

# Переробка сировини и ресурсосбереження

УДК 544.478.1

**Снігур О.В.<sup>1</sup>, Праженнік Ю.Г.<sup>1</sup>, Трусов Б.Г.<sup>2</sup>, докт. техн. наук, проф.,  
П'яних К.Є.<sup>1</sup>, канд. техн. наук, 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 парокисневої газифікації графіту

Наведено результати розрахунку адіабатичних температур та складу продуктів парокисневої газифікації графіту в залежності від співвідношення  $H_2O : C$  та коефіцієнта витрати кисню. Запропоновано методику розрахунку умовної величини нижчої теплотворної здатності та на її підставі показників стану адіабатичної рівноваги. Показано відсутність істотних розбіжностей у порівнянні з процесом кисневої газифікації водографітових сумішей. Проаналізовано причини та встановлено величини похибок розрахунку. Визначено закономірності змін складу та теплотворної здатності при охолодженні синтез-газу. Розраховано показники стану адіабатичної рівноваги при внесенні додаткової теплоти до зони реакції. Показано можливість підвищення економічності процесу парокисневої газифікації графіту за рахунок зниження витрати кисню. *Бібл. 5, рис. 3, табл. 10.*

**Ключові слова:** газифікація, синтез-газ, теплотворна здатність, адіабатична температура.

У роботі [1] розрахований масив адіабатичних температур та складу продуктів кисневої газифікації водографітових сумішей. Результати отримані у припущенні, що  $H_2O$  як компонент вихідної суміші знаходиться у конденсованій фазі при температурі 298,15 К. Це припущення справедливе при розрахунках стану адіабатичної рівноваги продуктів кисневої газифікації водовуглецевих сумішей.

Такий процес відбувається на низькому енергетичному рівні, оскільки теплота, що виділяється при окисненні палива киснем, витрачається на пароутворення та нагрівання пари

до температури реакції. Крім того, реакції окислення палива водяною парою мають досить високий ендотермічний ефект, тому зі збільшенням додатку води до окислювача температура процесу газифікації істотно знижується, що зумовлює певні обмеження при організації автотермічного процесу. Наприклад, навіть в ідеальному (адіабатичному) процесі  $C + O_2$  температура  $T_{ад} = 3817$  К при  $\alpha = 0,5$ , а невеликий додаток води ( $\beta = 0,2$ ,  $\alpha = 0,5$ ) знижує її до 2836 К, тобто майже на 1000 К [1]. У реальній технології газифікації природних палив, органічних відходів тощо та за наявності втрат теп-

лоти, а також при зниженні  $\alpha$  та підвищенні  $\beta$  діюча температура процесу має набагато нижчі значення.

У сучасних технологіях передбачаються різноманітні заходи для підвищення енергетичного рівня процесу введенням додаткової теплоти до реакційного простору: парокиснева газифікація з перегрітою парою; попереднє нагрівання кисню; зовнішнє нагрівання або введення до зони реакції інертного теплоносія; плазмова газифікація та ін.

Моделювання процесу газифікації з додатковою теплотою проведено за допомогою програми ТЕРРА [2] з доповненнями, як описано нижче.

### Особливості розрахунків

При розрахунках показників стану адіабатичної рівноваги продуктів термохімічних перетворень (повного згоряння, газифікації твердих або рідких палив, конверсії вуглеводнів тощо) система вихідних рівнянь, що описують згаданий стан, включає рівняння теплового балансу. Останнє відбиває у найбільш загальному вигляді рівність повних ентальпій вихідної суміші та продуктів реакції:

$$I_{\text{вих}} = I_{\text{пр}}, \quad (1)$$

де величина  $I_{\text{вих}}$  визначається за умови адитивності повних ентальпій компонентів вихідної суміші. Зокрема, для всіх видів газифікації твердого палива з окислювачем  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  вона становить

$$I_{\text{вих}} = I_{\text{пал}} + I_{\text{H}_2\text{O}} + I_{\text{O}_2}. \quad (2)$$

Тверде паливо, як правило, є сумішшю великої кількості індивідуальних речовин, не повністю визначених, тому повна ентальпія його, як і теплота утворення, не може бути розрахована на підставі табличних даних. Аналітичні методи дозволяють визначити з достатньою точністю елементний склад палива, тому алгоритми розрахункових програм побудовані на визначенні величини

$$I_{\text{пр}}(T_{\text{ад}}) = I_{\text{пр}}(T_0) + Q_{\text{н}^{\text{P}}}, \quad (3)$$

де  $I_{\text{пр}}(T_{\text{ад}})$ ,  $I_{\text{пр}}(T_0)$  – повні ентальпії продуктів реакції при відповідній температурі.

Далі повна ентальпія палива (яка при  $T_0 = 298,15$  К дорівнює теплоті утворення) визначається з формули (2) як різниця:

$$I_{\text{пал}} = I_{\text{пр}}(T_{\text{ад}}) - I_{\text{H}_2\text{O}} - I_{\text{O}_2}, \quad (4)$$

або в окремому випадку при  $T = 298,15$  К,  $I_{\text{O}_2} = 0$ :

$$I_{\text{пал}} = I_{\text{пр}}(T_{\text{ад}}) - I_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4, \text{а})$$

Величина  $Q_{\text{н}^{\text{P}}}$  з достатньою для практичних потреб точністю може бути розрахована за формулами Менделєєва [3], Дюлонга або іншими, багаторазово наведеними у публікаціях минулого сторіччя. У розрахунку масова частка  $\text{H}_2\text{O}_{\text{вих}}$  враховується як вологість палива ( $W$ ), що виправдано при розрахунках показників процесу кисневої газифікації водовугільних (у тому числі водовуглецевого) палив.

