



Termodynamická analýza splyňovania uhlia.

Máj 2014

Riešitelia:

1. doc. Ing. Jaroslav LEGEMZA, PhD. Jaroslav.Legemza@tuke.sk +421 55 602 3155
2. doc. Ing. Juraj Branislav ĎUROVE, PhD.
3. doc. Ing. František MOLNÁR, CSc.

Cieľ projektu:

Cieľom projektu bolo termodynamické štúdium splyňovania uhlia s cieľom stanovenia termodynamických a teplotných podmienok vzniku procesného plynu. Cieľom termodynamického štúdia bolo aj vytvorenie základného nástroja na realizáciu laboratórnych experimentov, v ktorých by sa v ďalšej fáze výskumného projektu sledovali vplyvy zvolených faktorov na kvalitu získaného procesného plynu.

Realizované úlohy:

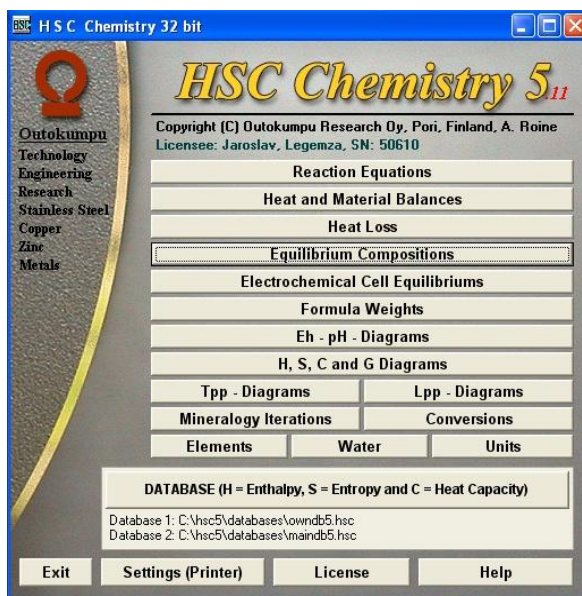
1. stanovenie termodynamických a teplotných podmienok,
2. vytvorenie základného nástroja na realizáciu laboratórnych experimentov.

Použité metodiky:

1. termodynamické štúdium,
2. základné chemické reakcie splyňovania uhlia,
3. výpočet rovnovážneho zloženia.

Hlavná metodika:

Výpočet rovnovážneho zloženia



Termodynamický program HSC CHEMISTRY 5.11

Výsledky:

1. Tvorba základných zložiek procesného plynu ($\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ a $\text{CH}_4(\text{g})$) je veľmi závislá na teplote reakčného prostredia a na aktivite jednotlivých plynných zložiek.
2. Pre zabezpečenie obsahu plynných zložiek $\text{CO}(\text{g})$ a $\text{H}_2(\text{g})$ vo vzniknutom procesnom plyne z reakcie uhlíka s vodnou parou je potrebné jeho teplotu udržiavať cca nad 700°C . Pod touto teplotou je reálnejší priebeh reakcie tvorby $\text{CH}_4(\text{g})$ z reakcie uhlíka a vodíka.
3. Z porovnania priebehu uvažovaných chemických reakcií v závislosti od teploty vyplýva, že v celom uvažovanom teplotnom intervale ($400 - 1000^\circ\text{C}$) budú prebiehať len reakcie uhlíka s vodnou parou a kyslíkom. Reakcie uhlíka len s vodnou parou budú termodynamicky prebiehať až pri vyšších teplotách ($800 - 900^\circ\text{C}$).
4. V rámci reakcie uhlíka s vodnou parou a kyslíkom (reakcia I – nižšie vstupné počty mólov reaktantov) sú nad teplotou 700°C majoritné plynné zložky $\text{CO}(\text{g})$ a $\text{H}_2(\text{g})$. V teplotnom intervale $700 - 1000^\circ\text{C}$ je rovnovážne zloženie $\text{CO}(\text{g})$ cca $34 - 92 \text{ mol}\%$ a $\text{H}_2(\text{g})$ cca $6 - 47 \text{ mol}\%$. V uvedenom teplotnom intervale je rovnovážne zloženie $\text{CH}_4(\text{g})$ len cca $0 - 2,5 \text{ mol}\%$. Široký interval rovnovážneho zloženia $\text{CO}(\text{g})$ a $\text{H}_2(\text{g})$ súvisí s veľkým rozsahom podstechiometrických a nadstechiometrických vstupných množstiev vodnej pary a kyslíka ($10 - 120\%$).

