

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА ПЕРЕД ЕГО СЖИГАНИЕМ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕЧАХ

А.Н.Лебедев, Н.И.Гаплевская (ДонНТУ, г. Донецк)

*Разработанная с использованием методики Института газа НАН Украины программа пригодна для определения состава газа основных видов конверсии углеводородного сырья во всем интервале изменения параметров процесса. Обработка расчетных данных позволила получить уравнение, учитывающее влияние температуры и коэффициента расхода воздуха на величину парциального давления кислорода.*

В настоящее время для отопления нагревательных колодцев и мартеновских печей в качестве основного топлива используется коксодоменная смесь с теплотой сгорания 9800-12500 кДж/м<sup>3</sup>. Регенеративный подогрев топлива и воздуха позволяет обеспечить нужную температуру горения и соблюдать требования технологии. Однако в настоящий момент возникли серьезные перебои в поставках коксового газа с предприятий-смежников. Имеющийся на предприятиях доменный газ ввиду его низкой калорийности даже в случае его подогрева в регенераторах не дает возможности обеспечить заданную производительность теплотехнических устройств. Альтернативой является обогащение топливной смеси природным газом. Но при нагреве газа происходят непроизводительные потери дорогостоящего природного газа.

В соответствии с данными, полученными на заводе им. Петровского, при нагреве природного газа в регенераторах при содержании в смеси около 19 % метана после нагрева газа оно уменьшилось до 7,5 %, что привело к снижению теплоты сгорания топлива и потерям природного газа.

Одним из способов получения топлива для использования в технологических агрегатах является конверсия углеводородов (в основном метана) природного газа.

Конверсия углеводородов является основным способом получения водорода и синтез-газа. В основе этого процесса лежат реакции взаимодействия углеводородов с водяным паром, двуокисью углерода и кислородом. Получаемый в процессе конвертированный газ представляет собой смесь водорода, окиси и двуокиси углерода и метана.

Более 3/4 всего используемого в промышленности водорода получают методом паровой каталитической конверсии метана. Есть разные вари-

анты преобразования метана в синтез-газ (смесь водорода и окиси углерода) - паровая или уголекислотная конверсия и окисление воздухом или чистым кислородом. Уголекислотную конверсию метана ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) почти не используют в промышленности, поскольку после нее получается синтез-газ с низким соотношением  $\text{H}_2:\text{CO}$  (1:1), из которого невыгодно получать метанол или водород. Второй способ — паровую и парокислородную конверсии метана используют в промышленности довольно широко. При высоких температурах (800-900°C) и не слишком высоких давлениях (1-3 МПа) с помощью катализаторов (в основном никелевых) реакцию можно довести почти до конца.

На практике возникает необходимость в получении справок о составе конвертированного газа. В этом случае целесообразно использование программ для расчета состава газа.

Опубликованные таблицы равновесных составов конвертированного газа далеко не универсальны. В них имеется лишь ограниченное количество данных о составе газа конверсии некоторых индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов для нескольких режимов процесса, а в большинстве случаев требуются сведения о составе газа конверсии сложных углеводородных смесей.

Разработанная по унифицированной методике «Состав газа конверсии углеводородов» Института газа НАН Украины программа пригодна для определения состава газа основных видов конверсии любого углеводородного сырья во всем интервале изменения параметров процесса. Она может найти применение при проведении исследовательских работ в области конверсии, а также при проектировании агрегатов конверсии углеводородов и решении задач оптимизации режима их работы в производственных условиях.

При вычислениях использовались такие параметры природного и доменного газов:

Природный газ:  $\text{CH}_4 = 94.565\%$ ;  $\text{CO}_2 = 0.019\%$ ;  $\text{N}_2 = 3.076\%$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 = 1.34\%$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8 = 1\%$ ;  $W = 15 \text{ г/м}^3$ ;

Доменный газ:  $\text{CH}_4 = 0.2\%$ ;  $\text{CO}_2 = 16.2\%$ ;  $\text{N}_2 = 55.9\%$ ;  $\text{H}_2 = 4.8\%$ ;  $\text{O}_2 = 0.1\%$ ;  $\text{CO} = 22.8\%$ ;  $W = 45 \text{ г/м}^3$ ;

Особенность методики расчета состоит в том, что состав газа, полученного любым из способов конверсии, рассчитывается с применением единых расчетных уравнений. При использовании таких универсальных уравнений программа расчёта состава газа не меняется при переходе от одного процесса конверсии к другому.

