

## References

1. Balan R.K. Himizm parokislorodnoj gazifikacii grafita. *Vestnik Isyk-Kul'skogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2009, (24), pp. 117–123. (Rus.)
2. Balan R.K., Tatybekov A., Jengel'sht V.S. Vlijanie temperatury na gazifikaciju tverdyh bytovyh othodov. *Izvestija Kirgizskogo Gosudarstvennogo Technicheskogo Universiteta im. I. Razzakova*, 2007, (11), pp. 160–166. (Rus.)
3. Balan R.K., Tatybekov A., Jengel'sht V.S. Termodinamicheskij analiz gazifikacii i szhiganiya tverdyh bytovyh othodov v atmosfere kisloroda. *Izvestija Nacionalnoy Akademii Nauk Kazakhskoy Respubliki*, 2007, (4), pp. 68–75. (Rus.)
4. Jengel'sht V.S., Balan R.K. Balans jenerгии pri parovoj gazifikacii grafita. Gorenje i plazmohimija. Almaty : Kazakh Universiteti, 2005, pp. 302–309. (Rus.)
5. Messerle V.E., Ustimenko A.B., Han L. Plazmenno-parovaja gazifikacija petrokoksa. *4-y mezhdunarodnyj simpozium po teoreticheskoj i prikladnoj plazmohimii*. Ivanovo, 2005. Ivanovo, 2005, 2, pp. 600–605. (Rus.)
6. Hoffman E. Jenergotehnologicheskoe ispol'zovanie uglja. Moscow : Jenergoatomizdat, 1983, 328 p. (Rus.)
7. Trusov B.G. Programmaja sistema TERRA dlja modelirovaniya fazovyh i himicheskikh ravnovesij v plazmohimicheskikh sistemah. *3-y Mezhdunarodnyj simpozium po teoreticheskoj i prikladnoj plazmohimii*. Ivanovo, 2002. Ivanovo, 2002, 1, pp. 217–220. (Rus.)

Received April 8, 2014

УДК 661.96:661.993

**Котов В.Г.**, канд. техн. наук, **Святенко А.М.**, канд. техн. наук,  
**Ховавко А.И.**, канд. техн. наук, **Небесный А.А.**, **Филоненко Д.С.**

**Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: neba79@gmail.com

## Экспериментальные исследования процесса сажеобразования при высокой концентрации водорода в газе, содержащем монооксид углерода

Предложен метод расчетного определения количества образующегося углерода из монооксида углерода, основанный на использовании данных анализа состава газовой фазы до и после каталитического реактора. На основании данных лабораторных опытов по исследованию процесса образования углерода на железном катализаторе сделан вывод, что в случае высокого содержания водорода в газовой фазе основное количество углерода образуется по реакции  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ , скорость протекания которой выше, чем скорость реакции диспропорционирования монооксида углерода. При этом процесс углеродообразования в условиях проведения экспериментов весьма далек от завершенности. Сделано предположение, что повышение скорости протекания процесса углеродообразования при добавлении водорода к монооксиду углерода связано с возникновением в газовой фазе активных центров  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . *Библ. 8, рис. 2, табл. 2.*

**Ключевые слова:** монооксид углерода, водород, железный катализатор, реакции углеродообразования.

Образование углерода на свежесстановленном железе представляет практический интерес. Этот процесс получает заметное развитие, например, в шахтных печах прямого получения железа в зоне охлаждения восстановленного железа продуктами конверсии природного газа или их смесью с частично рециркулируемым отходящим из печи колошниковым газом.

Ранее [1] были представлены результаты термодинамического анализа процесса углеро-

довыделения из газовой фазы, содержащей монооксид углерода и водород. В настоящей статье представлены результаты экспериментально-исследования процесса образования углерода из продуктов воздушной конверсии природного газа, в которых содержание водорода почти в 2 раза превышает содержание монооксида углерода.

