

**Концевой А.Л.**

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

**Орестова М.В.**

ТОВ «Фарма Старт»

**Концевой С.А.**

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

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ І МАТЕРІАЛЬНІ РОЗРАХУНКИ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

Стаття присвячена перспективному методу отримання синтез-газу для виробництва хімічних продуктів. Для опису різноманітних методів газифікації використано математичну модель, що ґрунтується на трьох реакціях:  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$ . Вирішено систему трьох нелінійних рівнянь на основі виразів констант рівноваги цих реакцій, значень вихідних концентраційних параметрів, тиску і температури газифікації. Рішення системи в пакеті MathCAD надає значення рівноважного ступеня перетворення для вище наведених реакцій, що дозволяє визначити рівноважний склад генераторного газу. Наведено результати розрахунку рівноважних концентрацій компонентів генераторного газу для вугілля різної якості. Визначено показники недопалу для ідеального (чистий карбон) і реального (природного) вугілля за температури  $900^\circ\text{C}$ , встановлено суттєву різницю об'єму і складу генераторного газу. На відміну від відомого алгебраїчного методу Дешаліта, запропонована математична модель здатна визначати витратні коефіцієнти по вугіллю і дуттю для реального (високо зольного і низько зольного) вугілля. З'ясовано залежність рівноважного складу компонентів і недопалу від температури, тиску і складу дуття. Знайдено температуру повної газифікації вугілля (відсутність недопалу), яка залежить від тиску і складу дуття. Доведено, що підвищення температури збільшує вихід цільових продуктів і зменшує недопал вугілля, але при досягненні певної температури ( $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) вплив температури стає несуттєвим. Встановлено, що при підвищенні тиску вихід цільових компонентів водню і оксиду карбону (II) зменшується, а кількість недопалу зростає внаслідок перебігу реакції  $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$  у зворотному напрямку; збільшення співвідношення  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$  призводить до зменшення вмісту оксиду карбону (II) та збільшення вмісту водню, що полегшить подальшу корекцію складу газу на синтез метанолу. Визначено суттєву розбіжність рівноважного складу генераторного газу з практичними даними, при цьому найбільш сильно відрізняється вміст  $\text{CO}_2$ . Це можна пояснити тим, що для забезпечення автотермічності процесу подають надлишкове вугілля на спалювання до  $\text{CO}_2$ .

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

**Постановка проблеми.** Сучасні технології виробництва аміаку і метанолу базуються на використанні природного газу, запаси якого не безкінечні. Геологічні запаси вугілля складають 90–97% від загальних ресурсів горючих копалин Землі. Отже, актуальною задачею є переробка твердого палива у карбону (II) оксид та водень шляхом його газифікації. При цьому склад газів, що отримують, можна варіювати в широких межах.

Газифікація різних сортів твердого палива має певні переваги, а саме:

а) газифікації піддають торф і буре вугілля, кам'яне вугілля і антрацит незалежно від їх хімічного складу (зольна частина, домішки сірки, вологість тощо);

б) методами газифікації отримують горючі гази (чистий водень, оксид вуглецю (II), їх суміші), придатні для синтезу аміаку, метанолу, оксо-синтезу. Генераторний газ також можна використовувати для енергетичних установок;

в) газогенераторні установки можна використовувати на великих хімічних заводах, ТЕЦ і на невеликих енергетичних та хімічних установках.

Отже, синтез-газ, отриманий у результаті газифікації, згодом використовується для виробництва електроенергії або цінного хімічного синтезу. Відмітимо екологічну складову газифікації: після очищення від сполук сірки (а це набагато дешевше сіркоочищення викидних газів на ТЕС), при спалюванні генераторного газу отримують значно менше шкідливих викидів, ніж при прямому спалюванні звичайного палива.

