

# Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 544.478.1

**Снігур О.В.<sup>1</sup>, Праженник Ю.Г.<sup>1</sup>, Трусов Б.Г.<sup>2</sup>, докт. техн. наук, проф.,  
Марчук Ю.В.<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Небесний А.А.<sup>1</sup>,  
Бондаренко Б.І.<sup>1</sup>, акад. НАН України, докт. техн. наук, проф.**

<sup>1</sup> Інститут газу НАН України, Київ

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: umarch@i.com.ua

<sup>2</sup> Московський державний технічний університет ім. М. Е. Баумана,  
Москва, РФ

вул. 2-а Бауманська, 5, 105005 Москва, РФ

## Термодинамічне моделювання процесу кисневої газифікації водографітових сумішей

Наведено результати розрахунку адіабатичних температур та складу продуктів кисневої газифікації водографітових сумішей у залежності від співвідношення  $H_2O : C$  та коефіцієнта витрати кисню. Для порівняльної оцінки розраховано варіант кисневої газифікації ( $\beta = 0$ ). Показано вплив додавання води на технологічні можливості здійснення ендотермічної парової або автотермічної парокисневої газифікації. Визначено закономірності змін складу та теплотворної здатності синтез-газу в залежності від параметрів процесу, а також показники оптимального режиму газифікації. *Бібл. 7, рис. 6, табл. 3.*

**Ключові слова:** газифікація, синтез-газ, водографітова суміш, адіабатична температура.

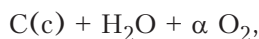
У зв'язку зі зростанням ціни на природний газ великої актуальності набувають технології виробництва альтернативних газових палив. Найбільш ефективними серед них є газифікація вугілля сумішами  $O_2$  та  $H_2O$ . Як модель, що наближено узагальнює закономірності газифікації незчисленної кількості реальних водно-вуглецевих сумішей, можуть використовуватися результати розрахунків кисневої газифікації сумішей вода – графіт.

Найближчий підхід до вирішення задачі парокисневої газифікації графіту викладено у роботі [1], з посиланням на попередні дослід-

ження у [2] (термодинамічний аналіз газифікації ТПВ), у [3] – вплив концентрації окислювача на адіабатичну температуру при частковому спалюванні ТПВ, у [4] – термодинамічний аналіз парової газифікації графіту, у [5] – термодинамічний аналіз парової газифікації петрококосу, у [6] – розгляд процесів одержання теплоти та горючих газів. У роботі [1] вказано, що навіть у простішому випадку реакції чистого графіту з парами води та киснем не досліджені детально, у даній роботі цей пробіл ліквідовано.

Робота [1] надає лише часткове вирішення задачі та містить ряд неточностей:

1) термодинамічний аналіз процесів парокисневої газифікації графіту проведено для системи вихідних даних при варіації коефіцієнта витрати «окислювача»:



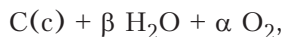
де  $C(c)$  – графіт;  $(c)$  – конденсований стан;  $H_2O$  – пари води;  $\alpha$  – коефіцієнт витрати кисню;  $O_2$  – молекулярний кисень.

Тобто розрахунки та подальший аналіз проведені для фіксованого значення співвідношення  $C(c) : H_2O = 1$  (моль/моль). Однак, немає підстав стверджувати, що саме це співвідношення є оптимальним;

2) у табл.1 [1] наведені дані як функція концентрації вихідних компонентів (моль/кг), тобто незмінною величиною прийнято масу вихідної суміші (1 кг); при цьому кількість графіту (моль) змінюється зі зміною коефіцієнта витрати окислювача (тут кисню, бо окислювачем може бути також  $H_2O$ ), що утруднює інтерпретацію одержаних результатів та проведення порівняльного аналізу. На нашу думку, слід надавати результати у розрахунках на одиницю маси вуглецю, саме який насправді є сировиною для газифікації.

### Вихідні дані. Особливості розрахунків

З огляду на сказане вище, наше дослідження проведено для системи вихідних даних:



де  $C(c)$  – вуглець у конденсованому стані, або графіт;  $\beta$  – коефіцієнт витрати води, який дорівнює  $H_2O : C(c)$  (моль/моль) у вихідній суміші;  $\alpha$  – коефіцієнт витрати кисню, який дорівнює відношенню дійсної кількості кисню до стехіометричної (г/г), необхідної для повного окислювання палива (до  $CO_2$ ,  $H_2O$ );

Розрахунки проводилися для такого масиву вихідних даних:  $C(c) = 1$  моль;  $\beta = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4$ ;  $\alpha = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0$ .

