

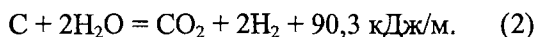
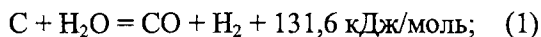
ВОДОУГОЛЬНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ

Канд. техн. наук, доц. НАЗАРОВ Н. С., инженеры АЗАРОВА Л. Н., НАЗАРОВ И. Н.

Белорусский национальный технический университет

Еще в середине прошлого столетия при газификации твердых топлив было замечено, что при добавлении водяного пара в дутье повышается теплота сгорания газогенераторного газа. Это обусловлено появлением в газогенераторном газе водорода – продукта разложения воды.

При высокой температуре углерод твердого топлива окисляется полностью или частично кислородом воды, которая является донором кислорода, восстанавливая из нее водород. Как в смешанном дутье [1], так и при использовании одного высокотемпературного парового дутья [2] считается, что водяной пар взаимодействует с углеродом твердого топлива по следующим термохимическим реакциям:



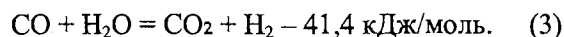
Исследуя реакции углерода с газами, авторы [3] пришли к единому мнению, что при низком (близком к атмосферному) давлении первичными продуктами реакций углерода с парами воды являются угарный газ CO и водород H₂, а реакция протекает по (1).

Кроме того известно, что при более высоких температурах газификации преобладает процесс, описываемый реакцией (1), а при низших – реакцией (2). Еще в 1884 г. Я. Вант-Гофф установил [4], что в основном при эндотермических реакциях с ростом температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза. Следовательно, с повышением температуры должны расти скорости обеих эндотермических реакций.

При параллельном протекании реакций (1) и (2) из исследований Вант-Гоффа невозможно

предположить, что с повышением температуры скорость реакции (1) увеличится на столько по сравнению с реакцией (2), что влиянием последней на процесс газификации можно было бы пренебречь.

Резонно предположить, что процесс газификации описывается двумя последовательными реакциями: первичной (1) и последовательной



В этом случае реакцию (2) можно представить суммой первичной, независимой (1) и последующей за ней реакцией (3). Константы равновесия этих реакций представлены в табл. 1. Комбинированная константа K(II) реакции (2) вычислялась как произведение K(I) и K(III) [5].

Таблица 1

T, К	K(I) реакции C + H ₂ O = = CO + H ₂	K(III) реакции CO + H ₂ O = = CO ₂ + H ₂	K(II) = = K(I)K(III) C + 2H ₂ O = = CO ₂ + 2H ₂
400	7,731 · 10 ⁻¹¹	1,470 · 10 ³	1,136 · 10 ⁻⁷
500	2,228 · 10 ⁻⁷	1,260 · 10 ²	2,807 · 10 ⁻⁵
600	5,059 · 10 ⁻⁵	27,08	1,37 · 10 ⁻³
700	2,407 · 10 ⁻³	9,017	2,17 · 10 ⁻²
800	4,399 · 10 ⁻²	4,038	1,776 · 10 ⁻¹
900	0,4244	2,204	0,935
1000	2,609	1,374	3,585
1100	11,58	0,9444	10,936
1200	39,77	0,6966	27,704
1300	1,135 · 10 ²	0,5435	0,617 · 10 ²
1400	2,770 · 10 ²	0,4406	1,22 · 10 ²
1500	6,013 · 10 ²	0,3704	2,227 · 10 ²

Через $K(I)$ обозначена константа равновесия для реакции образования промежуточного продукта, а через $K(II)$ – константа равновесия суммарной реакции. Возможны три варианта [6, с. 319]:

1) $K(I)$ и $K(II)$ – низкие температуры. Концентрация промежуточного продукта ($CO + H_2$) будет ничтожно мала по сравнению с концентрацией суммарного продукта ($CO_2 + H_2$). Вариант трудно осуществим, так как при этих температурах затруднена основная реакция;

2) $K(I)$ и $K(II)$ – одного порядка. Соответствуют средним температурам $\sim(900-1500)$ К. Концентрация промежуточного продукта соизмерима с концентрацией продуктов обеих реакций. Необходимо учитывать все стадии процесса;

3) $K(I)$ и $K(II)$ – высокие температуры.

В системе присутствует в основном промежуточный продукт. Этот вариант лежит выше исследуемых температур ($T > 1500$ К).

Из термодимических реакций (1)–(3) очевидно, что при водоугольной газификации газогенераторный газ должен содержать два горючих газа: водород и угарный газ, а в балласте – углекислый газ и остаточный водяной пар. В технической литературе газогенераторный газ, содержащий влагу (водяной пар), называют сырым газогенераторным газом, а не содержащий – сухим. Аналогично продукт водоугольной газификации (ВУГ), содержащий пары воды, будет называться сырым, а не содержащий влаги – сухим.

Газовый анализ трех проб осушенного конденсацией продукта ВУГ приведен в табл. 2.