-
5. So znižujúcim sa množstvom vstupnej vodnej pary (reakcia I) sa zvyšuje koncentrácia $\text{CO}_{(g)}$ a zároveň sa znižuje koncentrácia $\text{H}_2_{(g)}$ a $\text{CH}_4_{(g)}$.
 6. So znižujúcim sa množstvom kyslíka (reakcia I) sa znižuje koncentrácia $\text{CO}_{(g)}$ a zároveň sa zvyšuje koncentrácia $\text{H}_2_{(g)}$ a $\text{CH}_4_{(g)}$. Rovnovážne zloženie $\text{H}_2_{(g)}$ a $\text{CH}_4_{(g)}$ je najvyššie pri podstechiometrickom vstupnom množstve kyslíka 10% (0,238 kmol O_2) a súčasne pri stechiometrickom vstupnom množstve vodnej pary 100% (3,568 kmol H_2O).
 7. Koncentrácie $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{H}_2_{(g)}$ sú v celom uvažovanom rozsahu vstupných množstiev vodnej pary a kyslíka najvyššie pri teplote 1000°C (reakcia I).
 8. Koncentrácia $\text{CH}_4_{(g)}$ je v celom uvažovanom rozsahu vstupných množstiev vodnej pary a kyslíka vyššia pri teplote 700°C ako pri teplote 1000°C (reakcia I). Termodynamicky sa tým potvrdil mechanizmus tvorby $\text{CH}_4_{(g)}$ pri nižších teplotách.
 9. Výhodou systému chemickej reakcie uhlíka s vodnou parou a kyslíkom (reakcia I – nižšie vstupné počty mólov reaktantov) je nízka koncentrácia vodnej pary $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ v produktoch splyňovania.
 10. V rámci systému chemickej reakcie uhlíka s vodnou parou a kyslíkom (reakcia I) sú výhodné modelové termodynamické sústavy splyňovania uhlia pri stechiometrickom vstupnom množstve vodnej pary a minimálnych množstvách kyslíka.
 11. V rámci reakcie uhlíka len s vodnou parou (reakcia II) sú nad teplotou 700°C majoritné plynné zložky $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{CH}_4_{(g)}$. V teplotnom intervale 700 - 1000°C je rovnovážne zloženie $\text{CO}_{(g)}$ cca 33 – 64 mol% a $\text{CH}_4_{(g)}$ cca 23 – 32 mol%.
 12. V rámci reakcie uhlíka len s vodnou parou (reakcia II) sa pri teplote 700°C nemení rovnovážne zloženie plynných produktov $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{CH}_4_{(g)}$ s meniacim sa množstvom vstupnej vodnej pary. Menia sa len rovnovážne množstvá týchto plynných produktov.
 13. V rámci reakcie uhlíka len s vodnou parou (reakcia II) sa pri teplote 1000°C zvyšuje rovnovážne zloženie plynných produktov $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{CH}_4_{(g)}$ so znižujúcim sa množstvom vstupnej vodnej pary až po hodnotu 5,709 kmol $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Pod touto hodnotou sa rovnovážne zloženie plynných produktov $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{CH}_4_{(g)}$ už nemení. Menia sa len rovnovážne množstvá týchto plynných produktov.
 14. Pri podstechiometrickom množstve vstupnej vodnej pary (10 – 90% $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) sa v rámci reakcie
-