У процесах парокисневої газифікації вуглецю (графіту, вугілля, ТПВ або інших палив, основу яких складає твердий вуглець) до зони реакції з парою вноситься додаткова теплота, яка є різницею між повними ентальпіями водяної пари при  $T(\text{H}_2\text{O})_{\text{вих}}$  та рідкої води при  $T_0 = 298,15$  К:

$$Q_{\text{дод}} = Q_{\text{Г}} + \Delta H^0(T), \quad (5)$$

де  $Q_{\text{Г}}$  – теплота пароутворення при температурі  $T_0$ ;  $\Delta H^0(T)$  – збільшення ентальпії пари при нагріванні її від  $T_0$  до  $T(\text{H}_2\text{O})_{\text{вих}}$ .

### Вихідні дані

З метою одержання масиву результатів, зіставленого з [1], розрахунки проведені для того самого масиву вихідних даних системи  $\text{C}(c) + \beta \text{H}_2\text{O} + \alpha \text{O}_2$ , де  $\text{C}(c) = 1$  моль;  $\beta = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4$ ;  $\alpha = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0$ . Тому матеріальні показники, до бруто-формули включно, залишаються без зміни. Виняток становить, у відповідності до формули (5), значення  $Q_{\text{н}^{\text{P}}}$ .

У цьому випадку припускається, що паливо є умовною сумішшю вуглецю при 298,15 К та водяної пари при  $T(\text{H}_2\text{O})_{\text{вих}}$ . Тоді замість величини  $Q_{\text{н}^{\text{P}}}$  до розрахунку вводиться умовна величина  $Q'_{\text{н}^{\text{P}}}$ , яка визначається за виразом

$$Q'_{\text{н}^{\text{P}}} = Q_{\text{н}^{\text{P}}} + 0,01 M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{дод}} = Q_{\text{н}^{\text{P}}} + 0,01 M_{\text{H}_2\text{O}} [Q_{\text{Г}} + H^0(T) - H^0(298)], \quad (6)$$

де  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  – масовий відсоток водяної пари в умовному паливі, % (=  $W$ );  $Q_{\text{дод}}$  за формулою (5) розрахований на 1 кг водяної пари.

Величина  $Q_{\text{Г}}$ , за даними модуля «TERRA Info», становить:

$$Q_{\text{Г}} = \Delta f H^0(\text{H}_2\text{O}, 298) - \Delta f H^0(\text{H}_2\text{O}(c), 298) = -241,826 - (-285,830) = 44,004 \text{ (кДж/моль)}.$$

Розрахунки проведені для температури водяної пари  $T = 700$  К. Тоді

$$H^0(700) - H^0(298) = 24,101 - 9,905 = 14,196 \text{ (кДж/моль)},$$

після чого додаток теплоти до продуктів реакції становить

$$Q_{\text{дод}} = 44,004 + 14,196 = 58,200 \text{ (кДж/моль)} = 3233 \text{ (кДж/кг)}.$$

Повна ентальпія продуктів згоряння при  $\alpha = 1$  збільшується на частину цієї величини, яка відповідає вологості умовного палива «графіт – пара» та залежить тільки від значення  $\beta$ . Чисельні значення наведені у табл.1.

**Таблиця 1. Значення  $q_{\text{дод}} = 0,01 M_{\text{H}_2\text{O м}} \cdot Q_{\text{дод}}$  (кДж/кг) у залежності від  $\beta$**

$\beta$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
$q_{\text{дод}}$	0	747	1212	1532	1762	1940	2079	2189

На підставі цих даних за формулою (6) розрахована умовна теплотворна здатність  $Q'_{\text{нР}}$ , яка бере участь у подальших розрахунках. Результати розрахунку вихідних даних для розрахунку характеристик стану адіабатичної рівноваги продуктів парокисневої газифікації твердого вуглецю наведені у табл.2 (змінені тільки значення нижчої теплотворної здатності).

### Деталі розрахунків

Послідовність розрахунку відповідає описаній у [1], за винятком того, що замість величини  $Q_{\text{нР}}$  для розрахунку теплоти утворення палива при 298,15 К використано  $Q'_{\text{нР}}$  (див. табл.2). Основні проміжні результати наведені у табл.3.

