

# Теплофизические основы энергетических процессов

УДК 628.5:519.6

**Бондаренко В.П.**, чл.-корр. НАН Украины, докт. техн. наук, проф.,  
**Матвейчук А.А.**

*Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Киев*  
*ул. Автозаводская, 2, 04074 Киев, Украина, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua*

## Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе углерод — водород — кислород

С помощью компьютерного моделирования проведена триангуляция тройной системы С–Н–О при температурах 200–1350 °С. В основу триангуляции положены расчеты равновесия химических реакций с участием наиболее стабильных при указанных температурах газообразных соединений:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_{\text{пар}}$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ . Благодаря полученным результатам разработаны практические рекомендации касательно выбора состава газовой среды для использования в процессах окисления, обезуглероживания, науглероживания, получения углеродсодержащих композитов и покрытий. Полученные данные могут быть полезны для выбора необходимой конструкции химического реактора (проточный, закрытый), при оценивании необходимых скоростей потоков газовых сред в проточном реакторе, разработке процессов синтеза и изучении механизмов абиогенного происхождения углеводородов. *Библ. 16, рис. 21.*

**Ключевые слова:** тройная система углерод — водород — кислород, равновесное состояние, квазибинарный разрез, свободный углерод, газовая фаза, триангуляция.

Реакции с участием углерода, водорода и кислорода протекают во многих технологических процессах: горение твердофазного и газообразного топлива, газификация твердого топлива, конверсия природного газа, синтез углеводородов, пожаротушение углекислым газом и водой. Газообразные компоненты этой системы  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  находят широкое применение в процессах окисления и восстановления металлов в традиционной и порошковой металлургии, а также в различных видах химико-термической обработки. Эффективность указанных процессов определяется не только кинетикой

указанных реакций, но и их равновесными состояниями.

Изучению равновесий в системе С–О–Н уделялось значительное внимание [1–12], однако из-за сложности реакций, протекающих в этой системе, изучались только отдельные, наиболее важные для исследуемого процесса, реакции. В связи с этим при возникновении необходимости изучения нового процесса приходится возможные реакции изучать снова. При этом в основном пользуются методом расчета зависимости изменения энергии Гиббса от состава исходной смеси и температуры и сравнения полу-

ченных значений для принятых реакций друг с другом. Это довольно трудоемкие расчеты, не всегда приводящие к четким выводам.

В последнее время появились программы (Астра, Терра, ИВТАНТЕРМО, Real, HSC Chemistry, NASA CEA, FastSage-Web и т.д.), которые позволяют с помощью компьютера довольно быстро производить расчеты равновесных состояний для многих реакций. С использованием указанных программ производились расчеты равновесий и для реакций рассматриваемой тройной системы С–Н–О [9]. Однако полного анализа всех возможных реакций не производилось, что не позволяет по опубликованным данным произвести триангуляцию рассматриваемой тройной системы. Отсутствие триангуляции системы С–Н–О не позволяет научно обоснованно выбирать составы сред для новых процессов.

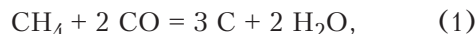
Цель настоящей работы — произвести компьютерную триангуляцию тройной системы С–Н–О с помощью программ Астра, Терра, FactSage-Web. В основном расчеты производились по программе FactSage-Web [13]. При необходимости проверки или уточнения полученных результатов использовались программы Астра, Терра.

В основу триангуляции были положены расчеты равновесий с участием наиболее стабильных при температурах от 200 до 1350 °С газообразных веществ: Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>пар</sub>, СО, СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>. Углеродороды, содержащие 2 и более атомов углерода, являются малостабильными, редко используются в технологических процессах металлургии и машиностроения, не для всех их и не всегда имеются термодинамические данные в базах программ либо не всегда доступны в Интернет-базах, поэтому они при компьютерной триангуляции тройной системы С–Н–О не принимались нами во внимание. Во всех случаях Н<sub>2</sub>О<sub>пар</sub> обозначали в исследуемом интервале температур просто Н<sub>2</sub>О.

Для осуществления триангуляции предполагали, что в рассматриваемой тройной системе существуют квазибинарные вертикальные разрезы, положение которых на равностороннем треугольнике определяли способом Гюртлера [14–16]. При этом в процессе расчетов оценивалась возможность существования квазибинарного политермического разреза, на концах которого находятся соответствующие соединения или простое вещество и соединение. Например, разрезы Н–СО, Н–СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О–СО<sub>2</sub>, С–Н<sub>2</sub>О и т.п. Реальным квазибинарным считали тот разрез, при расположении исходного состава среды на котором реакция не происходила, то есть состав

среды не изменялся, или тот разрез, на концах которого находились ожидаемые для данной реакции продукты. Кроме того, учитывалось правило, что квазибинарные разрезы не могут пересекаться. Возможные разрезы, точки их пересечения и точки, для которых производились дополнительные расчеты равновесий, представлены на рис.1. Результаты проведенных расчетов приведены на рис. 2–21.

В точке 1 пересекаются два возможных квазибинарных разреза: СН<sub>4</sub>–СО и С–Н<sub>2</sub>О. Если разрез СН<sub>4</sub>–СО является квазибинарным, то в среде, соответствующей точке 1, не должна проходить реакция:



то есть в продуктах реакции должны быть только исходные вещества: 1 моль СН<sub>4</sub> и 2 моля СО.

Результаты расчета, выполненные для реакции (1) в точке 1 при температурах 200–1350 °С, приведены на рис.2. Из него следует, что даже при высоких температурах (1000–1350 °С), когда в продуктах реакции содержание СО, Н<sub>2</sub> и С<sub>гр</sub> с ростом температуры не изменяется, этот разрез в классическом понимании нельзя рассматривать не только как квазибинарный, но и как частично квазибинарный, так как в продуктах реакции, кроме необходимых 2 молей СО, вместо СН<sub>4</sub> содержатся 1 моль С и 2 моля Н<sub>2</sub>. Не является квазибинарным и разрез С–Н<sub>2</sub>О, так как и в исходном составе среды, и в продуктах реакции пар Н<sub>2</sub>О отсутствует. Однако, особенностью разреза

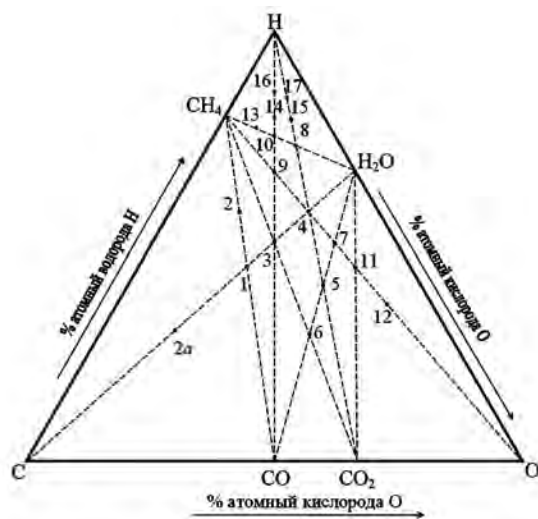


Рис.1. Возможные разрезы и расчетные точки на тройной диаграмме системы С–Н–О: 1–11 — точки пересечения возможных квазибинарных разрезов; 2, 2а, 12, 13, 14–17 — дополнительные точки.