Лабораторные опыты проводили на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис.1. Конверсию природного газа

осуществляли в конверторе на никелевом катализаторе марки ГИАП-3-6Н. Конвертор обогревается электропечью, температура в слое катализатора — около 950 °С. Конверсию природного газа осуществляли воздухом, подогретым до 550 °С в воздухоподогревателе, коэффициент расхода воздуха — около 0,3. Полученный конвертированный газ охлаждали в холодильнике, а затем осушали в поглотителе влаги, заполненном силикагелем. Осушенный газ подавали в кварцевый реактор, в котором предварительно размещали две стальные пластины размером примерно 2 × 20 см. Поверхность пластин была покрыта тонким слоем гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ранее было найдено [2], что наибольшая скорость выделения углерода происходит при температуре около 650 °С, поэтому в опытах реактор предварительно разогревали до этой температуры. После разогрева реактор продували азотом, затем для восстановления железа из его оксидов в него подавали водород. Через 0,5 ч подачу водорода прекращали, и в реактор на свежее восстановленное железо подавали конвертированный природный газ; отходящие из реактора газы сжигали на «свече». Расход конвертированного газа составлял около 6 дм<sup>3</sup>/ч в расчете на 1 см<sup>2</sup> поверхности пластины. Пробы газа для химического анализа отбирали до и после реактора, а затем анализировали на газовом хроматографе 6890N фирмы Agilent, а также на приборе «Газохром 3101».

Параметры процесса углеродообразования можно рассчитать, зная балансовое уравнение брутто-реакции рассматриваемого процесса. В работе для его определения использовали экспериментальные данные по анализу проб газа до реактора и продуктов реакции после реактора. Усредненные по результатам 15 опытов составы осушенных продуктов воздушной конвер-

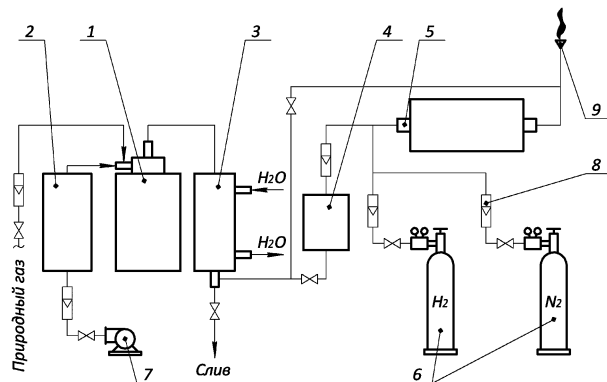


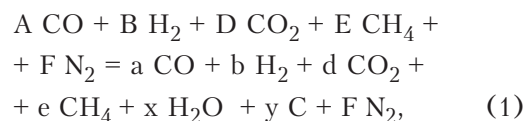
Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 — конвертор; 2 — воздухоподогреватель; 3 — холодильник; 4 — поглотитель влаги; 5 — реактор; 6 — баллоны с водородом и азотом; 7 — компрессор; 8 — ротаметр; 9 — свеча дожигания.

сии природного газа до реактора и газовой фазы после реактора («сухой газ») представлены в табл.1.

Таблица 1. Состав осушенного конвертированного природного газа до и после реактора

Состав газа, % (об.)	Место отбора проб	
	до реактора	после реактора
CO	18,60	18,00
CO <sub>2</sub>	1,92	2,00
H <sub>2</sub>	34,18	33,17
CH <sub>4</sub>	0,23	0,46
N <sub>2</sub>	45,07	46,37

Балансовое уравнение брутто-реакции образования углерода из осушенных продуктов воздушной конверсии природного газа можно представить в следующем виде:



где A, B, D, E, F — содержание соответствующих компонентов в исходном газе, моль; a, b, d, e, x, y — содержание соответствующих компонентов в продуктах реакции, моль.

Принимаем, что

$$A + B + D + E + F = 100. \quad (2)$$

В этом случае коэффициенты в левой части уравнения (1) равны процентному содержанию соответствующих компонентов в исходном осушенном конвертированном газе.

Балансовые уравнения по отдельным элементам уравнения (1) имеют следующий вид:

— по углероду

$$A + D + E = a + d + e + y; \quad (3)$$

— по водороду

$$B + 2 E = b + 2 e + x; \quad (4)$$

— по кислороду

$$A + 2 D = a + 2 d + x. \quad (5)$$

Недостающие три уравнения для определения шести неизвестных коэффициентов в правой части уравнения (1) запишем, используя данные химического анализа продуктов реакции по содержанию в них, например, монооксида углерода (CO<sub>пр</sub>), водорода (H<sub>2пр</sub>) и диоксида углерода (CO<sub>2пр</sub>).

