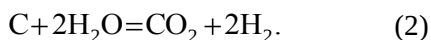
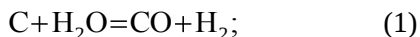


МЕХАНИЗМ ВОДОУГОЛЬНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ

Канд. техн. наук, доц. НАЗАРОВ Н. С., инж. ОЛЕВАНОВ А. Ю.

Белорусский национальный технический университет

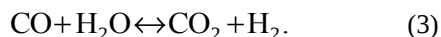
Водоугольная газификация (ВУГ) есть термохимический процесс разложения воды (водяного пара) углеродом твердого топлива с целью получения искусственного горючего газа (топлива). При исследовании разложения водяного пара с помощью углерода при их нагреве чаще всего говорят, что процесс осуществляется по двум химическим реакциям:



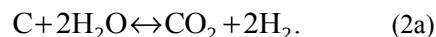
Причем считают [1], что сначала при сравнительно низких температурах протекает реакция (2), а затем с повышением температуры – реакция (1). Такое утверждение, на первый взгляд, не соответствует современной молекулярно-кинетической теории химических превращений, по которой для осуществления химической реакции должно произойти столкновение молекул реагирующих веществ. Две молекулы сталкиваются часто. Вероятность столкновения одновременно трех молекул намного меньше, т. е. по молекулярно-кинетической теории осуществление сначала реакции (1) вероятнее, чем реакции (2).

В то же время известно, что химические уравнения описывают итоговый, конечный результат химических превращений. При этом промежуточные химические превращения не отражаются в формуле. Резонно предположить, что химическая реакция (2) водоугольной газификации является сложной и включает в себя простые реакции.

Исходя из молекулярно-кинетических представлений, будем считать, что при ВУГ первоначальной все же является гетерогенная односторонняя реакция (1), за которой почти одновременно в газовой фазе протекает следующая, двусторонняя химическая реакция



В сумме реакции (1) и (3) дают сложную химическую реакцию (2а)



При расчете состава равновесной смеси по закону действующих масс необходимо знать константу равновесия протекающей химической реакции. Константа равновесия сложной химической реакции (2а) может быть выражена через константы равновесия реакций, из которых она скомбинирована [2].

Для реакции (1) константа равновесия $K_1 = p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}} / p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}$, а для (3) она равна $K_3 = p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}$.

Скомбинируем константу равновесия для реакции (2а), для которой $K_{2a} = p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}^2$. Перемножим

$$K_1 \cdot K_3 = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_{2a},$$

т. е. константа равновесия реакции (2а) вычисляется как произведение констант равновесия (1) и (3).

Численные показатели констант равновесия K_1 и K_3 брали из приложения 3 [2]. Величины этих констант и вычисленные значения константы $K_{2a} = K_1 \cdot K_3$ приведены в табл. 1. В эту же табл. 1 из [3] внесены расчетные значения α – степени завершенности реакции (1), если считать, что она протекает независимо от других реакций.

По методике [4] и по скомбинированной константе равновесия $K_{2a} = K_1 \cdot K_3$ рассчитаем степень термохимической диссоциации (разложения) водяного пара углеродом. Для этого сложную реакцию (2а) преобразуем к виду



т. е. $0,5\text{C} + \text{H}_2\text{O} = 0,5\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Таблица 1

