

ГАЗИФИКАЦИЯ ПОРИСТОЙ ЧАСТИЦЫ УГЛЕРОДА В ПАРАХ ВОДЫ

В.М. Гремячкин

Институт проблем механики Российской академии наук, Москва

Аннотация

Рассматривается диффузионно-кинетическая модель газификации пористой частицы углерода в водяном паре. Модель рассматривает процессы переноса тепла и массы как внутри пористой частицы, так и вне частицы. Теплообмен частицы излучением со стенками печи учитывается. Гетерогенные реакции углерода с парами воды и двуокисью углерода, а также гомогенная реакция монооксида углерода с парами воды рассматриваются. Изменение давления в пористой частице, связанное с увеличением массы газа при протекании гетерогенных реакций, также учитывается. Анализ условий разрешимости уравнений модели дает возможность найти связь между скоростями реакций углерода с парами воды и двуокисью углерода. Гомогенная реакция, предполагается, протекает в равновесном режиме. Уравнения модели могут быть решены, если кинетические уравнения основных реакций известны. В результате, зависимости скорости газификации и состав продуктов газификации определены в зависимости от состава, давления и температуры окружающей среды, а также от величины внутренней поверхности пористой частицы.

GASSIFICATION OF POROUS CARBON PARTICLE IN STEAM

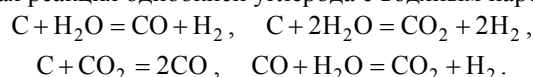
The diffusive-kinetic model of porous carbon particle gasification in steam is developed. The model considers the processes of heat and mass transfer both inside the porous particle and outside the particle. Heat losses by radiation from the particle to furnace wall are taken into account. The heterogeneous reactions of carbon with steam and carbon dioxide and homogeneous reaction of carbon monoxide with steam are considered in the model. The alteration of pressure inside the porous particle what is arising because of heterogeneous reactions increase the mass of gas is taken into account as well. The analysis of the model inside the porous particle gives the possibility to determine the correlation between rate of the reaction of carbon with steam and the rate of the reaction of carbon with carbon dioxide. The homogeneous reaction is considered as equilibrium. If the kinetics of heterogeneous reactions is known the equations of the model may be solved. The dependences of the rate of the particle gasification and the composition products of gasification on gas composition, pressure temperature of ambient gas and the internal surface of the porous particle as well as are determined.

1. ВВЕДЕНИЕ

Газификация является перспективным процессом для использования твердых углеводородных топлив, в частности, угля и древесины [1–3]. Процесс газификации можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит разложение твердого органического вещества и выделение летучих компонентов. В результате остается твердый пористый остаток, состоящий из углерода и некоторого количества неорганических веществ – золы. На втором этапе происходит газификация углеродного остатка. Углеродный остаток, особенно для каменных углей, включает в себя большую часть энергии угля, поэтому рассмотрение горения и газификации пористого углеродного остатка представляет наибольший интерес. Зола, конечно, влияет на процесс газификации углеродного остатка, однако, на первом этапе можно полагать, что происходит газификация только пористой частицы углерода, а влияние золы на процесс газификации может быть учтен после того, как основные закономерности газификации углерода будут определены.

При газификации пористой сферической частицы углерода пары воды диффундируют внутрь пористой частицы и вступают в гетерогенную реакцию с углеродом. Продукты реакции выходят из пористой частицы путем диффузии, а также с массовым потоком газа, который возникает вследствие наличия гетерогенных реакций углерода с реакционными газами.

При газификации углерода в парах воды осуществляются гетерогенные реакции углерода с водяным паром и двуокисью углерода, а также гомогенная обратимая реакция монооксида углерода с водяным паром:



При взаимодействии углерода с двуокисью углерода и водяным паром принимают участие следующие вещества: $\text{CO}_2 - j=1$; $\text{CO} - 2$; $\text{H}_2\text{O} - 3$ и $\text{H}_2 - 4$. Образование метана и других углеводородных веществ не будет рассматриваться здесь, так как концентрации этих веществ обычно малы.

2. ДИФфуЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГАЗИФИКАЦИИ

Диффузионно-кинетическая модель газификации пористой частицы углерода в парах воды и двуокиси углерода [4–8] рассматривает процессы переноса тепла и веществ внутри пористой частицы и в газе вне частицы. Теплообмен частицы излучением со стенками печи также рассмотрен в модели. Возможность протекания гетерогенных реакций углерода с двуокисью углерода и водяным паром, а также гомогенной реакции водяного газа в модели рассматривается.

Уравнения, описывающие диффузионно-кинетическую модель газификации пористой углеродной частицы, могут быть проинтегрированы, если кинетические уравнения основных (приведенных выше) реакций известны.