Тогда имеем:

$$CO_{пр} = (a/\Sigma) \cdot 100 = 18,03; \quad (6)$$

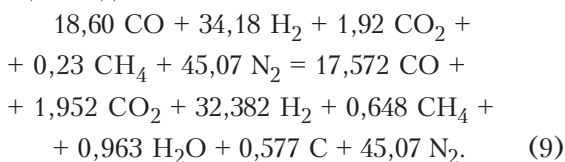
$$H_2_{пр} = (b/\Sigma) \cdot 100 = 33,22; \quad (7)$$

$$CO_2_{пр} = (d/\Sigma) \cdot 100 = 2,00, \quad (8)$$

где  $\Sigma$  – сумма соответствующих компонентов продуктов реакции в уравнении (1), образующих «сухой» газ, моль;  $\Sigma = a + b + d + e + F$ .

В рассматриваемом случае имеем (см. табл.1):  $A = 18,60$ ;  $B = 34,18$ ;  $D = 1,92$ ;  $E = 0,23$ ;  $F = 45,07$ . Подставляя эти значения в уравнения (3)–(5) и решая их совместно с уравнениями (6)–(8), находим:  $a = 17,572$ ;  $b = 32,382$ ;  $d = 1,952$ ;  $e = 0,648$ ;  $x = 0,963$ ;  $y = 0,577$ .

Таким образом, балансовое уравнение (1) процесса образования углерода принимает следующий вид:



На основании полученного уравнения рассчитан полный состав продуктов реакции, а также удельный выход газа и углерода в расчете на  $1 \text{ м}^3$  исходного конвертированного природного газа. Результаты представлены в табл.2, там же приведены расчетные данные для случая, когда рассматриваемая система достигает состояния термодинамического равновесия.

В процессе проведения экспериментов была обнаружена невозможность точного определения количества выпадающего углерода весовым методом из-за загрязненности его катализатором. Даже самые отдаленные от поверхности пластин слои выделившегося углерода притягиваются магнитом, что свидетельствует о наличии в материале мельчайших частиц металлического железа. Элементный анализ состава выде-

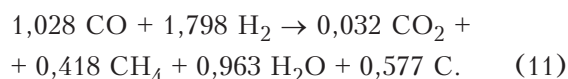
лившегося углерода на растровом электронном микроскопе ZEISS EVO S0 показал, что в нем в зависимости от места расположения проб находится от 1 до 10 % железа. Кроме того, наблюдался частичный вынос углеродного материала из реакционной зоны, о чем свидетельствовало его осаждение на низкотемпературном участке внутренней стенки кварцевого реактора. Наличие в отходящих газах углеродного материала также обнаруживалось и по ярко светящимся трассирующим следам горящих мельчайших углеродных частиц при дожигании отходящего из реактора газа.

Анализ полученных результатов расчета показывает, что в условиях проведения опытов система находится весьма далеко от равновесного состояния. Так, например, количество выделившегося углерода  $\beta_c$  составило всего лишь (см. табл.2):

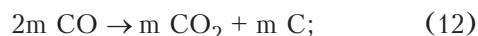
$$\beta_c = (3,1/26,6) \cdot 100 = 11,7 \% \quad (10)$$

от его максимально возможного равновесного значения.

Вычитая в балансовом уравнении (9) ту часть компонентов, которая не претерпевает химических превращений, получим



Данное выражение позволяет заключить, что в рассматриваемых условиях наиболее вероятно протекание следующих реакций:



Используя из уравнения (11) значения количества углерода, водяного пара и метана (моль), образовавшихся в результате протекания реакций (12)–(14), соответственно имеем:

$$m + n = 0,577; \quad (15)$$

$$n + k = 0,963; \quad (16)$$

$$k = 0,418. \quad (17)$$

Из решения системы уравнений (15)–(17) находим:  $m = 0,032$ ;  $n = 0,545$ . Тогда доля углерода, образовавшегося по реакциям (12) –  $\xi_1$  и (13) –  $\xi_2$ , составляет:

$$\xi_1 = 100 m / (m + n) = 100 \cdot 0,032 / 0,577 = 5,5 \% \quad (18)$$

$$\xi_2 = 100 n / (m + n) = 100 \cdot 0,545 / 0,577 = 94,5 \% \quad (19)$$

**Таблица 2. Состав газа после реактора**

Состав и выход газа, % (об.)	В опытных условиях	При термодинамическом равновесии
CO	17,82/18,00	11,16/11,76
CO <sub>2</sub>	1,98/2,00	4,07/4,29
H <sub>2</sub>	32,85/33,17	28,67/30,22
H <sub>2</sub> O	0,98/-	5,12/-
CH <sub>4</sub>	0,66/0,66	1,94/2,05
N <sub>2</sub>	45,71/46,17	49,04/51,68
Выход влажного газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> к.г.	0,986	0,872
Выход углерода, г/м <sup>3</sup> к.г.	3,1	26,6