T, K	C + H ₂ O = CO + H ₂		CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	0,5C + H ₂ O = 0,5CO ₂ + H ₂		C + CO ₂ = 2CO		C + 2H ₂ = CH ₄	
	K ₁	α	K ₃	K _{2a} = K ₁ ·K ₃	ε	K ₄	δ	K ₅	γ
298	1,00E-16	0,00	99260	9,93E-12	0,00	1,01E-21	0,00	7,916E+8	0
300	1,39E-16	0,00	89750	1,25E-11	0,00	1,54E-21	0,00	6,572E+8	0,00
400	7,73E-11	0,00	1479	1,14E-07	0,00	5,21E-14	0,00	3,090E+5	0,00
500	2,24E-07	0,00	126	2,82E-05	0,00	1,77E-09	0,00	2,672E+3	0,00
600	5,08E-05	0,01	27,08	1,38E-03	0,00	1,81E-06	0,00	100	0,00
700	2,41E-03	0,05	9,017	2,17E-02	0,01	2,67E-04	0,00	8,966	0,00
800	4,40E-02	0,21	4,038	1,78E-01	0,14	1,10E-02	0,03	1,411	0,02
900	4,24E-01	0,55	2,204	9,34E-01	0,68	0,1926	0,21	0,325	0,08
1000	2,61E+00	0,85	1,374	3,59E+00	0,93	1,9	0,58	9,829E-2	0,06
1100	1,16E+01	0,96	0,9444	1,10E+01	0,73	12,2	0,66	3,677E-2	0,02
1200	3,98E+01	0,99	0,6966	2,77E+01	0,69	57,09	0,68	1,608E-2	0,01
1300	1,14E+02	1,00	0,5435	6,20E+01	0,68	2,08E+02	0,67	7,932E-3	0,00
1400	2,77E+02	1,00	0,4406	1,22E+02	0,67	6,29E+02	0,67	4,327E-3	0,00
1500	6,01E+02	1,00	0,3704	2,23E+02	0,67	1,62E+03	0,67	2,554E-3	0,00

Обозначим через ϵ степень диссоциации одного моля водяного пара (исходного вещества A₁), а из [4, с. 281] возьмем расчетную формулу для расчета степени диссоциации

$$K_{2a} = \frac{p_{A_2}^{v_2} p_{A_3}^{v_3}}{p_{A_1}} = \frac{v_2^{v_2} v_3^{v_3} \epsilon^v p^{v-1}}{1 - \epsilon [1 + v - 1 \epsilon]^{v-1}}, \quad (3')$$

где p – общее давление; $v = v_2 + v_3$ – сумма стехиометрических коэффициентов в правой части химического уравнения.

Для ВУГ, когда газификация осуществляется при низком давлении, близком к атмосферному, т. е. $p \approx 1,0$, и для преобразованной химической реакции (2а) $v_2 = 0,5$; $v_3 = 1,0$, имеем $v = v_2 + v_3 = 1,5$. Расчетная формула (3') принимает вид

$$K_{2a}^{0,5} = \frac{0,5^{0,5} \epsilon^{1,5} p^{1,5-1,0}}{1 - \epsilon [1 + 1,5 - 1,0 \epsilon]^{1,5-1,0}}.$$

Или, возведя в квадрат, имеем

$$K_{2a} = \frac{0,5 \epsilon^3 p}{1 - \epsilon^2 [1 + 1,5 - 1,0 \epsilon]}.$$

Последняя зависимость легко преобразуется в уравнение третьей степени

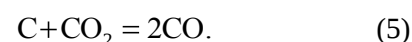
$$\frac{\epsilon^3 - 3K_{2a}\epsilon}{K_{2a} - 1} + \frac{2K_{2a}}{K_{2a} - 1} = 0. \quad (4)$$

В зависимости от величины дискриминанта $\Delta = p^3/27 + q^2/4$ кубическое уравнение вида $y^3 + py + q = 0$ имеет один или три вещественных корня.

Для ВУГ при всех значениях K_{2a} , кроме $K_{2a} = 0,935$ при $T = 900$ К, имеется одно вещественное решение. При $K_{2a} = 0,935$ из трех вещественных решений брали одно, соответствующее предыдущим.

Вычисления выполняли на компьютере по программе Excel. Все расчеты в дальнейшем производили по этой программе, а результаты вносили в табл. 1.

Рассмотренные выше простые реакции и скомбинированная из них сложная реакция (2а) не полностью описывают процесс ВУГ. Еще Фонтано заметил, что с ростом температуры газификации становится возможной последовательная химическая реакция



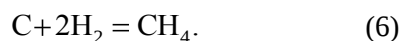
Эта реакция смещает процесс газификации на более высокий молярный уровень. Для (5) при расчете превращения веществ численные значения константы равновесия K_4 , как и в двух предыдущих случаях, брали из [2]. Начальное состояние, т. е. начальное количество углекислого газа (CO_2) в равновесной газовой смеси, для этой реакции рассчитывали по сложной реакции (2а) и определяли в соответствии с табл. 1.