Уравнения диффузии веществ и теплопроводности могут быть записаны в виде уравнений сохранения элементов (углерода, кислорода и водорода) и полной энтальпии в процессе взаимодействия частицы углерода с водяным паром:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \sum \frac{m_j I_j}{\mu_j} = \frac{W_s}{\mu_c}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \sum \frac{n_j I_j}{\mu_j} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \sum \frac{l_j I_j}{\mu_j} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \left(\sum I_j h_j + I_h \right) = W_s h_c - I_R \delta(r-a). \quad (4)$$

Здесь W – скорость потребления углерода в гетерогенных реакциях; s – удельная (на единицу объема) внутренняя поверхность пористой частицы углерода; μ_j и μ_c – молекулярные массы газообразных веществ с соответствующим индексом и молекулярная масса углерода; m_j , n_j и l_j – числа атомов углерода, кислорода и водорода в молекуле вещества j ; h_j и h_c – энтальпии образования газообразных веществ из элементов их составляющих и твердого углерода; $I_R = \sigma(T_0^4 - T_w^4)$ – поток тепла излучением от частицы углерода к стенкам печи с температурой T_w ;

$$I_j = Uz_j - \varepsilon \rho D \frac{dz_j}{dr}, \quad I_h = UcT - \left[\varepsilon \lambda_g + (1-\varepsilon) \lambda_c \right] \frac{dT}{dr}$$

– потоки газообразных веществ и тепла вне частицы и внутри пористой частицы углерода с пористостью ε ; $U = \varepsilon \rho u$ – массовый поток газа; D – коэффициент диффузии, который предполагается одинаковым для всех веществ, включая водород, так как концентрации водорода обычно невелики; λ_g и λ_c – коэффициенты теплопроводности в газе и твердом скелете частицы углерода; z_j – массовые доли веществ.

Необходимо рассмотреть также уравнение неразрывности для массового потока газа, который возникает вследствие увеличения массы газа внутри частицы при протекании гетерогенных реакций:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 U = W_s, \quad (5)$$

а также уравнение Дарси для фильтрации газа внутри пористой частицы:

$$U = -\varepsilon \rho \frac{k}{\mu} \frac{dP}{dr}. \quad (6)$$

Кроме этого должно быть рассмотрено уравнение диффузии для какого-либо вещества, например, паров воды, которое включает в себя скорости основных химических реакций, протекающих при взаимодействии углерода с водяным паром: W_{h1} – скорость реакции $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$, W_{h2} – $C + H_2O = CO + H_2$ и W_g – скорость гомогенной реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \left(Uz_3 - \varepsilon \rho D \frac{dz_3}{dr} \right) = -\frac{\mu_3}{\mu_c} W_{h1} - \frac{2\mu_3}{\mu_c} W_{h2} - W_g. \quad (7)$$

Граничные условия для уравнений (1)–(7) записываются в виде

$$r = \infty, \quad z_j = z_j^\infty, \quad T = T_\infty, \quad P = P_0;$$

$$r = 0, \quad I_j = 0, \quad I_h = 0, \quad U = 0, \quad \frac{dP}{dr} = 0. \quad (8)$$

На поверхности частицы должны выполняться условия непрерывности для концентраций, температуры, давления и массового потока газа.

Решение задачи (1)–(8) дает возможность определить распределения концентраций веществ и температуры внутри пористой частицы и в газе вокруг частицы, а также скорость процесса газификации и состав продуктов газификации. Система уравнений (1)–(7) с граничными условиями (8) является замкнутой и может быть решена, если известны выражения для скоростей химических реакций.

Можно полагать, что скорость реакции углерода с диоксидом углерода известна [9]

$$W_c = 760 \exp(-30205/T) [CO_2]. \quad (9)$$

Гомогенная реакция $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ обратимая и можно полагать, что эта реакция протекает в равновесном режиме.

Анализ разрешимости уравнений модели горения [8] показал, что при газификации частицы углерода в парах воды имеется связь между скоростями реакций углерода с водяным паром и углерода с двуокисью углерода. В результате для скорости реакции углерода с парами воды на единицу внутренней поверхности частицы было получено выражение

$$W_h = 3.79 \times 10^4 z_3 \rho \exp(-36207/T). \quad (10)$$

Таким образом, выражения для скоростей основных реакций, протекающих при газификации пористой частицы углерода, известны и задача (1)–(8) может быть решена.