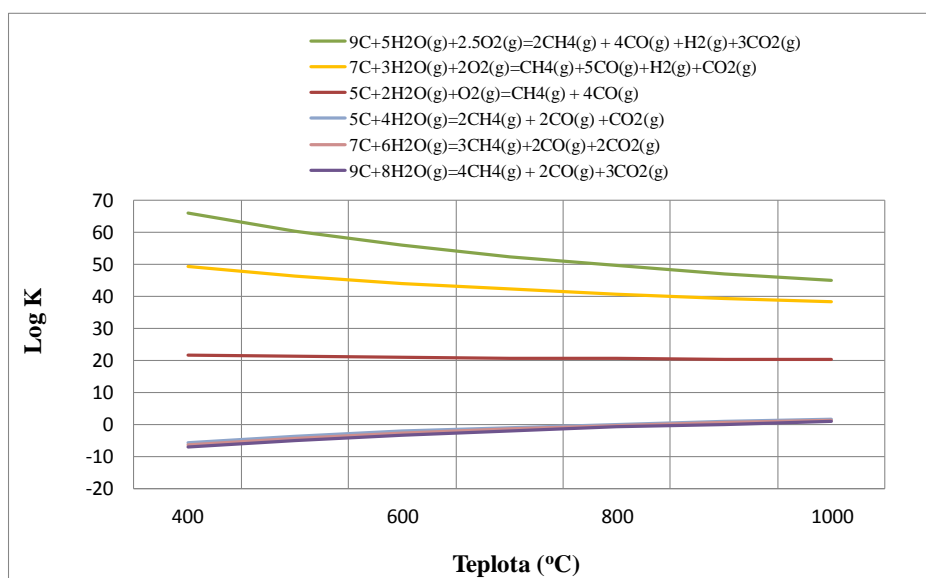
uhlíka len s vodnou parou (reakcia II) zvyšuje koncentrácia $\text{CH}_4(\text{g})$ priamo úmerne s teplotou. Pri teplotách 900 - 1000°C je rovnovážne zloženie $\text{CH}_4(\text{g})$ cca 30 – 32 mol%. Pri teplote 700°C je rovnovážne zloženie $\text{CH}_4(\text{g})$ cca 27 – 28 mol%.

15. Vyššie rovnovážne zloženie $\text{CH}_4(\text{g})$ pri vyšších teplotách (900 - 1000°C) súvisí s poklesom rovnovážneho zloženia $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ v produktoch splyňovania pri týchto teplotách.
16. Pri stechiometrickom a nadstechiometrickom množstve vstupnej vodnej pary (100 – 130% $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) je v rámci reakcie uhlíka len s vodnou parou (reakcia II) najvyššia koncentrácia $\text{CH}_4(\text{g})$ pri teplotách cca 750 - 800°C. Pri týchto teplotách je rovnovážne zloženie $\text{CH}_4(\text{g})$ cca 26 – 29 mol%.
17. Nevýhodou systému chemickej reakcie uhlíka len s vodnou parou (reakcia II) je vysoká koncentrácia vodnej pary $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ v produktoch splyňovania.
18. V rámci reakcie uhlíka s vodnou parou a kyslíkom (reakcia III – vyššie vstupné počty mólov reaktantov) sú v rámci celého sledovaného teplotného intervalu 700 - 1000°C majoritné plynné zložky $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Aj keď táto reakcia je z termodynamického hľadiska veľmi výhodná, pri výraznejšom zvýšení počtu vstupných mólov $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (nad 5 kmol) a $\text{O}_2(\text{g})$ (nad 4 kmol) sa vytvárajú nevýhodné podmienky pre splyňovanie uhlia a získania požadovaných výhrevných plynných zložiek ($\text{CO}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ a $\text{CH}_4(\text{g})$).
19. V rámci termodynamického štúdia je potrebné proces splyňovania uhlia hodnotiť komplexne s uvažovaním ďalších chemických reakcií. Ak by sa uvažovalo v systéme chemickej reakcie uhlíka len s vodnou parou aj s prítomnosťou vodíka $\text{H}_2(\text{g})$, boli by produktami splyňovania majoritné plynné zložky $\text{CO}(\text{g})$ a $\text{H}_2(\text{g})$, zložka $\text{CH}_4(\text{g})$ by bola minoritná a jej koncentrácia by bola najvyššia do teplôt cca 600 - 700°C.
20. V rámci termodynamického štúdia je potrebné proces splyňovania uhlia hodnotiť aj z hľadiska vplyvu tlaku na vznik plynných produktov procesného plynu.
21. Pre ďalšie riešenie problematiky vzniku procesného plynu v rámci splyňovania uhlia sa odporúča realizovať aj materiálovo – tepelnú bilanciú jednotlivých modelových sústav.
22. Pri ďalších výpočtoch sa odporúča uvažovať s reálnym chemickým zložením uhlia (obsah pevného uhlíka, prchavej horľaviny a popolovín) a s reálnym zložením plynných médií, ktoré sa použijú na splyňovanie.
23. Aktuálne vypočítané rovnovážne množstvá a rovnovážne zloženia plynných produktov