Обозначив количество угарного газа в молях, к моменту равновесия через δ с учетом начального равновесного состояния $0,5\varepsilon$ углекислого газа по (2а) при протекании химической реакции углекислого газа станет $0,5\varepsilon - \delta$. Так как $K_4 = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$, имеем $K_4 = \delta^2 / (0,5\varepsilon - \delta)$. В результате несложных преобразований получаем квадратное уравнение

$$\delta^2 + K_4\delta - 0,5\varepsilon K_4 = 0.$$

Положительное вещественное решение его также вносили в табл. 1.

Как отмечалось в [4] и показали все проведенные газовые анализы, при ВУГ имеет место слабая химическая реакция



Для этой реакции содержание метана CH_4 в момент равновесия принято γ , моль. С учетом начального состояния процесса, протекающего по (2а), водорода в равновесной смеси будет $\varepsilon - 2\gamma$. Так как $K_5 = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2$, подставив в последнюю зависимость принятые выше значения и проведя несложные преобразования, получаем квадратное уравнение

$$\gamma^2 - (\varepsilon + 0,25/K_4) \gamma + 0,25\varepsilon^2 = 0.$$

Решение его также внесено в табл. 1.

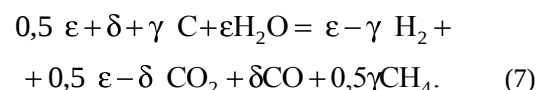
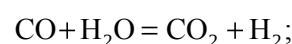
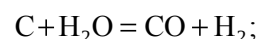
Исходные реагенты в начале процесса не обязательно присутствуют в стехиометрических количествах. В частности, перегретый водяной пар поступает в реактор разной концентрации (плотности) в зависимости от температуры.

Для реакции (2а) степень разложения водяного пара рассчитывали для одного моля. По-

скольку всегда остается свобода в выборе стехиометрических коэффициентов (можно их поделить или умножить все вместе на одно и то же постоянное число), нахождение превращений становится неопределенным. Чтобы определиться точно, необходимо знать начальное и конечное состояния системы [5].

Начальным состоянием последовательных реакций (5) и (6) принимали результат расчета реакции (2а) в соответствующий момент. При этих условиях три химические реакции – сложная (2а), в состав которой входят простая (1) и двусторонняя (3), и последующие за ней реакции (5а) и (6а), – составляют *механизм водоугольной газификации*. В сумме эти реакции дают состав продукта (газогенераторного газа).

С учетом ε – степени превращения одного моля исходного вещества (воды) – перепишем эти реакции. Над уравнениями (2а), (5а) и (6а) механизма ВУГ записаны простые реакции, входящие в сложную (2а). За вертикальной чертой слева против каждой указанной реакции напишем степень ее превращения. Умножим каждую реакцию на степень превращения и сложим их, а снизу под чертой запишем сумму (7). В суммарной реакции сгруппируем вещества так, что в левой части равенства запишутся исходные вещества, а в правой – продукты газификации:



В частном и простейшем случаях [5], как при ВУГ, когда каждое вещество, вступающее в реакцию, существует лишь в одной фазе и в системе протекают химические реакции, суммарные стехиометрические коэффици-

енты этих веществ независимо от фазы, к которой эти вещества принадлежат, представляют собой мольное содержание вещества в рассматриваемый момент. Следовательно, имеем: $N_c = 0,5(\epsilon + \delta + \gamma)$; $N_{H_2O} = 1 - \epsilon$; $N_{H_2} = \epsilon - \gamma$; $N_{CO_2} = 0,5(\epsilon - \delta)$; $N_{CO} = \delta$; $N_{CH_4} = 0,5\gamma$.

По последним зависимостям и с использованием табл. 1 по программе Excel с помощью мастера диаграмм построены графики мольного содержания газообразных веществ (в том числе и водяного пара) (рис. 1). Так как водяной пар расположен в левой части суммарного равенства, его содержание в молях в газовой смеси будет уменьшаться от 1,0 до ϵ . Расход (в молях) углерода (угля) на один моль воды составит $0,5(\epsilon + \delta + \gamma)$.

