

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОРИСТОЙ ЧАСТИЦЫ УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ И ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

В. М. Гремячкин, Е. П. Мазанченко

Институт проблем механики РАН, 119526 Москва, grema@ipmnet.ru

В рамках диффузионно-кинетической модели газификации пористой частицы углерода в парах воды и диоксида углерода рассмотрены процессы переноса тепла и массы как внутри пористой частицы, так и в газовой фазе над ее поверхностью. Учтен теплообмен излучением частицы со стенками печи. Рассмотрены гетерогенные реакции углерода с парами воды и диоксидом углерода, а также гомогенная реакция оксида углерода с парами воды. Также учтено изменение давления в пористой частице, связанное с увеличением массы газа при протекании гетерогенных реакций. Определены зависимости скорости газификации от состава реакционной смеси, давления, температуры печи, размера частиц и внутренней поверхности пористой частицы углерода.

Ключевые слова: частица углерода, газификация, пары воды, диоксид углерода.

ВВЕДЕНИЕ

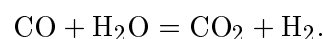
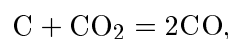
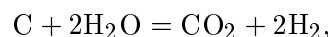
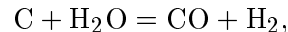
Углерод может взаимодействовать с различными газообразными окислителями, среди которых самыми распространенными являются H_2 , CO_2 , H_2O , O_2 и NO_x [1, 2]. Экспериментальные исследования показывают кинетический характер зависимости скорости горения частиц углерода от температуры частицы, при этом взаимодействие углерода с реакционными газами в большей степени происходит на внутренней поверхности частицы. Однако экспериментальные сложности не позволяют исследовать процессы, протекающие на внутренней поверхности частицы, в связи с чем полученные кинетические уравнения, порядок реакции и энергия активации весьма различаются для одних и тех же реакций.

Ранее были рассмотрены процессы газификации частицы углерода в чистых парах воды [3, 4] и диоксида углерода [5]. Однако на практике обычно используются смеси этих веществ, что позволяет получить в результате газификации такие полезные продукты, как H_2 и CO .

При газификации пористой сферической частицы углерода реакционные газы диффундируют внутрь частицы и вступают в гетерогенную реакцию с углеродом [3]. Продукты реакции выходят из частицы как посредством диффузии, так и с массовым потоком газа, возникающим вследствие протекания гетерогенных реакций.

В процессе газификации углерода в парах воды и в диоксиде углерода имеют место ге-

терогенные реакции взаимодействия углерода с водяным паром с образованием CO и CO_2 , гетерогенная реакция углерода с CO_2 и гомогенная реакция водяного газа:



Таким образом, при взаимодействии углерода с H_2O и CO_2 принимают участие следующие газообразные вещества: CO_2 , CO , H_2O , H_2 .

МОДЕЛЬ ГАЗИФИКАЦИИ ПОРИСТОЙ ЧАСТИЦЫ УГЛЕРОДА

Диффузионно-кинетическая модель газификации пористой частицы углерода в парах воды и в диоксиде углерода [3, 4] рассматривает процессы переноса тепла и веществ внутри пористой частицы и в газе вне частицы. Теплообмен излучением частицы со стенками печи также учитывается в модели. Рассматривается возможность протекания гетерогенных реакций углерода с диоксидом углерода и водяным паром и гомогенной реакции водяного газа.

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

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

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

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

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

Здесь W — скорость потребления углерода в гетерогенных реакциях; s — удельная (на единицу объема) внутренняя поверхность пористой частицы углерода; μ_j — молекулярная масса газообразного вещества: $j = 1$ — CO_2 , 2 — CO , 3 — H_2O , 4 — H_2 ; μ_C — молекулярная масса углерода; m_j , n_j , l_j — количество атомов углерода, кислорода и водорода в молекуле вещества j ; h_j — энтальпия образования газообразных веществ из составляющих их элементов, h_C — энтальпия твердого углерода; $I_R = \sigma(T_0^4 - T_w^4)$ — поток тепла излучением от частицы углерода к стенкам печи с температурой T_w ; $I_j = Uz_j - \varepsilon \rho D \frac{dz_j}{dr}$, $I_h = UcT - [\varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_C] \frac{dT}{dr}$ — потоки газообразных веществ и тепла вне частицы и внутри пористой частицы углерода пористостью ε ; $U = \varepsilon \rho u$ — массовый поток газа; ρ — плотность газа; u — скорость стефановского потока; D — коэффициент диффузии, который полагается одинаковым для всех веществ, включая водород, так как концентрации водорода обычно невелики; c — удельная теплоемкость; λ_g , λ_C — коэффициенты теплопроводности газа и твердого скелета частицы углерода; z_j — массовые доли веществ; a — радиус частицы; r — радиальная координата.