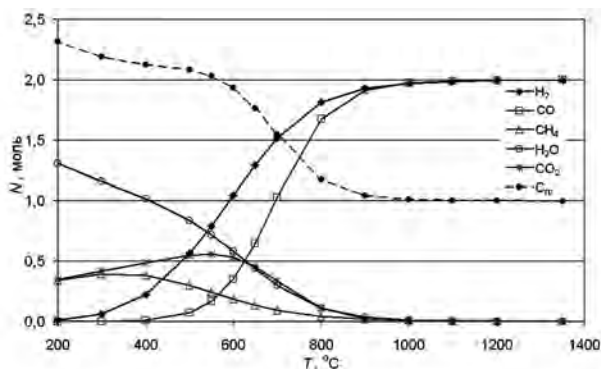
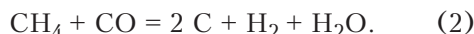


Рис.2. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 1 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CH}_4 + 2 \text{CO} = 3 \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CH}_4$ -CO является то, что в продуктах реакции при указанных температурах соотношение содержания С и  $\text{H}_2$  соответствует, как это принято для исходного состава сред в точке 1, 1 моль  $\text{CH}_4$  (1 моль С и 2 моля  $\text{H}_2$ ). Подобная ситуация наблюдается и для точки 2, где, исходя из исходного состава среды, возможна реакция:



Однако при температурах  $t \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  вода, как и в точке 1, отсутствует (рис.3), а присутствуют исходный 1 моль  $\text{CO}$ , а также 1 моль С и 2 моля  $\text{H}_2$ , то есть снова в соотношении, соответствующем  $\text{CH}_4$ . Отмеченная особенность разреза  $\text{CH}_4$ -CO указывает на то, что этот разрез при  $t \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  похож на квазибинарный, когда один из компонентов при повышении температуры распадается на составляющие его вещества, в данном случае на углерод (графит) и водород.

Если условно принять, что разрез  $\text{CH}_4$ -CO является специфическим квазибинарным, то составы сред, расположенные по разные стороны от этого разреза, то есть в облас-

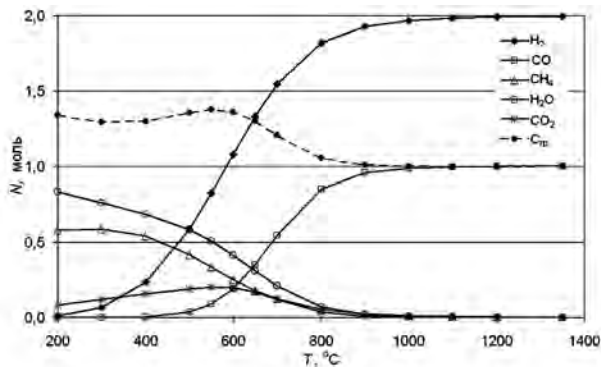


Рис.3. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 2 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для смеси газов  $\text{CH}_4 + \text{CO}$  (точка 2).

тях  $\text{C}-\text{CH}_4$ -CO и  $\text{CH}_4$ -H-CO, должны иметь разные составы.

Исходя из результатов расчетов для точек 1 и 2 при условии квазибинарности разреза  $\text{CH}_4$ -CO, можно утверждать, что при высоких температурах ( $t \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) внутри трехкомпонентной области  $\text{C}-\text{CH}_4$ -CO будут присутствовать исходные С и  $\text{CO}$ , а также С и  $\text{H}_2$ , образовавшиеся в результате разложения  $\text{CH}_4$ . Вода в этой области при  $t \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  должна отсутствовать, а содержание свободного С должно быть больше, чем принято для исходного состояния в заданной точке.

Расчет для точки 2а (рис.4), расположенной внутри области  $\text{C}-\text{CH}_4$ -CO и соответствующей содержанию исходных веществ 1,5 С + 0,5  $\text{CH}_4$  +  $\text{CO}$ , подтверждает, что при  $t \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  в точке 2а содержится только по 1 молью  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , а также 2 моля С. Вода ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ ) в этой области отсутствует, а содержание свободного С, действительно, на 0,5 моля превышает исходное его содержание. Эти 0,5 моля С и 1 моль  $\text{H}_2$  как раз и соответствуют 0,5 моля  $\text{CH}_4$ , которые были взяты в исходном составе реагирующих веществ.

Структура твердой фазы в точке 2а должна состоять из исходных кристаллов графита и выпавшей при распаде  $\text{CH}_4$  какой-то модификации углерода (аморфной сажи, фуллерита, графена, лонсдейлита или различного рода пленок, вплоть до алмазоподобных).

В области  $\text{CH}_4$ -H-CO в принятом случае в твердой фазе может быть только продукт распада  $\text{CH}_4$  в виде модификаций углерода, упомянутых выше. Такое различие структуры твердой фазы в областях  $\text{C}-\text{CH}_4$ -CO и  $\text{CH}_4$ -H-CO дополнительно подтверждает, что разрез  $\text{CH}_4$ -CO можно относить к квазибинарным.

О квазибинарности разреза  $\text{CH}_4$ -CO говорит и тот факт, что продукты реакции из смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  четко соответствуют термодинамическим условиям химического соединения  $\text{CH}_4$ , а не простой смеси С и 2  $\text{H}_2$ .

Такой тип квазибинарных разрезов в литературе не описан ни для двойных диаграмм состояния, ни для квазибинарных [15] или частично квазибинарных [16] разрезов, которые предусматривают наличие на концах соответствующего разреза только конгруэнтно или инконгруэнтно плавящихся веществ соответственно.

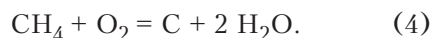
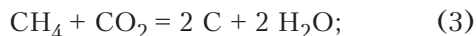
Поскольку состав продуктов реакции является практически постоянным только при  $t \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , то разрез  $\text{CH}_4$ -CO необходимо называть частичным. Но учитывая особенность этого разреза, выражающуюся в постепенном распаде  $\text{CH}_4$  в указанном температурном интервале на С и  $\text{H}_2$ , этот разрез трудно называть частично квазибинарным. Учитывая способность  $\text{CH}_4$

разлагаться на С и  $H_2$ , мы предлагаем разрезы подобного типа, в которых исходные вещества в исследуемом температурном интервале претерпевают постепенный распад, называть частично квазибинарными разрезами особого типа и при триангуляции равностороннего треугольника, характеризующего составы среды тройной системы с участием двойных или тройных соединений, претерпевающих в рассматриваемом температурном интервале постепенный распад, обозначать штрих-пунктирной линией, так как квазибинарные разрезы обычно обозначают сплошной, а произвольные разрезы – штриховой линиями.

Поскольку разрез  $CH_4$ – $CO$  имеет практически постоянный состав в ограниченном температурном интервале ( $t \geq 1000$  °С) и  $CH_4$  распался на С и 2  $H_2$ , его следует называть частичным квазибинарным разрезом особого вида и при триангуляции тройной системы изображать штрих-пунктирной линией.

Если разрез  $CH_4$ – $CO$  принимаем частично квазибинарным особого вида, то, исходя из правила, что квазибинарные разрезы не могут пересекаться, разрез  $C$ – $H_2$  +  $O$  необходимо считать неквазибинарным.