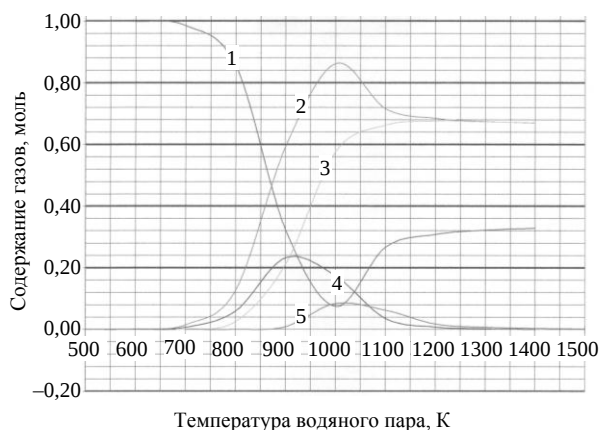


Рис. 1. Содержание горячих (на выходе из газогенератора) газов: 1 – H_2O ; 2 – H_2 ; 3 – CO ; 4 – CO_2 ; 5 – CH_4

Определим процентное содержание газов в продукте (газогенераторном газе). Для этого вычислим общий объем газогенераторного газа (в молях) с парами воды (на выходе из газогенератора) без содержания водяных паров (холодного газогенераторного газа, высушенного конденсацией) и без балластного газогенераторного газа. Разделив мольное содержание газа в продукте на соответствующий общий объем в молях, получим процентное содержание газа в продукте (рис. 2 – сырого с водяными парами газа; рис. 3 – осушенного конденсацией, охлажденного без водяных паров газа; рис. 4 – осушенного без балласта газогенераторного газа).

Полученные графики механизма ВУГ позволяют объяснить экспериментально обнару-

женную и не отмеченную в [6] причину снижения процентного содержания водорода с ростом температуры. На всех графиках видны максимумы содержания водорода, после которых, несмотря на рост температуры, содержание его снижается. Это снижение вызвано общим быстрым ростом, по сравнению с увеличением содержания водорода, объема газогенераторного газа по реакции (5а) за счет угарного газа и двустороннего протекания реакции (2а). Из генератора газогенераторный газ ВУГ выходит горячим при температуре около 600 К, при которой начинается и заканчивается газификация.

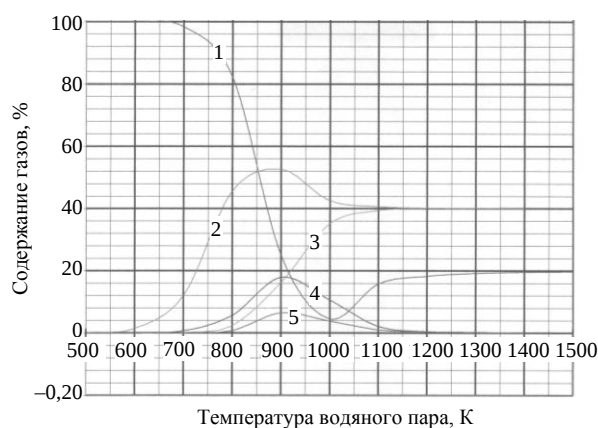


Рис. 2. Содержание сырых с водяными парами газов на выходе из газогенератора: 1 – H_2O ; 2 – H_2 ; 3 – CO ; 4 – CO_2 ; 5 – CH_4

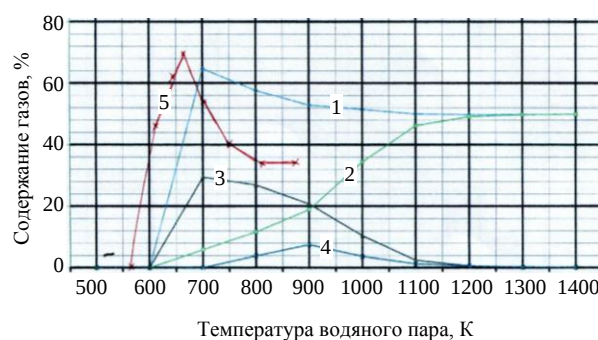


Рис. 3. Содержание охлажденного (конденсацией) газогенераторного газа: 1 – H_2 ; 2 – CO ; 3 – CO_2 ; 4 – CH_4 ; 5 – $H_{2эксп}$

Графики на рис. 1 и 2 соответствуют результатам, полученным Фонтано более двухсот лет тому назад [1]. По этим графикам очевиден интервал температур, при котором осуществляется переход от первичной сложной реакции (2а) к (1).