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

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

и уравнение Дарси, описывающее фильтрацию газа внутри пористой частицы:

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

Кроме того, в модель должно входить уравнение диффузии для какого-либо вещества, например паров воды, которое включает в себя скорости основных химических реакций, протекающих при взаимодействии углерода с диоксидом углерода и водяным паром: W_{h1} — скорость реакции $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$, W_{h2} — скорость реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ и W_g — скорость гомогенной реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$:

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

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

$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty: \quad z_j = z_j^\infty, \quad T = T_\infty, \quad p = p_0, \\ r = 0: \quad I_j = 0, \quad I_h = 0, \quad U = 0, \quad \frac{dp}{dr} = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

На поверхности частицы выполняются условия непрерывности для концентраций компонентов, 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. Система уравнений (1)–(7) с граничными условиями (8) является замкнутой и может быть решена, если известны выражения для скоростей химических реакций.

Скорость реакции углерода с диоксидом углерода полагаем известной [6]:

$$W_C = 760 \exp(-30205/T) [\text{CO}_2]. \quad (9)$$

Гомогенная реакция обратима, и будем считать, что она протекает в равновесном режиме.

Анализ разрешимости уравнений модели показал, что при газификации частицы углерода в парах воды имеется связь между скоростями реакций углерода с водяным паром и углерода с диоксидом углерода. В результате для скорости реакции углерода с парами воды

на единицу внутренней поверхности частицы получаем выражение [3]

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

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

Проинтегрируем уравнения (1)–(4) по радиальной координате. Для этого исключаем функцию W из уравнений (1), (5) и полагаем тепловой поток в твердом пористом скелете частицы пренебрежимо малым по сравнению с потоком полной энтальпии в газе, который включает в себя тепловые эффекты реакций. Будем считать также, что критерий Льюиса равен единице и энтальпия твердого углерода равна нулю [7]. В результате получаем следующие уравнения:

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \sum \frac{z_j}{\mu_j} (H_j + c_j T) &= \\ &= \exp(-\eta) \left[\sum \frac{z_j^\infty}{\mu_j} (H_j + c_j T_\infty) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{I_R}{\eta_0} A (\exp(-\eta_0) - 1) \right], \quad r < a, \quad (15) \end{aligned}$$

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

Здесь энтальпия H_j и теплоемкость c_j отнесены к молю веществ и введен параметр $A = a/\varepsilon \rho D$, который характеризует размер частицы. На поверхности частицы функция η принимает значение $\eta_0 = U_0 a/\varepsilon \rho D$, которое представляет собой безразмерную скорость газификации частицы.

Уравнение (6) также можно проинтегрировать по радиальной координате, если предположить, что величина p/ρ слабо меняется внутри частицы:

$$p^2 = p_0^2 + \frac{\eta - \eta_0}{\varkappa}, \quad r < a, \quad (16)$$

$$p = p_0, \quad r \geq a.$$

Здесь $\varkappa = k \rho_0 / 2 \mu \varepsilon \rho D p_0$ — параметр, определяющий увеличение давления внутри пористой частицы, связанное с наличием продуктов газификации.

Условие равновесия гомогенной реакции запишем в виде

$$z_2 z_3 = k_g z_1 z_4,$$

где константа равновесия k_g определяется по данным [7] и интерполируется зависимостью $\lg k_g = 1.4829 - 1639/T$.

Уравнения (10)–(15) совместно с уравнением равновесия гомогенной реакции определяют зависимость состава и температуры газа от функции η как внутри частицы, так и вне ее. В частности, на поверхности частицы ($\eta = \eta_0$) можно определить состав газовой фазы z_j^0 и температуру поверхности частицы T_0 в зависимости от параметра η_0 .