При проведенні розрахунків приймалося, що  $H_2O$  є вологість палива ( $C(c) + \beta H_2O$ ). Тоді теплотворна здатність палива для кожного масиву результатів при  $\beta = const$  визначалася за формулою з ГОСТ 147-95 (ISO 1928-76), яка співпадає з формулою Менделєєва після перерахунку останньої з ккал на кДж.

Після введення масових величин вологого палива  $C(c) = 12$  г та  $H_2O = \beta \times 18$  г за допомогою програми ТЕРРА [7] визначали брутто-формулу палива у такому вигляді:



де  $L, M, N$  – кількість моль відповідного елемента у розрахунку на 1 кг вологого палива.

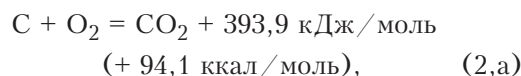
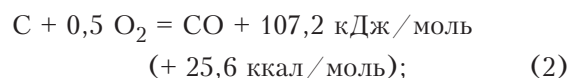
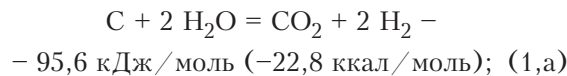
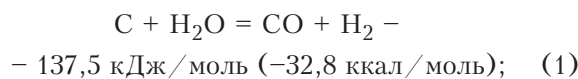
Значення вихідних даних для розрахунку характеристик стану адіабатичної рівноваги продуктів кисневої газифікації водографітових сумішей зведені у табл.1.

**Таблиця 1. Показники вихідного (вологого) палива для кожного масиву  $\beta = const$**

$\beta$	Паливо, г		Паливо, % (мас.)		$Q_{нр}$ , кДж/кг	Брутто-формула, моль/кг
	C	$H_2O$	C	W		
0	12	0	100	0	33 900	C 83,257
0,2	12	3,6	76,9	23,1	25 491	C 64,044 H 25,619 O 12,810
0,4	12	7,2	62,5	37,5	20 250	C 52,036 H 41,632 O 20,816
0,6	12	10,8	52,6	47,4	16 646	C 43,793 H 52,622 O 26,311
0,8	12	14,4	45,5	54,5	14 062	C 37,844 H 60,555 O 30,277
1,0	12	18,0	40,0	60,0	12 060	C 33,303 H 66,610 O 33,305
1,2	12	21,6	35,7	64,3	10 494	C 29,723 H 71,384 O 35,692
1,4	12	25,2	32,3	67,7	9 257	C 26,892 H 75,159 O 37,579

Як показує характер зміни брутто-формули, при підвищенні вологості вихідного палива у ньому зростають концентрації елементів H та O з одночасним зменшенням концентрації C. При достатньо великому температурному рівні, який забезпечує технологічно прийнятну швидкість реакції, це дає можливість самоокислення вуглецю, тобто чисто парової конверсії. При доданні вільного молекулярного кисню останній конкуруватиме з атомарним киснем палива при утворенні газоподібних продуктів реакції.

Розгляд конкуруючих реакцій газифікації:



показує, що через значні ендотермічні ефекти реакцій (1) та (1,а) проведення чисто парової газифікації можливо лише за умови застосування одного з двох технологічних заходів: підведення теплоти у зону реакції ззовні; застосування комбінованого окислювача  $H_2O + O_2$  в опти-

мальному співвідношенні, яке забезпечує можливість організації автотермічного процесу при досягненні максимуму енергоефективності та (або) максимальної концентрації цільових компонентів ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) за умови 100 %-го використання вихідного палива (тобто за відсутності вільного вуглецю у продуктах газифікації).

Така задача потребує проведення ряду серій розрахунків стану адіабатичної рівноваги для двох незалежних змінних: параметрів вихідної суміші  $\alpha$  та  $\beta$ , наведених вище. Кожна серія розрахована за таких умов:

$$\beta = \text{const}; T_{\text{ад}} = f_1(\alpha); c(i) = f_2(\alpha),$$

де  $c(i)$  – концентрація  $i$ -го компоненту рівноважної суміші у мольних долях.

Очевидним є той факт, що повна ентальпія продуктів, а отже й теплота утворення палива зменшуються при підвищенні вологості палива, тому автотермічний режим потребує збільшення подачі кисню, тобто підвищення  $\alpha$ .

Результати розрахунку масиву даних для параметрів вихідної суміші, вказаних вище, надані у табл.2. Температури наведені у градусах Кельвіна, компоненти продуктів – у мольних долях. Нехтовно малі концентрації продуктів дисоціації не наведені.