Единственно необходимой для расчета количественной характеристики состава сырья является отношение водорода к углероду, которое можно выразить в виде простейшей «формулы углеродного сырья». Для смеси углеводородов одного или разных классов  $C_nH_l$ :

$$z = l / n ; \quad (1)$$

$$l = l_1 \cdot c_1 + l_2 \cdot c_2 + \dots ; \quad (2)$$

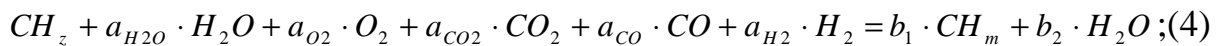
$$n = n_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot c_2 + \dots \quad (3)$$

где  $l_1, l_2, \dots$  и  $n_1, n_2, \dots$  – соответственно число атомов водорода и углерода в молекулах индивидуальных углеводородов;

$c_1, c_2, \dots$  – мольные доли углеводородов в смесях.

Если в состав смеси углеводородных газов, направляемых на конверсию, входит водород, то при вычислении величины  $z$  смеси условно принимается, что водород является углеводородом с числом углеродных атомов в молекуле, равным нулю.

Для общего случая конверсии можно записать следующее равенство, как некоторую условную реакцию:



$$a_{H_2O} = A_{H_2O} / n ; a_{O_2} = A_{O_2} / n ; a_{CO_2} = A_{CO_2} / n ; a_{CO} = A_{CO} / n ; a_{H_2} = A_{H_2} / n ; (5)$$

где  $a_{H_2O}, a_{O_2}, a_{CO_2}, a_{CO}, a_{H_2}$  – удельные расходы водяного пара, кислорода, двуокиси и окиси углерода, водорода соответственно (число молей реагента на 1 углеродный атом конвертируемых углеводородов);

$A_{H_2O}, A_{O_2}, A_{CO_2}, A_{CO}, A_{H_2}$  – расходы соответствующих компонентов в молях на 1 моль углеводорода  $C_nH_l$ ;

$n$  – число молей углеводорода  $CH_z$ ;

$b_1, b_2$  – число молей  $CH_m$  и водяного пара, образующихся по реакции (4);

$z, m$  – водородный показатель конвертируемых углеводородов и условный водородный показатель соответственно.

Уравнения материального баланса по углероду, водороду и кислороду:

$$b_1 = 1 + a_{CO_2} + a_{CO} ; \quad (6)$$

$$mb_1 + 2b_2 = z + 2a_{H_2O} + 2a_{H_2} ; \quad (7)$$

$$b_2 = a_{H_2O} + 2a_{O_2} + 2a_{CO_2} + a_{CO} ; \quad (8)$$

Совместное решение этих уравнений позволяет получить выражения для всех неизвестных  $m, b_1, b_2$  и записать:

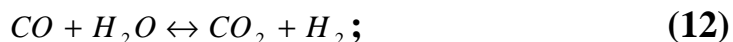
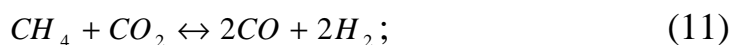
$$m = \frac{z - 4a_{O_2} - 4a_{CO_2} - 2a_{CO} + 2a_{H_2}}{1 + a_{CO_2} + a_{CO}} ; \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{b_2}{b_1} = \frac{a_{H_2O} + 2a_{CO_2} + 2a_{CO} + a_{CO}}{1 + a_{CO_2} + a_{CO}}; \quad (10)$$

где  $\alpha$  - условный расход водяного пара (число молей водяного пара на 1 моль углеводорода  $C_nH_m$ ).

Для установления количественной связи между исходными углеводородами и газообразными продуктами конверсии используют реакции паровой конверсии углеводородов до окиси углерода и водорода или до метана и двуокиси углерода.