О неквазибинарности разреза  $C$ – $H_2O$  свидетельствуют также результаты расчетов (рис.5, 6) для точек 3 и 4 (см. рис.1), расположенных на разрезе  $C$ – $H_2O$  и в которых при квазибинарности разреза  $C$ – $H_2O$  должны были бы проходить до конца соответственно реакции:



В продуктах этих реакций должна обязательно присутствовать  $H_2O$ .

Однако, из рис.5 следует, что при высоких температурах ( $t \geq 1000$  °С) реакция (3) не реализуется, так как содержание С в точке 3 при этих температурах равно нулю, а не 2 С, как это следует из реакции (3).

В точке 4 реакция (4) при температурах выше 800 °С также практически не идет, углерод в продуктах реакции отсутствует (рис.6).

Это еще раз подтверждает, что в точке 3 разрез  $C$ – $H_2O$  неквазибинарный, а разрез  $CH_4$ – $CO$  является частично квазибинарным разрезом особого вида.

Из рис.5 также следует, что для точки 3 более вероятной, чем реакция (3), есть реакция :



так как в продуктах реакции при  $t \geq 1000$  °С присутствуют только по 2 моля  $CO$  и  $H_2$ . Полученный результат указывает на то, что в данном

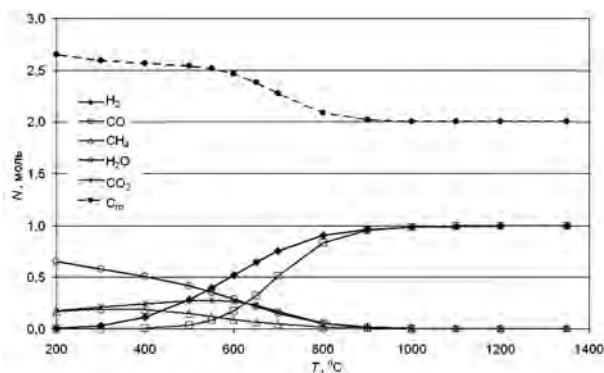


Рис.4. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 2 а тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $1,5 C + 0,5 CH_4 + CO = 3 C + H_2O$ .

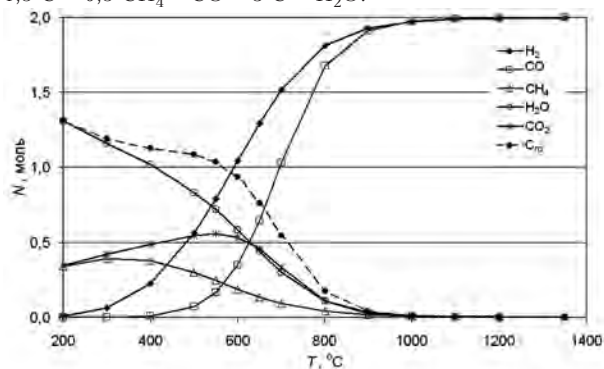


Рис.5. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 3 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакций  $CH_4 + CO_2 = 2 C + 2 H_2O$  и  $CH_4 + CO_2 = 2 CO + 2 H_2$ .

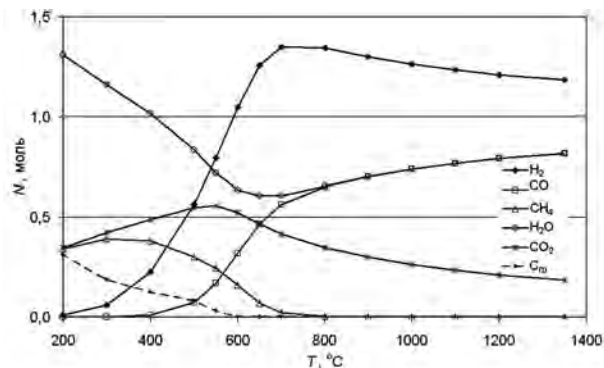


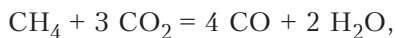
Рис.6. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 4 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакций  $CH_4 + O_2 = C + 2 H_2O$ ,  $CH_4 + O_2 = CO_2 + 2 H_2$ ,  $CO_2 + 2 H_2 = 2 H_2O + C$ ,  $CO_2 + 2 H_2 = CH_4 + O_2$ ,  $C + 2 H_2O = CH_4 + O_2$  и  $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$ .

случае частично квазибинарным есть разрез  $CO$ – $H$ , а не разрез  $CH_4$ – $CO_2$ . Поэтому при температурах  $t \geq 1000$  °С для точек, расположенных на разрезе  $CO$ – $H$ , в продуктах реакции должны присутствовать только  $H_2$  и  $CO$ , а свободный углерод должен отсутствовать.



Этот вывод подтверждается для точек 9, 10, 14 и 16, расположенных на разрезе CO–H (рис.7–10). В этих точках при  $t \geq 1000$  °С, действительно, присутствуют только H<sub>2</sub> и CO, а свободный углерод C отсутствует. Поскольку разрез CO–H при  $t \geq 1000$  °С частично квазибинарный, то, исходя из правила, что квазибинарные разрезы не могут пересекаться, разрезы CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>–O и CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O следует считать неквазибинарными.

О неквазибинарности разреза CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> свидетельствует рис.5 для реакции (3), на котором при  $t \geq 1000$  °С отсутствуют как CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>, так и C и H<sub>2</sub>O, а присутствуют только H<sub>2</sub> и CO. Аналогичный вывод следует из результатов расчета и для точки 6 (рис.11) для реакции



так как и на этом рисунке при  $t \geq 1000$  °С, кроме CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, характерных для разреза CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>, отсутствует свободный углерод, необходи-

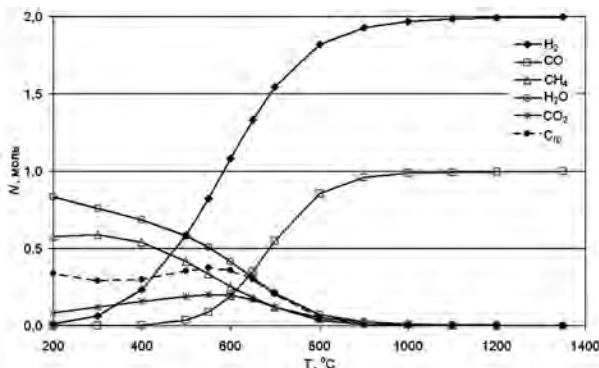


Рис.7. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 9 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$ .

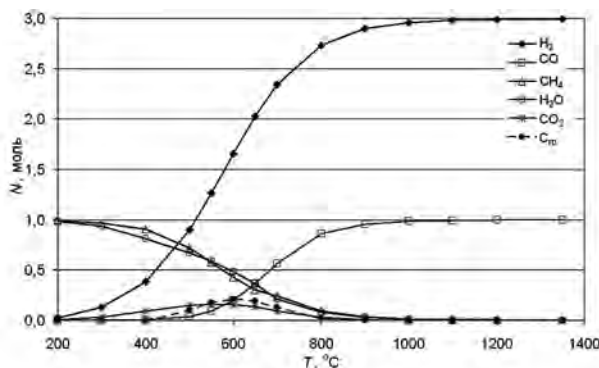


Рис.8. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 10 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{H}_2$ .