Уравнения (1)–(4) могут быть проинтегрированы по радиальной координате, если исключить функцию W из уравнений (1) и (5). Кроме этого следует предположить, что тепловой поток в твердом пористом скелете частицы $(-(1-\varepsilon)\lambda_c)dT/dr$ пренебрежимо мал по сравнению с потоком полной энтальпии в газе:

$$U \left(\sum z_j h_j + c_j T \right) - \varepsilon d \left(\rho D \sum z_j h_j + \lambda_g c_j T \right) / dr,$$

который включает в себя большие величины тепловых эффектов реакций; критерий Льюиса равен единице и энтальпия твердого углерода равна нулю [10]. В результате следующие уравнения могут быть получены

$$\sum \frac{m_j z_j}{\mu_j} = e^{-\eta} \left(\sum \frac{m_j z_j^\infty}{\mu_j} - \frac{1}{\mu_c} \right) + \frac{1}{\mu_c}, \quad (11)$$

$$\sum \frac{n_j z_j}{\mu_j} = e^{-\eta} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j}, \quad (12)$$

$$\sum \frac{l_j z_j}{\mu_j} = e^{-\eta} \sum \frac{l_j z_j^\infty}{\mu_j}, \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \sum \frac{z_j}{\mu_j} (H_j + C_j T) = \\ = e^{-\eta} \left[\sum \frac{z_j^\infty}{\mu_j} (H_j + C_j T_\infty) + \frac{I_R}{\eta_0} A \right] - \frac{I_R}{\eta_0} A, \quad r > a \end{aligned} \quad (14)$$

$$\sum \frac{z_j}{\mu_j} (H_j + C_j T) = e^{-\eta} \left[\sum \frac{z_j^\infty}{\mu_j} (H_j + C_j T_\infty) - \frac{I_R}{\eta_0} A (e^{\eta_0} - 1) \right], \quad r < a \quad (15)$$

$$\eta = \int_r^\infty \frac{U}{\varepsilon \rho D} dr.$$

Здесь энтальпии H_j и теплоемкости C_j отнесены к моллю веществ и введено обозначение $A = a/\varepsilon \rho D$, которое определяет размер частицы. На поверхности частицы функция η принимает значение $\eta_0 = U_0 a/\varepsilon \rho D$, которое представляет собой безразмерную скорость газификации частицы.

Условие равновесия гомогенной реакции может быть записано в виде

$$z_2 z_3 = k_g z_1 z_4,$$

где константа равновесия k_g определяется по данным [10] и интерполируется зависимостью $\lg k_g = 1.4829 - 1639/T$.

Уравнения (10)–(14), совместно с уравнением равновесия гомогенной реакции, определяют зависимость состава и температуры газа от функции η как внутри частицы, так и вне частицы. В частности на поверхности частицы ($\eta = \eta_0$) определяется состав газовой фазы z_j^0 и температура поверхности частицы T_0 в зависимости от параметра η_0 , соответствующего безразмерной скорости газификации частицы.

Зависимость функции η от радиальной координаты $\xi = r/a$ вне частицы, где скорости гетерогенных реакций равны нулю ($W_s = 0$), определяется из уравнения неразрывности (5): $\eta = \eta_0/\xi$.

Для определения зависимости функции η от радиальной координаты ξ внутри пористой частицы необходимо рассмотреть уравнение неразрывности, включающие выражения для скоростей гетерогенных реакций. Это уравнение может быть записано в виде

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta}{d\xi} = (\Phi_h + \Phi_c) S, \quad (16)$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\frac{\beta}{\xi^2}. \quad (17)$$

Здесь $\Phi_h = W_h A$, и $\Phi_c = W_c A$ – соответственно безразмерные функции скоростей реакций углерода с парами воды и реакции двуокиси углерода с углеродом, $S = sa/\varepsilon$, функция $\beta = \xi^2 d\eta/d\xi$ определяет скорость газового потока, возникающего вследствие протекания гетерогенных реакций внутри частицы.

Граничные условия для уравнений (16)–(17) должны рассматривать условия равенства нулю массового потока газа в центре частицы, а также условия непрерывности функции η , и непрерывность массового потока газа. Последнее условие подразумевает, вообще говоря, разрыв функции β на поверхности частицы, так как пористость частицы на ее поверхности может испытывать скачок. Таким образом, граничные условия для уравнений (16)–(17) будут

$$\xi = 0, \quad \beta = 0; \quad \xi = 1, \quad \eta = \eta_0, \quad \beta = \beta_0 = \eta_0/\varepsilon_0. \quad (18)$$

Так как число граничных условий превышает число уравнений, то из решения уравнений (16)–(17) оп-

ределяются не только зависимости функций η и β от радиальной координаты ξ , но и зависимость скорости газификации η_0 от внутренней поверхности пористой частицы $S = sa/\varepsilon$.

Состав продуктов газификации определяется через параметр [8]

$$G = -\mu_c J_3^0 / \mu_3 \beta_0, \quad (19)$$

который представляет собой отношение мольного потока кислорода к мольному потоку газа на поверхности частицы. Если параметр $G = 2$, то продуктом газификации является двуокись углерода, если же параметр $G = 1$, то продукт газификации – одноокись углерода. Изменение параметра G в диапазоне от единицы до двух соответствует образованию в продуктах газификации, как двуокиси, так и одноокиси углерода.