В основу расчета равновесного состава газа конверсии можно положить реакции:



Происходит подстановка значений парциальных давлений в выражения для констант равновесия (11) и (12):

$$K_p^{(11)} = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2}}; \quad (13)$$

$$K_p^{(12)} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}; \quad (14)$$

Решая систему уравнений, находим неизвестные величины  $x$  и  $y$ . С помощью значений  $x$  и  $y$  вычисляются равновесные концентрации продуктов конверсии. Полученные уравнения универсальны, т.е. могут применяться для расчета состава газа, получаемого любым из способов конверсии углеводородного сырья, отличающихся природой окислителя (конверсия с водяным паром, двуокисью углерода, кислородом и их смесями).

Исходными параметрами для программы расчета состава газа конверсии являются низшая теплота сгорания смеси природного и доменного газов (МДж), давление (атм), а также мольное отношение окислителей конверсии (воды и воздуха) и метана. Пример результата расчетов при  $Q_{н\text{газа}}^p = 34.3 \text{ МДж/м}^3$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 1000\text{К}$  приведен на рис.1.

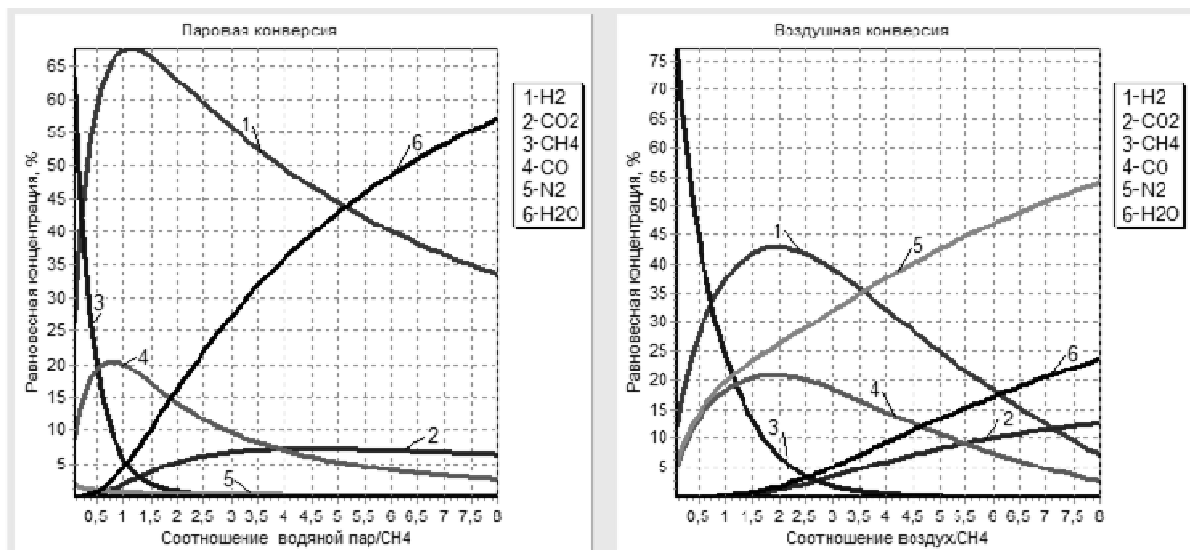


Рисунок 1 – Пример расчета состава газа конверсии метана в смеси природного и доменного газа

Одним из вариантов конверсии углеводородов, наиболее часто встречающимся в металлургической и машиностроительной промышленности является неполное горение топлива, основным назначением которого является получение неокислительной или безокислительной по отношению к нагреваемому металлу сред.

Рассмотрим окислительные свойства продуктов горения природного газа, смесей коксового и доменного газов с теплотой сгорания 8, 10, 12 Дж/м<sup>3</sup>, смесей доменного и природного газа с теплотой сгорания 16, 20, 24 МДж/м<sup>3</sup>. Все эти виды топлива можно представить в виде условных химических формул C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>O<sub>l</sub>N<sub>q</sub>. Значения коэффициентов m, n, l, q в зависимости от вида топлива представлены в таблице 1.

Расчет парциального давления кислорода выполнен для коэффициентов расхода воздуха  $\alpha$  как больше 1 (то есть для полного горения топлива), так и для  $\alpha < 1$ .