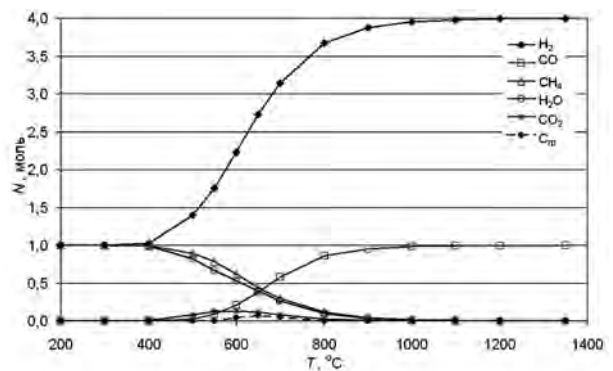


Рис.9. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 14 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для смеси газов CO + 4 H<sub>2</sub>.

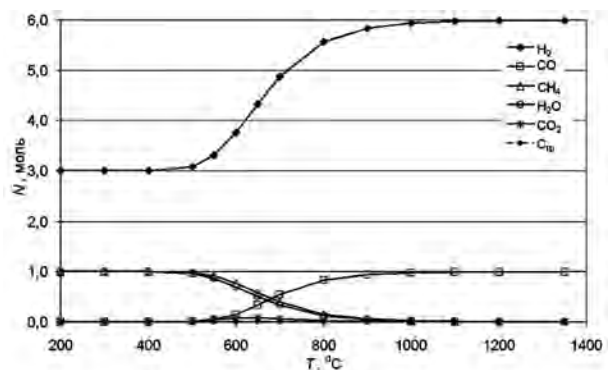
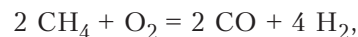


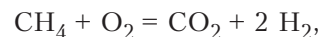
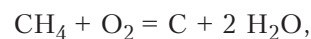
Рис.10. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 16 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для смеси газов CO + 6 H<sub>2</sub>.

мый для образования CH<sub>4</sub>, и присутствуют H<sub>2</sub>O и CO, которые на этом разрезе не должны быть.

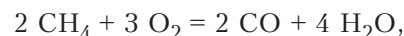
Неквазибинарность разреза CH<sub>4</sub>–O подтверждается результатами расчета не только для точки 9 для реакции



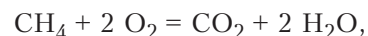
о чем указывалось выше, но и для точки 4 (рис.6) для реакций



точки 7 (рис.12) для реакции



и точки 11 (рис.13) для реакции



так как в указанных точках (9, 4, 7, 11) при  $t \geq 1000$  °С метан и кислород в продуктах реакции отсутствуют.

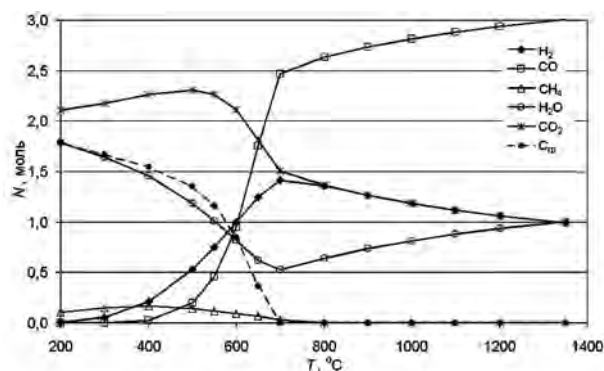


Рис.11. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 6 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2 = 4 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

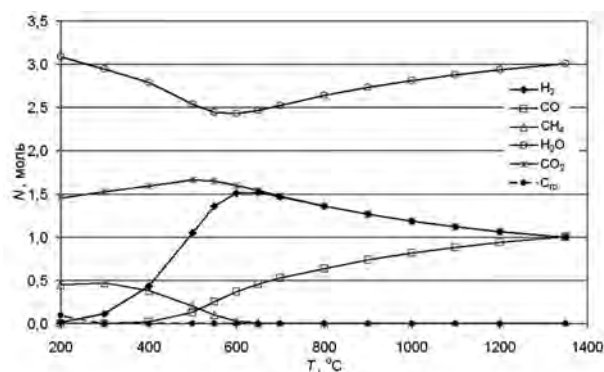


Рис.12. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 7 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $2 \text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ .

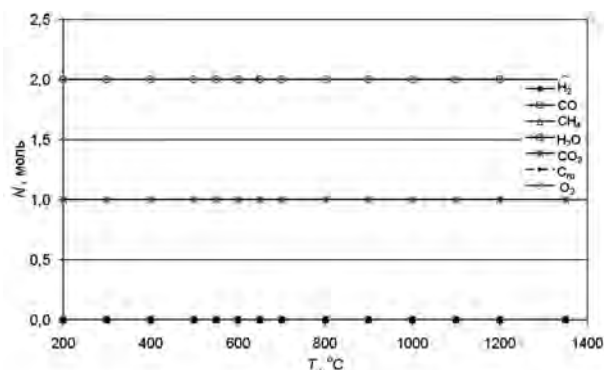


Рис.13. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 11 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Неквазибинарность разреза  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $t \geq 1000$  °С подтверждается не только расчетами для точки 10 (см. рис.8), в которой присутствуют только  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , но и для точки 8 (рис.14), так как в этой точке  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в

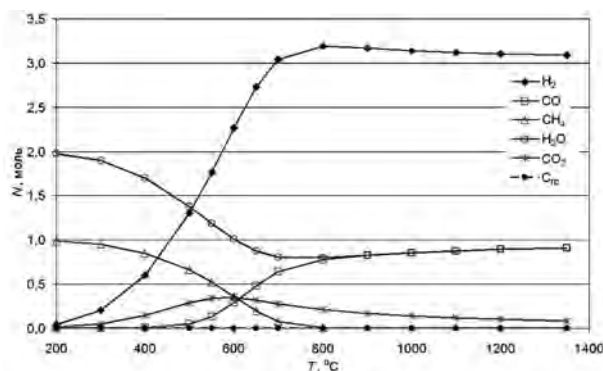
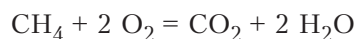


Рис.14. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 8 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ .

продуктах реакций отсутствуют и, кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствуют  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

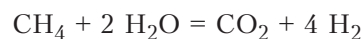
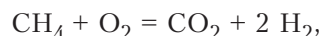
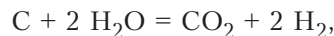
Доказав частичную квазибинарность разрезов  $\text{CH}_4\text{-CO}$  и  $\text{CO-H}$  и неквазибинарность разрезов  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{-O}$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ , необходимо проверить квазибинарность возможных разрезов  $\text{H-CO}_2$ ,  $\text{CO-H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , которые с разрезами  $\text{CH}_4\text{-CO}$  и  $\text{CO-H}$  не пересекаются.

Из рис.13 для точки 11 следует, что в продуктах реакции

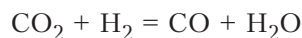


при всех температурах присутствуют только 1 моль  $\text{CO}_2$  и 2 моля  $\text{H}_2\text{O}$ , находящиеся на концах разреза  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Поэтому можно уверенно утверждать, что этот разрез является квазибинарным.