### Результати розрахунків

Кількісні показники для порівняльного аналізу одержані в результаті проведення паралельних розрахунків. Раніше встановлено [1], що оптимальні режими парокисневої газифікації вугілля знаходяться близько від стехіометричного значення коефіцієнта витрати

**Таблиця 2. Умовна теплотворна здатність  $Q'_{\text{нР}}$  твердого вуглецю**

$\beta$	Паливо, г		Паливо, % (мас.)		$Q'_{\text{нР}}$ , кДж/кг	Брутто-формула, моль/кг
	С	H <sub>2</sub> O	С	W		
0	12	0	100	0	33900	С 83,257
0,2	12	3,6	76,9	23,1	26238	С 64,044 Н 25,619 О 12,810
0,4	12	7,2	62,5	37,5	21462	С 52,036 Н 41,632 О 20,816
0,6	12	10,8	52,6	47,4	18178	С 43,793 Н 52,622 О 26,311
0,8	12	14,4	45,5	54,5	15824	С 37,844 Н 60,555 О 30,277
1,0	12	18,0	40,0	60,0	14000	С 33,303 Н 66,610 О 33,305
1,2	12	21,6	35,7	64,3	12573	С 29,723 Н 71,384 О 35,692
1,4	12	25,2	32,3	67,7	11446	С 26,892 Н 75,159 О 37,579

кисню  $\alpha = 0,5$  з додаванням невеликої кількості водяної пари  $\beta = 0,4$ . Тому немає потреби у поданні результатів розрахунків для всього діапазону параметрів, вказаного вище. У табл.4 результати наведені для  $\alpha = 0,3-0,7$ ;  $\beta = 0,2-0,8$ .

### Аналіз результатів

Застосування комбінованого окислювача  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  забезпечує можливість організації автотермічного процесу за умови оптимального співвідношення його компонентів та (або) підвищення теплоти у зону реакції ззовні. У питанні, що розглядається, підвищена ентальпія водяної пари у порівнянні з рідкою водою за інших рівних умов забезпечує підвищене значення  $T_{\text{ад}}$ , що дає змогу збільшити концентрацію пари в окислювачі, а отже, співвідношення  $\text{H}_2 : \text{CO}$  у продуктах газифікації. Це покращує економіку процесів виробництва синтез-газу для синтезу метанолу або одержання водню. Інша можливість – заміна частини кисню повітрям для подальшого виробництва аміаку або для виробництва паливного газу без зменшення теплотворної здатності.

Кількісна оцінка вказаного ефекту можлива порівнянням термічних показників стану адіабатичної рівноваги продуктів обох процесів: кисневої газифікації водовугільного палива та парокисневої газифікації вугілля. Відмінність

**Таблиця 3. Коефіцієнт маси кисню, повна ентальпія продуктів газифікації та теплота утворення палива як функції умовної вологості палива**

Показник	$\beta = 0,2$	$\beta = 0,4$	$\beta = 0,6$	$\beta = 0,8$
$k_o/k'_o$	2,0274/2,0290	1,6486/1,6324	1,3605/1,4021	1,1757/1,1872
$I_{\text{п.с}}(298,15)/I'_{\text{п.с}}$ , кДж/кг	-9250/-9400	-9500/-9810	-9710/-10300	-9910/-10500
$\Delta H_f(\text{палива})/\Delta H'_f$ , кДж/кг	-2512/-2235	-4758/-4398	-6274/-6564	-7499/-7142

*Примітка.* У числівнику – киснева газифікація водовугільного палива, у знаменнику – парокиснева газифікація вуглецю (графіту).

**Таблиця 4. Залежність температури та складу продуктів парокисневої газифікації вуглецю у стані адіабатичної рівноваги від коефіцієнту витрати кисню**

$\alpha$	T	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C(c)	CO	CO <sub>2</sub>
$\beta = 0,2$						
0,3	1764	0,167	0	0,167	0,667	0
0,4	2179	0,165	0	0	0,832	0
0,5	2889	0,078	0,066	0	0,729	0,086
0,6	3097	0,041	0,079	0	0,620	0,157
0,7	3145	0,027	0,0792	0	0,534	0,199
$\beta = 0,4$						
0,3	1119	0,270	0,013	0,039	0,648	0,028
0,4	1900	0,204	0,081	0	0,653	0,062
0,5	2595	0,117	0,157	0	0,587	0,121
0,6	2902	0,067	0,180	0	0,499	0,185
0,7	2992	0,045	0,178	0	0,428	0,226
$\beta = 0,6$						
0,3	1018	0,317	0,048	0,016	0,508	0,103
0,4	1693	0,226	0,149	0	0,524	0,101
0,5	2344	0,139	0,232	0	0,483	0,140
0,6	2732	0,082	0,268	0	0,414	0,197
0,7	2869	0,055	0,268	0	0,350	0,238
$\beta = 0,8$						
0,3	966	0,336	0,090	0,013	0,376	0,168
0,4	1489	0,245	0,199	0	0,421	0,134
0,5	2086	0,154	0,290	0	0,401	0,154
0,6	2536	0,093	0,340	0	0,349	0,202
0,7	2743	0,060	0,3480	0	0,290	0,246

**Таблиця 5. Характеристики стану адіабатичної рівноваги продуктів газифікації системи C(c) – H<sub>2</sub>O – O<sub>2</sub>**

T, K	H <sub>2</sub> , % (мас.)	H <sub>2</sub> O, % (мас.)	C(c), % (мас.)	CO, % (мас.)	CO <sub>2</sub> , % (мас.)
$\alpha = 0,5, \beta = 0,4$					
2514/2595	0,120/0,117	0,158/0,157	0	0,587/0,587	0,123/0,121
$\alpha = 0,5, \beta = 0,6$					
2241/2344	0,142/0,139	0,230/0,232	0	0,480/0,483	0,143/0,140

*Примітка.* У числівнику – киснева газифікація водовугільного палива, у знаменнику – парокиснева газифікація вуглецю (графіту).

значень нижчої теплотворної здатності  $Q_{H^P}$  та  $Q'_{H^P}$  показана на рис.1.

