

ЛИТЕРАТУРА

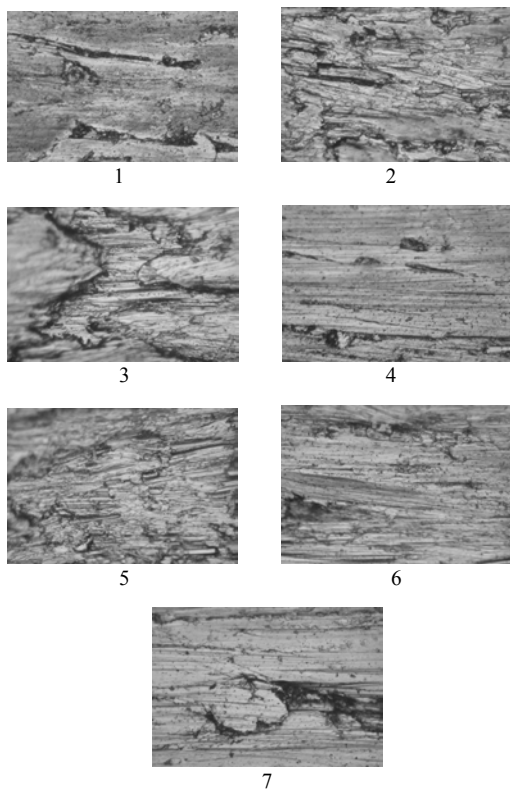


Рис. 10. Фотографии топографии поверхности образцов из стали 12ХНЗА после иглофрезерования ($\times 250$) в соответствии с условиями опытов (табл. 2)

ВЫВОД

Разработанные математические модели позволяют оптимизировать параметры режима иглофрезерования в зависимости от требований к шероховатости поверхности деталей.

1. **Технологические** основы обеспечения качества машин / К. С. Колесников [и др.]; под общ. ред. К. С. Колесникова. – М.: Машиностроение, 1990. – 256 с.

2. **Салуквадзе, В. С.** Иглофрезерная обработка поверхности металлов / В. С. Салуквадзе, В. М. Коптев // Экспресс-информация. Серия ХМ-9. – М.: ЦНИТИхимнефтемаш, 1986. – № 2. – С. 8.

3. **Салуквадзе, В. С.** Изменение свойств в поверхностном слое сплавов при иглофрезерной обработке / В. С. Салуквадзе, И. А. Другова // Расчет, сооружение и эксплуатация магистральных газопроводов. – М.: ВНИИСТ, 1980. – С. 93–102.

4. **Жоров, Ю. С.** Качество поверхности при иглофрезеровании / Ю. С. Жоров, В. А. Балдаев // Механизация тяжелых и трудоемких процессов в судостроении. – Л.: Румб, 1987. – С. 125–132.

5. **Моргулис, А. М.** Повышение эффективности диспергирования металлов методом иглофрезерования / А. М. Моргулис, Л. Н. Корчанова // Технология, организация и экономика машиностроительного производства. – М.: НИИИзмаш, 1982. – № 2. – С. 3–4.

6. **Schowoor, W.** Nadelfrasen-Eigenschaften und Ausichten / W. Schowoor, R. E. Koch // Fertigungstechnik und Betrieb. – 1982. –32. – № 6. – P. 343–349.

7. **Ящерицын, П. И.** Планирование эксперимента в машиностроении / П. И. Ящерицын, Е. И. Махаринский. – Минск: Вышэйш. шк., 1985. – 286 с.

8. **Поллард, Д.** Справочник по вычислительным методам статистики / Д. Поллард; пер. с англ. В. С. Западворова. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 344 с.

9. **Баршай, И. Л.** Обеспечение качества поверхности и эксплуатационных характеристик деталей при обработке в условиях дискретного контакта с инструментом / И. Л. Баршай. – Минск: УП «Технопринт», 2003. – 244 с.

Поступила 2.02.2007

УДК 662.7

РАСЧЕТ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИЙ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ПРИ ВОДОУГОЛЬНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ

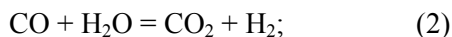
Канд. техн. наук, доц. НАЗАРОВ Н. С., инж. НАЗАРОВ И. Н.