Из расчетов для точек 4 и 8 (см. рис. 6, 14) для реакций



следует, что разрез  $\text{H-CO}_2$  неквазибинарный, так как в продуктах реакции при  $t \geq 1000$  °С, кроме  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , присутствуют  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Дополнительные расчеты для точек 5, 15 и 17 (рис. 15, 16, 17) для реакции



и смесей газов  $\text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$  и  $\text{CO}_2 + 8 \text{H}_2$  подтвердили, что разрез  $\text{H-CO}_2$  действительно неквазибинарный, так как в продуктах реакции, кроме исходных веществ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , присутствуют  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Из рис.15 для точки 5 также следует, что неквазибинарным является и разрез  $\text{CO-H}_2\text{O}$ , так как в продуктах реакции, кроме  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,

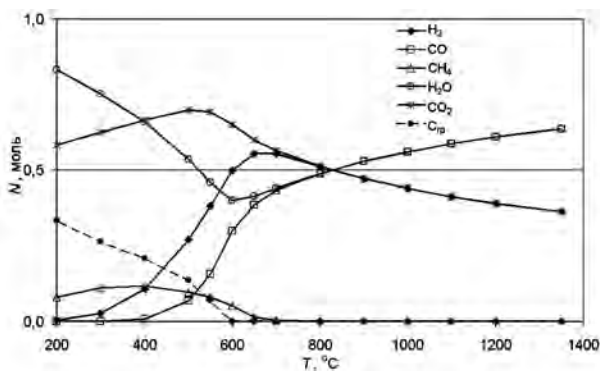


Рис.15. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 5 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ .

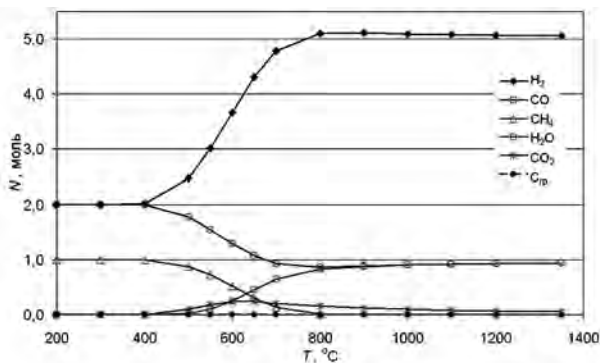


Рис.16. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 15 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CO}_2 + 6 \text{H}_2$ .

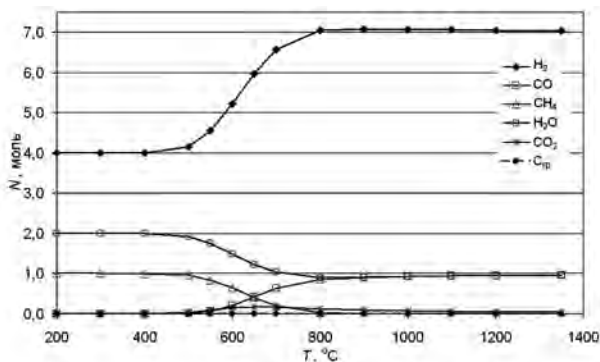


Рис.17. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 17 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CO}_2 + 8 \text{H}_2$ .

в значительном количестве присутствуют  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Неквазибинарность разреза  $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$  при  $t \geq 1000$  °С следует также из расчетов для точек 6 и 7. На рис.11, 12 видно, что в точках 6 и 7 также присутствуют не 2, а 4 компонента:

$\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Таким образом, на основе расчетов для точек 4–8, 15, 17 можно уверенно утверждать, что при  $t \geq 1000$  °С разрезы  $\text{CO}_2-\text{H}$  и  $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$  неквазибинарные и внутри всей области  $\text{H}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  в продуктах реакции в указанном интервале температур присутствуют 4 компонента:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , то есть вся область  $\text{H}-\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $t \geq 1000$  °С представляет собой 4-компонентную газовую фазу.

Подводя итоги, из рис. 2–17 можно сделать вывод, что в тройной системе  $\text{C}-\text{H}-\text{O}$  при  $t \geq 1000$  °С имеются квазибинарный разрез  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , частично квазибинарный разрез  $\text{CO}-\text{H}$  и частично квазибинарный разрез особого вида  $\text{CH}_4-\text{CO}$ . Остальные разрезы ни в какой мере нельзя назвать квазибинарными. Конечный вид тройной диаграммы  $\text{C}-\text{H}-\text{O}$  с нанесенными квазибинарными разрезами и составами для областей, разделяемых ими, приведен на рис.18. Из него следует, что при  $t \geq 1000$  °С свободный углерод не содержится только в средах, составы которых находятся на разрезе  $\text{CO}-\text{H}$  и правее него. Внутри области  $\text{C}-\text{CH}_4-\text{CO}$  при указанных температурах свободный углерод присутствует в виде двух составляющих: исходный свободный углерод ( $\text{C}_{\text{исх}}$ ), который входит в состав исходной среды, и свободный углерод, образовавшийся в процессе распада  $\text{CH}_4$ , обозначенный как  $\text{C}_{\text{CH}_4}$ . На разрезе  $\text{CH}_4-\text{CO}$  и внутри области  $\text{CH}_4-\text{CO}-\text{H}$  свободный углерод присутствует только в результате распада  $\text{CH}_4$  на  $\text{C}_{\text{CH}_4}$  и  $\text{H}_2$ .

На разрезе  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при всех температурах присутствуют только  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а в области правее него ( $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ ) в газовой среде, кроме  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствует свободный кислород в виде  $\text{O}_2$ .

При температурах ниже 1000 °С стабильными остаются только среды, составы которых расположены на разрезе  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  и правее него. В других областях диаграммы состояния при снижении температуры будут проходить сложные преобразования. Из рис. 2–17 следует, что при  $t \leq 200$  °С можно уверенно утверждать о существовании в системе  $\text{C}-\text{H}-\text{O}$  квазибинарного разреза  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  и частично квазибинарного разреза  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$ , так как при указанных температурах в точке 10 (см. рис.8) присутствуют только исходные вещества  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а в точке 11 — только продукты реакции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Для подтверждения реальности разреза  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  при  $t \leq 200$  °С дополнительно проведены расчеты для точки 13 для реакции



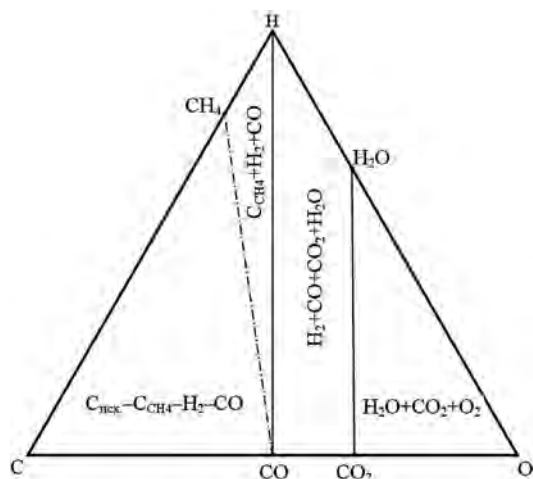
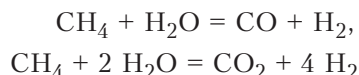


Рис.18. Конечный вид тройной диаграммы C-N-O при  $t \geq 1000$  °C.

Из рис.19 следует, что при  $t \leq 200$  °C в продуктах указанной реакции находятся только исходные вещества: 1 моль  $\text{CH}_4$  и 0,5 моля  $\text{H}_2\text{O}$ , то есть эта реакция в точке 13 не идет. Эти данные, а также расчеты для точек 10 и 8 (см. рис.8, 14), в которых реакции



при  $t \leq 200$  °C не проходят, доказывают, что разрезы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  при этих температурах квазибинарные.