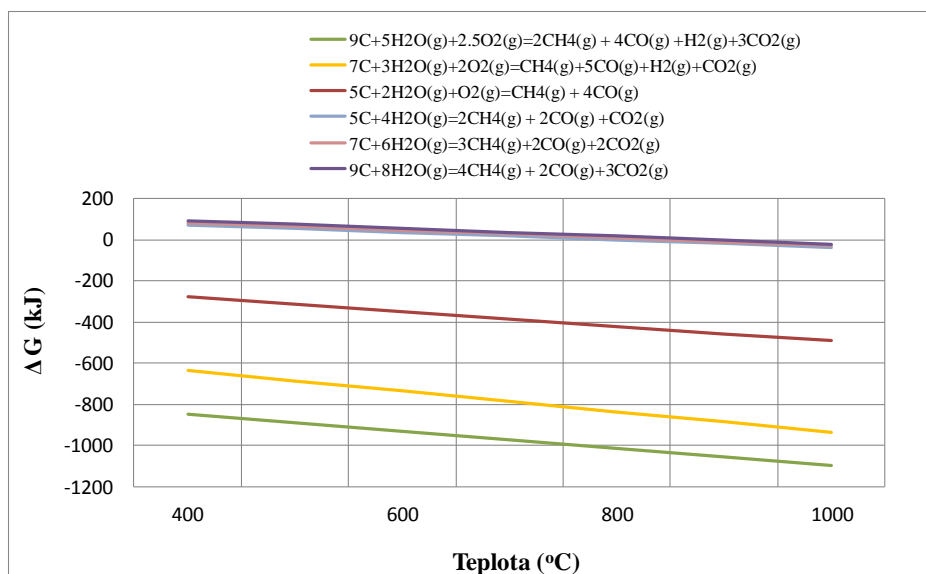
splyňovania uhlia v teplotnom intervale 400 - 1000°C môžu predikovať termodynamické modely, ktoré by sa mali overiť v laboratórnych experimentoch.

24. V prílohovej časti sú prepočítané jednotlivé uvažované sústavy aj na kg a hm%. Súčasťou riešenia je aj prepočet hmotnostných jednotiek plynnej fázy na objemové jednotky, ktorý je prístupný v softvérovej verzii HSC programu. Tieto nástroje uľahčia prípravu zloženia plynnej fázy na splyňovanie uhlia v rámci laboratórnych experimentov.

Obrazová príloha:



a)



b)