Белорусский национальный технический университет

В [1] показано, что водоугольная газификация (ВУГ) углерода твердого топлива высокотемпературным паром, или (что одно и то же) разложение воды (высокотемпературного пара)

углеродом твердого топлива, описывается тремя химическими уравнениями:





Вклад каждой из реакций в общий продукт ВУГ оценивался по экспериментальным результатам газового анализа. Последовательность реакций (1)–(3) соответствует степени их полноты (завершенности) в состоянии газового равновесия.

На первом месте стоит основная, первичная, реакция (1). Две другие (2), (3) реакции – вторичные. Они смещают равновесный состав газообразного продукта ВУГ в сторону получения углекислого газа (CO_2) и метана (CH_4).

Непрерывная ВУГ представляет собой открытую систему, в которой исходными реагентами являются высокотемпературный водяной пар и углерод твердого топлива, непрерывно поступающие в реактивную зону генератора, а газообразные продукты реакции непрерывно покидают реактивную зону.

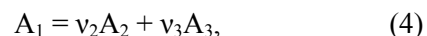
В установившемся процессе открытой системы скорость ввода (вывода) реагирующих веществ обычно постоянна. Система находится в стационарном равновесии, которое определяется скоростью протекания химических реакций и скоростью ввода (вывода) реагирующих веществ. В общем случае стационарное равновесие может устанавливаться на любом уровне. Может оказаться, что при очень малой скорости протекания химических реакций по сравнению со скоростью ввода (вывода) реагирующих веществ термодинамические возможности реакций будут реализованы не полностью, а лишь частично. Чаще всего, это решается опытным путем.

Рассмотрим случай, когда в открытой системе реакции газификации протекают быстро в сравнении с внешним воздействием (вводом, выводом) реагирующих веществ. В таком случае в газогенераторе через короткое время установится стационарное состояние, близкое к химическому равновесию в закрытой системе. На процесс ВУГ в рассматриваемом случае в основном будут влиять те же параметры, что и в закрытой системе, и в первую очередь, – константа химического равновесия. Соотношение между скоростью химических реакций и

скоростью ввода (вывода) реагирующих веществ (степенью внешнего воздействия) будет определять область применения полученных решений.

Связь между константой химического равновесия K и степенью завершенности реакций достаточно сложна и зависит от типа химических реакций [2].

Основная гетероидная реакция газификации (1) относится к типу



где ν_i – стехиометрические коэффициенты реакций; A_i – химические вещества.

Для этой реакции имеем

$$K = \frac{p_{A_2}^{\nu_2} p_{A_3}^{\nu_3}}{p_{A_1}} = \frac{\nu_2^{\nu_2} \nu_3^{\nu_3} \alpha^{\nu} p^{\nu-1}}{(1-\alpha)[1+(\nu-1)\alpha]^{\nu-1}}, \quad (5)$$

где p – общее давление; P_i – парциальные давления; α – степень диссоциации (превращения) вещества A_1 ; $\nu = \nu_2 + \nu_3$ – сумма стехиометрических коэффициентов правой части химического уравнения.

В уравнении ВУГ (1) веществом A_1 является водяной пар. Кроме того, известно [2], что в непрерывном способе ВУГ давление водяного пара близко к атмосферному, т. е. $p \approx 1$.

При $p = 1$ будем иметь

$$K = \frac{\alpha^2 p}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}. \quad (6)$$

Решение его относительно α будет

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{1+K}}. \quad (7)$$

По этому решению на рис. 1 построена кривая $\alpha - f(T)$, отражающая степень диссоциации (разложения) перегретого водяного пара по основной реакции ВУГ (1) в зависимости от температуры. При построении графика по зависимости $\alpha - f(T)$ и в дальнейшем остальных кривых $\beta - f(T)$, $\gamma - f(T)$ численные значения констант равновесия брались из приложения 3 [3].

Вторая химическая реакция ВУГ (2) осуществляется без изменения числа молекул в реак-

торе, так как суммы стехиометрических коэффициентов в левой и правой частях уравнения одинаковы, т. е. $\Delta\nu = 0$.