Для определения потока кислорода на поверхность частицы следует рассмотреть уравнение диффузии (7). В газе, над поверхностью частицы, где гетерогенные реакции отсутствуют, уравнение диффузии должно решаться совместно с уравнениями (11)–(14) и условием равновесия гомогенной реакции.

Рассмотренная модель процесса газификации частицы углерода позволяет разработать программы расчета основных характеристик процесса: скорости и состава продуктов газификации, а также зависимости этих характеристик от состава окисляющей среды, давления, температуры печи, размера частицы и ее внутренней пористой структуры и, прежде всего, ее внутренней поверхности.

3. СКОРОСТЬ ГАЗИФИКАЦИИ И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ

Определение скорости газификации частицы углерода и ее зависимости от параметров окружающей среды, температуры, давления и состава, должно определяться для частиц с одинаковой внутренней пористой структурой, так как скорости протекания гетерогенных реакций внутри частицы существенно зависят от величины внутренней поверхности. Величина внутренней поверхности может меняться в широких пределах. Для карбонизированных частиц, полученных из угля, величина внутренней поверхности может меняться от долей м²/г до нескольких тысяч м²/г. Полагая, что плотность карбонизированной частицы составляет 1.8×10^3 кг/м³ Можно получить диапазон изменения внутренней поверхности частицы углерода $10^2 \text{ м}^{-1} < s < 10^8 \text{ м}^{-1}$. Для безразмерного параметра $S = sa/\varepsilon$, при размерах частиц $10^{-4} < a < 10^{-2}$ м, получим оценку $10^{-1} < S < 10^7$.

Скорость газификации частицы определяется из решения задачи (16)–(18) совместно с уравнениями (11)–(15) и условием равновесия гомогенной реакции. Решение этой задачи дает возможность исследовать влияние разных параметров на скорость процесса газификации и температуру частицы.

3.1. Зависимость от состава окисляющей среды

Зависимость скорости газификации и температуры частицы от состава окружающей среды представлена на рис. 1 для условий $T_w = 1500$ К и $A = 1 \text{ с} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что соответствует радиусу частиц $a \approx 1 \times 10^{-4}$ м, если положить, что $\varepsilon \rho D \approx 1 \times 10^{-4}$ кг/м³·с. Полагалось также,

что окружающая среда состоит из паров воды и двуокиси углерода.

При больших величинах внутренней поверхности частицы увеличение содержания паров воды в смеси паров воды и двуокиси углерода увеличивает скорость газификации частицы. Однако при малых величинах внутренней поверхности частицы увеличение концентрации паров воды и соответственное уменьшение концентрации двуокиси углерода приводит к уменьшению скорости газификации частицы, что указывает на то, что в этих условиях двуокись углерода становится более сильным окислителем, чем пары воды.

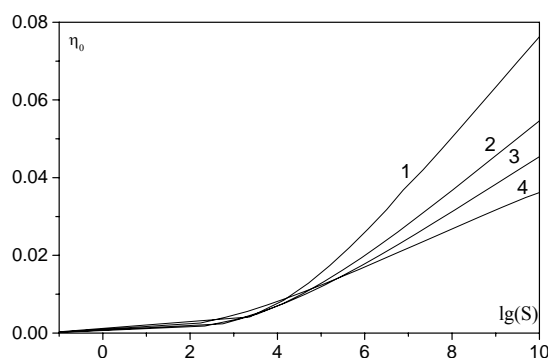


Рис.1. Зависимость скорости газификации частицы углерода от внутренней поверхности частицы в смеси паров воды и двуокиси углерода для парциальных давлений паров воды:

1 – $p_3^\infty = 0.9$; 2 – 0.6; 3 – 0.4; 4 – 0.1

Замена двуокиси углерода на инертный газ в смеси с парами воды в целом приводит к уменьшению скорости газификации частицы.

Представляет интерес рассмотреть влияние водорода в окружающей среде на скорость газификации частицы углерода. В литературе [11–12] указывается, что водород является ингибитором реакции углерода с парами воды. Объяснение этому явлению пытаются найти, исследуя кинетический механизм реакции углерода с водяным паром.

Однако следует отметить, что наряду с кинетическими зависимостями, возможны и диффузионные явления, влияющие на скорость газификации.

На рис. 2 показаны зависимости скорости газификации частицы от величины внутренней поверхности при постоянном содержании водяного пара ($p_3^\infty = 0.8$), но разном содержании водорода в окружающей среде (кривая 1 – $p_4^\infty = 0$, 2 – 0.2). Как видно, при больших величинах внутренней поверхности частицы наличие водорода в окружающей среде увеличивает скорость газификации частицы углерода. Но при величинах внутренней поверхности $\lg(S) < 6$ водород в окружающей среде резко замедляет процесс газификации. Такое уменьшение скорости газификации при наличии водорода связано с уменьшением температуры частицы и концентрации паров воды внутри частицы, связанной с увеличением концентрации водорода.