### Обговорення результатів

Аналіз отриманих результатів приводить до наступних висновків:

а) повнота газифікації та максимальна енергетична ефективність процесу забезпечуються вибором режиму при найнижчих з можливих значень параметрів  $\alpha$  (0,2–0,5) та  $\beta$  (0,2–0,4), але:

б) при значеннях  $\alpha$ , нижчих за стехіометричні, тобто 0,2–0,3 (при  $\beta = 0$  навіть для  $\alpha = 0,4$ ), незалежно від кількості  $\text{H}_2\text{O}$  відбувається неповне перетворення вихідного вуглецю. Залишок  $\text{C}(с)$  складає при  $\alpha = 0,2$  від 60 до 13,9 % (мол.) у продуктах газифікації; при  $\alpha = 0,3$  – від 40 до 4,2 %. Кількість залишку зменшується при збільшенні подачі  $\text{H}_2\text{O}$ , але повне перетворення не досягається;

в) у вказаному діапазоні  $\alpha$  при значеннях  $\beta > 0,4$  температурний рівень знижується до значень  $T \leq 1000 \text{ K}$ , або  $t \leq 727 \text{ }^\circ\text{C}$ , неприпустимих для реального процесу, тим більше, що у ньому мають місце втрати теплоти у навколишнє середовище. Також при застосуванні вихідного вугілля, яке містить певну кількість золи та горючу частину, що складається з елементів  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{S}$ , подальше зниження температури

повністю унеможливило роботу у режимі  $\alpha$  нижче стехіометричного за реакцією (2);

г) ідеальний режим:  $\alpha = 0,5$ ,  $\beta = 0$ , як показують результати розрахунків (див. табл.2). Однак, як показує досвід роботи за реальними технологіями газифікації твердих палив, кисневої та повітряної конверсії вуглеводнів, при роботі у режимі стехіометричних співвідношень паливо : окислювач відбувається виділення твердого вуглецю (сажі) з газоподібних продуктів реакції, обумовлене кінетичними законами. З цієї причини реальні технології базуються на режимах з підвищеними концентраціями окислювача: кисню, водяної пари або їх комбінаціями у пропорціях, які визначаються з урахуванням енергетики процесу.

### Режим кисневої газифікації ( $\beta = 0$ )

Закономірності зміни характеристик режиму  $\beta = 0$  у залежності від параметра  $\alpha$  зручно простежити на рис.1, де яскраво виражений максимум мольної долі  $\text{CO}$  складає 1,0 при

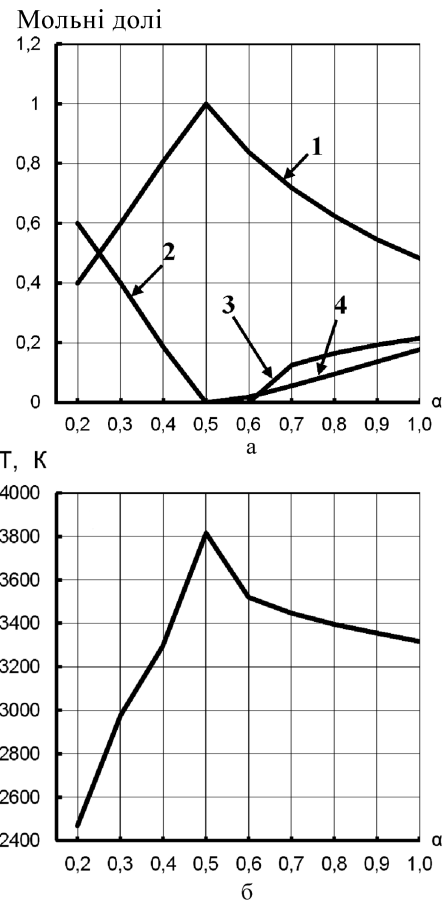


Рис.1. Залежність складу (а) та адіабатичної температури (б) синтез-газу від коефіцієнта витрати кисню при  $\beta = 0$ : 1 –  $\text{CO}$ ; 2 –  $\text{C}(с)$ ; 3 –  $\text{CO}_2$ ; 4 –  $\text{O}_2$ .

Таблиця 2. Залежність температури та складу продуктів кисневої газифікації сумішей вода — графіт у стані адіабатичної рівноваги від коефіцієнта витрати кисню при різних  $\beta = \text{const}$ 