*Примечание.* В числителе – влажный, в знаменателе – сухой газ; к.г. – конвертированный газ.

Таким образом, при высоком содержании водорода в газовой фазе (в рассматриваемом случае  $H_2 = 34,18\%$  и  $H_2 : CO = 1,84$ ) образование углерода идет преимущественно по реакции (13). Действительно, предпосылки для протекания реакции (13) выше, чем реакции (12): начальная концентрация водорода в газовой фазе почти в 2 раза больше, чем монооксида углерода. Кроме того, в первоначальный момент времени в газовой фазе отсутствует водяной пар, но имеется диоксид углерода, являющийся продуктом реакции (12) и тормозящий ее протекание.

Такой же вывод следует из анализа констант равновесия реакций (12) и (13), которые при температуре  $650\text{ }^\circ\text{C}$  соответственно равны [3]:

$$K_{P1} = P_{CO}^2 / P_{CO_2} = 0,341; \quad (20)$$

$$K_{P2} = (P_{H_2} P_{CO}) / P_{H_2O} = 0,668. \quad (21)$$

Используя данные табл.2, имеем:

$$\begin{aligned} P_{CO}^2 / P_{CO_2} &= 0,1782^2 / 0,0198 = \\ &= 1,604 > K_{P1} = 0,341; \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} (P_{H_2} P_{CO}) / P_{H_2O} &= (0,3285 \cdot 0,1782 / \\ &/ 0,0098) = 5,973 > K_{P2} = 0,668. \end{aligned} \quad (23)$$

Из неравенств (22) и (23) следует, что реакция (13) находится дальше от состояния равновесия, чем реакция (12), так как

$$5,973 / 0,668 = 8,94 > 1,604 / 0,341 = 4,70. \quad (24)$$

По этой причине количество образующегося углерода по реакции (13) в рассматриваемых условиях при прочих равных условиях должно быть выше, чем по реакции (12).

Временную зависимость количества образующегося углерода из конвертированного газа в первом приближении можно представить на рис.2. В случае, когда в рассматриваемой системе достигается термодинамическое равновесие (при  $\tau = \tau_p$ ), выход углерода по реакции диспропорционирования углерода (12) выше, чем по реакции с участием водорода (13) [4].

В начальный момент процесса углеродообразования, когда газовая фаза, содержащая водород, находится далеко от равновесного состояния ( $\tau = \tau_1$ ), основное количество углерода образуется по реакции (13) — точка (т.)  $m_{H_2}$  на кривой 1. По реакции диспропорционирования CO образуется углерода во много раз меньше (т.  $m_{CO}$  на кривой 2). В этом случае суммарное количество выделившегося углерода (т.  $m_{CO+H_2}$  на кривой 3) превышает количество углерода, выделившегося за тот же промежуток

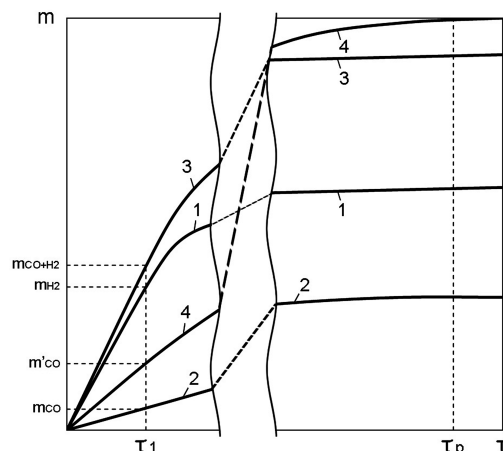


Рис.2. Схематическая зависимость количества образующегося углерода  $m$  от времени процесса углеродообразования  $\tau$  из конвертированного газа (1–3) и из чистого монооксида углерода (4): 1 — по реакции (13) с участием водорода; 2 — по реакции (12) диспропорционирования CO; 3 — по обоим реакциям (12) и (13); 4 — по реакции (12).