Таблица 2*

№ п/п	T, К	Содержание газов, %				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂
1	870	63,87	4,78	1,4	26,35	3,6
2	970	71,54	14,52	2,06	11,24	0,64
3	970	65,92	6,91	1,03	25,0	1,13

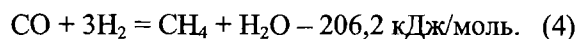
* Газовый анализ выполнен в ИТМО А. П. Солнцевым.

Обращает на себя внимание появление в сухом продукте еще двух «нерасчетных» газов: азота N₂ и метана CH₄.

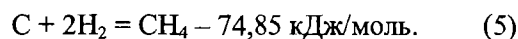
Небольшое содержание азота объясняется наличием и последующим его переходом в продукт из используемого сырья: воды и топлива (угля).

Появление в продукте метана свидетельствует о том, что процесс газификации «чистого» твердого топлива (содержащего только углерод и минеральный остаток) одним высокотемпературным водяным паром – более сложный и не описывается только приведенными выше термодимическими реакциями.

Можно предположить, что в газовой атмосфере, состоящей из паров воды H₂O, угарного газа CO и водорода H₂, протекает также термодимическая реакция



Однако более вероятно, что водород взаимодействует с углеродом топлива активнее по реакции

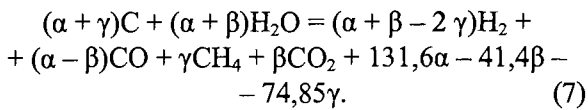
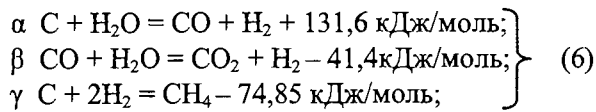


Это вытекает из следующих соображений. Концентрация углерода во время всего процесса ВУГ постоянно высокая (топливо непрерывно поступает в реактор и, кроме того, находится в твердом, конденсированном состоянии). В пользу реакции (5) говорит и то обстоятельство, что для совершения химической реакции участвующие в акте молекулы должны столкнуться так, чтобы оказалось возможным химическое взаимодействие. Согласно кинетическим представлениям две молекулы соударяются достаточно часто. Вероятность одновременного столкновения трех, а тем более четырех молекул, резко падает. Следовательно, при одних и тех же условиях химическое взаимодействие двух молекул водорода с молекулой углерода маловероятно, но все же выше, чем одновременное столкновение трех молекул водорода и молекулы угарного газа.

С молекулярной точки зрения также вероятнее реакция (1) по сравнению с реакцией (2).

Таким образом, газификацию углерода твердого топлива только высокотемпературным водяным паром (водоугольную газификацию) следует описывать как минимум тремя термо-

химическими реакциями в следующем наиболее вероятном сочетании:



Вклад каждой из реакций в общий продукт газификации можно учесть теоретически соответствующим коэффициентам (мерой реакции), иногда называемым числом пробегов реакции, координатой реакции, степенью полноты реакции и т. п., записанным слева.

Каждое уравнение умножим на соответствующий коэффициент, затем их сложим. В суммарном равенстве (7) слева от знака равенства сгруппированы исходные продукты реакции, а справа – сухой газообразный продукт. Все действия выполнялись с учетом принятых и стехиометрических коэффициентов реакций.

Газы при высоких температурах, в том числе и водяной пар, близки к идеальному газу. В таких условиях объемы 1 моля любых газов равны (22,4 л/моль), а мольная (объемная) концентрация газа в продукте реакции определяется суммарным коэффициентом ν соответствующего газа суммарной реакции (7). Состав сухого продукта в долевом или процентном отношении запишется:

$$\begin{aligned} (\alpha + \beta - 2\gamma) / \nu &= C_{\text{H}_2}; & (a) \\ (\alpha - \beta) / \nu &= C_{\text{CO}}; & (б) \\ \gamma / \nu &= C_{\text{CH}_4}; & (в) \\ \beta / \nu &= C_{\text{CO}_2}; & (г) \end{aligned} \quad (8)$$

где ν – общий объем газовой смеси, моль; C_i – концентрация соответствующего (обозначенного индексом химического вещества) газа.

В пробу для газового анализа не вошел водяной пар продукта газификации, ибо при его охлаждении водяной пар конденсировался, а остатки в сыром продукте удалялись при просушке пробы газа.

Следует ожидать, что в газовом анализе содержание углекислого газа CO_2 в пробе газа не соответствует процессу газификации. Углекислый газ хорошо растворяется в воде (7). Поэтому он частично растворился в конденсате и

особенно – при продувке газогенераторного газа через воду, так как сырой продукт собирался над водой в емкости, вытесняя из нее воду. Наиболее достоверные значения, характеризующие процесс газификации, газовый анализ дает по содержанию водорода, угарного газа, метана и азота. Эти газы практически не растворимы в воде.