Obr. 1 Znáznornenie vplyvu teploty na priebeh uvažovaných chemických reakcií

a) znázornenie log K od teploty

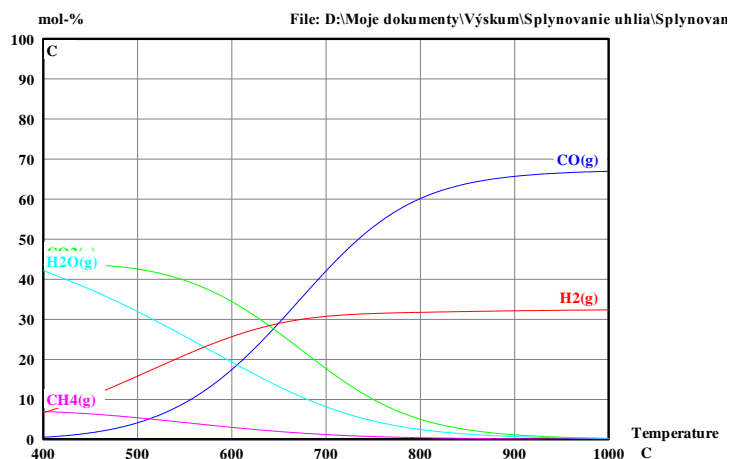
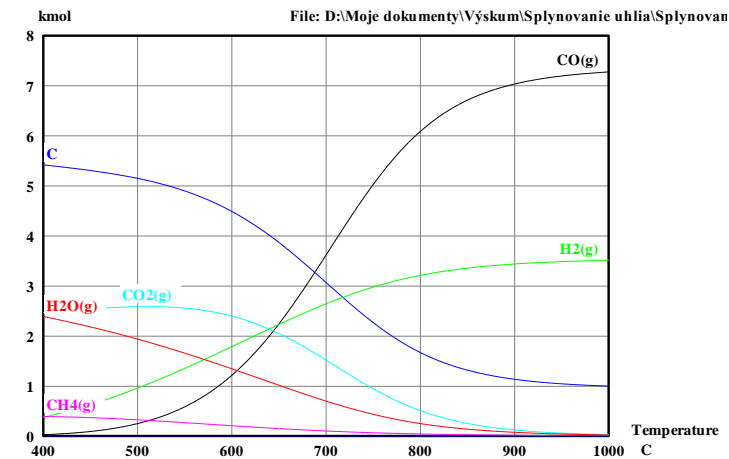
b) znázornenie Δ G od teploty

Equilibrium Amount

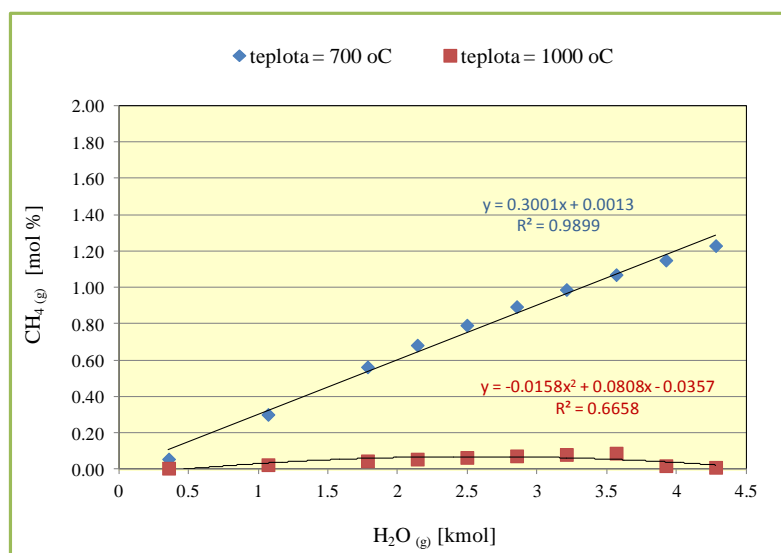
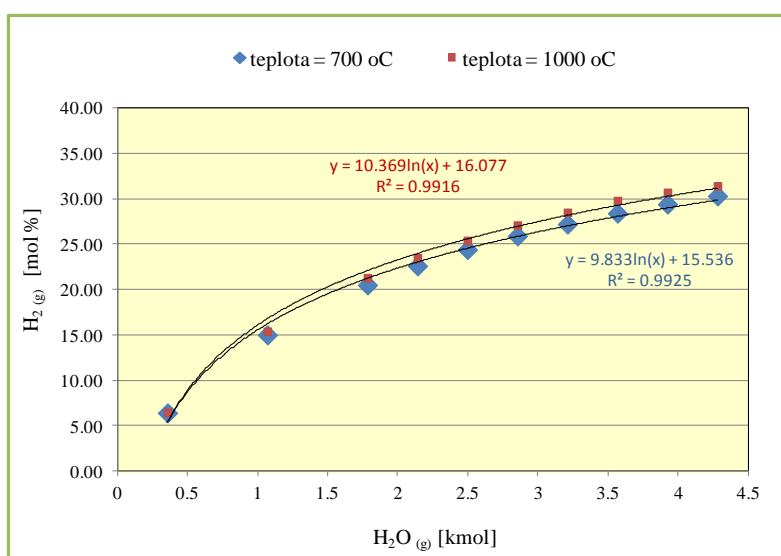
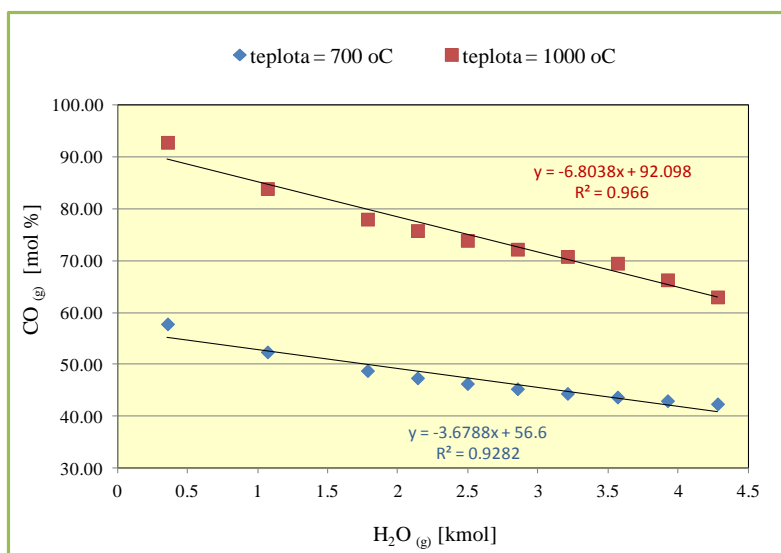
Phase	Units	MW g/mol	4.00E+02	5.00E+02	6.00E+02	7.00E+02	8.00E+02	9.00E+02	1.00E+03
Temperature	C								
CO(g)	1 kmol	28.01	3.27E-02	2.55E-01	1.22E+00	3.62E+00	6.09E+00	7.04E+00	7.28E+00
C	2 kmol	12.011	5.42E+00	5.15E+00	4.49E+00	3.07E+00	1.67E+00	1.14E+00	1.00E+00
H2(g)	1 kmol	2.016	3.81E-01	9.62E-01	1.79E+00	2.65E+00	3.21E+00	3.44E+00	3.52E+00
CO2(g)	1 kmol	44.01	2.47E+00	2.59E+00	2.40E+00	1.52E+00	5.14E-01	1.29E-01	3.49E-02
H2O(g)	1 kmol	18.015	2.39E+00	1.94E+00	1.35E+00	7.05E-01	2.56E-01	8.18E-02	2.86E-02
CH4(g)	1 kmol	16.043	3.97E-01	3.31E-01	2.13E-01	1.08E-01	4.87E-02	2.24E-02	1.12E-02
O2(g)	1 kmol	31.999	5.23E-31	4.92E-27	5.13E-24	8.65E-22	2.75E-20	2.99E-19	1.95E-18