$\alpha$	T, K	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C (c)	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO + H <sub>2</sub>	T, K	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C (c)	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO + H <sub>2</sub>	
$\beta = 0,2$																			
0,2	2468	0	-	-	0,600	0,400	0	-	0,400	1198	0	0,162	0	0,343	0,483	0,007	-	0,645	
0,3	2976	0	-	-	0,400	0,600	0	-	0,600	1652	0	0,166	0	0,167	0,666	0,000	-	0,832	
0,4	3298	0	-	-	0,186	0,808	0	-	0,808	2080	0	0,166	0	0	0,832	0,000	-	0,998	
0,5	3817	0	-	-	0	1,000	0	-	1,000	2836	0	0,080	0,070	0	0,730	0,088	-	0,810	
0,6	3520	0,019	-	-	0	0,838	0	-	0,838	3077	0	0,041	0,081	0	0,619	0,161	-	0,660	
0,7	3447	0,055	-	-	0	0,718	0,125	-	0,718	3131	0,04	0,027	0,081	0	0,532	0,205	-	0,559	
0,8	3396	0,096	-	-	0	0,624	0,164	-	0,624	3141	0,07	0,020	0,078	0	0,462	0,234	-	0,482	
0,9	3355	0,137	-	-	0	0,546	0,193	-	0,546	3135	0,11	0,016	0,076	0	0,405	0,254	-	0,421	
1,0	3318	0,177	-	-	0	0,481	0,215	-	0,481	3122	0,15	0,013	0,073	0	0,356	0,269	-	0,369	
$\beta = 0,4$																			
0,2	1001	0	0,232	0,0435	0,275	0,350	0,093	0,582	1001	939	0	0,261	0,092	0,232	0,238	0,158	0,017	0,499	
0,3	1084	0	0,262	0,019	0,062	0,609	0,046	0,871	1084	1000	0	0,306	0,057	0,043	0,459	0,123	0,009	0,765	
0,4	1774	0	0,208	0,078	0	0,649	0,065	0,857	1774	1564	0	0,233	0,141	0	0,515	0,108	0	0,748	
0,5	2514	0	0,120	0,158	0	0,587	0,123	0,707	2514	2241	0	0,142	0,230	0	0,480	0,143	0	0,622	
0,6	2867	0	0,067	0,184	0	0,498	0,191	0,565	2867	2679	0	0,082	0,272	0	0,412	0,201	0	0,494	
0,7	2971	0,027	0,045	0,183	0	0,425	0,233	0,470	2971	2841	0,016	0,054	0,274	0	0,346	0,245	0	0,400	
0,8	3004	0,056	0,034	0,177	0	0,367	0,259	0,401	3004	2894	0,041	0,040	0,266	0	0,296	0,271	0	0,336	
0,9	3011	0,088	0,026	0,170	0	0,319	0,276	0,345	3011	2912	0,070	0,031	0,257	0	0,256	0,286	0	0,287	
1,0	3008	0,122	0,021	0,164	0	0,280	0,288	0,301	3008	2914	0,101	0,025	0,248	0	0,223	0,296	0	0,248	
$\beta = 0,8$																			
0,2	888	0	0,260	0,149	0,206	0,146	0,207	0,032	0,406	837	0	0,234	0,2146	0,182	0,079	0,239	0,051	0,313	
0,3	951	0	0,322	0,102	0,041	0,329	0,187	0,018	0,651	909	0	0,319	0,152	0,040	0,225	0,235	0,030	0,544	
0,4	1365	0	0,257	0,187	0	0,409	0,146	0	0,666	1195	0	0,282	0,218	0	0,318	0,182	0	0,600	
0,5	1974	0	0,158	0,286	0	0,397	0,159	0	0,555	1739	0	0,173	0,327	0	0,327	0,173	0	0,500	
0,6	2462	0	0,095	0,342	0	0,347	0,205	0	0,442	2224	0	0,105	0,393	0	0,294	0,205	0	0,399	
0,7	2708	0	0,059	0,354	0	0,287	0,252	0	0,346	2555	0	0,063	0,420	0	0,241	0,252	0	0,304	
0,8	2790	0,03	0,043	0,347	0	0,241	0,279	0	0,284	2684	0,017	0,043	0,418	0	0,196	0,284	0	0,239	
0,9	2819	0,06	0,033	0,336	0	0,206	0,295	0	0,239	2728	0,041	0,033	0,406	0	0,164	0,299	0	0,197	
1,0	2827	0,08	0,027	0,325	0	0,177	0,304	0	0,204	2742	0,068	0,026	0,394	0	0,139	0,308	0	0,165	
$\beta = 1,2$																			
0,2	780	0	0,185	0,291	0,156	0,034	0,257	0,077	0,219	678	0	0,084	0,405	0,139	0,005	0,255	0,113	0,089	
0,3	869	0	0,298	0,207	0,037	0,143	0,271	0,044	0,441	813	0	0,242	0,285	0,042	0,065	0,298	0,068	0,307	
0,4	1046	0	0,308	0,238	0	0,237	0,218	0	0,545	910	0	0,318	0,256	0	0,150	0,265	0,011	0,468	
0,5	1532	0	0,187	0,359	0	0,267	0,187	0	0,454	1293	0	0,210	0,373	0	0,207	0,210	0	0,417	
0,6	1990	0	0,114	0,431	0	0,249	0,205	0	0,363	1722	0	0,127	0,456	0	0,207	0,210	0	0,334	
0,7	2370	0	0,067	0,472	0	0,206	0,247	0	0,273	2114	0	0,074	0,508	0	0,176	0,241	0	0,250	
0,8	2570	0,009	0,042	0,479	0	0,160	0,284	0	0,202	2408	0	0,041	0,531	0	0,131	0,282	0	0,172	
0,9	2636	0,029	0,030	0,469	0	0,129	0,302	0	0,159	2524	0,017	0,027	0,526	0	0,098	0,307	0	0,125	
1,0	2657	0,055	0,024	0,456	0	0,107	0,310	0	0,131	2556	0,041	0,020	0,513	0	0,077	0,315	0	0,097	