Зависимость функции η от радиальной координаты $\xi = r/a$ вне частицы, где скорости гетерогенных реакций равны нулю ($W_s = 0$), определяем из уравнения неразрывности (5): $\eta = \eta_0/\xi$. Эту же зависимость внутри пористой частицы находим из следующих уравнений неразрывности:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta}{d\xi} = (\Phi_h + \Phi_C) S, \quad (17)$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\frac{\beta}{\xi^2}. \quad (18)$$

Здесь $\Phi_h = W_h A$ и $\Phi_C = W_C A$ — соответственно безразмерные функции скоростей реакции углерода с парами воды и реакции диоксида 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 (17), (18) включают условие равенства нулю массового потока газа в центре частицы, а также условия непрерывности функции η и непрерывности массового потока газа:

$$\xi = 0: \beta = 0; \quad \xi = 1: \beta = \beta_0 = \eta_0/\varepsilon. \quad (19)$$

Последнее условие подразумевает, вообще говоря, разрыв функции β на поверхности частицы, так как пористость частицы на ее поверхности может испытывать скачок.

Так как число граничных условий превышает число уравнений, то из решения уравнений (17), (18) находим не только зависимости функций η и β от радиальной координаты ξ , но и зависимость скорости газификации η_0 от безразмерной внутренней поверхности пористой частицы $S = sa/\varepsilon$.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ГАЗИФИКАЦИИ ОТ СОСТАВА ОКИСЛЯЮЩЕЙ СРЕДЫ

Скорость газификации частицы углерода и ее зависимость от параметров окружающей среды, температуры печи, давления и размера частиц будем определять для частиц с одинаковой внутренней пористой структурой, так как величина внутренней поверхности существенно влияет на скорости гетерогенных реакций внутри частицы [3, 4, 8]. Для частиц радиусом $a \simeq 10^{-4}$ м удельная внутренняя поверхность изменяется в диапазоне $s \simeq 1 \div 10^3$ м⁻¹, а безразмерная — в диапазоне $S \simeq 10^3 \div 10^6$.

На поверхности частицы ($\eta = \eta_0$) уравнения (11)–(13) определяют состав газа у поверхности частицы, а уравнение (14) — зависимость скорости газификации от температуры поверхности частицы.

На рис. 1 показана зависимость безразмерной скорости газификации η_0 от температуры поверхности частицы T_0 при различных соотношениях паров воды и диоксида углерода в окружающей среде.

На рис. 2 представлена зависимость скорости газификации частицы углерода от величины ее внутренней поверхности для различ-

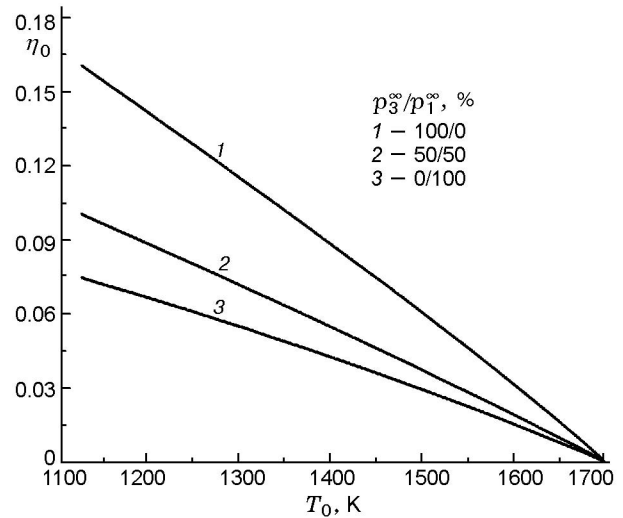


Рис. 1. Зависимость скорости газификации от температуры поверхности частицы для различных составов смеси