Equilibrium Composition

Phase	Units	MW g/mol	4.00E+02	5.00E+02	6.00E+02	7.00E+02	8.00E+02	9.00E+02	1.00E+03
Temperature	C								
C	2 mol-%	12.011	1.00E+02	1.00E+02	1.00E+02	1.00E+02	1.00E+02	1.00E+02	1.00E+02
CO(g)	1 mol-%	28.01	5.75E-01	4.19E+00	1.75E+01	4.21E+01	6.02E+01	6.57E+01	6.70E+01
CO2(g)	1 mol-%	44.01	4.36E+01	4.26E+01	3.44E+01	1.77E+01	5.08E+00	1.20E+00	3.21E-01
H2O(g)	1 mol-%	18.015	4.22E+01	3.20E+01	1.94E+01	8.19E+00	2.53E+00	7.64E-01	2.63E-01
H2(g)	1 mol-%	2.016	6.70E+00	1.58E+01	2.57E+01	3.08E+01	3.18E+01	3.21E+01	3.24E+01
CH4(g)	1 mol-%	16.043	7.00E+00	5.45E+00	3.06E+00	1.26E+00	4.82E-01	2.09E-01	1.03E-01
O2(g)	1 mol-%	31.999	9.20E-30	8.10E-26	7.35E-23	1.01E-20	2.71E-19	2.79E-18	1.80E-17



Obr. 2 Gibbsové rovnovážne diagramy pre sústavu I.6



Obr. 3 Vplyv vstupných mólov H₂O_(g) na rovnovážne zloženie plyných produktov (reakcia I)