

УДК 662.761:662.762:662.763

АЛГОРИТМ ТА ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

Концевой А.Л., Концевой С.А., Васенко Л.В.

АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА РАСЧЕТА ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ

Концевой А.Л., Концевой С.А., Васенко Л. В.

ALGORITHM AND PROGRAM FOR CALCULATIONS OF COAL GASIFICATION

Kontsevovoy A.L., Kontsevovoy S.A., Vasenko L.V.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
kontsev@xtf.kpi.ua

Розроблено алгоритм та програму розрахунку в середовищі MATHCAD рівноважного складу газу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається паро-киснево-повітряній газифікації. Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу процесу. Вивчено вплив температури і надлишку водяної пари на рівноважний склад компонентів і ступінь газифікації.

Ключові слова: газифікація вугілля, термодинаміка, математична модель, рівноважний склад

Разработаны алгоритм и программа расчета в среде MATHCAD равновесного состава газа с учетом количества и состава угля, который подвергается паро-кислородно-воздушной газификации. Особенностью предложенной математической модели является возможность составления материального баланса процесса. Изучено влияние температуры и избытка водяного пара на равновесный состав компонентов и степень газификации

Ключевые слова: газификация угля, термодинамика, математическая модель, равновесный состав

An algorithm and a program in MATHCAD for calculations of the equilibrium composition of gas with consideration of quantity and composition of coal which undergoes the steam-oxygen-air gasification are developed. The peculiarity of proposed model is the possibility of the material balance to be created. The influence of temperature and excess steam on the equilibrium composition of components and the degree of gasification were studied.

Keywords: coal gasification, thermodynamics, mathematical model, equilibrium composition

1. Вступ

Газифікація твердого палива широко використовувалася до 60-х років минулого століття і була витиснена конверсією природного газу. В умовах обмежених запасів нафти і газу в Україні виникає необхідність перегляду структури паливно-

енергетичного комплексу країни і переорієнтація його на більш широке застосування вугілля.

Раціональне використання твердого палива передбачає переробку твердого палива у вуглеводневу сировину та водень шляхом його газифікації. За геологічними запасами викопного вугілля [Україна](#) посідає перше місце в Європі і восьме місце в світі. Розвідані запаси вугілля в Україні складають 34,0 млрд. т умовного палива або близько 50 млрд. т (станом на 1998 р.). Прогнозні запаси – близько 120 млрд. т. В структурі балансових запасів представлені всі марки вугілля від бурого до високометаморфізованих антрацитів, при цьому вугілля характеризується порівняно великою зольністю – близько 25%.

2. Постановка проблеми

Газифікація – високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачами, що проводиться з метою отримання суміші горючих газів (H_2 , CO , CH_4). Як окиснювачі або газифікуючі агенти застосовують кисень, водяну пару або суміш цих речовин. У залежності від складу, співвідношення початкових речовин, температури, тиску і тривалості взаємодії можна отримати газові суміші різного складу. Вибір виду газифікації визначається складом генераторного газу та подальшим його використанням (газ для енергетичних установок, синтез-газ для виробництва аміаку, метанолу чи водню та ін.) [1– 4].

3. Аналіз досліджень і публікацій

Рівноважний склад генераторних газів залежить від умов процесу газифікації (температури, тиску, складу і виду дуття). Існуюча методика термодинамічного розрахунку [2] передбачає рішення системи шести рівнянь методом послідовних наближень і визначає склад генераторного газу, отриманого при газифікації ідеального вугілля, яке на 100% складається з вуглецю. Враховуючи рік видання, скоріш за все ці розрахунки були здійснені без використання комп'ютерів. При цьому відсутні відомості про вихід генераторного газу і ступінь газифікації вугілля, а також про термодинамічний розрахунок з врахуванням реальних складів вугілля та дуття. Отримані результати можуть бути використані тільки для визначення впливу параметрів процесу на відсотковий склад генераторного газу.

4. Мета роботи

Розробити універсальні алгоритм та програму розрахунку рівноважного складу генераторного газу і складання матеріального балансу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається паро-киснево-повітряній (паровій, повітряній, паро-кисневій або пароповітряній) газифікації.

5. Модель термодинамічного розрахунку

З термодинамічної точки зору реакції (1 – 3) достатньо повно описують різноманітні методи газифікації:



КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Константи рівноваги за температури T , K визначають з наступних формул:

$$Kp1 = P_{CO}^2 / P_{CO_2}; \quad Kp2 = (P_{CO} \cdot P_{H_2O}) / (P_{CO_2} \cdot P_{H_2}); \quad Kp3 = P_{CH_4} / P_{H_2}^2;$$

$$\lg Kp1 = -8947,7/T + 2,4673 \cdot \lg(T) - 0,0010824 \cdot T + 1,16 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,772;$$

$$\lg Kp2 = -2217,5/T - 0,297 \cdot \lg(T) - 0,0003525 \cdot T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26;$$

$$\lg Kp3 = 3348/T - 5,95 \cdot \lg(T) + 0,00186 \cdot T - 1,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 11,79.$$