При смешивании реагирующих веществ в стехиометрическом соотношении для этого типа реакций получена [3, с. 276] зависимость

$$\sqrt{K} = \frac{\beta}{1-\beta}, \quad (8)$$

где β – степень образования вещества A_3 . В нашем случае – углекислого газа. Из зависимости (8) находим

$$\beta = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}, \quad (9)$$

согласно которой также на рис. 1 построен график $\beta - f(T)$, отражающий степень образования углекислого газа в зависимости от температуры. Численные значения констант равновесия для химической реакции (2) брались из [3].

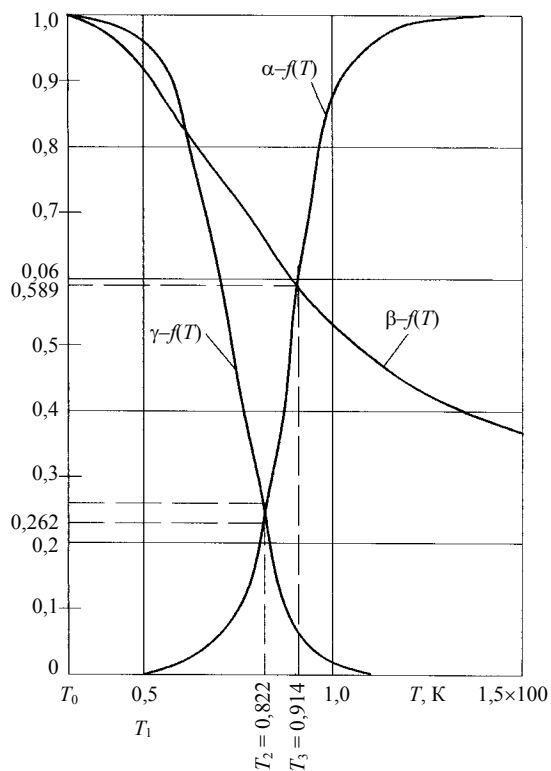


Рис. 1

Для третьей реакции (3) ВУГ имеем $\Delta\nu = -1$. Обозначив через γ мольное содержание метана

CH_4 в равновесной смеси, при общем давлении p парциальные давления для реакций газификации (3) будут: $P_{CH_4} = \gamma p$;

$$P_{H_2} = \frac{2}{3}(1-\gamma)p$$

и так как

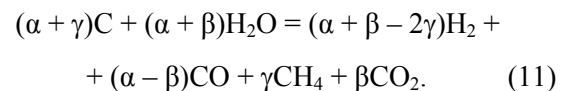
$$K_p = \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} = \frac{9}{4} \frac{\gamma}{(1-\gamma)^2 p},$$

$$\text{при } p = 1 \quad K_p = \frac{9}{4} \frac{\gamma}{(1-\gamma)^2}. \quad (10)$$

Решение равенства (10) в виде функции $\gamma - f(T)$ представлено на рис. 1.

Превращение в молях веществ при химическом взаимодействии, у которых стехиометрический коэффициент равен единице, равно степени завершенности реакций α, β, γ , но с учетом знака стехиометрических коэффициентов (слева химического равенства знак «-», справа – «+»).

В целом в процессе водоугольной газификации мольное превращение веществ равно коэффициенту соответствующего вещества суммарной реакции газификации [1]



Левая часть суммарной реакции газификации определяет превращения (расход) (в молях) исходных веществ (углерода топлива и воды):

$$n_C = \alpha + \gamma; \quad n_{H_2O} = \alpha + \beta. \quad (12)$$

Правая часть – содержание (в молях) веществ в газообразном продукте реакции:

$$n_{H_2} = \alpha + \beta - 2\gamma; \quad n_{CO} = \alpha - \beta; \\ n_{CH_4} = \gamma; \quad n_{CO_2} = \beta. \quad (13)$$

Общий объем сухого продукта (в молях) равен сумме всех газов, т. е.

$$\Sigma n_i = \alpha + \beta - 2\gamma + \alpha - \beta + \gamma + \beta = 2\alpha + \beta - \gamma. \quad (14)$$

На рис. 2 представлены превращения (в молях) всех реагирующих веществ ВУГ, постро-

енные по зависимостям (13), (14). Численные значения коэффициентов α , β , γ в зависимости от температуры брались из графиков рис. 1.

На рис. 2 нанесена кривая n_{H_2O}/n_C – функциональная зависимость отношения превращения (расхода) исходных веществ: воды и углерода топлива в зависимости от температуры газификации.