Поскольку при  $t \leq 200$  °C квазибинарными являются разрезы  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , то пересекающие их разрезы  $\text{H}-\text{CO}$ ,  $\text{H}-\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4-\text{O}$ , исходя из правила о не пересечении квазибинарных разрезов, в указанном интервале температур являются неквазибинарными.

Разрезы  $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$  не пересекают реальные разрезы  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ , поэтому надо проверить, являются ли разрезы  $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$  при  $t \leq 200$  °C квазибинарными.

Из расчетов для точек 1, 3, 4 (см. рис.2, 5, 6) следует, что разрез  $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$  является неквазибинарным не только при высоких (как указывалось выше для  $t \geq 1000$  °C), но и при низких (при  $t \leq 200$  °C) температурах, так как в продуктах реакции в заметном количестве присутствуют не только исходные вещества  $\text{C}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но и  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ .

Из расчетов для точек 5-7 следует, что при  $t \leq 200$  °C разрез  $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$  также является неквазибинарным, так как в продуктах реакции для точки 5, кроме ожидаемых  $\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , присутствует  $\text{CH}_4$ ; для точки 6, кроме ожидаемых  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , присутствуют  $\text{C}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ; для точки 7, кроме ожидаемых  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}$  и

$\text{H}_2\text{O}$ , присутствуют  $\text{C}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{O}_2$  вообще отсутствует.

Учитывая, что разрезы  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $t \leq 200$  °C являются квазибинарными, а разрезы  $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$  неквазибинарными, исходя из правила о не пересечении квазибинарных разрезов, можно предположить, что при  $t \leq 200$  °C разрезы  $\text{CH}_4-\text{CO}$  и  $\text{CH}_4-\text{CO}_2$  могут быть квазибинарными, так как они не пересекают квазибинарные разрезы.

Анализ результатов расчетов для низких температур ( $t \leq 200$  °C) для точек 1 и 2 (см. рис.1, 2) указывает на то, что разрез  $\text{CH}_4-\text{CO}$  в этом интервале температур неквазибинарный, так как в продуктах реакции, кроме ожидаемых для данного разреза  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}$ , присутствуют  $\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , то есть все 4 компонента, характерные для области  $\text{C}-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ .

Анализ результатов для точек 3 и 6 при  $t \leq 200$  °C (см. рис.5, 11), расположенных на разрезе  $\text{CH}_4-\text{CO}_2$ , свидетельствует о том, что этот разрез при низких температурах также неквазибинарен, так как в этих точках, кроме ожидаемых  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , присутствуют в больших количествах  $\text{C}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , то есть в этих точках наблюдаются вещества, характерные для всей области  $\text{C}-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ .

Таким образом, на основании анализов результатов расчетов для точек 1-3 и 6 можно сделать вывод, что при  $t \leq 200$  °C область  $\text{C}-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  является 4-компонентной газовой средой, состав которой качественно одинаковый ( $\text{C}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), а количественно зависит от места положения исследуемой точки внутри четырехугольника  $\text{C}-\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . Газы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в этой области при  $t \leq 200$  °C отсутствуют. Следовательно, при  $t \leq 200$  °C в тройной системе  $\text{C}-\text{H}-\text{O}$  присутствуют только

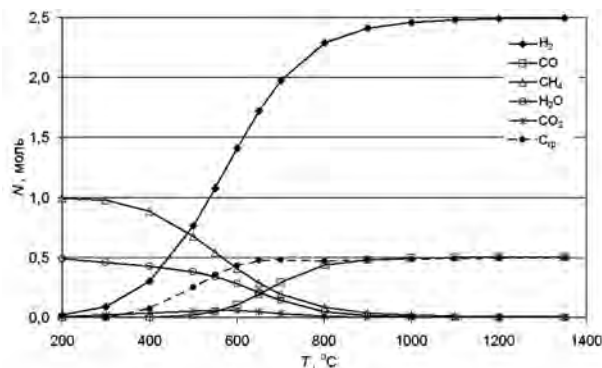


Рис.19. Зависимость концентрации газообразных и твердых компонентов в точке 13 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $\text{CH}_4 + 0,5 \text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{C} + 0,5 \text{CO} + 2,5 \text{H}_2$ .



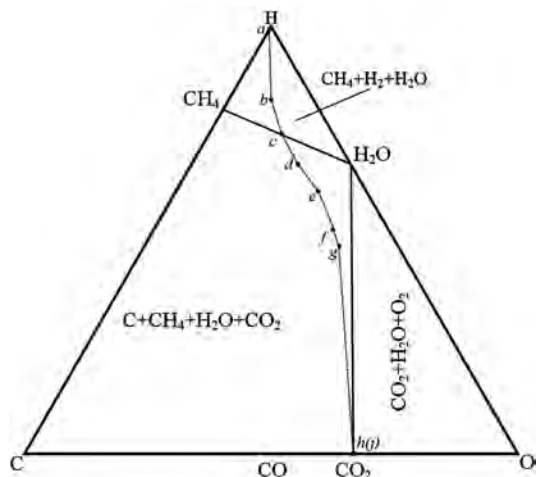


Рис.20. Квазибинарные разрезы и качественные составы областей на концентрационном треугольнике тройной системы C-H-O при  $t \leq 200$  °C.

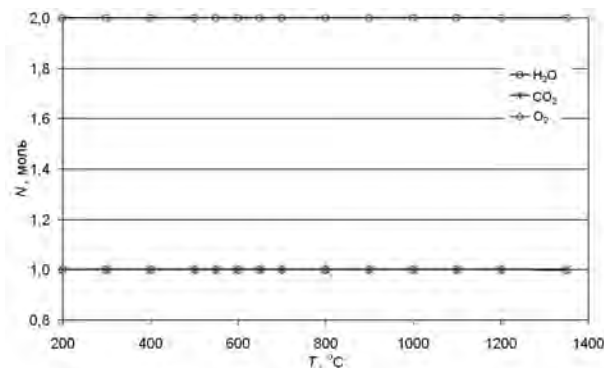


Рис. 21. Зависимость концентрации газообразных компонентов в точке 12 тройной диаграммы (рис.1) от температуры при давлении газовой среды 0,1 МПа для реакции  $CH_4 + 3 O_2 = CO_2 + 2 H_2O + O_2$ .

два квазибинарных разреза:  $CH_4-H_2O$  и  $H_2O-CO_2$ . Исходя из этого, можно утверждать, что на концентрационном треугольнике тройной системы C-H-O при  $t \leq 200$  °C существуют три области: C- $CH_4-H_2O-CO_2$ ,  $CH_4-H-H_2O$  и  $CO_2-H_2O-O$ , составы которых существенно различаются (рис.20).

Составы газовых сред, расположенные на разрезе  $CO_2-H_2O$  (точка 11) и во всей области  $CO_2-H_2O-O$ , с изменением температуры не изменяются (см. рис.13, а также рис.21 для точки 12). Но на остальных разрезах и внутри других областей системы с понижением температуры с 1000 °C наблюдается плавный переход от высокотемпературных составов, приведенных на рис. 2-12, 14-16 и 19, к низкотемпературным ( $t \leq 200$  °C).