Исходя из экспериментальных значений первых трех газов, вычислим коэффициенты, характеризующие степень участия трех термодинамических реакций (6) в процессе ВУГ. Сначала исключим из системы уравнений (8) неизвестную ν . Для этого разделим все равенства системы (8) на равенство (8в):

$$(\alpha + \beta - 2\gamma) / \gamma = C_{\text{H}_2} / C_{\text{CH}_4} \text{ или}$$

$$(\alpha + \beta) / \gamma = (C_{\text{H}_2} + C_{\text{CH}_4}) / C_{\text{CH}_4}; \quad (a)$$

$$(\alpha - \beta) / \gamma = C_{\text{CO}} / C_{\text{CH}_4}; \quad (б) \quad (9)$$

$$\beta / \gamma = C_{\text{CO}_2} / C_{\text{CH}_4}. \quad (в)$$

Из (9а) и (9б) выразим β и γ в функции α :

$$\beta = \alpha(C_{\text{H}_2} + 2C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}}) / (C_{\text{H}_2} + 2C_{\text{CH}_4} - C_{\text{CO}}); \quad (10)$$

$$\gamma = \alpha 2C_{\text{CH}_4} / (C_{\text{H}_2} + 2C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}}). \quad (11)$$

Подставив эти значения в (9в), найдем

$$\text{CO}_2 = 1/2(C_{\text{H}_2} + 2C_{\text{CH}_4} - C_{\text{CO}}). \quad (12)$$

Вычисленные значения CO_2 по формуле (12) и экспериментальным данным газового анализа не зависят от коэффициента α .

Примем, что реакция (1) совершает один пробег, т. е. $\alpha = 1$. В этом случае вычисленные значения β и γ по (10) и данным газового анализа табл. 1 приведены в табл. 3.

Таблица 3

T, К	При $\alpha = 1$			CO ₂	CO ₂ ^p	ΣQ, кДж/моль
	β	γ	ν			
870	0,866	0,039	2,799	30,945	4,595	92,8
970	0,678	0,046	2,218	30,57	19,33	100,1
970	0,815	0,028	2,669	30,535	5,535	95,8

Теперь можно рассчитать по (7) общие теплотраты ΣQ по газификации углерода твердого топлива высокотемпературным водяным паром. Результаты расчета за один пробег реакции (1) внесены также в табл. 3.

Остался неизвестным только мольный объем v газовой смеси без паров воды. Его рассчитаем следующим образом.

Сложив уравнения системы (6), получим

$$(2\alpha + \beta - 2\gamma) / v = C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2}. \quad (13)$$

При газовом анализе принято

$$C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^{\text{p}} + C_{\text{N}_2} = 1, \quad (14)$$

где $C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2}^{\text{p}} = C_{\text{CO}_2}^{\text{с}}$ – концентрация углекислого газа в продукте газификации; $C_{\text{CO}_2}^{\text{с}}$ – замеренная (табл. 2) экспериментальная концентрация углекислого газа; $C_{\text{CO}_2}^{\text{p}}$ – растворенная в воде часть углекислого газа.

Из (11) также следует

$$C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2} = 1 - C_{\text{N}_2} + C_{\text{CO}_2}^{\text{p}}. \quad (15)$$

Подставив эти значения в (10), получим

$$v = (2\alpha + \beta - 2\gamma) / (1 - C_{\text{N}_2} + C_{\text{CO}_2}^{\text{p}}). \quad (16)$$

Вычисленные по этой зависимости значения v также приведены в табл. 3.

Таким образом, концентрации газов, составляющих продукт ВУГ, за исключением углекислого газа, вычисленные по равенствам (8) с помощью численных значений коэффициентов α , β , γ (табл. 3), полностью совпадают с экспериментальными результатами.

ВЫВОДЫ

1. Газификация чистого рабочего твердого топлива, например кокса, одним высокотемпературным водяным паром удовлетворительно описывается тремя термохимическими реакциями (6). Первая реакция системы (6) – основная, первоначальная. Две другие – последовательные.

2. Обе – последовательные, экзотермические, реакции снижают количество теплоты, необходимой для осуществления эндотермической реакции (1).

3. Промывкой сырого газогенераторного газа в воде, например активной циркулирующей промывочной воды, можно получить сухой продукт практически без балластного углекислого газа, состоящего только из горючих газов: водорода, угарного газа и металла, с небольшой примесью азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Химическая энциклопедия*. – М., 1988. – Т. 1. – С. 87.
2. Назаров Н. С. Шаг в углеводородную энергетику // Вестник БНТУ. – 2003. – № 5. – С. 56–58.
3. Реакции углерода с газами / Пер. с англ. и франц. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1969. – С. 202.
4. Ардашникова Е. И. и др. Курс общей и неорганической химии. – М.: Аквариум, 1998. – С. 72.
5. Исаев С. И. Курс химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1986. – С. 262.
6. *Физическая химия*: В 2 т. / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. – Т. 1 – С. 221.
7. *Справочник по растворимости*. – М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т.1, кн. 1. – С. 365–368.