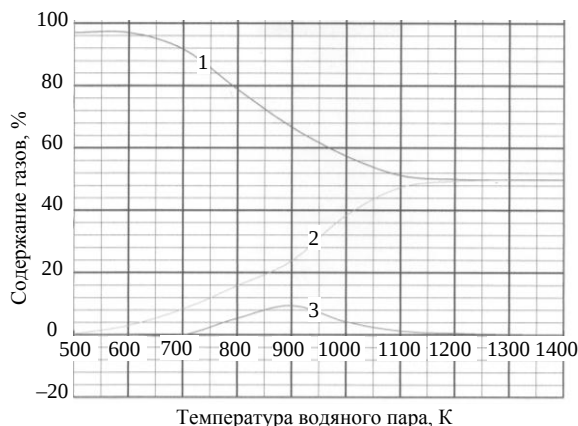


Рис. 4. Безбалластный (без паров воды и углекислого газа) газогенераторный газ: 1 – H₂; 2 – CO; 3 – CH₄

При температуре около 910 К угарного и углекислого газов становится равное количество. До 910 К газогенераторный газ в основном состоит из водорода и углекислого газа, свыше 910 К – из водорода и угарного газа. Содержание угарного газа растет с повышением температуры за счет уменьшения количества углекислого газа по (5а). Содержание угарного газа с ростом температуры увеличивается до тех пор, пока при температуре 1250 К и выше оно не станет равным количеству водорода.

На рис. 3 в осушенном конденсацией (холодном) газе, охлажденном ниже температуры конденсации водяных паров, содержится еще некоторое количество насыщенного водяного пара, которое зависит от температуры охлаждения (ниже температуры конденсации водяного пара, т. е. ниже 373 К). Этот пар в работе не учитывается. Для его удаления газогенераторный газ необходимо пропускать еще через фильтр, поглощающий влагу, например силикогелиевый фильтр.

При низких температурах газификации в продукте содержится много не вступившего в реакцию водяного пара. Можно считать, что при этих температурах процесс протекает в основном по реакции (2а). Так, из графика рис. 3 видно, что при 725 К водорода содержится 67 %, а углекислого газа – 30 %, что близко соответствует расчетным значениям по (2а). Угарного газа вместе с метаном при этой температуре содержится лишь 3 %.

В осушенном конденсацией (охлажденном) газогенераторном газе, полученном при температурах выше 1250 К, водорода и угарного газа

становится по 50 %, а в сыром продукте (на выходе из газогенератора) их содержится по 40 %. Остальные 20 % в горячем продукте составляет водяной пар.

Водяной пар не разлагается полностью при всех температурах газификации. При (650–800) К содержание водяного пара в продукте медленно снижается, а свыше 800 К резко падает, почти линейно до 1000 К. Наименьшее содержание его в газогенераторном газе отмечено при 1000 К. Содержание водяного пара в продукте при этой температуре – 0,08 моля, что составляет 4,5 % по объему. Так как вода является источником водорода, при 1000 К получается его максимальное молярное содержание (0,85 моля, рис. 1). Однако ввиду того что газогенераторный газ содержит еще другие газы, процентное содержание водорода наибольшее при температуре около 890 К (рис. 2). При этой температуре в продукте (газогенераторном газе, смеси горячих газов) содержатся все пять газов ВУГ: водяной пар, водород, угарный и углекислый газы, метан. Свыше 1000 К, до температуры 1100 К, содержание водяного пара опять возрастает за счет двусторонней реакции (2а) и при более высоких температурах медленно стабилизируется на уровне 0,32 моля, или 20 % по объему.

Обратим внимание на теоретическую зависимость $H_2=f(T)$ на рис. 3. На этом же графике нанесены (в виде крестиков) экспериментальные значения содержания водорода, полученные в [6]. Они подписаны $H_{2эксп}$ и соединены линией 5.