Наступний алгоритм базується на попередньому розрахунку вихідних об'ємів газів, що утворюються при взаємодії певної кількості вугілля з окисниками згідно умовно незворотної брутто реакції (4) та допоміжних реакцій (5, 6), які перебігають при газифікації вугілля реального складу:



де

$n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 0, n_4 = 2, n_5 = 0$ для повітряного дуття;

$n_1 = 1, n_2 = 0, n_3 = 1, n_4 = 1, n_5 = 1$ для парового дуття;

$n_1 = 3, n_2 = 1, n_3 = 1, n_4 = 3, n_5 = 1$ для паро-киснево-повітряного дуття;



Цей прийом дозволяє задати кількість і склад вихідного газу, що за оборотними реакціями (1 – 3) визначає рівноважний склад генераторного газу.

При проведенні повітряної газифікації вугілля, в складі якого наявна сірка, утворюється суміш H_2S та SO_2 . При виконанні термодинамічного розрахунку важко врахувати в якому співвідношенні утворюються ці газу. Враховуючи те, що в складі вугілля присутній водень в такій кількості, якої достатньо для повного зв'язування сірки до H_2S , можна припустити, що в генераторному газі буде наявний тільки H_2S , а можливістю утворення SO_2 можна знехтувати. Для інших видів газифікації враховано утворення лише H_2S , оскільки парове дуття призводить до надлишку водню.

Для парового дуття в реакції (4) не передбачена наявність кисню, але кисень може бути наявний в складі вугілля, для такого випадку передбачені розрахунки за реакцією (6).

Щоб визначити рівноважний склад генераторного газу, необхідно розрахувати ступені перетворення: x – по CO , y – по CO_2 , та z – по H_2 реакцій (1 – 3), відповідно. Для цього складена система 3-х рівнянь (7) – залежності констант рівноваги від рівноважних концентрацій (парціальних тисків) відповідних компонентів, виражених через їх вихідні об'єми та ступені перетворення. Рівноважний склад генераторного газу можна визначити за наступними рівняннями, m^3 :

$$V_{CO}^k = V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{CO_2}^k = V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x/2 - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{H_2O}^k = V_{H_2O}^0 + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{H_2}^k = V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y;$$

$$V_{CH_4}^k = V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z/2;$$

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

$$V_{H_2S}^k = V_{H_2S}^0;$$

$$V_{N_2}^k = V_{N_2}^0;$$

де V_i^k – об'єм компоненту генераторного газу у стані рівноваги; V_i^0 – об'єм компоненту вихідного газу – визначення цих об'ємів робиться в попередніх розрахунках згідно стехіометрії реакцій (4 – 6) з врахуванням кількості і складу вугілля та дуття.

Оскільки молярна частка компоненту $N_i^k = V_i^k / \sum V_i^k$, а його парціальний тиск $P_i^k = N_i^k \cdot P$ (P – загальний тиск, атм), після ряду перетворень система трьох рівнянь приймає вид:

$$\left\{ \begin{aligned} Kp1 &= \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)^2}{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z/2 + V_{CH_4}^0 + V_{H_2S}^0 + V_{N_2}^0) \cdot (V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x/2 - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)} \cdot P \\ Kp2 &= \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y) \cdot (V_{H_2O}^0 + (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)}{(V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x/2 - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y) \cdot (V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)} \\ Kp3 &= \frac{(V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z/2) \cdot (V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z/2 + V_{CH_4}^0 + V_{H_2S}^0 + V_{N_2}^0)}{(V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z - (V_{CO}^0 \cdot x/2 + V_{CO_2}^0) \cdot y)^2 \cdot P} \end{aligned} \right. \quad (7)$$

Система рівнянь (7) є універсальною для всіх видів дуття. Вид дуття впливає на визначення об'ємів компонентів вихідного газу V_i^0 .

Рішення систем здійснювалося в системі MATHCAD. З метою перевірки адекватності запропонованої математичної моделі у вигляді системи трьох рівнянь, виконано розрахунок для ідеального вугілля і стехіометричної кількості пари і кисню (повітря збагачене киснем): $n_2 = 1$, $n_3 = 1$ для реакції (4) (таблиця 1). Відхилення отриманих результатів від довідкових даних [2] є незначним і знаходиться в межах прийнятної похибки, що дозволяє використовувати цю модель в розрахунках з реальними складами вугілля та дуття. Відмітимо, що наші попередні розрахунки в середовищах QBASIC і MATHCAD, виконані згідно методики [2], співпадають з результатами саме стовпчика 6 таблиці 1.

Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу, при цьому розраховується необхідна кількість дуття певного складу на задану масу вугілля – стовпчик 2, кількість вихідного газу, що утворюється згідно реакцій (7 – 9) – стовпчик 3, кількість і склад отриманого генераторного газу – стовпчики 4 – 6. Внаслідок можливого протікання реакції (1), що проявляється особливо при низьких температурах, в стовпчику 4 надано масу вуглецю, що не прореагував.