Більш-менш істотна різниця  $Q'_{H^P} - Q_{H^P}$  має місце при високих значеннях  $\beta$ . Наприклад, застосування пари замість рідкої води дає змогу підвищити  $\beta$  від 1,1 до 1,4 при незмінному значенні  $Q_{H^P} = 11000$  кДж/кг. Однак, вказана вологість палива набагато перевищує оптимальні значення  $\beta = 0,4-0,6$ , встановлені раніше. В оптимальному режимі різниця є неістотною.

У табл.5 наведені результати паралельних розрахунків адіабатичної температури та складу продуктів двох розглянутих видів газифікації вуглецю (графіту) при оптимальних пара-

метрах вихідної суміші, встановлених раніше:  $\alpha = 0,5 \pm 0,1$ ;  $\beta = 0,4$  та  $0,6$ .

Порівняння наведених характеристик показує практично повний збіг складу синтез-газу. Різниця температур складає 81 К для  $\beta = 0,4$  та 103 К для  $\beta = 0,6$ . При оцінці даних значень необхідно мати на увазі таке: 1) в окремих випадках розрахунку за програмою ТЕРРА на етапі визначення повної ентальпії продуктів з технічних причин до складу вихідної суміші додається мала кількість інертної речовини, наприклад, аргону; але навіть малі значення додатку призводять до помітних наслідків: зміна маси аргону від 0 до 0,03 змінює адіабатичну температуру

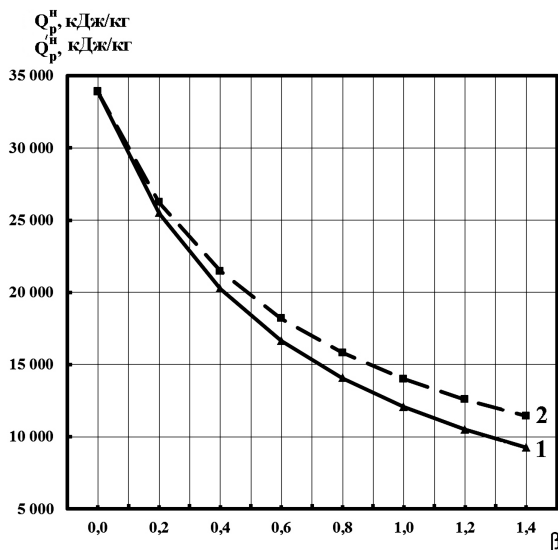


Рис.1. Залежність нижчої теплотворної здатності палива від вологості у процесах кисневої газифікації водовугільного палива та парокисневої газифікації вугілля: 1 –  $Q_{н^p}^H$ ; 2 –  $Q_{н^p}^H$ .

на 150–200 К; 2) для порівняння: зміна величини  $\beta$  на 0,1 викликає зміну  $T_{ад}$  на 130–140 К. З урахуванням цього можна абсолютну похибку розрахунку  $\Delta T_{ад}$  (тобто різницю температур при  $\beta = \text{const}$ ) оцінити приблизно як  $\pm 100$  К.

Таким чином, передбачуваний ефект регулювання співвідношення  $H_2 : CO$  у продуктах газифікації є знехтувально малий.

### Похибки розрахунків.

#### Вплив $Q_{н^p}^H$ на результати розрахунків

У роботі [1] показано, що результати розрахунків стану адиабатичної рівноваги для системи вуглець (графіт) – вода (пара) – кисень, проведених за універсальною методикою програми ТЕРРА, істотно відрізняються від одержаних за стандартизованими значеннями  $\Delta fH^0(T_0)$ .

Далі наведений аналіз причин вказаних розбіжностей на прикладі системи  $C - O_2$ ,  $\alpha = 0,5$ ,  $\beta = 0$ .

А. За формулою Менделєєва

Брутто-формула:  $C 83,257$ ;  $k_0 = 2,6641$ ;  $\alpha = 1$ ;  $I_{п.с} = -8940$  (кДж/кг);  $Q_{н^p}^H = 33900$ ;

$$\Delta fH^0(\text{гор.в}) = -8940 \times 3,6641 + 33900 = +1143 \text{ (кДж/кг)}, \quad (7)$$

і тоді (при  $\alpha = 0,5$ )  $T_{ад} = 3817$  К.

Б. За стандартизованими значеннями  $\Delta fH^0(T_0)$

Однак, за більш точними даними [4],  $\Delta fH^0(C, \text{к}, 298,15 \text{ К}) = 0$ . Таке значення за форму-

лою (7) теплота утворення графіту набуває при  $Q_{н^p}^H = 33900 - 1143 = 32757$ , і тоді  $T_{ад} = 3455$  К.

За стандартизованими значеннями при  $I(C, 298,15 \text{ К}) = 0$ ,  $I(O_2, 298,15 \text{ К}) = 0$  і далі для  $C = 12$ ,  $O_2 = 16$  при  $I_{пр} = 0$  адиабатична температура  $T_{ад} = 3456$  К.

Питання застосовності формули Менделєєва у розрахунках  $Q_{н^p}^H$  не піддається коректному аналізу. За інформацією [5], Менделєєв розраховував за складом теплоту згоряння різних видів пального (вуглецю, клітковини, кам'яного вугілля, нафтопродуктів) та порівнював її з теплотою згоряння, визначеною за калориметричним методом, в результаті чого дійшов висновку про достатньо точний збіг результатів. Проте, оскільки перевірка формули базувалася на емпіричних даних, закономірним буде припущення про те, що порівняно невелика похибка у визначенні теплоти утворення призводить до значної похибки розрахунку адиабатичної температури продуктів реакції: у розглянутому прикладі відносна похибка величини  $\Delta fH^0$ , що дорівнює 3,4 %, викликає зміну  $T_{ад}$  на 361 К.