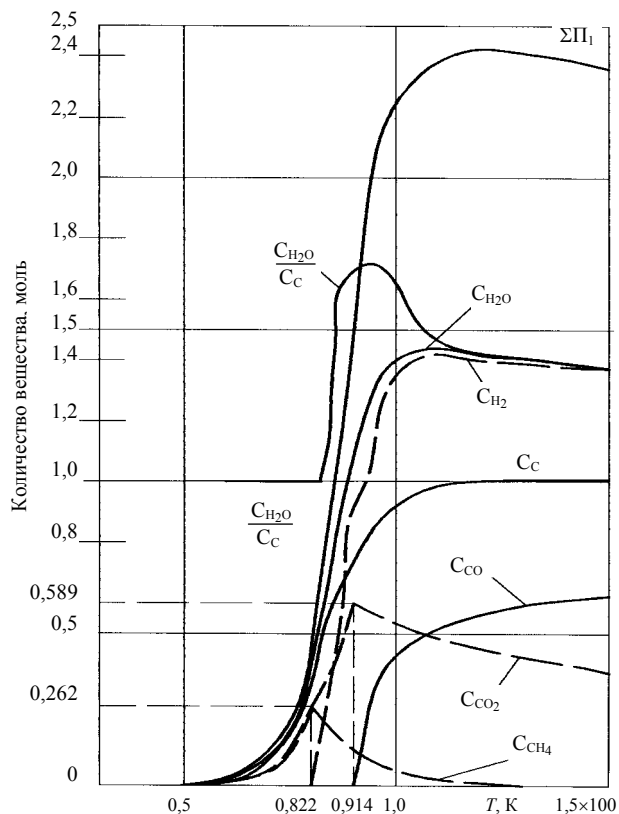


Рис. 2

На рис. 3 представлен процентный состав сухого продукта ВУГ в равновесном состоянии в зависимости от температуры.

Анализируя графики (рис. 1–3), видно, что ВУГ заметно начинается при температуре выше 550 К. На рис. 1 получены две характерные точки пересечения функции: 1) $\alpha - f(T)$ с $\gamma - f(T)$ и 2) $\alpha - f(T)$ с $\beta - f(T)$. Эти точки процесс ВУГ делят на три температурные интервала:

1) 550–822 К. В этом интервале $\alpha < \beta$ и $\alpha < \gamma$. Полнота реакций (2) и (3) может быть выше реакции (1). Однако реакции (2) и (3) – последовательные реакции (1), а это значит, что в

первом интервале температур они не могут быть реализованы полностью из-за недостатка исходных (для этих реакций) реагентов: угарного газа и водорода. Они вынуждены «подчиняться» основной реакции газификации (1), т. е. $\beta = \alpha$ и $\gamma = \alpha$. Тогда из (13) следует, что содержание в продукте ВУГ $CO = 0$ и $H_2 = 0$, а n_{CH_4} и n_{CO_2} равны α . Продукт ВУГ состоит из двух газов: наполовину из метана CH_4 и углекислого газа CO_2 . Отношение расходуемых исходных реагентов (воды к углероду) равно единице в мольном выражении веществ, а в весовом выражении составит $18:12 = 1,5$.

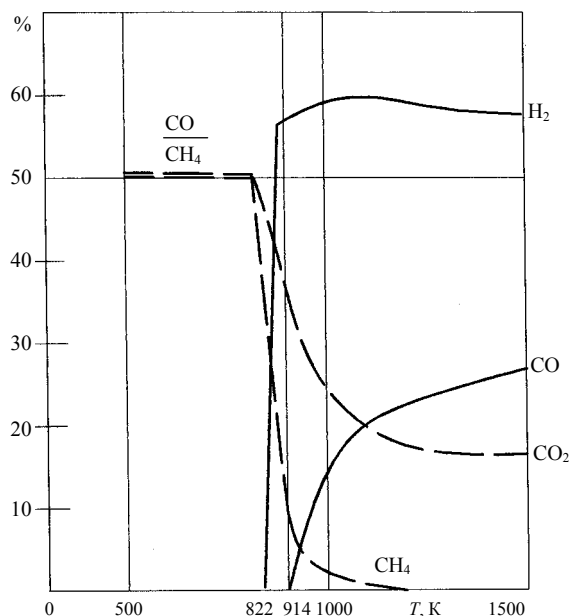


Рис. 3

В первом интервале температур отсутствуют вовсе промежуточные вещества (газы CO и H_2). Присутствует только суммарный продукт реакций (1)–(3). Удалив из продукта газификации весь балласт (водяной пар и углекислый газ), следует ожидать получения одного горючего газа метана CH_4 ;