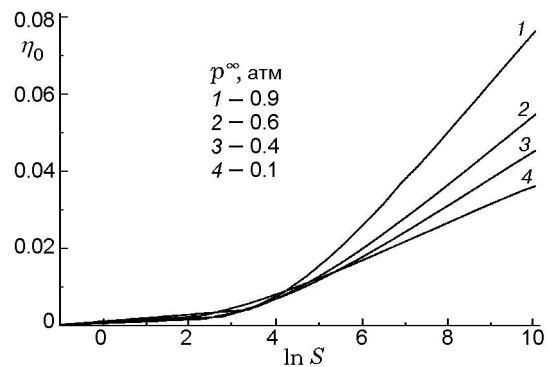


Рис. 2. Зависимость скорости газификации частицы углерода от внутренней поверхности частицы в смеси паров воды и диоксида углерода при различных парциальных давлениях паров воды

ных составов окружающей среды. При больших значениях внутренней поверхности частицы S рост содержания паров воды в смеси $H_2O + CO_2$ повышает скорость газификации частицы. Однако при малых значениях S увеличение концентрации паров воды и соответственное уменьшение концентрации CO_2 приводит к уменьшению скорости газификации частицы, что указывает на то, что в этих условиях CO_2 становится более сильным окислителем, чем пары воды.

На рис. 3 представлено распределение давления внутри пористой частицы для различ-

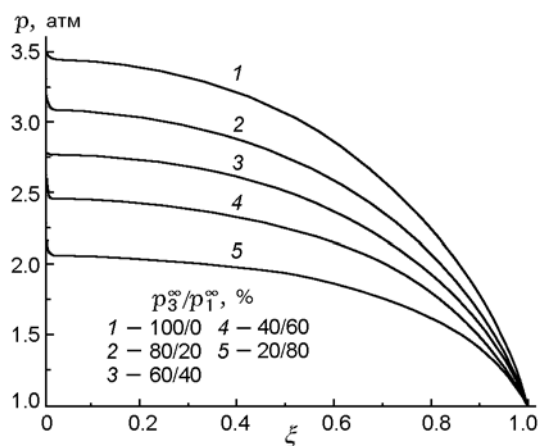


Рис. 3. Распределение давления внутри пористой частицы в смесях $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

ных составов реакционной смеси. Расчеты показывают, что при газификации в чистом водяном паре давление в центре частицы в полтора раза превышает давление в случае газификации в чистом диоксиде углерода и составляет 3.5 атм. По-видимому, это связано со значительно меньшей молекулярной массой продуктов газификации.

За счет увеличения давления можно повышать скорость газификации. Однако ее рост непропорционален увеличению давления, как можно было бы ожидать из кинетической зависимости, так как повышение скорости газификации компенсируется снижением температуры частицы и уменьшением массовой доли паров воды в частице. Для поддержания достаточно высокой температуры частицы необходим большой тепловой поток от стенок печи. В случае низких температур частицы (высоких скоростей газификации) рост давления не приводит к увеличению содержания CO в первичных продуктах газификации частицы.

Скорость газификации зависит от размера частиц и температуры печи [3, 4]. Для крупных частиц ($A = 40$) скорость газификации значительно повышается, так как увеличивается перенос тепла излучением от частицы к поверхности печи, и режим горения становится диффузионным. При очень высокой температуре частицы (2 400 К) и большой величине ее внутренней поверхности также возможен переход к диффузионному режиму газификации, при котором гетерогенные реакции протекают только на поверхности частицы. При малой внутренней поверхности частицы гетерогенные ре-

акции протекают во всем объеме частицы. Вообще говоря, размер частиц, при котором режим горения изменяется на диффузионный, зависит от типа используемого угля [9]. Увеличение температуры печи также приводит к повышению содержания CO в продуктах газификации [1, 3, 4].

Гетерогенные реакции взаимодействия углерода с парами воды и диоксидом углерода являются эндотермическими, следовательно, температура уменьшается по радиальной координате к центру частицы, однако это уменьшение становится более значительным при увеличении концентрации CO_2 . Распределение температуры внутри частицы показано на рис. 4.

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 можно получить, задав скорость процесса газификации η_0 или температуру частицы T_0 .

На рис. 5 показаны распределения потоков компонентов газа над поверхностью частицы для случая газификации в окружающей среде, в состав которой входят пары воды и диоксид углерода с соотношением парциальных давлений 50/50 при температуре печи $T_\infty = 1700$ К.

