

ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

А.К. Гилева, студент гр. ХТ-091, V курс

Е.С. Ушакова, к.т.н., ст. преподаватель

Научный руководитель: А.Г. Ушаков, к.т.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

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

Каменноугольная (коксохимическая) смола является сложной смесью ароматических, гетероциклических соединений и их производных (более 400 индивидуальных соединений), основные из которых: нафталин, фенантрен, антрацен и флуорен.

Один из способов переработки образующейся смолы – пиролиз, в результате которого возможно получение пироуглерода. Пироуглерод обладает высокой температурной и химической стойкостью, практически не проницаем для газов и жидкостей, не окисляется на воздухе до 400 °С.

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:

1. $C_{10}H_8 = 10C + 4H_2;$
 2. $C_{13}H_{10} = 13C + 5H_2;$
 3. $C_{14}H_{10}$ (антрацен) $= 14C + 5H_2;$
 4. $C_{14}H_{10}$ (фенантрен) $= 14C + 5H_2.$
- (2)

Для указанных реакций определили термодинамические параметры, используя программу «Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энталпийным методом» [2]. Так как процесс пиролиза осуществлялся при 900 °С, то ниже приведены термодинамические параметры, характеризующие направление процесса при этой температуре (таблица).

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

№ п/п	Реакция	(ΔH_{1173}) , кДж/моль	(ΔG_{1173}) , кДж/моль	$\lg K_p_{1173}$
1	$C_{10}H_8 = 10C + 4H_2$	-190,0	-40,0	4,10
2	$C_{13}H_{10} = 13C + 5H_2$	-240,2	-52,9	5,43
3	$C_{14}H_{10}$ (антрацен) = $14C + 5H_2$	-278,4	-78,3	8,04
4	$C_{14}H_{10}$ (фенантрен) = $14C + 5H_2$	-288,5	-57,5	5,90

Отрицательные значения ΔG_{1173} для реакций свидетельствуют о возможности их протекания в выбранном диапазоне температур. При этом положительные значения $\lg K_p_{1173}$ 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.

Обозначим компоненты системы уравнений (2) через символы: $a = C$, $b = H_2$, $c = C_{10}H_8$, $d = C_{13}H_{10}$, $e = C_{14}H_{10}$ (антрацен), $f = C_{14}H_{10}$ (фенантрен),

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

$$\left\{ \begin{array}{l} K_c^1 = \frac{C_b^4}{C_c} \cdot (RT)^3 \\ K_c^2 = \frac{C_b^5}{C_d} \cdot (RT)^4 \\ K_c^3 = \frac{C_b^5}{C_e} \cdot (RT)^4 \\ K_c^4 = \frac{C_b^5}{C_f} \cdot (RT)^4 \end{array} \right. \quad (3)$$

Согласно закону Дальтона для системы газов справедливо уравнение:

$$C_b + C_c + C_d + C_e + C_f = 1 \quad (4)$$

Известно также:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (5)$$

где Δn – изменение числа молей газов в результате реакции.

Из решения системы уравнений (3) и (4) с учетом зависимости (5) получаем равновесные концентрации компонентов в парогазовой фазе при температуре 900°C (рисунок 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.

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



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

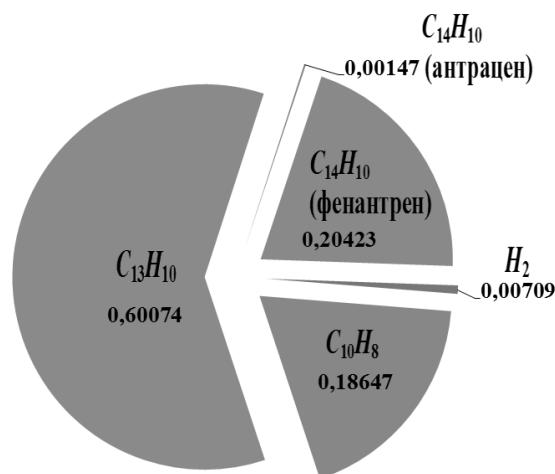


Рисунок 1 – Равновесные концентрации компонентов в парогазовой фазе в процессе пиролиза смолы при температуре 900°C

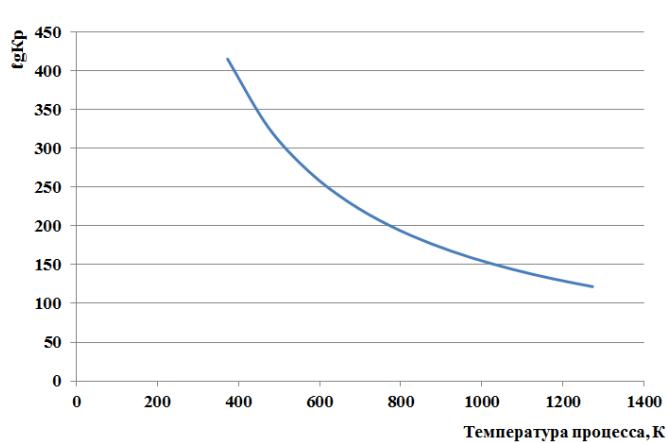


Рисунок 2 – Зависимость константы равновесия процесса, протекающего по уравнению (6) от температуры

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°C 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.