Характер зміни розрахованої повної ентальпії продуктів газифікації та адиабатичної температури у залежності від похибки у визначенні  $Q_{н^p}^H$  ілюструється графіками (рис.2), що мають лінійний характер. Як показали розрахунки, похибка у визначенні  $Q_{н^p}^H$ , що дорівнює 300 кДж/кг, призводить до зміни  $I_{п.с}$  на 128,6 кДж/кг та відповідно  $T_{ад}$  на 95 К. Точне значення  $T_{ад}$  має місце при  $Q_{н^p}^H = 32757$ ,  $I(T_{ад}) = 0$  та дорівнює 3455 К, як показано вище.

Щодо причини невідповідності величини  $T_{ад}$  вихідним умовам можливі декілька припущень, наприклад:

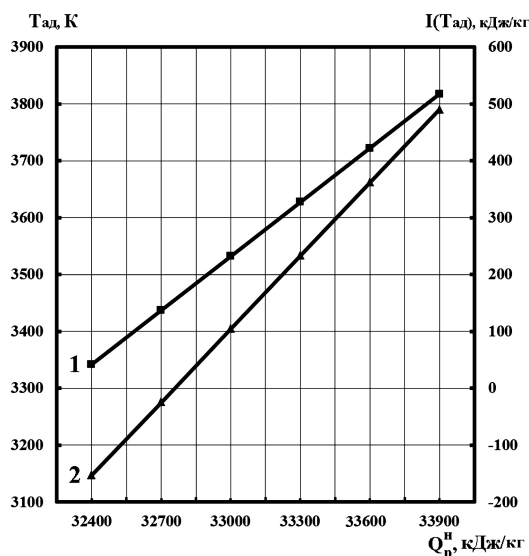


Рис.2. Залежність величин  $I_{п.с}$  та  $T_{ад}$  від нижчої теплотворної здатності палива: 1 –  $T_{ад}$ ; 2 –  $I(T_{ад})$ .

а) при експериментальному визначенні  $Q_{H^P}$  до елементного складу горючої маси, крім С, входила незначна частина вуглеводнів  $C_nH_m$  (або іншої речовини, яка містить водень), адсорбованих поверхнею вуглецю. Якщо так, розрахунок для чистого С має такий вигляд:

$$Q_{H^P} = 327,57C = 32757 \text{ кДж/кг},$$

і тоді масову частку Н, що дорівнює  $x$ , можна визначити з лінійного рівняння

$$327,57(100 - x) + 1030x = 33900,$$

звідки  $x = 1,63\%$  (мас.), і тоді уточнена формула Менделєєва мала б набути такого вигляду:

$$Q_{H^P} = 327,57 C^P + 1030 H^P - 109 (O^P - S^P) - 25 W, \text{ кДж/кг};$$

величина 1,63% могла мати місце у пробах вуглецю, використаних для аналізу;

б) похибка експериментального визначення маси зразку, що дорівнює  $(339/327 - 1) \cdot 100 = 3,67\%$  (мас.);

в) комбінація обох факторів та, можливо, інших;

г) похибки методики розрахунків, бази даних та, можливо, і те, що формула Менделєєва незастосовна для чистого вуглецю.

Справедливість цих припущень потребує великого обсягу експериментальних досліджень та аналізу.

### **Вплив температури на показники синтез-газу**

Розрахований склад продуктів, які знаходяться у стані адіабатичної рівноваги, не є достатнім наближенням до того складу, що утворюється у реальному технологічному процесі. Не торкаючись питань про кінетичні обмеження (які не розглядає термодинаміка), необхідно звернути увагу на теплообмін з довкіллям, що призводить до зниження температури, а отже до зміни концентрацій компонентів продуктів процесу внаслідок хімічних реакцій між ними.

Ближчий до реального склад синтез-газу може бути одержаний завдяки розрахунку рівноважного стану як функції температури продуктів  $T$ , яка залежить від теплових втрат та теплонапруженості реакційного об'єму. Характер зміни складу синтез-газу при його охолодженні можна простежити за даними табл.6, розрахованими для режиму  $\alpha = 0,5$ ,  $\beta = 0,6$ .

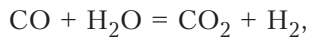
**Таблиця 6. Залежність складу (мольні долі) продуктів газифікації вуглецю від температури**

T, K	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>
2400	0,137	0,233	0	0,483	0,139	0	0,620
2200	0,143	0,230	0	0,479	0,145	0	0,622
2000	0,151	0,223	0	0,473	0,152	0	0,624
1800	0,161	0,214	0	0,464	0,161	0	0,625
1600	0,173	0,202	0	0,451	0,174	0	0,624
1400	0,191	0,184	0	0,433	0,192	0	0,624
1200	0,216	0,159	0	0,408	0,217	0	0,624
1000	0,251	0,122	0	0,369	0,257	0,002	0,620
800	0,129	0,211	0,181	0,057	0,394	0,027	0,186
600	0,017	0,315	0,256	0	0,377	0,034	0,017

