

Fe_2O_3 или V_2O_5 в количестве 0,5% максимумы на кривых зависимости скорости горения от давления не наблюдаются (рис. 4).

Таким образом, добавки Fe_2O_3 и V_2O_5 могут не только увеличивать скорость горения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$, но и изменять характер зависимости скорости горения от давления. Уменьшение скорости горения состава в области повышенных давлений, по-видимому, связано со свойствами окисной пленки, образующейся на частицах алюминия.

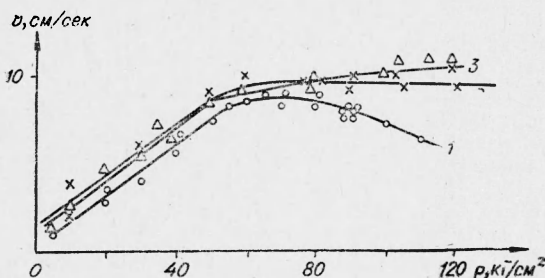


Рис. 4. График зависимости скорости горения $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al}$ (1), $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 0,5\% \text{V}_2\text{O}_5$ (2), $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Al} + 0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3) от давления.

При введении в состав добавки V_2O_5 окисная пленка алюминия разрушается [3] и уменьшения скорости горения состава от давления не наблюдается. Причем по аналогии [2] можно допустить, что с ростом давления увеличивается удельный вес реакций, протекающих в конденсированной фазе на поверхности частиц алюминия, т. е. увеличивается толщина окисной пленки и затрудняются реакции окисления алюминия, что и приводит к уменьшению скорости горения состава.

Известно, что температура кипения алюминия с ростом давления повышается. Возможно, что в области давлений 40—80 кг/см^2 температура кипения алюминия становится больше максимальной температуры горения состава, что и приводит к уменьшению скорости горения алюминия. Причем чем больше активность поверхности частиц алюминия (т. е. чем толще слой окисной пленки), тем при более низком давлении достигаются условия, при которых уменьшается скорость горения.

Поступила в редакцию
5/II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова. ЖФХ, XXXIX, 2.
2. П. Ф. Похил, Л. Д. Ромоданова. ЖФХ, XXXIX, 11.
3. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил, Э. С. Коданер. ФГВ, 1968, 4, 3.

УДК 536.46+662.75

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕПОЛНОГО ГОРЕНИЯ (ГАЗИФИКАЦИИ) ЖИДКИХ ТОПЛИВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

А. М. Байков, В. М. Масленников, А. Х. Мухамедзянов
(Уфа)

Газификация жидкого топлива представляет собой процесс неполного горения, для осуществления которого быстро подается 40—50% окислителя, требуемого для полного сжигания. Состав конечных продуктов при этом зависит от параметров процесса — температуры, давления, состава исходного сырья и т. д.

В замкнутой системе, состоящей из смеси углеводородного топлива, воздуха и пара, в значительных количествах обычно содержатся такие химические элементы, как углерод, водород, азот, кислород, сера.

В том случае, когда скорость протекающих реакций и время пребывания реагентов в реакционной зоне достаточно велики, выход и состав конечных продуктов определяются термодинамикой процесса.

Так как для практических целей желательна безостаточная газификация, когда в конечных продуктах реакций содержатся лишь газообразные компоненты, а твердая фаза отсутствует, то особенный интерес представляет выяснение условий, при которых такой процесс нарушается из-за того, что образуется свободный углерод (сажа).

Экспериментально установлено, что при безостаточной газификации образуются следующие конечные продукты: CO , H_2 , CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 , O_2 , HCN , H_2S , COS , CS_2 ; при некоторых условиях выделяется свободный углерод. Задача настоящей работы — термодинамически определить устойчивые концентрации указанных компонент в зависимости от параметров процесса.

Для единичного топлива $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_k\text{N}_l\text{S}_p$

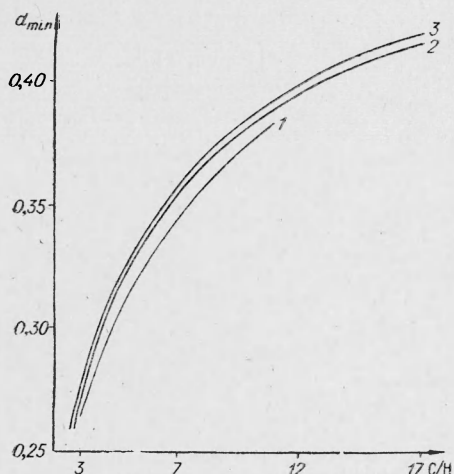


Рис. 1. Зависимость минимально допустимых, по условиям сажеобразования, избытков воздуха в функции от отношения жидких топлив (C/H) при давлениях газификации 1 (1), 70 (2) и 200 атм (3).