3.2. Зависимость от давления

Влияние давления на скорость газификации частицы углерода показано на рис. 3 для случая газификации частицы в парах воды при условиях $T_w = 1500\text{ K}$ и $A = 1\text{ с}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. При увеличении давления скорость газификации возрастает. Однако следует отметить, что увеличение скорости газификации не пропорциональ-

но давлению, как этого следовало бы ожидать, вследствие пропорциональности давлению скорости гетерогенных реакций. Так скорость газификации увеличивается только в полтора раза, тогда как давление возрастает от одной атмосферы (кривая 1 на рис. 3) до 10 атмосфер (кривая 2).

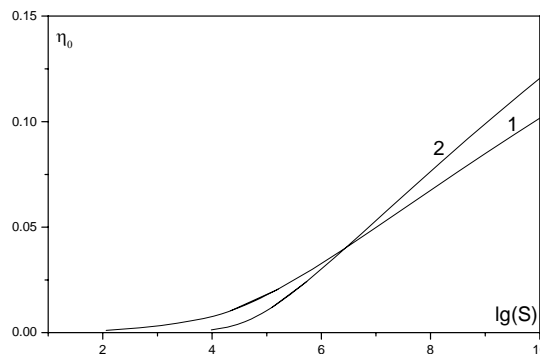


Рис. 2. Зависимость скорости газификации частицы углерода от величины внутренней поверхности при постоянном содержании водяного пара ($p_3^\infty = 0.8$), но разном содержании водорода в окружающей среде: 1 – $p_4^\infty = 0$, 2 – 0.2

Увеличение скорости гетерогенных реакций при увеличении давления компенсируется снижением, прежде всего, температуры частицы, а также уменьшение массовой доли паров воды в частице. Температура частицы тем ниже, чем выше скорость ее газификации. Падение температуры частицы происходит вследствие протекания эндотермических реакций внутри частицы. Для поддержания температуры частицы на высоком уровне необходим достаточно высокий тепловой поток на частицу от стенок печи.

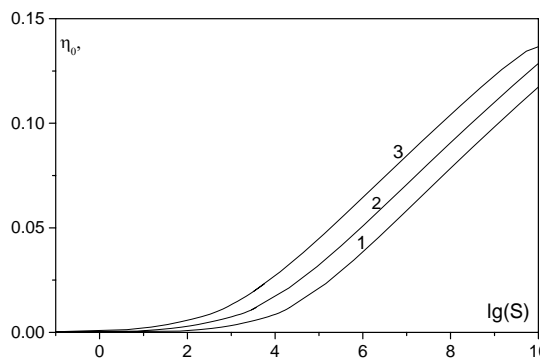


Рис. 3. Зависимость скорости газификации частицы углерода от ее внутренней поверхности при разных давлениях:

1 – $p_0 = 1\text{ атм}$, 2 – 10, 3 – 50

Состав продуктов газификации на поверхности частицы, определяющийся величиной параметра G , представлен на рис. 4 в виде зависимости параметра G от температуры поверхности частицы для различных давлений. При низких температурах частицы (высоких скоростях газификации) увеличение давления приводит к увеличению содержания двуокиси углерода в продуктах газификации, тогда как при высоких температурах (низких скоростях газификации) содержание двуокиси углерода уменьшается при увеличении давления. Отметим, что при выбранных условиях газификации ($A = 1\text{ с}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, $T_w = 1500\text{ K}$) в составе продуктов газификации в целом содержится большое количество двуокиси углерода (величина параметра G близка к двум).

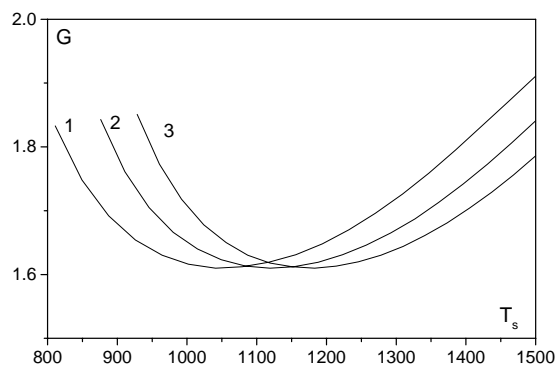


Рис.4. Зависимость состава продуктов газификации от температуры частицы для разных давлений:
1 – $P_0 = 1$ атм, 2 – 10, 3 – 40

3.3. Зависимость от температуры печи

Влияние температуры печи на скорость газификации частицы углерода в парах воды при условиях $A=1 \text{ с} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и давлении $P_0=1$ атм показано на рис. 5. При увеличении температуры печи от 1500 до 2100 К скорость газификации частицы увеличивается вследствие увеличения температуры частицы. Увеличение температуры частицы связано, прежде всего, с увеличением теплового потока излучением от стенок печи к частице.