В рассматриваемых условиях гомогенная реакция $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ протекает в сторону образования CO и паров воды, так что CO_2 в гомогенной реакции над поверхностью частицы потребляется.

При увеличении концентрации CO_2 в

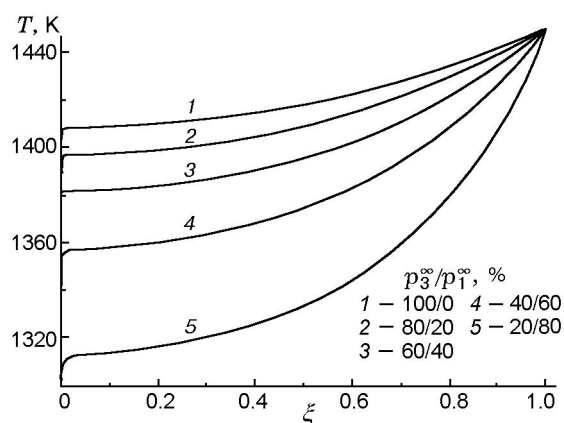


Рис. 4. Распределение температуры внутри пористой частицы в смесях $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

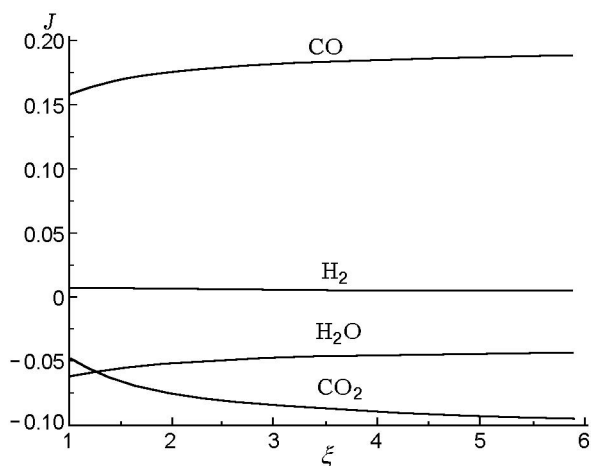


Рис. 5. Распределение потоков веществ в газе над поверхностью частицы

окружающей среде и соответственным уменьшении концентрации паров воды зона потребления CO_2 смещается внутрь частицы углерода. При уменьшении температуры частицы зона потребления CO_2 отдаляется от поверхности частицы.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования газификации частиц углерода показывают, что скорость газификации частицы зависит от состава окружающей среды, температуры печи, давления и размера частиц.

Для частиц с большой внутренней поверхностью основным окислителем является водяной пар, тогда как при малой внутренней поверхности пары воды и диоксид углерода становятся равноценными.

Для получения CO в продуктах газификации нужно поддерживать достаточно высокую температуру частиц, что возможно при увеличении либо их размера, либо температуры печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Higman C., van der Burgt M.** Gasification. — Gulf Professional Publ., 2008.
2. **Чуханов З. Ф.** Некоторые проблемы топлива и энергетики. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
3. **Гремячкин В. М.** Взаимодействие пористой частицы углерода с водяным паром // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 5. — С. 25–32.
4. **Гремячкин В. М., Мазанченко Е. П.** Газификация пористой частицы углерода в парах воды // Хим. физика. — 2009. — Т. 28, № 8. — С. 36–43.
5. **Мазанченко Е. П., Гремячкин В. М.** Газификация пористых частиц углерода в диоксида углерода // Сб. тр. 2-й всерос. школы-семинара «АФМ-2008». — М.: Изд-во ИПМех РАН, 2009. — С. 213–236.
6. **Lee S., Angus J. C., Edwards R. V., Gardiner N. C.** Noncatalytic coal char gasification // AIChE J. — 1981. — V. 30. — P. 583–593.
7. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / под ред. В. П. Глушко.** — М.: Наука, 1978.
8. **Klose W., Wolki M.** On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam // Fuel. — 2005. — V. 84. — P. 885–892.
9. **Molina A., Mondragon F.** Reactivity of coal gasification with steam and CO_2 // Fuel. — 1998. — V. 77. — P. 1831–1839.

Поступила в редакцию 23/VI 2010 г.