**Таблиця 7. Склад (мольні долі) та  $Q_{H^P}$  сухих газоподібних продуктів парокисневої газифікації вугілля**

T	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO+H <sub>2</sub>	$Q_{H^P}$ , кДж/нм <sup>3</sup>
2400	0,181	0,636	0,183	0	0,817	10 000
2200	0,186	0,625	0,189	0	0,811	9 910
2000	0,195	0,609	0,196	0	0,804	9 821
1800	0,205	0,590	0,205	0	0,795	9 687
1600	0,217	0,565	0,218	0	0,782	9 464
1400	0,234	0,531	0,235	0	0,765	9 240
1200	0,257	0,485	0,258	0	0,742	8 883
1000	0,286	0,421	0,293	0,002	0,707	8 482
800	0,213	0,093	0,649	0,044	0,306	5 044
600	0,040	0	0,881	0,079	0,040	3 259

Підвищення концентрацій  $H_2$  та  $CO_2$  з одночасним зниженням концентрацій  $H_2O$  та  $CO$  при незмінних сумах  $(CO + H_2)$  та  $(CO_2 + H_2O)$  пояснюється перебігом реакції водяного газу у прямому напрямку:



але від  $T = 1000$  К та нижче у продуктах газифікації з'являються метан та вільний вуглець; у

реальній технології ці компоненти можуть бути присутні також при вищих температурах.

Для оцінки реальної якості синтез-газу більш точно уявлення про його склад та властивості дають показники, перераховані на сухий газ (табл.7).

Таким чином, при зниженні температури відбувається повільне зниження  $Q_{H^P}$  у відповідності до реакції водяного газу, але при  $T < 1000$  К теплотворна здатність синтез-газу змен-

**Таблиця 8. Залежність температури та складу продуктів (мольні доли) парокисневої газифікації вуглецю у стані адіабатичної рівноваги від величини додаткової теплоти, введеної до зони реакції**

$Q_{дод.}$ кДж/кг	$Q_{H^P}$ кДж/кг	T, К	O	O <sub>2</sub>	H	H <sub>2</sub>	ОН	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
C – 76,9 %; W – 23,1 %; $\alpha = 0,5$ ; $\beta = 0,2$											
0	25 491	2821	0	0	0,018	0,083	0,004	0,071	0,735	0,089	0
2 000	27 491	3072	0,007	0,002	0,052	0,070	0,015	0,057	0,721	0,077	0
4 000	29 491	3260	0,018	0,005	0,081	0,060	0,022	0,042	0,709	0,062	0
6 000	31 491	3410	0,032	0,007	0,109	0,052	0,026	0,029	0,697	0,047	0
8 000	33 491	3547	0,049	0,008	0,137	0,043	0,027	0,018	0,684	0,034	0
10 000	35 491	3688	0,067	0,007	0,164	0,034	0,024	0,010	0,670	0,023	0
C – 62,5 %; W – 37,5 %; $\alpha = 0,5$ ; $\beta = 0,4$											
0	20 250	2514	0	0	0	0,120	0	0,158	0,587	0,123	0
2 000	22 250	2875	0	0	0,035	0,120	0	0,158	0,587	0,123	0
4 000	24250	3082	0,011	0,005	0,064	0,099	0,028	0,124	0,575	0,095	0
6 000	26250	3226	0,023	0,009	0,092	0,093	0,038	0,100	0,567	0,078	0
8 000	28250	3343	0,037	0,013	0,120	0,087	0,045	0,078	0,558	0,062	0
10 000	30250	3447	0,052	0,015	0,149	0,081	0,048	0,059	0,547	0,049	0
C – 52,6 %; W – 47,4 %; $\alpha = 0,5$ ; $\beta = 0,6$											
0	16 646	2031	0	0	0	0,150	0	0,224	0,474	0,150	0
2 000	18 646	2573	0	0	0,0125	0,131	0,005	0,232	0,485	0,134	0
4 000	20 646	2887	0,004	0,003	0,038	0,120	0,020	0,212	0,483	0,119	0
6 000	22 646	3069	0,0127	0,008	0,066	0,115	0,036	0,182	0,479	0,101	0
8 000	24 646	3199	0,024	0,0130	0,093	0,111	0,049	0,152	0,474	0,083	0
10 000	26 646	3305	0,038	0,017	0,121	0,107	0,057	0,124	0,467	0,067	0
C – 45,5 %; W – 54,5 %; $\alpha = 0,5$ ; $\beta = 0,8$											
0	14 062	1865	0	0	0	0,164	0	0,281	0,392	0,164	0
2 000	16 062	2451	0	0	0,008	0,140	0,003	0,296	0,410	0,142	0
4 000	18 062	2810	0,003	0,002	0,030	0,129	0,019	0,278	0,412	0,127	0
6 000	20 062	3007	0,010	0,008	0,057	0,124	0,037	0,244	0,411	0,108	0
8 000	22 062	3141	0,021	0,014	0,084	0,123	0,052	0,208	0,409	0,090	0
10 000	24 062	3248	0,034	0,019	0,111	0,121	0,063	0,174	0,404	0,073	3248
C – 40,0 %; W – 60,0 %; $\alpha = 0,5$ ; $\beta = 1,0$											
0	12 060	1604	0	0	0	0,182	0	0,318	0,318	0,182	0
2 000	14 060	2237	0	0	0,003	0,149	0,001	0,348	0,349	0,150	0
4 000	16 060	2688	0,001	0,001	0,020	0,134	0,013	0,340	0,356	0,134	0
6 000	18 060	2925	0,007	0,007	0,045	0,130	0,033	0,305	0,358	0,116	0
8 000	20 060	3074	0,017	0,013	0,071	0,130	0,050	0,265	0,358	0,096	0
10 000	22 060	3187	0,029	0,019	0,098	0,130	0,064	0,225	0,356	0,079	0