Эти данные имеют большое значение для выбора составов газовых сред для многих технологических процессов. Важное значение мо-

гут иметь области системы C-H-O, внутри которых при понижении температуры на всем протяжении не выделяется свободный углерод.

Нами определены точки, расположенные на стороне концентрационного треугольника (C-H) и на разрезах ( $H-CO$ ,  $H-CO_2$ ,  $CH_4-H_2O$ ,  $C-H_2O$ ,  $CO-H_2O$ ), в которых при температурах 200-1350 °C свободный углерод отсутствует. Эти точки на рис.20 соединены штриховой линией a-b-c-d-e-f-g-h-j, левее которой в среде при  $t \leq 1350$  °C свободный углерод присутствует, а правее отсутствует.

В целом, исходя из полученных результатов о применении газовых сред, можно сделать следующие рекомендации.

1. Среды, формирующиеся в пределах треугольника  $CO_2-H_2O-O$ , целесообразно использовать для процессов окисления, обезуглероживания, защиты оксидной керамики от науглероживания в проточном и в закрытом реакторах.

2. Среды, формирующиеся в пределах четырехугольника  $H-CO-CO_2-H_2O$ , можно использовать в качестве науглероживающих в проточном реакторе с температурой  $\geq 1000$  °C. При более низких температурах в открытом и остывающем закрытом реакторах из газовой среды будет выделяться свободный углерод, поэтому после окончания науглероживания указанную исходную среду нужно при  $t \geq 1000$  °C выдуть нейтральным газом или удалить вакуумированием.

3. Среды, формирующиеся в пределах большого треугольника C-H-CO, при всех температурах содержат свободный углерод, поэтому их можно использовать при нанесении углеродных покрытий, для получения чистого углерода и при отложении в порах трибологических пористых материалов графита как твердой смазки.

4. Среды, составы которых расположены в области правее линии a-b-c-d-e-f-g-h-j и левее линии  $H-H_2O-CO_2$ , целесообразно использовать в тех случаях, когда выделение свободного углерода не допускается во всем интервале температур (200-1350 °C).

### Выводы

Использование современных компьютерных программ позволяет уверенно произвести триангуляцию тройной системы C-H-O.

В тройной системе C-H-O при  $t \geq 1000$  °C имеются три характерные разреза: квазибинарный разрез  $H_2O-CO_2$ , частично квазибинарный разрез  $H-CO$  и частично квазибинарный разрез  $CH_4-CO$  особого вида, разделяющие концен-

традиционный треугольник на области, существенно различающиеся составами среды: С-СН<sub>4</sub>-СО, СН<sub>4</sub>-Н-СО, Н-СО-СО<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О и Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>-О. В области С-СН<sub>4</sub>-СО при всех температурах присутствует свободный углерод, наличие которого обусловлено исходным углеродом или свободным углеродом, выделяющимся при распаде СН<sub>4</sub> и СО. В области СН<sub>4</sub>-Н-СО при всех температурах присутствует свободный углерод, обусловленный при высоких ( $t \geq 1000$  °С) температурах только распадом СН<sub>4</sub>, а при низких (< 1000 °С) температурах распадом СО и СН<sub>4</sub>. В области Н-СО-СО<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О при температурах выше 1000 °С свободный углерод практически отсутствует, а при температурах ниже 1000 °С он появляется из-за распада СО и СН<sub>4</sub> только в средах, лежащих левее линии a-b-c-d-e-f-g-h-j. В области Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>-О свободный углерод при всех температурах отсутствует, но появляется свободный кислород, обуславливающий повышенный окислительный потенциал среды.

При  $t \leq 200$  °С в тройной системе С-Н-О существуют два квазибинарных разреза: СН<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>О и Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>, делящие концентрационный треугольник С-Н-О на три области, различающиеся составами: С-СН<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub>-Н<sub>2</sub>О-О<sub>2</sub>.

Полученные данные позволяют четко определить эффективные направления применения сред, относящихся к соответствующей области концентрационного треугольника: среды из области С-Н-СО целесообразно использовать для получения пиролитического углерода, нанесения углеродных и углеродсодержащих покрытий, насыщения пор пористых материалов углеродом; среды из области СО-Н-Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub> целесообразно использовать для получения карбидов, карбонитридов и других углеродсодержащих соединений; среды из области Н<sub>2</sub>О-СО<sub>2</sub>-О целесообразно использовать при спекании оксидной керамики, окисления поверхности металлов и сплавов, окисления отходов твердых сплавов.

Полученные данные о влиянии температуры на состав газовой среды могут быть использованы при выборе необходимой конструкции реакторов (проточный, закрытый), при оценке необходимых скоростей потоков газовой среды в проточном реакторе или теплотворной способности газовой среды в тепловых и энергетических установках, а также могут быть полезны при разработке процессов синтеза и изучения механизмов абиогенного происхождения углеводородов.

## Список литературы

1. Фастовский В.Г. Метан. — М. : Гостоптехиздат, 1947. — 156 с.
2. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. — М. : Химия, 1972. — 136 с.
3. Веселов В.В. Состав газа конверсии углеводородов : Справ. — Киев : Наук. думка, 1976. — 188 с.
4. Бондаренко В.П., Павлоцкая Э.Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. — Киев : Наук. думка, 1995. — 204 с.
5. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М. : Наука, 1998. — 361 с.
6. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Рос. хим. журн. — 2000. — Т. 44, № 1. — С. 19–33.
7. Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Тарасов В.А. Анализ технологий газификации твердого топлива // Вестн. Чуваш. ун-та. — 2010. — № 3. — С. 194–205.
8. Романов А.Д., Мартыанов М.А., Мартыанов А.Р. Высокотемпературный окислительный и углекислотная конверсия метана // Альтернативная энергетика и экология. — 2011. — № 5. — С. 12–13.
9. Орайло О.Г., Собченко В.В., Негода О.А. Визначення умов проходження пароповітряної газифікації тирси в псевдозрідженому шарі // Вост.-Европ. журн. передових технологій. — 2013. — № 2/8 (62). — С. 20–22.
10. Колесник В.В., Орлик В.Н., Жовтянский В.А., Невзгляд И.О. Термодинамические основы конверсии углерода для получения синтез-газа заданного состава с применением плазменных технологий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2013. — № 2. — С. 17–24.
11. Концевой А.Л., Концевой С.А., Весельська Л.Л. Методологія термодинамічного розрахунку газифікації рідких вуглеводнів // Вісник НТУ «ХП». Сер. Хімія, хім. технологія та екологія. — 2013. — № 47. — С. 69–77.
12. Наумов А.В. Равновесие реакций синтеза метана : К вопросу об абиогенном происхождении углеводородов // Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога «Вулканизм и связанные с ним процессы», Петропавловск-Камчатский : Ин-т вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, 2014. — С. 290–295.
13. FactWeb, free access to the thermochemical software and Fact compound databases. — Режим доступа: <http://www.crct.polymtl.ca/factweb.php>
14. Guertler W. Zur Fortentwicklung der Konstitutionsforschungen bei ternären Systemen // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie, 6 June 1926. — P. 439–455.
15. Мазинг Г. Тройные системы. — Л.; М. : Металлургия, 1935. — 143 с.
16. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. — М. : Металлургия, 1978. — 296 с.