Видно, что в начале процесса газификации процентное содержание водорода (как теоретическое, так и экспериментальное) быстро растет до максимума, а затем с ростом температуры, уменьшается. Экспериментальные и теоретические величины содержания водорода значительно расходятся. По-видимому, из-за низкой мощности холодильника. В начале процесса холодильник хорошо охлаждает продукт, а потом нагревается проходящими горячими газами и перестает охлаждать газогенераторный газ. Измерительный прибор продолжает измерять концентрацию водорода в горячем продукте. Содержание водорода в горячем про-

дукте ниже, чем в охлажденном. Это очевидно из сравнения рис. 2 и 3.

Абсолютные теоретические и экспериментальные значения не совпадают ввиду неодинаковых условий эксперимента. В эксперименте ВУГ осуществляли при одновременном нагреве угля и водяного пара, а теоретически перегревали только водяной пар. Часть тепловой энергии водяного пара шла на нагрев до температуры газификации угля. Поэтому в расчетах температура водяного пара выше экспериментальных значений.

После газогенератора продукт охлаждается. Как видно из рис. 4, в охлажденном, осушенном конденсацией газогенераторном газе при температурах свыше 1200 К остаются только два горючих газа: водород и угарный газ. Смесь этих двух газов называют синтез-газом. Ее используют в органической химии для синтеза многих необходимых веществ. Следует отметить, что эта смесь при температуре свыше 1200 К не содержит других примесей, кроме паров воды, которые легко удаляются и остается только синтез-газ.

ВЫВОДЫ

1. Механизм водоугольной газификации предложено описывать тремя химическими уравнениями, из которых (2а) есть основное, сложное, двустороннее химическое уравнение. Для него за начальное состояние превращений принят один моль водяного пара. В конкретном случае начальное состояние задается технологическими условиями.

Конечное состояние превращения веществ по этому уравнению определено комбинированной константой равновесия, которая собрана из двух констант простых химических реакций. Две другие реакции водоугольной газификации – последовательные. Для них начальное состояние превращений рассчитывали по основной реакции (2а), а конечное определяли соответствующими константами.

2. Представленный механизм газификации сложного процесса водоугольной газификации позволяет объяснить экспериментальные результаты [6]. Теоретический график $H_2-f(T)$ (рис. 3, кривая 1) формально подобен экспериментальной зависимости (кривая 5) [6].

3. Водяной пар при газификации не разлагается полностью. Минимальное содержание его

в продукте – при температуре 1000 К. В начале газификации (при относительно низких температурах) основными газогенераторными газами являются водород и углекислый газ (H_2 , CO_2), смешанные с большим количеством паров воды и небольшим содержанием угарного газа и метана.

4. При высоких температурах (свыше 1050 К) основными газами газогенераторного газа являются водород и угарный газ (H_2 , CO) с примесью углекислого газа, метана и паров воды. Свыше 1200 К состав смеси водоугольной газификации стабилизируется. Он состоит только из двух горючих газов – водорода и угарного газа (H_2 , CO) и остаточных паров воды.

5. Таким образом, механизм водоугольной газификации позволяет назначать температурный режим газификации в зависимости от продукта. Например, желая разложить наибольшее количество воды для получения максимального количества водорода для водородной энергетики, необходимо водяной пар перегревать до температуры 1000 К. После его охлаждения в газогенераторном газе будет около 51 % водорода. При этом из газогенераторного газа необходимо еще удалить другие горючие газы и балласт в виде углекислого газа и воды. Если этот газ использовать как силовой, то удалять надо только углекислый газ и пары воды.

При использовании газогенераторного газа водоугольной газификации как синтез-газа для получения метанола целесообразно температуру газификации назначать свыше 1250 К. При этих температурах отсутствуют все сопутствующие газы (кроме водяных паров), которые препятствуют синтезу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Водяной газ // Викизнание, 19.07.2006.
2. Исаев, С. И. Курс химической термодинамики / С. И. Исаев. – М.: Высш. шк., 1986.
3. Расчет полноты реакций и превращения веществ при ВУГ / Н. С. Назаров [и др.] // Вестник БНТУ. – 2001. – № 4.
4. Физическая химия. – Т. 1. – М.: Высш. шк., 2001.
5. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре. – М.: Изд-во «МИР», 1976.
6. Назаров, Н. С. Разложение воды углеродом твердого топлива / Н. С. Назаров, А. Ю. Олевиков // Вестник БНТУ. – 2006. – № 2.

Поступила 03.12.2012