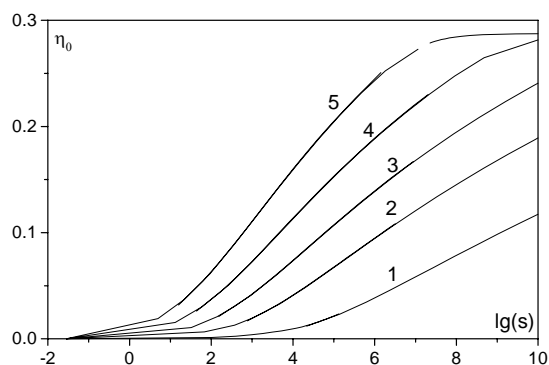


Рис. 5. Зависимость скорости газификации частицы от величины ее внутренней поверхности для разных температур печи: 1 – 1500 К, 2 – 1800, 3 – 2000, 4 – 2200, 5 – 2400

При очень высоких температурах частицы (2400 К) и высоких величинах внутренней поверхности частицы возможен переход к диффузионному режиму газификации, при котором гетерогенные реакции будут протекать только на поверхности частицы. При низких величинах внутренней поверхности частицы гетерогенные реакции протекают во всем объеме частицы. Но при увеличении внутренней поверхности частицы гетерогенные реакции в ее центре прекращаются вследствие наступления равновесия между газовой и твердой фазами. Координата границы равновесия резко возрастает от нуля, при $\ln(S) \approx 5$, до примерно единицы, при $\ln(S) \approx 7$.

Зависимость параметра G , который характеризует состав продуктов газификации частицы, от температуры частицы при разных температурах печи показана на рис. 6. При низких температурах печи и, соответственно, низких температурах частицы величина параметра G близка к двум, что указывает на то, что в этих условиях основным продуктом газификации является двуокись углерода. При высоких температурах печи величина параметра G близка к единице, так что

в таких условиях основным продуктом газификации будет моноокись углерода. Если параметр G оказывается меньше единицы, то продуктом газификации частицы будет только моноокись углерода.

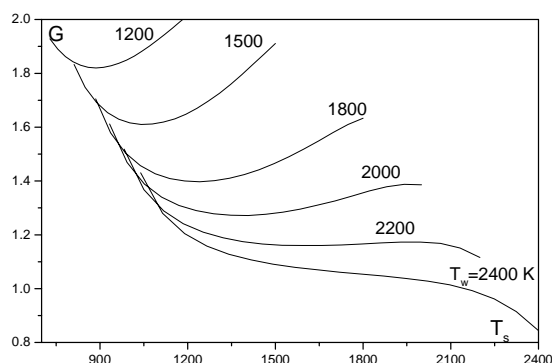


Рис. 6. Зависимость состава продуктов газификации от температуры поверхности частицы при разных температурах печи

3.4. Зависимость от размера частиц

Размер частицы существенно влияет на скорость газификации частицы и состав продуктов газификации, так как тепловой поток излучением от печи к поверхности частицы пропорционален площади поверхности частицы.

Зависимость скорости газификации частицы от величины ее внутренней поверхности для разных размеров частицы представлена на рис. 7.

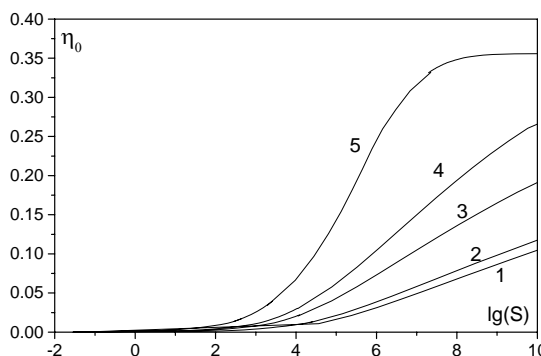


Рис. 7. Зависимость скорости газификации частицы от величины ее внутренней поверхности для разных значений параметра A , который характеризует размер частицы:
1 – $A = 0.5$, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 50

Для больших размеров частицы (параметр $A = 50$) происходит резкое увеличение скорости газификации при возрастании величины внутренней поверхности частицы. При больших величинах внутренней поверхности для таких крупных частиц возможен переход к диффузионному режиму газификации, при котором гетерогенные реакции протекают на поверхности частицы, а внутри частицы реакции отсутствуют.

Зависимость состава продуктов газификации частицы от ее размера показана на рис. 8 в виде зависимости параметра G от температуры поверхности частицы. При малых размерах частицы (низкие значения параметра A) величина параметра G близка к двум и, следовательно, для таких размеров частицы основным компонентом продуктов газификации будет двуокись углерода.