Сущность методики расчета состава продуктов неполного горения различных видов топлива сводится к составлению балансовых уравнений для углерода, водорода, кислорода, а если необходимо, то и уравнения теплового баланса. Для получения необходимого количества уравнений обязательно используются уравнения констант равновесия для компонентов, участвующих в реакции. Обычно в качестве этих уравнений используются уравнения для констант равновесия реакции водяного газа, термического разложения метана с образованием сажистого углерода и др.

Таблица 1 – Значения коэффициентов в условных химических формулах для различных видов топлива

Вид топлива и его теплота сгорания	Значения коэффициентов условных химических формул			
	m	n	l	q
Природный газ, $Q_H^p = 34,3 \text{ МДж/м}^3$	0,9627	3,8768	0,0452	0,0610
Смесь коксового и доменного газа				
$Q_H^p = 8 \text{ МДж/м}^3$	0,3615	0,8710	0,2517	0,7938
$Q_H^p = 10 \text{ МДж/м}^3$	0,3565	1,2006	0,3273	0,6496
$Q_H^p = 12 \text{ МДж/м}^3$	0,3515	1,5308	0,2636	0,5054
Смесь природного и доменного газа				
$Q_H^p = 16 \text{ МДж/м}^3$	0,6028	1,6646	0,3235	0,6624
$Q_H^p = 20 \text{ МДж/м}^3$	0,6790	2,1504	0,2579	0,5214
$Q_H^p = 24 \text{ МДж/м}^3$	0,7556	2,6362	0,1927	0,3802

Возможность выделения свободного углерода учитывается следующей реакцией:



Термодинамическим критерием границы выделения свободного углерода является знак свободной энергии  $\Delta G$  этой реакции:

$$\Delta G = RT \left[ \ln \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} - \ln K_4 \right]; \quad (16)$$

где  $K_4$  – константа равновесия реакции (15).

При  $\frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} > K_4$  реакция (15) идет в направлении выделения свободного углерода.

Существует также другой способ определения границы выделения сажистого углерода. В соответствии с работой [1] критерием возможности выделения свободного углерода является следующая величина:

$$\alpha_c = \frac{m-l}{2m+0.5n-l}; \quad (17)$$

где m,n,l – коэффициенты условных химических формул для топлива (согласно табл.1);

$\alpha_c$  – коэффициент расхода окислителя, при котором кислорода еще доста-

точно, чтобы связать весь углерод топлива с образованием CO.

При  $\alpha > \alpha_c$  сажистый углерод в равновесных условиях не выделяется и для расчета состава продуктов горения можно использовать достаточно простые и известные методики [1,2]. Значения для рассматриваемых видов топлива приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения  $\alpha_c$  для различных видов топлива

$\alpha$	Природный газ $Q_H^p = 34,3$ МДж/м <sup>3</sup>	Коксодоменная смесь с теплотой сгорания (МДж/м <sup>3</sup> )			Природно-доменная смесь с теплотой сгорания (МДж/м <sup>3</sup> )		
		$Q_H^p = 8$	$Q_H^p = 10$	$Q_H^p = 12$	$Q_H^p = 16$	$Q_H^p = 20$	$Q_H^p = 24$
$\alpha_c$	0,240	0,121	0,0296	0,073	0,163	0,1940	0,213

Приведенные значения  $\alpha_c$  для природного газа хорошо согласуются с имеющимися в литературе [1]. Таким образом, в продуктах горения при малоокислительном нагреве появление сажистого углерода термодинамически невозможно.

Рассмотрим методику расчета состава продуктов неполного горения различных видов топлива при изменении коэффициента расхода воздуха в интервале 0,5...0,99 [2]. Решая балансовые уравнения относительно углерода, водорода и кислорода получаем следующие уравнения:

$$V_{CO} = V_{CO_2}^0 - V_{CO_2}; \quad (18)$$

$$V_{H_2O} = V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 - V_{CO_2} - 2V_{O_2}^0 \cdot (1 - \alpha); \quad (19)$$

$$V_{H_2} = V_{CO_2} + 2V_{O_2}^0 \cdot (1 - \alpha) - V_{CO_2}; \quad (20)$$

$$V_{CO_2} = \left\{ -B + \sqrt{B^2 + 4 \cdot (K - 1) \cdot V_{CO_2}^0 \cdot [V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 - 2V_{O_2}^0(1 - \alpha)]} \right\} / [2 \cdot (K - 1)]; \quad (21)$$

