из твердого топлива // Газовые процессы. Получение энергетических и технологических газов. - М.: Наука, 1967. 41-49.
4. Wilhelm Gumz. Gas producers and Blast furnace. 1950
5. Г.И. Деушалит. Расчеты процессов газификаций топлива



6. *Н.Г.Юдушкин. Газогенераторные тракторы. Москва. 1955*
7. *С.Д.Бесков. Техно-химические расчеты. Москва. 1962.*
8. *Л.П.Владимиров. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. Издательство "Металлургия" Москва 1970.*
9. *Г.П.Духанин, В.А.Козловцев. Термодинамические расчеты химических реакций. Учебное пособие. Волгоград. 2010.*
10. *Л.В.Цыро, С.Я.Александра. Физическая химия: Химическое равновесие. Учебно-методическое пособие. Томск. 2012.*



DETERMINATION OF EQUILIBRIUM CONSTANT OF THE COAL GASIFICATION REACTION

A. Tumenbayar^{1*}, B. Avid², Ch. Dashpuntsag¹

¹ *School of Power Engineering, Mongolian University of Science and Technology*

² *Mongolian Academy of Sciences*
E-mail: tumee_79@must.edu.mn

Thermodynamic equilibrium modeling approach is widely used to evaluate the performance of gasification system in terms product gas composition and efficiency. Gibbs energy minimization and logarithm equation methods are applied in modelling the coal gasification process. The results show that the Gibbs energy minimization method is better for estimating equilibrium constant of the coal gasification process.

Keywords: *Equilibrium constant of reaction, gasification, gas composition, temperature;*