стехіометричному значенні  $\alpha = 0,5$  та супроводжується повним зникненням сажі у продуктах реакції, після чого починається монотонне зниження концентрації CO та зростання концентрації CO<sub>2</sub>, а також вільного кисню, що не прореагував.

Характер зміни адиабатичної температури повністю відповідає характеру зміни CO; подальше зниження її при  $\alpha > 0,5$ , певно, пояснюється підвищенням рівня дисоціації, а також зниженням кількості кисню, використаного на реакцію окислення палива;

д) починаючи з  $\beta = 0,6$  та вище, у продуктах реакції з'являється метан, який не створює додаткових проблем при використанні газового продукту як палива. Але у разі призначення його як синтез-газу, наприклад, для синтезу метанолу виникає додаткова технологічна проблема — видалення або конверсія CH<sub>4</sub>;

е) на усіх режимах по  $\beta$  при підвищенні  $\alpha$  над стехіометричним починають зростати концентрації продуктів повного окислення — CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O, що зменшує концентрацію горючих компонентів CO та H<sub>2</sub>. Якщо більшу частину H<sub>2</sub>O можна відносно легко видалити за методом конденсації у режимі швидкого охолодження (гартування), то видалення CO<sub>2</sub> потребує додаткових технологічних заходів, наприклад, адсорбційних методів та ін.;

є) у будь-якому разі, навіть за умови очищення синтез-газу та концентрування CO + H<sub>2</sub>, на утворення продуктів повного окислення витрачається паливний ресурс, причому теплота, що утворюється, частково використовується на підтримання необхідного температурного рівня, а більша частина марно витрачається при охолодженні синтез-газу;

ж) отже, оптимальний режим за параметром  $\alpha$  знаходиться в околі 0,5 з незначними відхиленнями, а за параметром  $\beta$  — при найнижчих його значеннях, конкретна величина яких має бути визначена під час проведення кінетичних експериментів та при подальших технологічних випробуваннях.

### Закономірність змін концентрацій горючих компонентів

Закономірності зміни концентрації горючих компонентів можна наочно спостерігати на рис.2 та 3, виконаних для масиву однакових даних у двох варіантах: рис.2 — сім'я кривих  $\alpha = \text{const}$ , рис.3 —  $\beta = \text{const}$ .

Із загальних уявлень про особливості процесу парокисневої газифікації твердих палив очевидно, що при будь-якому значенні коефіцієнта  $\alpha$  підвищення вологості палива при-

зводить до підвищення у синтез-газі концентрацій повних оксидів (H<sub>2</sub>O, а також залежної від нього за умови рівноваги CO<sub>2</sub>), яка утворюється у процесі реакції водяного газу, внаслідок чого концентрації горючих компонентів монотонно знижуються (див. рис.2 та 3).

Криві  $\alpha = \text{const}$  проходять через максимум лише при значеннях 0,2, 0,3, 0,4, неприйнятних для практичного застосування в інтервалі  $\beta = 0,2-0,4$ . Усі криві  $\beta = \text{const}$  проходять через максимум при  $\alpha = 0,5$  для кривої  $\beta = 0$ , а всі інші — в інтервалі  $\alpha = 0,3-0,4$ .

Після конденсації водяної пари концентрації CO + H<sub>2</sub> підвищуються, причому у діапазоні високих значень  $\beta$  істотно, що може змінити уявлення про параметри оптимального режиму. Тому далі наведені результати перерахунку складу на сухий газ.