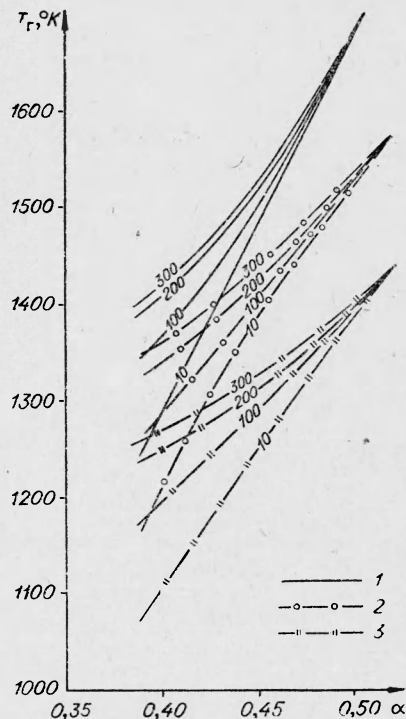


Рис. 2. Изменение температуры газификации нефти при давлениях 10, 100, 200 и 300 атм в зависимости от избытка воздуха.

1 — безводная нефть; 2 — влажность нефти 20%; 3 — влажность нефти 40%.

уравнение сохранения вещества для водорода имеет вид

$$\frac{2 P_{\text{H}_2} + 2 P_{\text{H}_2\text{O}} + 4 P_{\text{CH}_4} + 2 P_{\text{C}_2\text{H}_2} + 2 P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{HCN}}}{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CH}_4} + 2 P_{\text{C}_2\text{H}_2} + P_{\text{COS}} + P_{\text{CS}_2} + P_{\text{HCN}}} = \frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{C}} \Psi_{\text{C}}}$$

Здесь m_{H} — число грамм-атомов водорода в данной системе; m_{C} — число грамм-атомов углерода; Ψ_{C} — доля углерода в газовой фазе. Случай $\Psi_{\text{C}}=1$ — соответствует минимально допустимому избытку воздуха α_{min} , при котором еще не происходит выделения твердой фазы. При $\alpha > \alpha_{\text{min}}$ $\Psi_{\text{C}} > 1$, при $\alpha < \alpha_{\text{min}}$ $\Psi_{\text{C}} < 1$.

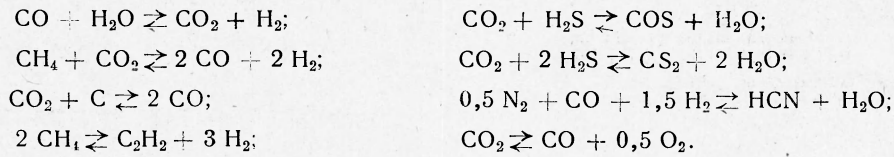
Аналогичный вид имеют уравнения для кислорода, азота и серы:

$$\frac{2 P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{COS}} + 2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CH}_4} + 2 P_{\text{C}_2\text{H}_2} + P_{\text{COS}} + P_{\text{CS}_2} + P_{\text{HCN}}} = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} \Psi_{\text{C}}},$$

$$\frac{2 P_{\text{N}_2} + P_{\text{HCN}}}{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CH}_4} + 2 P_{\text{C}_2\text{H}_2} + P_{\text{COS}} + P_{\text{CS}_2} + P_{\text{HCN}}} = \frac{m_{\text{N}}}{m_{\text{C}} \Psi_{\text{C}}},$$

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{COS}} + 2 P_{\text{CS}_2}}{P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CH}_4} + 2 P_{\text{C}_2\text{H}_2} + P_{\text{COS}} + P_{\text{CS}_2} + P_{\text{HCN}}} = \frac{m_{\text{S}}}{m_{\text{C}} \Psi_{\text{C}}}.$$

Для рассматриваемого здесь случая существенными являются следующие химические реакции:



В соответствии с этим общее давление в системе может быть выражено через парциальные давления компонент смеси в виде

$$P_0 = P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{CN}_4} + P_{\text{C}_2\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{S}} + P_{\text{COS}} + P_{\text{CS}_2} + P_{\text{HCN}} + P_{\text{O}_2}.$$

Уравнение сохранения энергии записывается $\varphi \cdot H_{\text{исх}} = H(T_{\text{Г}})$,

где φ — коэффициент, учитывающий тепловые потери; $H_{\text{исх}}$ — энергия исходной системы; $H(T_{\text{Г}})$ — энергия конечных продуктов. Составленная подобным образом замкнутая система уравнений имеет единственное положительное решение. Здесь неизвестными принимаются концентрации компонентов P_i и температура процесса $T_{\text{Г}}$.

Решение указанной системы уравнений было проведено численно на ЭВМ-20. При этом варьировались:

а) избыток воздуха $\alpha = G_0/L_0$, идущего на газификацию, где L_0 — стехиометрическое количество воздуха, G_0 — количество окислителя на 1 кг топлива;

б) вид топлива, задаваемый отношением весовых долей углерода к водороду в топливе C/H (для определения α_{min} по условиям сажеобразования);

в) количество пара W , добавляемого в исходные продукты (рассматривались 3 случая; $W=0$, $W=20$, $W=40\%$);

г) давление в системе в диапазоне от 1 до 300 атм.

Для определения состава продуктов в зависимости от количества подмешиваемого пара W в качестве исходного топлива была выбрана нефть состава C=85,7, H=12,5; S=1,4; O=0,0; N=0,4 весовых долей ($\frac{C}{H} = 6,85$).

Как следует из расчетов, при $\alpha > \alpha_{\text{min}}$ свободный углерод термодинамически неустойчив и, если время пребывания больше равновесного времени, он должен исчезать. Повышение давления не оказывает существенного влияния на величину α_{min} (рис. 1).

Из рис. 2, где приведена зависимость температуры газификации $T_{\text{Г}}$ от α , следует, что с увеличением давления в системе $T_{\text{Г}}$ возрастает, а добавление в систему пара приводит, наоборот, к значительному уменьшению $T_{\text{Г}}$.

Как видно из рис. 3, где представлена зависимость равновесного состава продуктов газификации нефти от α при давлении 300 атм, с увеличением α уменьшается выход CO, CH₄, C₂H₂, H₂S, CS₂ и увеличивается выход CO₂, H₂O, N₂. Концентрация H₂ максимальна при $\alpha=0,42$. Это объясняется тем, что выход H₂, с одной стороны, растет из-за разложения топлива, а с другой стороны, уменьшается за счет выжигания водорода при увеличении температуры газификации.

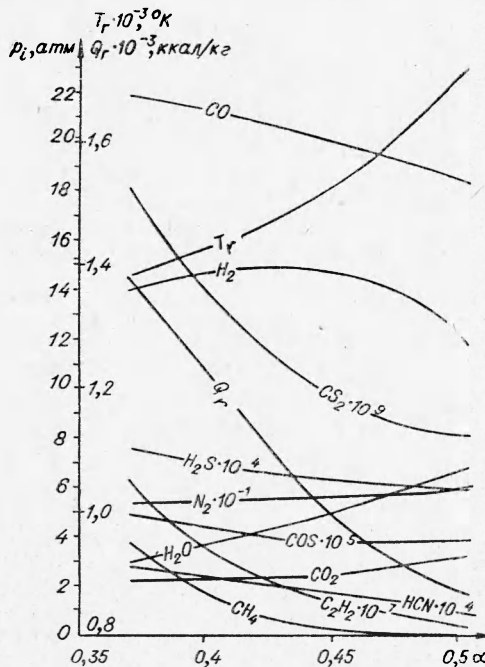


Рис. 3. Изменение равновесного состава продуктов газификации нефти от избытка воздуха.

Рис. 3. Изменение равновесного состава продуктов газификации нефти от α при давлении 300 атм, с увеличением α уменьшается выход CO, CH₄, C₂H₂, H₂S, CS₂ и увеличивается выход CO₂, H₂O, N₂. Концентрация H₂ максимальна при $\alpha=0,42$. Это объясняется тем, что выход H₂, с одной стороны, растет из-за разложения топлива, а с другой стороны, уменьшается за счет выжигания водорода при увеличении температуры газификации.