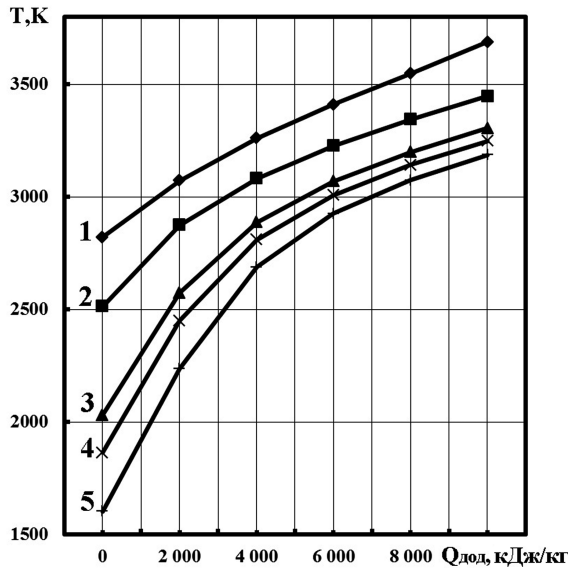


Рис.3. Залежність адіабатичної температури продуктів від додатку теплоти при різному співвідношенні  $H_2O : C$ : 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,6; 4 – 0,8; 5 – 1,0.

шується різко внаслідок виділення вільного вуглецю з газової фази (див. табл.6).

#### **Вплив додатку теплоти до процесу газифікації на показники синтез-газу**

Збільшення температури процесу введенням додаткової теплоти у зону реакції можливе не тільки за рахунок ентальпії водяної пари, але й іншими способами: нагріванням кисню, зовнішнім нагріванням зони реакції, нагріванням інертним теплоносієм, плазмою та ін. Комбінуючи різні методи, можна досягти істотного збільшення адіабатичної, а отже, й реальної температури процесу. З метою оцінки цього ефекту виконані

**Таблиця 9. Залежність показників стану адіабатичної рівноваги (мольні долі) від  $\alpha$  при  $Q_{\text{дод}} = 10000$  кДж/кг та  $\beta = 1,0$**

$\alpha$	T, K	O	O <sub>2</sub>	H	H <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
0,1	2753	0	0	0,043	0,385	0,002	0,081	0,474	0,014
0,2	2965	0,002	0	0,076	0,288	0,012	0,145	0,446	0,031
0,3	3089	0,008	0,003	0,095	0,214	0,029	0,187	0,416	0,048
0,4	3155	0,018	0,009	0,101	0,164	0,048	0,212	0,385	0,064
0,5	3187	0,029	0,019	0,098	0,130	0,064	0,225	0,356	0,079

**Таблиця 10. Залежність показників стану адіабатичної рівноваги (мольні долі) від  $\alpha$  при  $Q_{\text{дод}} = 2000$  кДж/кг та  $\beta = 1,0$**

$\alpha$	T, K	H	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C(c)	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
0,1	867	0	0,276	0,177	0,208	0,105	0,187	0,047
0,2	933	0	0,349	0,124	0,064	0,258	0,178	0,027
0,3	1168	0	0,338	0,162	0	0,362	0,138	0
0,4	1737	0	0,226	0,274	0	0,374	0,126	0
0,5	2237	0,003	0,149	0,348	0	0,349	0,150	0

розрахунки показників синтез-газу як функції кількості додаткової теплоти (табл.8). При використанні програми TERRA цей додаток враховано завдяки збільшенню величини  $Q_{\text{нр}}$ .

Характер змін температури у залежності від приросту додатку теплоти можна простежити за рис.3, з якого видно, що зі збільшенням співвідношення  $H_2O : C$  графік  $\beta = \text{const}$  сильніше ухиляється від лінійного, що пояснюється збільшенням внеску ендотермічних реакцій дисоціації у формування адіабатичної температури продуктів (при цьому їх повна ентальпія збільшується лінійно на величину приросту  $Q_{\text{нр}}$ ). Таким чином, на подальших стадіях технологічної схеми, наприклад, при утилізації теплоти продуктів, додана теплота може бути повністю використана завдяки зворотнім реакціям рекомбінації дисоційованих елементів.

Підвищення температури (та, відповідно, ентальпії) продуктів створює резерв для покращання економіки процесу зниження витрати кисню без втрати автотермічності процесу. У табл.9 наведена залежність показників стану адіабатичної рівноваги від коефіцієнта витрати кисню  $\alpha$  для найвищого з наданих рівня додатку теплоти при максимальному співвідношенні  $H_2O : C$ .

З розгляду цих даних очевидно, що навіть найнижчі витрати кисню ( $\alpha = 0,1$ ) з надлишком забезпечують автотермічність процесу, наближаючи стан продуктів до чисто парової газифікації. Ефект максимального можливого зниження витрати кисню може бути досягнутий навіть при досить низьких значеннях  $Q_{\text{дод}}$ .