Монотонне зниження сумарної концентрації CO + H<sub>2</sub> при підвищенні  $\beta$  пояснюється

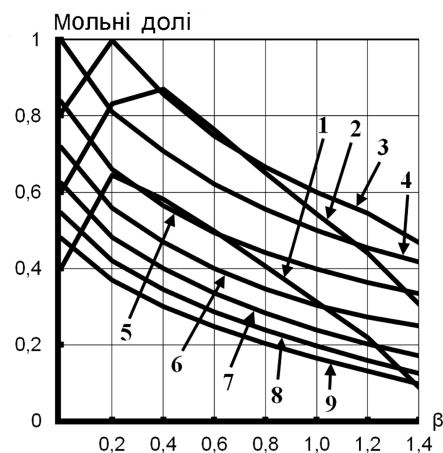


Рис.2. Залежність концентрації (CO + H<sub>2</sub>) від параметра  $\beta$  при різних  $\alpha = \text{const}$ : 1 — 0,2; 2 — 0,3; 3 — 0,4; 4 — 0,5; 5 — 0,6; 6 — 0,7; 7 — 0,8; 8 — 0,9; 9 — 1,0.

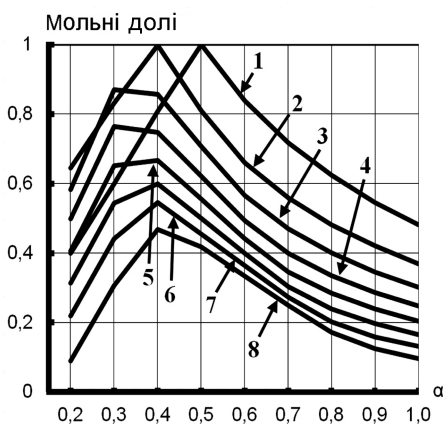


Рис.3. Залежність концентрації (CO + H<sub>2</sub>) від параметра  $\alpha$  при різних  $\beta = \text{const}$ : 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8; 6 — 1,0; 7 — 1,2; 8 — 1,4.



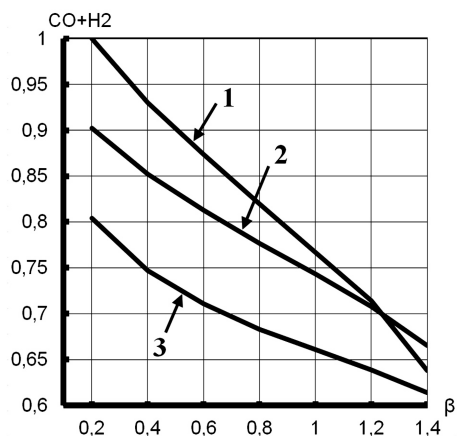


Рис.4. Залежність концентрацій горючих компонентів синтез-газу від вологості вихідного вуглецю при значеннях  $\alpha$ , близьких до стехіометричного: 1 – 0,4; 2 – 0,5; 3 – 0,6.

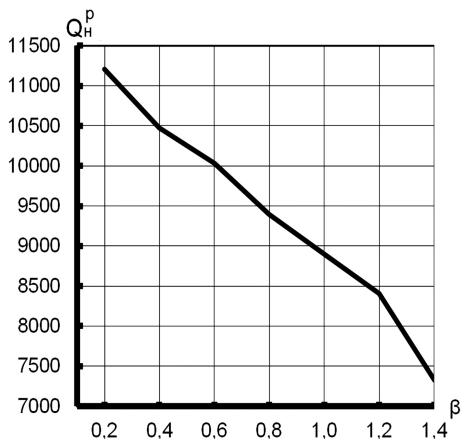


Рис.5. Залежність теплотворної здатності синтез-газу від вологості вихідного вуглецю для величини  $\alpha = 0,5$ .

тим, що не вся вода, введена у реакційний простір з вихідною сумішшю, конденсується на виході синтез-газу. В реакційній зоні поряд з іншими має місце так звана реакція водяного газу  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , завдяки якій при надлишку водяної пари відбувається перерозподіл кисню між вуглецем та воднем, а прикінцеві концентрації повних оксидів, так само як і горючих компонентів, відповідають стану термодинамічної рівноваги при температурі процесу.

Отже, для подальшого підвищення теплотворної здатності синтез-газу через концентрації горючих необхідно дооснащення установки вузлом очищення від діоксиду вуглецю. При проектуванні повної технологічної схеми необхідно виконати економічний аналіз.

Оскільки ці розрахунки виконані для газифікації чистого вуглецю, їх слід розглядати як перше наближення до моделі промислової технології. На подальших етапах дослідження необхідно продовжити термодинамічний аналіз

з метою урахування реальних показників вихідного вугілля: зольності (з урахуванням складу золи), вологості та елементного складу горючої частини палива: С, Н, О, N, S.