В таблицях 2 і 3 надано вплив температури і складу дуття на результати розрахунків маси вугілля, що не прореагувало (вихідна маса дорівнює 100 кг), ступеней перетворення за реакціями (1 – 3) і рівноважного складу.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що при стехіометричному співвідношенні пари і кисню (таблиця 2) спостерігається неповне використання вугілля від 19,2 (900°C) до 0,223 кг (1300°C). При надлишку пари (таблиця 3) рівновага реакції (2) зміщується в напрямку утворення CO_2 і H_2 (від'ємні значення y , починаючи з температури 800°C), що сприяє зсуву рівноваги реакції (1) в напрямку

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ
ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ**

утворення CO, а рівноваги реакції (3) – в напрямку утворення метану. Для перебігу цих реакцій необхідна додаткова кількість вуглецю (від'ємні значення m , починаючи з температури 865°C, таблиця 3), оскільки початково задана кількість вугілля (100 кг) враховується в розрахунках згідно реакції (7).

Таблиця 1

Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу,
отриманого з ідеального вугілля

Температура 900 °С, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N ₂ /O ₂ = 1; H ₂ O/O ₂ = 1						
Компонент	Прихід, кг	Вихідний газ, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м ³ .	Рівноважний склад, % об.	Довідкові дані, % об.
1	2	3	4	5	6	7
Вугілля	100,00		19,20			
Пар	50,00					
O ₂	88,89					
N ₂	77,78					
CO ₂		0,00	52,65	26,804	9,98	11,05
CO		233,33	150,78	120,624	44,93	43,10
H ₂		5,56	3,84	43,001	16,02	16,10
CH ₄		0,00	2,42	3,393	1,26	1,04
N ₂		77,78	77,78	62,222	23,18	23,42
H ₂ O		0,00	9,99	12,435	4,63	5,29
Всього	316,67	316,67	316,67	268,479	100,00	100,00

Таблиця 2

Вплив температури на параметри газифікації
(тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N₂/O₂ = 1; H₂O/O₂ = 1)

Тем-ра	Маса	Ступінь перетворення			Рівноважний склад газу, %					
		x	y	z	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O
T, °C	m, kg									
900	19,2	0,42	0,317	0,109	9,98	44,93	16,02	1,26	23,2	4,631
1000	7,561	0,177	0,354	0,076	3,64	54,59	17,67	0,81	21,3	2,0
1050	4,451	0,11	0,378	0,063	2,13	56,88	18,21	0,66	20,8	1,3
1100	2,576	0,069	0,403	0,052	1,26	58,21	18,61	0,53	20,5	0,854
1150	1,474	0,044	0,427	0,043	0,76	58,96	18,91	0,44	20,4	0,57
1200	0,829	0,028	0,45	0,036	0,47	59,4	19,14	0,36	20,2	0,389
1300	0,223	0,013	0,491	0,025	0,20	59,8	19,43	0,26	20,1	0,192

Таблиця 3

Вплив температури на параметри газифікації
(тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: $N_2/O_2 = 1$; $H_2O/O_2 = 2$)

Тем-ра	Маса	Ступінь перетворення			Рівноважний склад газу, %					
		x	y	z	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	H_2O
600	41,488	0,997	0,098	0,505	31,734	3,643	8,193	5,938	23,52	26,971
700	31,836	0,791	0,071	0,463	27,732	11,846	13,571	5,047	21,823	19,98
800	14,381	0,417	-0,571	0,387	18,949	26,888	18,718	3,734	19,299	12,411
860	0,857	0,128	-2,741	0,333	12,742	37,03	21,161	2,95	17,726	8,39
865	-0,281	0,104	-3,37	0,328	12,254	37,821	21,339	2,889	17,605	8,093
870	-1,411	0,08	-4,636	0,324	11,774	38,597	21,512	2,829	17,486	7,802

Результати термодинамічних і матеріальних розрахунків для вугілля реального складу за запропонованою нами методологією надано в роботі [5]. Порівняння отриманих результатів свідчить про досить суттєву різницю складу генераторного газу для ідеального і реального вугілля за однакових умов газифікації.

Висновки

Отримані результати підтверджують можливість використання алгоритму і розробленої програми в середовищі MATHCAD для розрахунку рівноважного складу генераторного газу, отриманого газифікацією вугілля. Вивчено вплив температури і складу дуття на вміст компонентів генераторного газу. Багатоваріантна розрахунки визначають температуру початку повного перетворення вугілля. Викладеного матеріалу достатньо для того, щоб зробити власну програму розрахунку окремого виду газифікації.

Література

1. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. Основи хімії і фізики горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.
2. Справочник азотчика. / Под редакцией Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. – 492 с.
3. Jarungthammachote S., Energy A. Dutta Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. – Field of Study, School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology, P.O. Box 4, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand, Received 9 August 2006. – 10 p.
4. Higan Christopher, Van der Burgt Maarten Gasification. – Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, USA, 2003. – 390 p. – ISBN 0-7506-7707-4.
5. Концевой А.Л., Голубева М.В. Термодинамічні аспекти газифікації вугілля з врахуванням його складу та складу дуття. III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю. Україна, Вінниця, 21 – 24 вересня 2011 р. Збірник наукових статей, т.2, с. 581 – 584.