

УДК 66.09

Е.С. Ушакова, А.Г. Ушаков, А.К. Гилева, Г.В. Ушаков

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Одной из главных проблем большинства коксохимической промышленности является образование в большом количестве каменноугольной смолы (3 % от массы загрузки), которую утилизировать в полном объеме не получается.

Каменноугольная смола (коксовая смола) – это вязкая черная жидкость с характерным фе-

Для указанных реакций определили термодинамические параметры, используя программу «Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энталпийным методом» [2]. Программа служит для определения возможности протекания процесса, при этом рассчитываются константы равновесия химической ре-

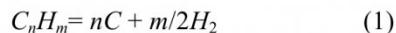
Таблица 1. Состав каменноугольной смолы

Фракции	Выход, % от массы смолы	Пределы кипения, °C	Плотность при 20 °C, кг/м <sup>2</sup>	Выделяемые вещества
Лёгкая	0,2-0,8	До 170	900-960	Бензол и его гомологи
Фенольная	1,7-2,0	170-210	1000-1010	Фенолы, пиридиновые основания
Нафталиновая	8,0-10,0	210-230	1010-1020	Нафталин, тионафттен
Тяжелая (поглотительная)	8,0-10,0	230-270	1050-1070	Метилнафталины, аценафттен
Антраценовая	20,0-25,0	270-360 (и до 400)	1080-1130	Антрацен, фенантрен, карбазол
Пек	50,0-65,0	Выше 360	1200-1300	Пирен и другие высококонденсированные ароматические соединения

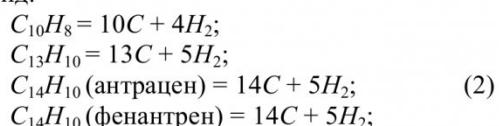
ольным запахом, плотностью 1120-1250 кг/м<sup>2</sup>. Она представляет собой сложную смесь ароматических, гетероциклических соединений и их производных – более 400 индивидуальных соединений. Состав смолы по фракциям представлен в табл. 1.

Один из способов переработки образующейся смолы – пирогенетические процессы, в результате которых возможно получение пироуглерода. Пироуглерод обладает высокой температурной и химической стойкостью, практически не проникает для газов и жидкостей, не окисляется на воздухе до 400 °C.

Для описания механизмов протекания процесса получения пироуглерода из различных материалов используют уравнение (1) [1]. Примем, что указанная реакция справедлива и при получении пироуглерода из коксохимической смолы, состоящей в основном из углеводородов, при этом реакции между веществами исходных продуктов не происходит.



Таким образом, система химических реакций имеет вид:



акции, энталпии, энтропии и теплоемкости процесса, энергия Гиббса. В табл.2 приведены справочные физико-химические данные, необходимые для проведения расчета [3]. Так как процесс пиролиза осуществлялся при 900 °C, то ниже приведены термодинамические параметры, характеризующие направление процесса при этой температуре (табл. 3).

Полученное значение  $\Delta G$  является критерием самопроизвольного течения реакции в прямом направлении, если  $\Delta G < 0$ . Химическая реакция не может протекать самопроизвольно в прямом направлении, если энергия Гиббса системы возрастает, т.е.  $\Delta G > 0$ . Если  $\Delta G = 0$ , то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, т.е. реакция обратима.

Отрицательные значения  $\Delta G_{1173}$  для реакций свидетельствуют о возможности их протекания в выбранном диапазоне температур. При этом положительные значения  $\lg K_{p1173}$  показывают, что равновесие химических реакций сдвинуто в сторону продуктов реакции. Таким образом, полученная система реакций может быть использована при моделировании процесса пиролиза каменноугольной смолы с получением пироуглерода при выбранном температурном интервале.

Определим независимые реакции процесса пиролиза смолы по методике [4].