### Теплотворна здатність синтез-газу

На рис.5 показана зміна величини нижчої теплотворної здатності синтез-газу в залежності від вологості палива при стехіометричному значенні  $\alpha = 0,5$ . Характер залежності близький до лінійного, так само, як і суми  $\text{CO} + \text{H}_2$  (див. рис.4); деякі відхилення пояснюються похибками розрахунку, у тому числі тим, що при розрахунках результатів у окремих точках вихідна суміш вимушено доповнюється нейтральним аргонном у низьких концентраціях (0,01, 0,02, в окремих випадках 0,03) внаслідок особливості програми ТЕРРА.

З результатів розрахунку очевидно, що оптимальні режими кисневої газифікації сумішей вода – графіт знаходяться в околі стехіометричного значення коефіцієнта витрати кисню  $\alpha = 0,5$  з додаванням невеликої кількості води  $\beta = 0,4$  (табл.3).

Таблиця 3. Значення  $Q_{\text{H}}^{\text{P}}$  у зв'язності від  $\alpha$  та  $\beta$

$\beta$	$\alpha$		
	0,4	0,5	0,6
0,4	11635	10474	9264
0,6	10523	10031	8746

Такий режим знаходиться поблизу границі утворення сажі. Остаточне вирішення про оптимальний режим може бути прийняте після експериментального дослідження кінетики процесу.

Результати розрахунків одержані у припущенні, що  $\text{H}_2\text{O}$  входить до розрахунку як до-

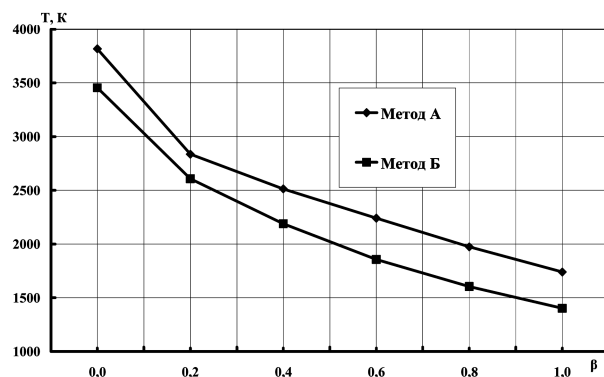


Рис.6. Залежність адиабатичної температури продуктів газифікації від вологості графіту ( $\alpha = 0,5$ ), розраховані за формулою Менделєєва (А) та за стандартизованими значеннями  $\Delta f\text{H}_o(\text{T}_o)$  (Б) [7].

даткова вологість палива, тобто як рідина. Це припущення справедливе відносно технології газифікації водовугільних сумішей. При аналізі процесів парокисневої газифікації треба враховувати відповідне значення теплоти утворення водяної пари.

### Зауваження щодо використання результатів

Показники стану адиабатичної рівноваги одержані за універсальною методикою, придатною для будь-якого палива з невизначеними індивідуальними речовинами; для визначення  $T_{ад}$  у програму вводиться показник  $Q_{нр}$ , отриманий експериментально, а за його відсутністю — розрахований за формулою Менделєєва.

У випадку, що розглядається, для компонентів графіт — вода значення теплоти утворення визначені за методом А з точністю, значно більшою, ніж за методом Б (рис.6). Це дає змогу виконати уточнені розрахунки показників стану адиабатичної рівноваги та одночасно спрощує алгоритм розрахунків:

— для  $C(c)$

$$\Delta_f H_o(T_o) = 0;$$

— для  $H_2O$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_o(T_o) &= -285,830 \text{ (кДж/моль)} = \\ &= -15879 \text{ (кДж/кг)}. \end{aligned}$$

Тут  $C(c)$  та  $H_2O$  наведені у масових долях. Для вологого палива

$$\Delta_f H_o(T_o) = m(H_2O) (-15879 \text{ кДж/кг}),$$

тоді за допомогою програми ТЕРРА розрахунок виконується в одну дію.

### Висновки

Розрахований масив адиабатичних температур та складу продуктів кисневої газифікації водографітових сумішей у широкому діапазоні вихідних параметрів:  $\alpha = (0,2-1,0)$  та  $\beta = (H_2O : C) = (0-1,4)$ .

Оптимальні режими кисневої газифікації водографітових сумішей знаходяться в околі стехіометричного значення коефіцієнту витрати

кисню  $\alpha = 0,5$  з додаванням невеликої кількості води ( $\beta = 0,4$ ).

Теплотворна здатність синтез-газу знижується із зростанням вологості вихідного вуглецю та в оптимальному режимі вона дорівнює  $10,5 \text{ МДж/нм}^3$ .

Наведені у статті значення  $T_{ад}$  більші за уточнені (на  $220-380 \text{ К}$  для  $\alpha = 0,5$ ), але дають змогу порівняльного аналізу при переході до реальних палив при застосуванні універсальної методики розрахунків.