времени из чистого монооксида углерода (т.  $m'_CO$  на кривой 4). По опытным данным, отношение количеств углерода, образовавшегося по реакциям (13) и (12) и относящиеся к начальному моменту времени, составило:

$$\xi_2 / \xi_1 = n / m = 94,5 / 5,5 = 17,2. \quad (25)$$

Аналогичное соотношение для конвертированного газа, достигшего при той же температуре ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) равновесного состояния, составляет всего лишь 1,7. Таким образом, если в начальный момент времени углерод образуется преимущественно по реакции (13) с участием водорода, то на завершающем этапе, когда система приближается к состоянию равновесия, углерод образуется в основном по более медленно протекающей реакции (12) диспропорционирования CO. Следовательно, скорость протекания реакции (13) с участием водорода выше, чем скорость реакции (12) диспропорционирования монооксида углерода. Этот вывод подтверждается экспериментально установленным фактом заметного увеличения скорости образования углерода при добавлении к CO водорода [4].

Можно предположить, что на скорость протекания реакции (13) оказывают влияние активные центры  $H^+$ ,  $OH^-$ , возникающие при наличии в газовой фазе водорода. Активные центры участвуют в промежуточных реакциях, имеющих пониженное значение энергии активации; в результате скорость итоговой брутто-реакции возрастает [5, 6]. При отсутствии водорода, например, при горении очищенного и сухого CO скорость реакции резко замедляется [7]. Как показано выше, в реальных условиях рассматриваемая система находится да-

леко от термодинамического равновесия, поэтому добавление водорода к монооксиду углерода увеличивает скорость процесса образования углерода, и система быстрее приближается к состоянию равновесия. Так как источником образования углерода является его монооксид, то вполне очевидно, что существует критическое содержание водорода в газовой фазе, превышение которого приведет к снижению скорости углеродовыделения. Наличие критического содержания водорода в смеси с монооксидом углерода экспериментально подтверждено в работе [8].

### Выводы

Разработана методика расчета параметров процесса углеродообразования из газа, содержащего монооксид углерода, с использованием для этой цели данных химического анализа состава газовой фазы до и после каталитического реактора.

В условиях проведения экспериментов процесс образования углерода несмотря на наличие в газовой фазе водорода весьма далек от завершенности, даже при наличии катализатора – свежевосстановленного железа.

При высоком содержании водорода в газовой фазе, в частности, при использовании продуктов воздушной конверсии природного газа образование углерода протекает преимущественно по реакции  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ .

### Список литературы

1. Котов В.Г., Святенко А.М., Ховавко А.И., Небесный А.А., Филоненко Д.С. Термодинамика процесса сажеобразования при высокой концентрации водорода в газе, содержащем монооксид углерода // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 1. – С. 38–43.
2. Бондаренко Б.И., Святенко А.М., Савенко Л.В. Науглероживание железорудных материалов при восстановлении в кипящем слое конвертированным газом // Использование природного газа в промышленности. – Киев : Наук. думка, 1969. – С. 3–8.
3. Фальбе Ю. Химические вещества из угля. – М. : Химия, 1980. – 616 с.
4. Амосенок И.И., Ходос А.Я., Колесник Н.Ф., Кудиевский С.С. Кинетические закономерности диспропорционирования СО в присутствии водорода // Изв. вузов. Черн. металлургия. – 1990. – № 3. – С. 4–6.
5. Щетинков Е.С. Физика горения газов. – М. : Наука, 1965. – 739 с.
6. Лавров Н.В., Шурыгин А.П. Введение в теорию горения и газификации топлива. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 215 с.
7. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1957. – 442 с.
8. Юсфин Ю.С., Гребенников В.Р., Даньшин В.В. Влияние состава газовой фазы на процесс науглероживания свежевосстановленного железа // Изв. вузов. черн. металлургия. – 1981. – № 9. – С. 65–166.