Таблица 2. Стандартные физико-химические характеристики веществ – участников реакций для расчета нестандартных термодинамических величин

Вещество	Стандартная энталпия образования веществ (ΔH <sub>298</sub> ), кДж/моль	Стандартная энергия Гиббса образования веществ (ΔG <sub>298</sub> ), кДж/моль	Теплоемкость веществ (C <sub>p</sub> <sup>o</sup> ), Дж/мольК
C	0	0	8,54
H <sub>2</sub>	0	0	28,83
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	78,07	201,08	165,27
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	100,5	254,24	197,07
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (антрацен)	129,16	285,84	207,94
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (фенантрен)	116,15	271,52	234,3

Таблица 3. Значения нестандартных термодинамических величин реакций, протекающих в процессе пиролиза при температуре 1173 К

№ п/п	Реакция	(ΔH <sub>1173</sub> ), кДж/моль	(ΔG <sub>1173</sub> ), кДж/моль	lg K <sub>p1173</sub>
1	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> = 10C + 4H <sub>2</sub>	-190,0	-40,0	4,10
2	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> = 13C + 5H <sub>2</sub>	-240,2	-52,9	5,43
3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (антрацен) = 14C + 5H <sub>2</sub>	-278,4	-78,3	8,04
4	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (фенантрен) = 14C + 5H <sub>2</sub>	-288,5	-57,5	5,90

Отыскать линейно независимые реакции возможно, если воспользоваться элементами линейной алгебры. Так множество уравнений химических реакций можно математически рассматривать как линейное пространство [5]. Тогда по теории М. Х. Карапетьянца и Я. Б. Зельдовича число независимых реакций равно числу веществ (C, H<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (антрацен), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (фенантрен) в системе уравнений (2) минус число разнородных атомов (C, H), из которых образованы участники реакций, т. е. для уравнений (2) число независимых реакций равно четырем (6-2=4).

Обозначим компоненты системы уравнений (2) через символы:

$$\begin{aligned} a &= C, \\ b &= H_2, \\ c &= C_{10}H_8, \\ d &= C_{13}H_{10}, \\ e &= C_{14}H_{10} \text{ (антрацен)}, \\ f &= C_{14}H_{10} \text{ (фенантрен)}, \end{aligned} \quad (3)$$

Константы равновесия для уравнений реакций системы (2), используя введенные обозначения (2), можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} K_c^1 &= \frac{C_b^4}{C_c} \cdot (RT)^3 \\ K_c^2 &= \frac{C_b^5}{C_d} \cdot (RT)^4 \\ K_c^3 &= \frac{C_b^5}{C_e} \cdot (RT)^4 \\ K_c^4 &= \frac{C_b^5}{C_f} \cdot (RT)^4 \end{aligned} \quad (4)$$

C<sub>i</sub> – концентрации соответствующих системе (2) компонентов газа.

Согласно закону Дальтона для системы газов справедливо уравнение:

$$C_b + C_c + C_d + C_e + C_f = 1 \quad (5)$$

Известно также:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (6)$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газов в результате реакции.

Из решения системы уравнений (4) и (5) с учетом уравнения (6) получаем равновесные концентрации компонентов в парогазовой фазе при различных температурах.

Значения равновесных концентраций компонентов в парогазовой фазе при температуре 900°C приведены на рис. 1.

Исходя из анализа данных, видно, что для получения образования водорода, а, следовательно, пироуглерода, в реакторе всегда необходимо вводить исходные вещества, в концентрациях превышающих концентрацию водорода почти в 100 раз.

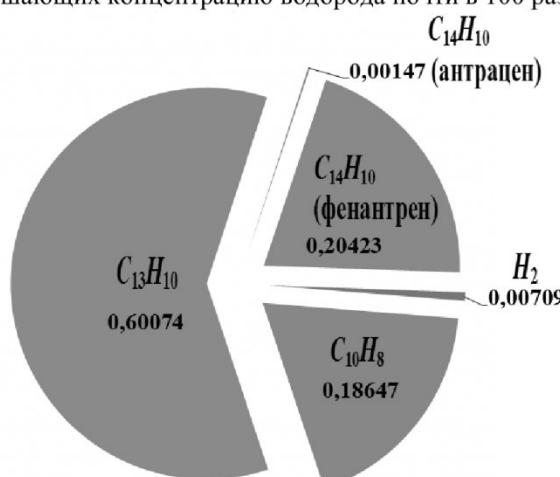


Рис. 1. Равновесные концентрации компонентов в парогазовой фазе в процессе пиролиза каменноугольной смолы при температуре 900°C