Актуальність проблеми підкреслено на засіданні НАН України 29 жовтня 2014 року, на якому йшлося про перспективи реалізації міжнародного інвестиційного проекту «Високотехнологічний комплекс виробництва моторного палива з вугілля», який передбачає створення в Україні промислового виробництва синтетичного моторного палива із синтез-газу за методом Фішера-Тропша. При цьому синтез-газ отримують у процесі паро-кисневої газифікації кам'яного вугілля як вітчизняного видобутку, так і імпортованого.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Процес газифікації відомий здавна і до кінця 50-х років ХХ сторіччя був основним для отримання синтез-газу. В останні десятиріччя проблемам газифікації приділяється виняткова увага у всьому світі. Огляд сучасного стану речей надано в роботі [1], в якій критично розглядається успіхи газифікації, ключові технології газифікаторів та вплив властивостей твердого палива (тобто вугілля, біомаси, деревини) на продуктивність газифікації. Пропонується спільна газифікація вугілля, біомаси та твердих відходів разом із частковим використанням  $\text{CO}_2$  як реагенту. Крім того, щоб зробити його промислово життєздатним, необхідний технологічний прорив у вловлюванні та поглинанні вуглецю. Розроблено [2] метод розрахунку процесу газифікації низькосортного палива на прикладі деревини (сосна), який дає змогу провести розрахунок параметрів робочого процесу в газифікаторі з суцільним шаром, який є найбільш технологічно та конструктивно простим. На основі експериментальних досліджень складено матеріальний і тепловий баланси процесу газифікації деревини. У статті [3] надано тризонну (реакції піролізу, окиснення та відновлення) кінетичну модель для термодинамічного аналізу газифікації двох видів твердого палива (каучукової деревини та відпрацьованого палива) шляхом оптимізації хімічної кінетики для п'яти реакцій у зоні відновлення. За допомогою кінетичної моделі визначається склад і температури синтез-газу для реакцій піролізу, окиснення та відновлення. Автори [4] відмічають, що в світі досить успішно працюють установки газифікації:

в потоці – по методу Texaco, Shell, Prenflo, Destec, АBB CE; в киплячому шарі – по методу Вінклера, U-gas, KRW, Westinghouse Corporation; в нерухомому щільному шарі – по методу British Gas/Lurgi. Найбільш перспективними серед наведених вважаються методи газифікації в киплячому шарі та потоці. Автором [5] використано алгебраїчний метод Дешаліта для оцінки складу генераторного газу. Метод дає змогу розрахунковим шляхом отримувати концентраційні оцінки складу продуктів газифікації залежно від складу дуття, температури та тиску в газогенераторі. Сутність метода Дешаліта (Харків, 1959 р.) наведена у Довіднику азотчика за 1967 р. і передбачає рішення системи шести рівнянь методом послідовних наближень. Цей метод не визначає показники матеріального балансу, а саме об'єм отриманого генераторного газу, наявність недопалу вугілля або його нестачу за конкретних технологічних умов. Нами розроблено метод альтернативного розрахунку рівноважного складу газу і матеріального балансу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається безперервній паро-киснево-повітряній газифікації [6]. З багатьох реакцій, що описують процес газифікації, вибрано лише три, що достатньо повно описують різноманітні методи газифікації:  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ;  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$ . Алгоритм розрахунків, зокрема рішення системи трьох нелінійних рівнянь, реалізовано нами у математичному пакеті MathCAD. Надано розрахунки для ідеального вугілля, яке на 100% складається з карбону.

**Постановка завдання.** Метою статті є дослідження впливу складу реального (низько зольного і високо зольного) вугілля, тиску, температури і складу дуття на вихід генераторного газу і концентрацію його компонентів.

**Виклад основного матеріалу.** Як було зазначено вище, за нашою методикою [6] розраховано рівноважний склад і матеріальний баланс для паро-киснево-повітряній газифікації ідеального вугілля (100% карбону) і результати надано у таблиці 1. З врахуванням складу реального високо зольного вугілля (С – 57,6%; Н – 3,1%; S – 0,3%; N – 0,5%; O – 4,7%; зольність Z – 25,8%; волога W – 8%) за тих самих параметрів в рамках нового дослідження виконано подібні розрахунки і результати наведено у таблиці 2.