Поступила в редакцию 28.01.14

**Котов В.Г.**, канд. техн. наук, **Святенко О.М.**, канд. техн. наук, **Ховавко О.І.**, канд. техн. наук, **Небесний А.А.**, **Філоненко Д.С.**

**Інститут газу НАН України, Київ**

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: neba79@gmail.com

## Експериментальні дослідження процесу утворення сажі при високій концентрації водню у газі, що містить монооксид вуглецю

Запропоновано метод розрахункового визначення кількості вуглецю, що утворюється з монооксиду вуглецю, що ґрунтується на використанні даних аналізу складу газовой фазы до та після каталітичного реактора. На підставі даних лабораторних досліджень процесу утворення вуглецю на залізному катализаторі зроблено висновок, що у випадку високого вмісту водню в газовой фазі основна кількість вуглецю утворюється по реакції  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ , швидкість протікання якої вища за швидкість реакції диспропорціонування монооксиду вуглецю. При цьому процес утворення вуглецю в умовах проведення експериментів досить далекий від завершеності. Зроблено припущення, що зростання швидкості протікання процесу утворення вуглецю при додаванні водню до монооксиду вуглецю відбувається внаслідок виникнення у газовой фазі активних центрів  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . *Бібл. 8, рис. 2, табл. 2.*

**Ключові слова:** монооксид вуглецю, водень, залізний катализатор, утворення вуглецю.

**Kotov V.G.**, Candidate of Technical Science,  
**Sviatenko O.M.**, Candidate of Technical Science,  
**Khovavko A.I.**, Candidate of Technical Science,  
**Nebesniy A.A.**, **Filonenko D.S.**

*The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev*  
 39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: neba79@gmail.com

## Experimental Researches of Carbon-Black Formation Process at High Hydrogen Concentration in Gas which Contains Carbon Monoxide

It was proposed the calculation method of an amount of generated carbon from carbon monoxide. This method is based on the use of analysis data of a gas phase before and after catalytic reactor. Basing on laboratory experiments of carbon formation on the iron catalyst it was concluded that in a case of hydrogen high content in a gas phase the main amount of carbon will be produced by the reaction  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{C}$ . Herewith, the process of carbon formation in the conditions of the experiment is far from completion. It has been suggested that a velocity growth of carbon reactions formation when an addition of hydrogen to carbon monoxide occurs due to formation of active centers  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  in a gas phase. *Bibl. 8, Fig. 2, Table 2.*

**Key words:** carbon monoxide, hydrogen, iron catalyst, reaction of carbon formation.

### References

1. Kotov V.G., Sviatenko O.M., Khovavko A.I., Nebesniy A.A., Filonenko D.S. Thermodynamics of Carbon-Black Formation Process at High Hydrogen Concentration in Gas which Contains Carbon Monoxide, *Energotechnologii i resursoberezenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2014, (1), pp. 38–43. (Rus.)
2. Bondarenko B.I., Sviatenko A.M., Savenko L.V. Nauglerozhivanie zhelezorudnyh materialov pri vosstanovlenii v kipjashhem sloe konvertirovannym gazom. In: *Ispol'zovanie prirodnogo gaza v promyshlennosti*. Kiev : Naukova dumka, 1969, pp. 3–8. (Rus.)
3. Fal'be Ju. Himicheskie veshchestva iz uglja. Moscow : Himija, 1980, 616 p. (Rus.)
4. Amosenok I.I., Hodos A.Ja., Kolesnik N.F., Kudievskij S.S. Kineticheskie zakonomernosti disproporcionirovaniya SO v prisutstvii vodoroda. *Izvestija vuzov. Chernaja metallurgija*, 1990, (3), pp. 4–6. (Rus.)
5. Shhetinkov E.S. Fizika gorenija gazov. Moscow : Nauka, 1965, 739 p. (Rus.)
6. Lavrov N.V., Shurygin A.P. Vvedenie v teoriju gorenija i gazifikacii topliva. Moscow : Izdatlstvo Akademii nauk SSSR, 1962, 215 p. (Rus.)
7. Hitrin L.N. Fizika gorenija i vzryva. Moscow : Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, 1957, 442 p.
8. Jusfin Yu.S., Grebennikov V.R., Dan'shin V.V. Vlijanie sostava gazovoj fazy na process nauglerozhivaniya svezhevosstanovlennogo zheleza. *Izvestija Vuzov. Chernaja metallurgija*, 1981, (9), pp. 165–166. (Rus.)

Received January 28, 2014