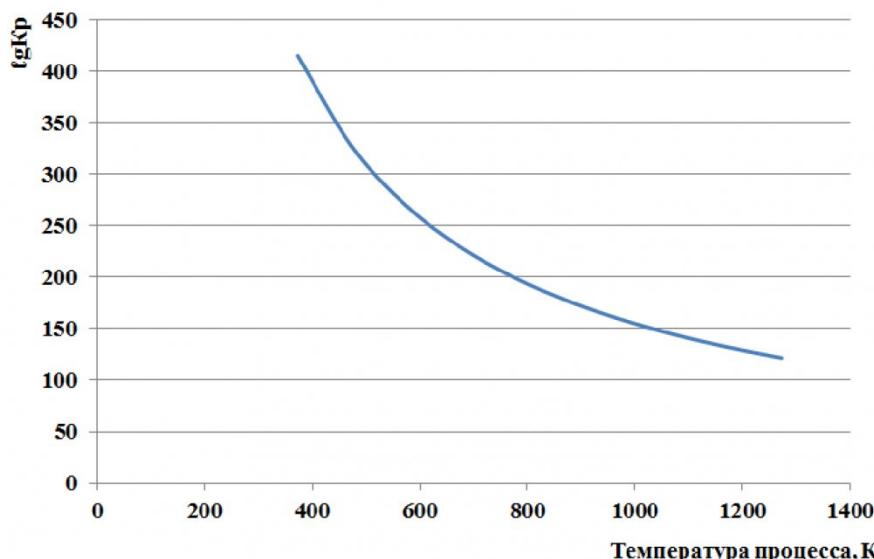
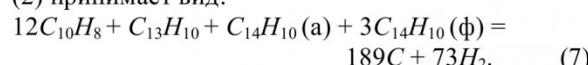


Рис. 2. Зависимость константы равновесия процесса, протекающего по уравнению (7) от температуры

Суммарная химическая реакция процесса пиролиза каменноугольной смолы, согласно системе (2) принимает вид:



Для уравнения (7) зависимость константы равновесия от температуры имеет вид, представленный на рис. 2.

Как видно, с повышением температуры равновесие реакции смещается в сторону исходных реагирующих веществ. Следовательно, для осуществления более эффективного процесса получения пироуглерода необходим вывод газообразных продуктов из аппарата.

Для процесса пиролиза каменноугольной смолы с получением пироуглерода при температуре 900°С энергия Гиббса составила 1286 кДж/моль, а энталпия 2186 кДж/моль.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корзун, Н.В. Термические процессы переработки нефти / Н.В. Корзун, Р.З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 96с.
2. Свидетельство № 2009611006. Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энталпийным методом / В.И. Косинцев, А.И. Сечин, М.В. Куликова, И.А. Прокудин, С.В. Бордунов – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ РФ № 2009610224. Заявл. 17.11.2008. зарегистрировано в реестре для ЭВМ 11.12.2009.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
4. Брюханова, Е.С. Процессы получения нефтесорбента пиролизом гранул на основе древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Брюханова Елена Сергеевна. – Томск, 2013. – 20 с.
5. Безденежных, А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Химия, 1973.

Авторы статьи

Ушакова  
Елена Сергеевна,  
к.т.н., старший преподаватель каф. химической технологии твердого топлива КузГТУ  
Email: [brels@list.ru](mailto:brels@list.ru)

Ушаков  
Андрей Геннадьевич,  
к.т.н., доцент каф. химической технологии твердого топлива КузГТУ,  
Email: [elliat@mail.ru](mailto:elliat@mail.ru).

Гилева  
Анастасия Константиновна,  
студентка V курса КузГТУ,  
Email: [Gileva42@yandex.ru](mailto:Gileva42@yandex.ru)

Ушаков  
Геннадий Викторович,  
к.т.н., доцент каф. химической технологии твердого топлива КузГТУ,  
Email: [ekosys@kuzbass.net](mailto:ekosys@kuzbass.net),  
[ekosys@hotbox.ru](mailto:ekosys@hotbox.ru)