Як видно з табл.10, технологічно прийнятний режим автотермічної газифікації відповідає  $\alpha \approx (0,35-0,30)$ . Подальше зниження  $\alpha$  призводить до появи твердого вуглецю та слідів метану.



### Висновки

Запропоновано методику урахування додатку теплоти, внесеної до зони реакції з водяною парою.

Встановлено, що показники стану адиабатичної рівноваги для процесів кисневої газифікації водографітових сумішей та парокисневої газифікації графіту не мають істотних відмінностей в околі оптимальних значень параметрів  $\alpha = 0,5$  та  $\beta = 0,4$ .

Встановлена кількісна залежність розрахованої адиабатичної температури продуктів газифікації від заданої величини  $Q_{нр}$ .

Проаналізовані причини та встановлена величина похибок розрахунку стану адиабатичної рівноваги.

Встановлено, що при охолодженні синтез-газу від  $T_{ад}$  до 1000 К теплотворна здатність знижується на 15 %, а при  $T \leq 1000$  К відбувається виділення вільного вуглецю з газової фази.

Розглянуто вплив додаткової теплоти на стан адиабатичної рівноваги та показана можливість підвищення економічності процесу паро-

кисневої газифікації графіту за рахунок зниження витрати кисню.

### Список літератури

1. Снігур О.В., Праженник Ю.Г., Трусов Б.Г. та ін. Термодинамічне моделювання процесу кисневої газифікації водографітових сумішей // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2014. — № 2. — С. 25–33.
2. Трусов Б.Г. Програмная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах // III Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. — Иваново, 2002. — Т. 1. — С. 217–220.
3. ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76). Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. — Введ. 01.01.95.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : Справ. / Л.В. Гурвич и др. — М. : Наука, 1978.
5. Подсчет теплоты сгорания. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://gazogenerator.com/effektivnost-ispolzovaniya-topliva/podschet-teploty-sgoraniya>.

Надійшла до редакції 04.08.14

**Снигур А.В.<sup>1</sup>, Праженник Ю.Г.<sup>1</sup>, Трусов Б.Г.<sup>2</sup>, докт. техн. наук, проф.,  
Пьяных К.Е.<sup>1</sup>, канд. техн. наук, 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. Дегтярская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: [umarch@i.com.ua](mailto: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 парокислородной газификации графита

Приведены результаты расчета адиабатических температур и состава продуктов парокислородной газификации графита в зависимости от соотношения  $H_2O : C$  и коэффициента расхода кислорода. Предложена методика расчета условной величины низшей теплотворной способности и на ее основе показателей состояния адиабатического равновесия. Показано отсутствие существенных расхождений в сравнении с процессом кислородной газификации водографитовых смесей. Проанализированы причины и установлена величина погрешностей расчета. Определены закономерности изменений состава и теплотворной способности при охлаждении синтез-газа. Рассчитаны показатели состояния адиабатического равновесия при внесении дополнительной теплоты в зону реакции. Показана возможность повышения экономичности процесса парокислородной газификации графита за счет снижения расхода кислорода. *Библ. 5, рис. 3, табл. 10.*

**Ключевые слова:** газификация, синтез-газ, теплотворная способность, 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, Pianykh K.Ye.<sup>1</sup>, Candidate of Technical Science, 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 Steam-Oxygen Gasification of Graphite

The results of calculation of the adiabatic temperatures and composition of steam-oxygen gasification products of graphite depending on the H<sub>2</sub>O : C ratio and oxygen consumption are presented. Method of calculation of the conditional net calorific value is proposed and, on its basis, the characteristics of adiabatic equilibrium; no significant differences in comparison with the process of oxygen gasification water-graphite mixtures are shown, causes are analyzed and value of calculation errors is specified. The regularities of composition changes and calorific values when cooling the synthesis gas are estimated. Peculiarities of adiabatic equilibrium state when bringing additional heat in the reaction zone are calculated. The possibility of increasing the efficiency of process steam-oxygen gasification of graphite by reducing oxygen consumption is shown. *Bibl. 5, Fig. 3, Table 10.*

**Key words:** cgasification, sin-gas, calorific value, adiabatic temperature.

### References

1. Snigur A.V., Prazhennik Yu.G., Trusov B.G., Marchuk Yu.V., Nebesnyi A.A., Bondarenko B.I. Thermodynamic analysis of oxygen gasification of water-graphite mixtures. *Jenergotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2014, (2), pp. 25–33. (Ukr.)
2. Trusov B.G. Programmaja sistema TERRA dlja modelirovanija fazovyh i himicheskijh ravnovesij v plazmohimicheskijh sistemah. *3-j Mezhdunarodnyj simpozium po teoreticheskoj i prikladnoj plazmohimii*, Ivanovo, Russia, 2002, 1, pp. 217–220. (Rus.)
3. GOST 147-95 (ISO 1928-76) Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie vysshej teploty sgoranija i vychislenie nizshej teploty sgoranija. — 01.01.95. (Rus.)
4. Gurvich L.V. Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv. Moscow : Nauka, 1978. (Rus.)
5. Podschet teploty sgoranija. Available online at: <http://gazogenerator.com/effektivnost-ispolzovaniya-topliva/podschet-teploty-sgoraniya>. (Rus.)

Received August 4, 2014