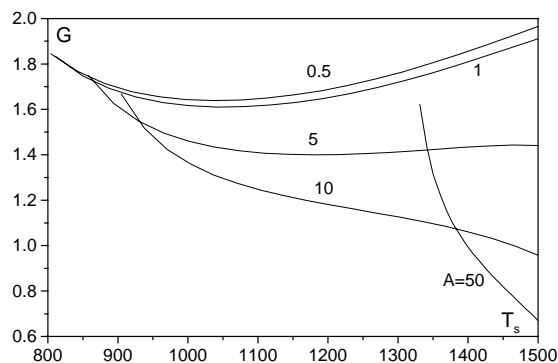


Рис. 8. Зависимость параметра G от температуры поверхности частицы для разных значений параметра A , характеризующего размер частицы

4. ПРОЦЕССЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ЧАСТИЦЫ

Процессы в газовой фазе, над поверхностью частицы, могут быть рассмотрены на основе тех же уравнений (11)–(14) и условия равновесия гомогенной реакции. Решение этих уравнений может быть получено для заданной величины скорости процесса газификации η_0 или заданной температуры частицы T_0 .

На рис. 9 показаны распределения концентраций компонентов и температуры по радиальной координате в газе вокруг частицы с температурой поверхности $T_0 = 1200$ К для случая газификации частицы в окружающей среде, в состав которой входят двуокись углерода и пары воды с парциальными давлениями $p_1^\infty = 0.5$, $p_3^\infty = 0.5$ при температуре $T_\infty = 1500$ К, которая принималась равной температуре стенок печи T_w .

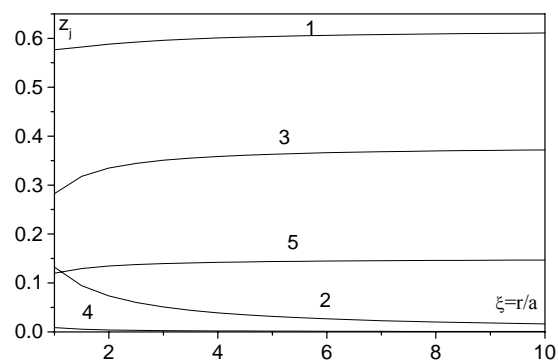


Рис. 9. Распределения концентраций и температуры в газе вокруг частицы углерода:

1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – H_2O , 4 – H_2 , 5 – T

На рис. 10, для тех же условий процесса газификации, показаны распределения потоков компонентов в газе вокруг частицы. Обращает на себя внимание то, что, в рассматриваемых условиях протекания процесса, двуокись углерода потребляется в гомогенной реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ на некотором расстоянии от поверхности частицы, так как поток двуокиси углерода вблизи поверхности частицы положителен (направлен от поверхности частицы), а на больших расстояниях от частицы – отрицателен (направлен к частице). Внутри пористой частицы двуокись углерода образуется, так что основным реагентом процесса газификации являются пары воды. Это, конечно, не означает, что реакция углерода с двуокисью углерода не

идет внутри частицы. Но потребление двуокиси углерода в гетерогенной реакции с углеродом оказывается более слабым, чем образование двуокиси углерода в гомогенной реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

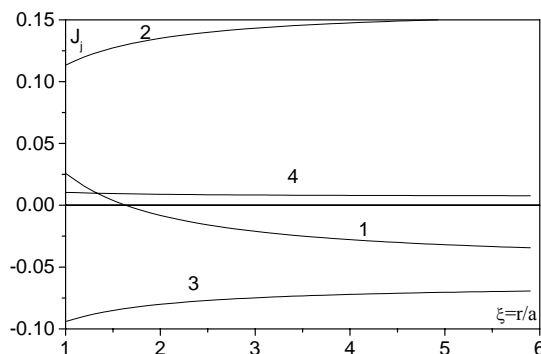


Рис. 10. Распределения потоков веществ в газе вокруг частицы углерода: 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – H_2O , 4 – H_2

При увеличении концентрации двуокиси углерода в окружающей среде и соответственном уменьшении концентрации паров воды зона потребления двуокиси углерода смещается внутрь частицы углерода. При уменьшении температуры частицы зона потребления двуокиси углерода отдалается от поверхности частицы.

В условиях малых концентраций паров воды и больших концентраций двуокиси углерода в окружающей среде двуокись углерода становится основным реагентом в процессе газификации.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования газификации пористых частиц углерода показывают, что при больших величинах внутренней поверхности частицы водяной пар является основным окислителем в смеси с двуокисью углерода. При малых величинах внутренней поверхности эти окислители становятся практически равноценными.