Звісно, що об'єм генераторного газу зменшився, а його склад збагатився на водень і метан завдяки присутності водню у вихідному вугіллі.

Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу, при цьому розраховується необхідна кіль-

кість дуття певного складу на задану масу вугілля – стовпчик 2; кількість вихідного газу для подальших розрахунків, що утворюється згідно реакцій:



– стовпчик 3; кількість і склад отриманого генераторного газу – стовпчики 4–6. Внаслідок можливого перебігу реакції  $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$  в зворотному напрямку, що проявляється особливо при низьких температурах, в стовпчику 4 надано масу вуглецю, що не прореагував.

Для оцінки впливу параметрів процесу на рівноважний вихід цільових компонентів генераторного газу ( $H_2$  та  $CO$ ) зроблено ряд розрахунків, при цьому задано склад реального високо золь-

ного та низько зольного вугілля. Результати цих розрахунків для паро-кисневої газифікації наведено на рисунках 1–3. Використано технічний кисень з домішками азоту (3%).

З наведених даних можна зробити наступні висновки:

– підвищення температури збільшує вихід цільових продуктів, але при досягненні певної температури (900–1000°C) вплив температури стає несуттєвим (значення виходу змінюється дуже мало). Використання температури, вище за 1000°C у деяких процесах газифікації обумовлено необхідністю отримання шлаку (золи) у рідкому стані;

– підвищення температури зменшує кількість недопалу;

Таблиця 1

**Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, отриманого з ідеального вугілля**

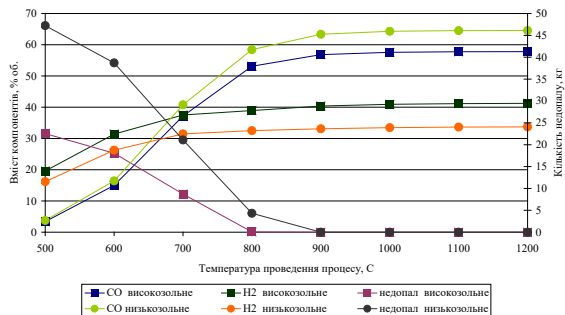
Температура 900°C, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: $N_2 : O_2 = 1$ ; $H_2O : O_2 = 1$						
Компонент	Прихід, кг	Вихідний газ, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м <sup>3</sup>	Рівноважний склад, % об.	Довідкові данні, % об.
Вугілля	100,00		19,20			
Пар	50,00					
O <sub>2</sub> (збагачене повітря)	88,89					
N <sub>2</sub> (збагачене повітря)	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

**Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, отриманого з реального вугілля**

Температура 900°C, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: $N_2 : O_2 = 1$ ; $H_2O : O_2 = 1$					
Компонент	Прихід, кг	Вихідна суміш, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м <sup>3</sup>	Рівноважний склад, % об.
Вугілля, в т.ч.:	100				
Вуглець	57,6		5,629		
Зола	25,8	25,8	25,8		
Пара	28,8				
O <sub>2</sub> (збагачене повітря)	46,5				
N <sub>2</sub> (збагачене повітря)	40,688				
CO <sub>2</sub>		0	28,254	14,384	7,33
CO		134,4	94,46	75,568	38,48
H <sub>2</sub>		6,281	4,736	53,046	27,01
CH <sub>4</sub>		0	5,043	7,06	3,6
N <sub>2</sub>		41,188	41,188	32,95	16,78
H <sub>2</sub> O		8	10,558	13,139	6,69
H <sub>2</sub> S		0,319	0,319	0,21	0,11
Всього	215,988	215,988	215,988	196,358	100

Склад низько зольного вугілля, %		Склад високо зольного вугілля, %	
Вуглець	83,5	Вуглець	57,6
Водень	2,4	Водень	3,1
Сірка	2,2	Сірка	0,3
Азот	1	Азот	0,5
Кисень	0,9	Кисень	4,7
Зола	4,8	Зола	25,8
Волога	5,2	Волога	8