$$B = V_{H_2O}^0 - (K - 2) \cdot V_{CO_2}^0 + 2V_{O_2}^0 \cdot (1 - \alpha) \cdot (K - 1); \quad (22)$$

$$V_{N_2} = V_{N_2}^0 \cdot \alpha + V_{N_2}^T = 3,762 \cdot \alpha \cdot V_{O_2}^0 + V_{N_2}^T; \quad (23)$$

$$V_d = V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{N_2} \quad (24)$$

где  $V_{N_2}^T$  – количество азота в газообразном топливе, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$V_{N_2}^0$  – количество азота, поступающего с воздухом при  $\alpha=1,0$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$V_d$  – количество влажных продуктов горения при  $\alpha \leq 1,0$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$V_{CO_2}^0, V_{H_2O}^0$  – соответственно количество CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, получаемые при полном сжигании газа, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$V_{O_2}^0$  – количество кислорода, поступающего с воздухом при  $\alpha=1,0$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$V_{CO_2}, V_{CO}, V_{H_2O}, V_{H_2}$  – соответственно количество CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, получаемые при неполном горении топлива, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$K$  – константа равновесия реакции водяного газа.



$$K = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}} = \frac{V_{CO} \cdot V_{H_2O}}{V_{H_2} \cdot V_{CO_2}}; \quad (26)$$

Значения константы равновесия реакции водяного газа определялись по уравнению [3]:

$$\lg K = -\frac{2170,44}{T} - 5,094 \cdot 10^{-4} \cdot T + 8,163 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 2,4417; \quad (27)$$

Для определения исходных данных для расчета неполного горения в соответствии с уравнениями (18) – (24) был выполнен расчет горения этих видов топлива с  $\alpha=1.0$ . Расчет проводился для температур 1000-1600 К. Графики изменения химического состава продуктов неполного горения для рассматриваемых видов топлива в зависимости от коэффициента расхода воздуха представлены на рис. 2 и хорошо согласуются с данными работы [4].

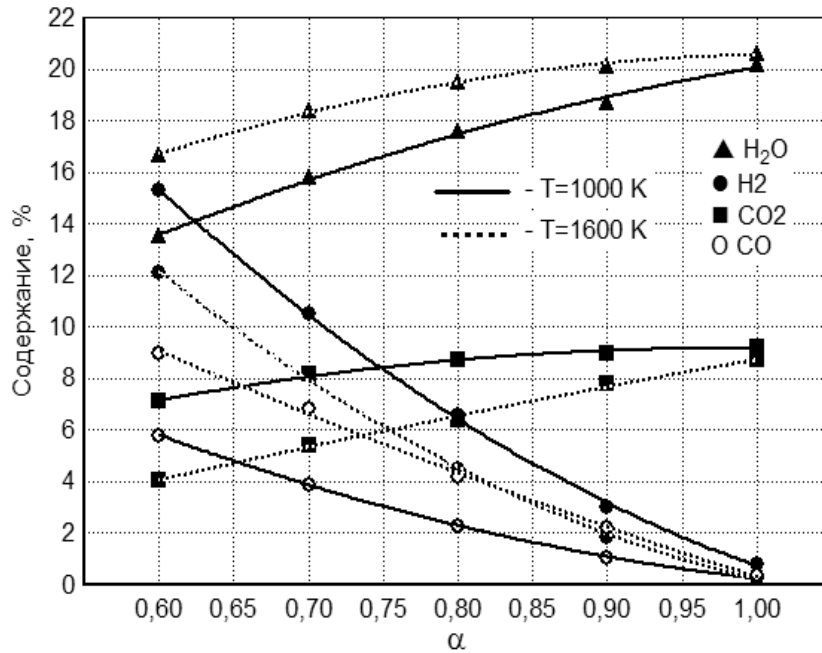
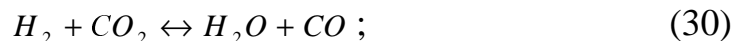


Рисунок 2 - Влияние коэффициента расхода воздуха и температуры на состав продуктов неполного горения природного газа