Поступила в редакцию 16.11.15

**Бондаренко В.П.**, чл.-кор. НАН України, докт. техн. наук, проф.,  
**Матвійчук О.О.**

**Інститут надтвердих матеріалів НАН України, Київ**

вул. Автозаводська, 2, 04074 Київ, Україна, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua

## Комп'ютерне моделювання хімічних рівноваг у потрійній системі вуглець — водень — кисень

За допомогою комп'ютерного моделювання проведено триангуляцію потрійної системи С–Н–О при температурах 200–1350 °С. В основу триангуляції покладено розрахунки рівноваги хімічних реакцій за участю найбільш стабільних при вказаних температурах газоподібних сполук:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_{\text{пара}}$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ . Завдяки отриманим результатам розроблено практичні рекомендації щодо вибору складу газового середовища для використання у процесах окиснення, зневуглицювання, навуглицювання, отримання вуглецевмісних композитів та покриттів. Отримані дані можуть бути корисні для вибору необхідної конструкції хімічного реактора (проточний, закритий), при оцінюванні необхідних швидкостей потоків газових середовищ у проточному реакторі, розробці процесів синтезу та вивченні механізмів абіогенного походження вуглеводнів. *Бібл. 16, рис. 21.*

**Ключевые слова:** потрійна система вуглець — водень — кисень, рівноважний стан, квазібінарний розріз, вільний вуглець, газова фаза, триангуляція.

**Bondarenko V.P.**, Cor. Member of the National Academy of Sciences  
of Ukraine, Doctor of Sciences, Professor, **Matviichuk O.O.**  
**Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**  
2, Avtozavodska Str., 04074 Kiev, Ukraine, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua

## Computer Modeling of Chemical Equilibriums in Ternary System Carbon — Hydrogen — Oxygen

A triangulation of ternary system C–H–O are conducted with computer modeling at temperatures from 200 up to 1350 °C. Triangulation are based on calculations of equilibrium chemical reactions using the most stable at these temperatures gaseous compounds:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O_{\text{vapor}}$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ . Thanks to the obtained results practical recommendations on the choice of composition of the atmosphere for use in processes — oxidation, decarburizing, carburization, obtaining carbon composites and coatings were elaborated. Obtained data can be useful to choice the necessary constructions of chemical reactor (a flow, a closed), to evaluate required rate flows of the gaseous environments in flow reactor, to work out processes of synthesis and study of abiogenic genesis of carbohydrates mechanisms. *Bibl. 16, Fig. 21.*

**Key words:** ternary system of carbon — hydrogen — oxygen, equilibrium state, quasi-binary section, free carbon, gas phase, triangulation.

### References

1. Fastovsky V.G. [Methane], Moscow : Gostoptechizdat, 1947, 156 pp. (Rus.)
2. Tesner P.A. [Formation of carbon from hydrocarbons gas phase], Moscow : Khimiya; 1972, 136 p. (Rus.)
3. Veselov V.V. [The gas composition of conversion of hydrocarbons], Kiev : Naukova Dumka; 1976, 188 p. (Rus.)
4. Bondarenko V.P., Pavlotskaya E.G. [Sintering of tungsten hard alloys in precisely controlled gaseous atmosphere], Kiev : Naukova Dumka; 1995, (Rus.)
5. Arutyunov V.S., Krylov O.V. [Oxidative Conversion of Methane], Moscow : Nauka; 1998, 361 p. (Rus.)
6. Krylov O.V. [Carbon dioxide conversion of methane to a synthesis gas], *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2000, 44 (1), pp. 19–33. (Rus.)

7. Afanasyev V.V., Kovalev V.G., Tarasov V.A. [The know-hows of a gasification of solid fuel], *Vestnik Chuvashskogo Universiteta*, 2010, (3), pp. 194–205. (Rus.)
8. Romanov A.D., Martyanov M.A., Martyanov A.R. [High Temperature Methane Oxy-Pyrolysis and Carbon Dioxide Conversion], *Alternative Energy and Ecology*, 2011, (5), pp. 12–13.
9. Oraylo O.G., Sobchenko V.V., Negoda O.A. Certain of subject to passing steam gasification of sawdust in fluidized bed // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2013, 2/8, pp. 20–22. (Ukr.)
10. Kolesnik V.V., Orlyk V.N., Zhovtyansky VA., Nevzglyad I.O. [Thermodynamic fundamentals of carbon conversion for the production of synthesis gas specified composition with the use of plasma technology], *Energotekhnologii i resursoberezeniye [Energy Technology and Resource Saving]*, 2013, (2), pp. 17–24. (Rus.)
11. Kontsevov A.L., Kontsevov S.A., Veselska L.L. [The methodology of thermodynamic calculation of gasification of liquid hydrocarbons], *Visnyk NTU «KhPI»*, *Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya*, 2013. (47), pp. 69–77. (Ukr.)
12. Naumov A.V. [Equilibrium reactions of methane synthesis: to the question abiogenous origin of hydrocarbons], *Materials of the annual conference, dedicated to the Day of volcanologist «Volcanism and related processes»*, Petropavlovsk-Kamchatskij : Institut vulkanologii i seysmologii DVO RAN, 2014, pp. 290–295. (Rus.)
13. FactWeb, free access to the thermochemical software and Fact compound databases. — Rezhim dostupu: [http://www.crct.polymtl.ca/fact\\_web.php](http://www.crct.polymtl.ca/fact_web.php)
14. Guertler W. Zur Fortentwicklung der Konstitutionsforschungen bei ternaeren Systemen, *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie*, 6 June 1926, pp. 439–455. (DE)
15. Masing G. [Ternary systems], Leningrad, Moscow : Metallurgiya, 1935, pp. 143. (Rus.)
16. Zakharov A.M. [Diagrams of binary and ternary systems], Moscow : Metallurgiya, 1978, 296 p. (Rus.)

Received November 16, 2015

УДК 546.226-325.66.048

**Гелеш А.Б.**, канд. техн. наук

**Національний університет «Львівська політехніка»**, Львів

вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна, e-mail: [gelesh75@gmail.com](mailto:gelesh75@gmail.com)

## Інтенсифікація процесів тепло- та масообміну у системі «крапля сульфатної кислоти — нагрітий газ». Вибір ефективного апарата для випарювання низькоконцентрованих розчинів $H_2SO_4$

Розглянуто умови тепло- та масообміну краплі сульфатної кислоти, яка рухається в газовому потоці. Встановлено, що в межах досліджуваних параметрів більшість крапель залишається аеродинамічно стійкими. Досліджено вплив інтенсифікуючих чинників (початкових температури та швидкості краплі) на випарювання одиної краплі. Показано, що випарювання розчинів сульфатної кислоти у порожнистих колонних апаратах є низькоефективним. Теоретично обгрунтовано технологічно доцільний режим випарювання. Показано, що багатократне диспергування рідини та високі значення відносної швидкості крапель значно скорочують тривалість випарювання. Одержано математичні залежності для розрахунку показників процесів тепло- та масовіддачі у системі «крапля сульфатної кислоти — нагрітий газ». Обгрунтовано вибір ефективного апарата для випарювання розчинів сульфатної кислоти. Запропоновано нові технічні рішення, які дають змогу ефективно рекуперувати енергію низькотемпературних газових викидів та утилізувати гідролізну сульфатну кислоту. *Бібл. 10, рис. 2, табл. 6.*

**Ключові слова:** гідролізна сульфатна кислота, випарювання, викидні гази, математичне моделювання.