Тиск 0,1 МПа (1 атм), об'ємне співвідношення в дутті:  $N_2/O_2 = 0,031$ ;  $H_2O/O_2 = 1$

**Рис. 1.** Залежність виходу цільових компонентів генераторного газу від температури для паро-кисневої газифікації

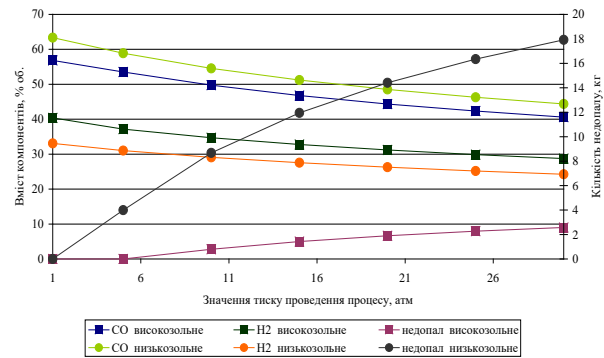
– при підвищенні тиску вихід цільових компонентів зменшується, а кількість недопалу зростає внаслідок перебігу реакції  $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$  у зворотному напрямку;

– збільшення співвідношення  $H_2O:O_2$  призводить до зменшення вмісту CO та збільшення вмісту  $H_2$ , що полегшує подальшу корекцію складу газу на органічний синтез, зокрема для синтезу метанолу.

При порівнянні розрахованого рівноважного складу генераторного газу з практичними даними [7, 8] отриманими при газифікації вугілля в промисловості або в лабораторних умовах, можна зробити висновок, що найбільш сильно відрізняється вміст  $CO_2$ . Це можна пояснити тим, що для забезпечення автотермічності процесу подають надлишкове вугілля на спалювання до  $CO_2$ . Кількість додаткового вугілля на підтримку високої температури визначають з теплового балансу, що виходить за рамки цієї статті.

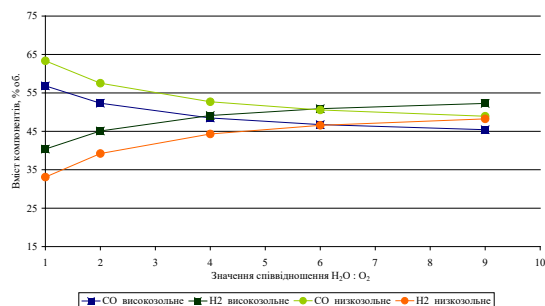
#### Список літератури:

1. M. Shahabuddin, Tanvir Alam. Gasification of Solid Fuels (Coal, Biomass and MSW): Overview, Challenges and Mitigation Strategies. *Energies* 2022, 15(12), 4444; <https://doi.org/10.3390/en15124444>
2. С. С. Лис, М. М. Семерак, О. Г. Юрасова. Розроблення методу розрахунку процесу газифікації низькосортного палива у суцільному шарі на основі експериментальних досліджень. *Науковий вісник НЛТУ України*, 2019, т. 29, № 1. С. 87-92.
3. Rupesh Palange, Cataldo De Blasio, Murugesan Krishnan. Energy and exergy analysis of gasification of solid fuels by optimization of chemical kinetics. *Energy*. Volume 285, 15 December 2023, 129487 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544223028815>
4. О.А. Негода, В.В. Собченко, О.Г. Орайло. Газифікація в вихрових апаратах як перспективний напрямок розвитку газогенераторних технологій. *Східно-Європейський журнал передових технологій* 2/8 (62) 2013. С. 17-19.



Температура 900 °C; об'ємне співвідношення в дутті:  $N_2/O_2 = 0,031$ ;  $H_2O/O_2 = 1$

**Рис. 2.** Залежність виходу цільових компонентів генераторного газу від тиску для паро-кисневої газифікації



Температура 900°C; тиск 0,1 МПа (1 атм), об'ємне співвідношення в дутті:  $N_2/O_2 = 0,031$

**Рис. 3.** Залежність виходу цільових компонентів генераторного газу від співвідношення  $H_2O : O_2$  для паро-кисневої газифікації

Розроблений алгоритм термодинамічного і матеріального розрахунків може бути задіяний для будь-якого твердого палива.