Парциальное давление кислорода в продуктах неполного горения для этих видов топлива рассчитывалось следующим образом. В продукты горения входят CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>. Между этими компонентами протекают следующие реакции:



Соотношение между парциальными давлениями CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>



устанавливается константой равновесия для реакции водяного газа (26). Поэтому парциальное давление кислорода может быть определено из любого из этих уравнений. Для уравнения (28) можно записать:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}} = \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^2 \cdot \frac{1}{p_{O_2}}; \quad (31)$$

Из этого уравнения следует, что

$$p_{O_2} = \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^2 \cdot \frac{1}{K_p}; \quad (32)$$

$$\lg p_{O_2} = 2 \cdot \lg \left( \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right) - \lg K_p; \quad (33)$$

Температурные зависимости констант равновесия для реакций (28) и (29) достаточно хорошо изучены [5,6]. Однако в отдельных работах встречаются некоторые различия в значениях констант равновесия. Поэтому в соответствии с точной методикой Владимирова Л.П. [7] были определены значения констант равновесия для реакции (28). Результаты расчета констант равновесия реакции (28) приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения константы равновесия для реакции (28)

Температура, °С	$10^3/T$ , К	Значения логарифма константы равновесия
600	1,1453	24,9472
700	1,0275	21,4380
800	0,93183	18,5927
900	0,85240	16,2322
1000	0,78545	14,2451
1100	0,72825	12,5497
1200	0,67881	11,0865
1300	0,63566	9,8117
1400	0,59767	8,6912

Методами математической статистики на основании табл. 3 получено уравнение температурной зависимости константы равновесия для реакции (28):

$$\lg K_p = \frac{29677}{T} - 9,06; \quad (34)$$

Таким образом, с использованием данных о содержании компонентов в продуктах неполного горения топлива и уравнений (33) и (34) были получены значения парциального давления кислорода в интервале температур 1000-1600К. Обработка этих данных методами математической ста-

истики позволила получить уравнение, учитывающее влияние температуры и коэффициента расхода воздуха на величину парциального давления кислорода (в паскалях):

$$\lg p_{O_2} = 16,765 - 15,59 \cdot \alpha + 14,98 \cdot \alpha^2 - \frac{28377}{T}; \quad (35)$$

Из этого уравнения следует, что значение теплоты сгорания топлива  $Q_H^p$  в пределах от 8 до 34,3 МДж/м<sup>3</sup> практически не влияет на величину парциального давления кислорода. Это уравнение применимо для  $0,5 \leq \alpha \leq 0,99$  и  $T = 1000 - 1600$  К.

Результаты позволяют определить значения коэффициентов расхода воздуха для обеспечения безокислительного нагрева при неполном горении топлива. Полученные значения коэффициента расхода воздуха, отвечающие условиям безокислительного нагрева, очень близки к величинам, приведенным в работах [1,2]. Согласно этим работам, коэффициент расхода воздуха при сжигании природного газа, при котором дымовые газы являются безокислительными по отношению к железу при температурах 1200-1500 К, составляет 0,5...0,53. Это позволяет использовать полученное уравнение для расчета условий сжигания топлива в нагревательных печах.

Таким образом, разработанная программа может применяться для расчета состава газа, получаемого любым из наиболее часто используемых способов конверсии углеводородного сырья (паровой, углекислотной, воздушной), отличающихся природой окислителя для произвольного температурного интервала.

### Литература

1. Баскаков А.П. Скоростной безокислительный нагрев и термодинамическая обработка в кипящем слое. – М.: Metallurgy, 1972. – 336 с.
2. Окисление и обезуглероживание стали / Под ред. А.И.Ващенко. – М.: Metallurgy, 1972. – 336 с.
3. Лавров Н.В. и др. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 99 с.
4. Bourdil C. Les atmospheres controlees exothermiques utilisees dans les domaines de la metallurgie et du traitement thermique // Congress Association Technique de l'industrie du gas en Franse. – 1970. – P.29.
5. Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов. – Киев–Донецк: Вища школа, 1978. – 228 с.
6. Филиппов С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Metallurgy, 1967. – 280 с.
7. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Metallurgy, 1970. – 528 с.

© Лебедев А.Н., Гаплевская Н.И. 2007