2) второй интервал температур 822–914 К. В этом интервале $\alpha \leq \beta$, но $\alpha > \gamma$. В продукте газификации появляется водород, ибо $\beta = \alpha$, а $n_{H_2} = \alpha + \beta - 2\gamma = 2(\alpha - \gamma)$. При $\alpha > \gamma$ значение $n_{H_2} > 0$. Это «остаточный» водород реакции (1), который не смог вступить в химическое

взаимодействие по последовательной реакции (3).

В этом температурном интервале с ростом температуры снижается полнота реакции (3). Так как $n_{\text{CH}_4} = \gamma$, с уменьшением γ содержание метана в продукте будет снижаться с ростом температуры (рис. 2, 3).

Повышается содержание углекислого газа в продукте, однако этот рост значительно медленнее по сравнению с увеличением содержания водорода (наклон соответствующих линий содержания веществ).

Отношение $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{C}}} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \gamma} = \frac{2\alpha}{\alpha + \gamma}$ растёт с

увеличением температуры ВУГ, так как при этом уменьшается γ . Максимального значения 1,7 отношение $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{C}}$ достигает при $T = 914$ К. При максимальном молярном отношении между расходуемыми веществами ($n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{C}}$) по весу воды требуется в 2,55 (1,7×1,5) раза больше углерода топлива;

3) третий температурный интервал при $T > 914$ К, где выше 914 К $\alpha > \beta > \gamma$. В продукте газификации появляется угарный газ. Это – угарный остаточный газ реакции (1), не вступивший в реакцию (2). Все три химические реакции ВУГ (1)–(3) «работают» по своим законам. Состав продукта ВУГ (в молях) рассчитывается по равенствам системы (13), а концентрация газов в продукте – по отношению равенств (13) к суммарному объёму сухого продукта ВУГ (14).

В третьем температурном интервале вблизи $T \approx 1300$ К величина $\gamma \rightarrow 0$. Ниже этой температуры в продукте ВУГ должны присутствовать все четыре «расчетных» газа, выше – не должно быть метана. Из оставшихся трех газов (водорода, угарного и углекислого) с увеличением температуры ВУГ растёт в продукте только содержание угарного газа. Содержание углекислого газа и водорода снижается. Изменение содержания углекислого газа обратно пропорционально содержанию угарного газа. Можно предположить, что выше исследуемых темпе-

ратур (1500 К), которые могут быть получены, например, в паровом плазмотроне, содержание в продукте ВУГ углекислого газа будет минимальным, а содержание угарного газа сравняется с содержанием водорода. Водоугольная газификация будет описываться только одной основной термохимической реакцией (1).

Из исследуемых в работе характеристик ВУГ независимыми являются температура и отношение концентраций исходных реагентов: воды и углерода. Углерод находится в твердом состоянии. Его концентрация в топливе будет определяться только природой и способом подготовки рабочего топлива. Для одного и того же рабочего топлива концентрацию в нем углерода можно считать постоянной.

Водяной пар также имеет постоянную концентрацию (плотность) при одной и той же температуре. В процессе ВУГ отношением $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{C}}$ представляется возможным управлять только за счет скорости подачи перегретого водяного пара.

ВЫВОД

Таким образом, управляющими параметрами ВУГ могут быть температура и скорость подачи перегретого водяного пара. Интенсифицирующими факторами ВУГ будут способы подготовки рабочего топлива различного происхождения, обеспечивающие максимальную концентрацию и развитие поверхности контакта (зернистости) углерода топлива с перегретым водяным паром и их перемешивание, например ВУГ, в «кипящем» слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров, Н. С. Водоугольная газификация / Н. С. Назаров [и др.] // Вестник БНТУ. – 2006. – № 2.
2. Физическая химия / под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. – Т. 1.
3. Исаев, С. И. Курс химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1986.

Поступила 13.01.2006