**Висновки.** Отримані результати підтверджують можливість використання алгоритму і розробленої програми в середовищі MathCAD для розрахунку рівноважного складу генераторного газу, отриманого газифікацією вугілля паро-киснево-повітряним дуттям. Вивчено вплив температури, тиску і складу дуття на вміст компонентів генераторного газу і показники матеріального балансу. Багатоваріантні розрахунки визначають температуру початку повного перетворення вугілля для різних видів дуття.

5. Гулей О.Б. Вибір оптимального вугілля українського видобутку для парокисневої газифікації в стаціонарному шарі. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки Том 31 (70) № 4 2020. С. 141-148. DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2020.4/20>

6. Концевой А.Л., Концевой С.А., Васенко Л.В. Метод розрахунку рівноважного складу генераторного газу одержаного при газифікації вугілля. Вопросы химии и химической технологии, т. 4 (108), 2016, с.51-55

7. Орлова В.М. Інтенсифікація процесу газифікації малометаморфізованого вугілля України з використанням металургійних шлаків : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 – «Хімічна технологія палива і пально-мастильних матеріалів» / Орлова Вікторія Миколаївна; Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут УХІН. – Харків, 2005. – 19 с. <http://search.nbuv.gov.ua/publ/REF-0000273300>

8. Thermodynamic Analysis of Coal to Synthetic Natural Gas Process. Lei Chen, Rane Nolan, Shakeel Avadhany, 2009, – 28 p. [https://www.researchgate.net/publication/228441605\\_Thermodynamic\\_Analysis\\_of\\_Coal\\_to\\_Synthetic\\_Natural\\_Gas\\_Process](https://www.researchgate.net/publication/228441605_Thermodynamic_Analysis_of_Coal_to_Synthetic_Natural_Gas_Process)

### **Kontsevoy A.L., Orestova M.V., Kontsevoi S.A. THERMODYNAMIC AND MATERIAL CALCULATIONS OF COAL GASIFICATION**

*The article is devoted to a promising method of obtaining synthesis gas for the production of chemical products. A mathematical model based on three reactions was used to describe various gasification methods:  $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ ;  $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ;  $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ . A system of three nonlinear equations was solved based on the expressions of the equilibrium constants of these reactions, the values of the initial concentration parameters, pressure and temperature of gasification. The solution of the system in the MathCAD package provides the value of the equilibrium degree of conversion for the above reactions, which allows you to determine the equilibrium composition of the generator gas. The results of calculating the equilibrium concentrations of generator gas components for coal of different quality are given. Underburn indicators were determined for ideal (pure carbon) and real (natural) coal at a temperature of 900°C, and a significant difference in the volume and composition of the generator gas was established. Unlike the well-known Deshalit algebraic method, the proposed mathematical model is able to determine the gasification process cost factors for real (high-ash and low-ash) coal. The dependence of the equilibrium composition of the components and underfire on temperature, pressure, and the composition of the blast was determined. The temperature of complete gasification of coal (absence of underburning) was found, which depends on the pressure and composition of the blast. It has been proven that increasing the temperature increases the output of the target products and reduces coal underburning, but when a certain temperature (900–1000°C) is reached, the effect of temperature becomes insignificant. It was established that with increasing pressure, the output of the target components of hydrogen and carbon monoxide (II) decreases, and the amount of underfire increases due to the course of the reaction  $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$  in the reverse direction; an increase in the  $H_2O:O_2$  ratio leads to a decrease in the content of carbon monoxide (II) and an increase in the content of hydrogen, which will facilitate further correction of the gas composition for methanol synthesis. A significant discrepancy between the equilibrium composition of the generator gas and the practical data was determined, while the  $CO_2$  content differed the most. This can be explained by the fact that to ensure the autothermality of the process, excess coal is supplied for burning to  $CO_2$ .*

**Key words:** coal gasification, mathematical model, thermodynamics, equilibrium composition, material balance.