При увеличении давления, температуры печи и размера частицы углерода скорость газификации частицы возрастает. Но при увеличении скорости газификации температура частицы падает, вследствие протекания эндотермических реакций. Поэтому возрастание скорости газификации оказывается достаточно слабым, особенно при небольших величинах внутренней поверхности частицы.

Для обеспечения преимущественного образования однооксида углерода в продуктах газификации необходимо поддерживать температуру частицы на достаточно высоком уровне. Для этого необходимо иметь большие тепловые потоки на поверхность частицы. Это может быть достигнуто или за счет увеличения температуры печи или увеличения размера и, следовательно, внешней поверхности частицы.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a – радиус частицы (м)
- C_j – теплоемкость на кмоль
- c_j – теплоемкость на кг
- D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$)
- I_j – потоки веществ ($\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$)
- I_h – поток тепла ($\text{кДж}/\text{м}^2\text{с}$)
- H_j – энтальпии образования веществ из элементов ($\text{кДж}/\text{кмоль К}$)

h_j – энтальпии образования веществ из элементов (кДж/кг К)
 h_c – энтальпия твердого углерода (кДж/кг К)
 k – коэффициент проницаемости пористой частицы (м^2)
 m_j – числа атомов углерода в молекуле вещества
 n_j – числа атомов кислорода в молекуле вещества
 W_g – скорость гомогенной реакции ($\text{кг}/\text{м}^3\text{с}$)
 W_c – скорость реакции углерода с двуокисью углерода ($\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$)
 W – скорость потребления углерода в гетерогенных реакциях ($\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$)
 W_{h1} – скорость потребления углерода в реакции $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ ($\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$)
 W_{h2} – скорость потребления углерода в реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$)
 P – давление в единицах атмосферы
 r – радиальная координата (м)
 s – внутренняя поверхность пористой частицы (м^{-1})
 T – температура (К)
 T_w – температура стенок печи (К)
 T_0 – температура поверхности частицы (К)
 U – массовый поток газа ($\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$)
 u – стефановский поток (м/с)
 z_j – относительные массовые концентрации
 z_j^{oo} – относительные массовые концентрации в окружающей среде
 z_j^0 – относительные массовые концентрации у поверхности частицы
Греческие символы
 κ – параметр, определяющий проницаемость частицы углерода
 λ – коэффициент теплопроводности газа (Вт/м с град)
 μ_j – молекулярные массы газообразных веществ (кг/моль)
 μ_c – молекулярная масса углерода (кг/моль)
 μ – вязкость газа
 ε – пористость частицы
 β – безразмерный массовый поток газа внутри частицы
 ρ – плотность газа ($\text{кг}/\text{м}^3$)
 σ – постоянная Стефана–Больцмана
 Φ_g – безразмерная скорость гомогенной реакции
 Φ_c – безразмерная скорость реакции углерода с двуокисью углерода
 Φ – безразмерная скорость потребления углерода в гетерогенных реакциях

ϕ_{h1} – безразмерная скорость потребления углерода в реакции $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$

Φ_{h2} – безразмерная скорость потребления углерода в реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Индексы j :

1 CO_2

2 CO

3 H_2O

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предводителев А.С., Хитрин Л.Н., Цуханова О.А. и др. Горение углерода. М.-Л. АН СССР, 1949, 407 с.
2. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983, 284 с.
3. Бабий В.И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. М.: Энергоатомиздат, 1986, 243 с.
4. Гремячкин В.М. О кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // ФГВ, Т. 42, №3, 2006, С. 11–32.
5. Gremyachkin V.M. To the kinetics of the reaction of porous carbon particle with steam // Proceedings of 8-th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, Sochi, Russian Federation, October 10-12, 2006.
6. Gremyachkin V.M. To the Interaction of Porous Carbon Particle with Steam // Proceeding of 29-th Meeting on Combustion. Italian Section of the Combustion Institute, Pisa, June 14-17, 2006.
7. Gremyachkin V.M. Gasification of porous carbon particle in steam and carbon dioxide // Proceedings of 5-th Mediterranean Combustion Symposium, Monastir, Tunisia, September 9-13, 2007.
8. Гремячкин В.М. О взаимодействии пористой частицы углерода с водяным паром // Химическая физика. Т. 26, № 5, 2007, С. 26-33.
9. Lee S., Angus J.C., Edwards R.V., Gardrer N.C. Noncatalytic coal char gasification // A.I.Ch.E. J., V. 30, 1981, pp. 583-593.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. под ред. Глушко В.П., М. Наука, 1978.
11. Huttering R.J., Merdes W.F. The carbon-steam reaction at elevated pressure: formation of product gases and hydrogen inhibitions // Carbon, V. 30, 1992, pp. 883–894.
12. Stanmore B.R., Visona S.P. The contribution to char burn-out from gasification by H_2O and CO_2 during pulverized-coal flame combustion // Combust & Flame, Vol. 113, 1998, pp. 274–276.