

О. М. Гришин, А. А. Надточій, В. О. Петренко

Український державний університет науки і технологій (УДУНТ), Дніпро

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГАЗОКИСНЕВОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

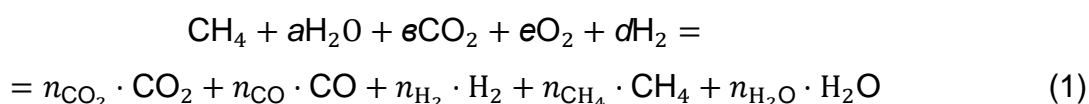
В даний час природний газ, у складі якого понад 85% становить метан, широко використовується у металургійному виробництві в якості енергетичного та технологічного газу. Формат використання метану в технологічних процесах у «сирому» вигляді при вдуванні в агрегат або через попередню його конверсію. Однією з важливих вимог до конвертованого газу є допустима кількість залишкового метану, яка для різних процесів коливається від 0,3 до 3 об. %. У процесі конверсії використовується вуглекислий газ, водяна пара і кисень, окремо, або суміші – комплексний окислювач. Доцільність дослідження термодинамічних закономірностей конверсії природного газу за спільної участі кисню, водяної пари та вуглекислого газу визначаються необхідністю подальшого вдосконалення технології отримання металізованих окатишів у шахтній печі. Використання кисню в процесі конверсії природного газу забезпечує можливість керувати тепловим режимом відновлювального агрегату. Представляє практичний інтерес організація конверсії газу на поверхні відновленого заліза, безпосередньо у відновлювальному агрегаті.

На основі спільного вирішення рівнянь матеріального балансу та рівнянь констант рівноваги реакцій конверсії метану виконано розрахунок рівноважного складу газової фази парової та парокисневої конверсії метану. Зіставлення цих даних показує, що якісні закономірності процесу за участю лише водяної пари зберігається і в присутності кисню. Так підвищення температури супроводжується зростанням ступеня конверсії метану (α). При цьому збільшується вміст відновлювальних компонентів ($\text{CO} + \text{H}_2$). Підвищення об'ємного вмісту водяної пари в дутті в присутності кисню у всіх випадках призводить до збільшення ступеня перетворення метану. При цьому зростає кількість окисних компонентів $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ у продуктах конверсії. Зростання тиску газу при парокисневій конверсії CH_4 так само, як і відсутність кисню, помітно зменшує ступінь конверсії. Однак із підвищенням температури негативний вплив тиску значно слабшає.

Цілком закономірно, що тенденції зростання ступеня конверсії природного газу і зниження відношення $(\text{H}_2 + \text{CO}) / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ у присутності кисню повинні зберегтися і посилюватися і в тому випадку, коли кисень вводиться до складу окислювачів на додаток до водяних парів, що подаються в дуття, тобто при збереженні відношення $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$.

Закономірності паровуглекислотно-кисневої конверсії CH_4 представляють безпосередній практичний інтерес стосовно і умов шахтної печі Midrex процесу, в якому в якості окислювачів використовується колошниковий газ, що містить CO_2 і H_2O . У реальних умовах шахтної печі вибір оптимальних витрат кисню визначається великою мірою енергетикою найпростіших реакцій конверсії метану, оскільки на повноту перетворення CH_4 кисень практично не впливає. З цієї точки зору, доцільно оцінювати величину теплових ефектів процесів конверсії CH_4 для деяких вихідних газових сумішей, рівновага яких розглянута.

У загальному вигляді процесу перетворення 1 молю метану за участю різних окислювачів і в присутності водню у вихідній газовій суміші може бути описаний загальним рівнянням:



Численні значення мольних коефіцієнтів продуктів реакції у правій частині рівняння (1) можуть бути розраховані для кожного конкретного випадку, виходячи з даних термодинамічних розрахунків рівноважних складів. Із закону Дальтона випливає:

$$n_i = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \cdot \%i}{100}, \quad (2)$$

де $\%i$ - об'ємний відсоток i -го компоненту.

Приймаючи при температурах, що становлять практичний інтерес (вище 1000К), концентрація CH_4 у продуктах конверсії дорівнює нулю ($n_{\text{CH}_4} = 0$), на підставі рівнянь матеріального балансу $1 + b = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}$; $2 + a + d = n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}$.

Звідки отримуємо: $\sum n_i = 3 + a + b + d$; $n_i = \frac{(3+a+b+d)}{100} \cdot \%i$.

З даних розрахунку випливає, що при заміні половини об'єму водної пари еквівалентною кількістю кисню в сумішах стехіометричного складу ендотермічність процесу конверсії CH_4 , а отже, і його енергоємність зменшується майже у 3 рази. Додаток до стехіометричної суміші (із співвідношенням $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$) 0,6 об'єму кисню призводить до виділення значної кількості тепла, яка в 2,5 рази перевищує тепловий ефект реакції конверсії CH_4 чистим киснем.

У разі, якщо при сталості відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ зростання надлишку окислювача досягається тільки в результаті збільшення кількості кисню, що вводиться всього на 0,1 мольного обсягу (від 0,6 до 0,7), спостерігається зростання кількості тепла, що виділяється, майже в 1,5 рази (від 103,86 до 158,27 кДж). Присутність водню у вихідній газовій суміші дещо знижує абсолютне значення ΔH° . Зі збільшенням кількості введеного H_2

екзотермічність процесу незначно зменшується, що пов'язано зі зміною вмісту ($H_2 + H_2O$) та ($CO + CO_2$) у продуктах конверсії.

Встановлено, що в умовах надлишку окислювачів додаткове введення кисню (до 5-7% у перерахунку на вихідну суміш, багату на відновників) дозволяє повністю компенсувати енергетичні витрати на проведення ендотермічних реакцій парової та вуглекислотної конверсії природного газу.

УДК 547.211:542.943

О. М. Гришин, А. А. Надточій, В. О. Петренко

Український державний університет науки і технологій, Дніпро

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ГАЗОКИСНЕВОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ

Аналіз термодинамічних особливостей конверсії природного газу на поверхні відновленого свіжого заліза свідчить про значні переваги процесу за участю окислювальної газової фази, що містить кисень. Результати дослідження кінетики каталітичного перетворення природного газу за допомогою CO_2 свідчать про те, що заміна окислювача вносить суттєві корективи у розвиток процесу. Зокрема, встановлено, що реакція вуглекислотної конверсії на поверхні каталізатора починає протікати з помітною швидкістю вище 873 К. При співвідношенні $CO_2/CH_4 \leq 0,5$ в газоподібних продуктах $P_{H_2} > P_{CO}$. Це свідчить про течію, поряд із зазначеною реакцією, реакцію розпаду метану. Швидкість реакцій парової та вуглекислотної конверсії описується одним і тим же рівнянням:

$$v = \frac{k \cdot P_{CH_4}}{1 + a \cdot P_{H_2O}/P_{H_2} + b \cdot P_{CO}} \quad (1)$$

де v - швидкість процесу; P_{CH_4} , P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO} - парціальний тиск відповідних газів; k – константа швидкості реакції; a , b – постійні при $T = \text{const}$.

Результати досліджень свідчать про те, що при нормальному тиску та температурі 973 К, киснева конверсія протікає в 10 разів швидше реакції парової та вуглекислотної конверсії. При загальній тривалості перебування газів у конверторі 0,4-0,5 с для повного зв'язування O_2 досить близько 0,05 с. Таким чином, літературні відомості дозволяють припустити значний вплив добавок O_2 в конвертовану суміш на швидкість каталітичного перетворення природного газу.