Результати розрахунків кисневої газифікації водографітових сумішей узагальнюють закономірності, притаманні газифікації будь-яких водовуглецевих сумішей. Вони можуть бути корисними при попередній оцінці ефективності різних технологічних схем газифікації та відповідних проектних рішень.

### Список літератури

1. Балан Р.К. Химизм парокислородной газификации графита // Вестник Ысык-Кульского гос. ун-та. — 2009. — № 24. — С. 117–123.
2. Балан Р.К., Татыбеков А., Энгельшт В.С. Влияние температуры на газификацию твердых бытовых отходов // Изв. Кыргыз. гос. техн. ун-та им. И.Раззакова. — 2007. — № 11. — С. 160–166.
3. Балан Р.К., Татыбеков А., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ газификации и сжигания твердых бытовых отходов в атмосфере кислорода // Изв. НАН Каз. Респ. — 2007. — № 4. — С. 68–75.
4. Энгельшт В.С., Балан Р.К. Баланс энергии при паровой газификации графита. Горение и плазмохимия. — Алматы : Казак университети, 2005. — С. 302–309.
5. Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Хан Л. Плазменно-паровая газификация петрококса // IV Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии : Сб. тр., Иваново, 2005 г. — Иваново, 2005. — Т. 2. — С. 600–605.
6. Хоффман Е. Энерготехнологическое использование угля. — М. : Энергоатомиздат, 1983. — 328 с.
7. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах // III Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии : Сб. тр., Иваново, 2002 г. — Иваново, 2002. — Т. 1. — С. 217–220.

Надійшла до редакції 08.04.14

**Снигур А.В.<sup>1</sup>, Праженник Ю.Г.<sup>1</sup>, Трусов Б.Г.<sup>2</sup>, докт. техн. наук, проф.,  
Марчук Ю.В.<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Небесный А.А.<sup>1</sup>,  
Бондаренко Б.И.<sup>1</sup>, акад. НАН Украины, докт. техн. наук, проф.**

<sup>1</sup> **Институт газа НАН Украины, Киев**

ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: umarch@i.com.ua

<sup>2</sup> **Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, Москва, РФ**

ул. 2-я Бауманская, 5, 105005 Москва, РФ

## Термодинамическое моделирование процесса кислородной газификации водографитовых смесей

Приведены результаты расчета адиабатических температур и состава продуктов кислородной газификации водографитовых смесей в зависимости от соотношения  $H_2O : C$  и коэффициента расхода кислорода. Для сравнительной оценки рассчитан вариант кислородной газификации ( $\beta = 0$ ). Показано влияние добавки воды на технологические возможности обеспечения эндотермической паровой либо автотермической парокислородной газификации. Определены закономерности изменений состава и теплотворной способности синтез-газа в зависимости от параметров процесса, а также показатели оптимального режима газификации. *Библ.7, рис. 6, табл. 3.*

**Ключевые слова:** газификация, синтез-газ, водографитовая смесь, адиабатическая температура.

**Snigur A.V.<sup>1</sup>, Prazhennik Yu.G.<sup>1</sup>,  
Trusov B.G.<sup>2</sup>, Doctor of Technical Science, Professor,  
Marchuk Yu.V.<sup>1</sup>, Candidate of Technical Science, Nebesnyi A.A.<sup>1</sup>,  
Bondarenko B.I.<sup>1</sup>, Academician of NAS of Ukraine,  
Doctor of Technical Science, Professor**

<sup>1</sup> **The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev**

39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: umarch@i.com.ua

<sup>2</sup> **N.E. Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia**

5, 2nd Baumanskaya Str., 105005 Moscow, Russia

## Thermodynamic Analysis of Oxygen Gasification of Water-Graphite Mixtures

The results of calculation of adiabatic temperature and composition of the products of oxygen gasification of water-graphite mixtures depending on the ratio of  $H_2O : C$  and coefficient of oxygen consumption are represented. For comparative evaluation is calculated the option of oxygen gasification ( $\beta = 0$ ). It shows the influence of the addition of water on technological capabilities of realization of endothermic steam or autothermal steam-oxygen gasification. The regularities of changes of composition and calorific value of synthesis gas, depending on the process parameters, as well as the optimum mode of gasification are determined. The ideal process parameters are defined as:  $\alpha = 0,5$  and  $\beta = H_2O : C = 0,4$  kg/kg. Amendment when calculating real technology may be determined by kinetic studies. The results of calculations of oxygen gasification of water-graphite mixtures generalize regularities inherent in any gasification of carbon materials, and may be useful for preliminary assessment of the effectiveness of various technological gasification schemes and appropriate design solutions. *Bibl. 7, Fig.6. Table 3.*

**Key words:** gasification, syn-gas, water-graphite mixtures, adiabatic temperature.



## 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