

концентраций электронов и примесей в сечениях на расстояниях  $X_n/d = X_n$ , 50 и 100 от места впрыска добавок ( $X_n \approx 6d$ ) для варианта II.

Анализ результатов, представленных на рис. 2—4, говорит о сильной зависимости  $n_e$  от  $c_0^N$  и  $c_0^F$ , оказывающих ионизирующее и деионизирующее воздействие. Для одинакового падения  $n_e$  необходимо иметь для варианта I величину  $c_0^F$ , более чем на 2 порядка большую, чем для варианта II. Эффективность Na также сильно падает с уменьшением  $\rho_\infty$ , а следовательно, со снижением скоростей химических реакций.

Чтобы лучше выяснить влияние термодинамической неравновесности и, прежде всего, отличия  $T_e$  от  $T$  на химическую кинетику, рассмотрены (кроме основного четырехтемпературного варианта) еще две модели: полного термодинамического равновесия ( $T = T_e = T_{kO} = T_{kN}$ ) и трехтемпературного варианта с  $T_e = T_{kN}^H$ .

Расчеты показали, что учет отрыва  $T_e$  от  $T$  мало сказывается при впрыске Na из-за слабой зависимости констант скоростей химических реакций с участием Na и  $e^-$ :  $Na + e^- \rightarrow Na^+ + 2e^-$ ,  $Na^+ + e^- + M \rightarrow Na + M$  — от температуры (см. рис. 2, б и 3 для варианта  $c_0^N = 10^{-1}$ ). Однако это влияние оказывается существенным, если добавляется фтор. Причем оно начинает проявляться после того, как достаточное количество  $F_2$  диссоциирует до  $F$ , так как именно константа скорости реакции  $F + e^- + M \rightarrow F^- + M$  сильно зависит от температуры. Это наглядно видно на рис. 2, б и 4 для  $c_0^F = 10^7$  и на рис. 2, а для  $c_0^F = 10^{-4}$ . Необходимо отметить, что в случае чистого воздуха величина  $n_e$ , вычисленная в общем случае четырехтемпературного приближения, отличается не более чем в два раза от значения, определенного по трехтемпературной модели с  $T_e = T_{kN}^H$ , и не более чем в 1,5 раза от  $n_e$ , рассчитанного в случае полного термодинамического равновесия при  $T_e = T = T_{kO} = T_{kN}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование гиперзвуковых следов. Обзор ЦАГИ, № 407, 1973.
2. Ладнова Л. А., Скурин Л. И. — В кн.: Течение вязкого и псевязкого газа. Двухфазные жидкости. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1980.
3. Легнер М. Г., Финсон Г. А. РТК, 1977, 3, 160.
4. Неравновесная ионизация при движении гиперзвуковых летательных аппаратов. Обзор ЦАГИ, № 527, 1977.
5. Дан М., Лорди И. РТК, 1969, 11, 62.
6. Зейберг С. Л., Блейх Г. Л. РТК, 1964, 8, 46.
7. Безменов А. Е., Алексашенко В. А. Радиофизические и газодинамические проблемы прохождения атмосферы. — М.: Машиностроение, 1982.

Поступила в редакцию 22/VIII 1986

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ КОКСА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

*Е. С. Головина, Р. А. Калинин, А. А. Левицкий,  
Ю. А. Мирозин, Л. С. Полак, О. С. Юсим*

(Москва)

Газификация твердого топлива позволяет получать синтез-газ и газообразное синтетическое топливо, наиболее чистое в экологическом отношении. В работе поставлена задача математического моделирования процесса газификации факела мелкозернистого кокса и проведены расчеты для двух крайних случаев: 1) значительный избыток топлива, высокая температура нагрева топлива — режим, характерный для энергетических процессов (в частности, для реактора водяного газа замкнутой энерготехнологической схемы переработки топлива); 2) значительный избыток окислителя, высокая температура газа-окислителя и холодное

или слабонагретое топливо — режим, характерный для плазменной или парокислородной газификации углей.

Настоящая статья посвящена рассмотрению первого варианта. Расчеты проведены для газификации водяным паром коксов ирша-бординского (I) и кузнецкого (II) углей. Задача состояла в получении картины газообразования по длине факела: состава продуктов газификации, температур, скоростей потока газа и частиц кокса, скоростей реакций и степени использования топлива.

1. При составлении математической модели процесса приняты следующие допущения: 1) стационарность процесса и его одномерность; 2) монофракционный состав топлива; 3) отсутствие градиента температур по радиусу частицы; 4) для газов справедлив закон идеального состояния; эти допущения позволили использовать систему обыкновенных дифференциальных уравнений [1].

Модель включает уравнения:

— неразрывности для компонентов (при условии постоянства сечения реактора)

$$\frac{d}{dx}(\rho_i v_i) = \mu_i f_i, \quad (1)$$

где  $f_i$  — химический источник;  $\mu_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента; — сохранения импульса для двухфазной системы

$$\frac{d}{dx}(\rho_s v_s^2 + \rho_g v_g^2 + p) = 0 \quad (2)$$

( $\rho_i$  — плотность (на единицу объема реактора)  $i$ -го компонента;  $\rho_g$ ,  $\rho_s$ ,  $v_g$  и  $v_s$  — плотности и скорости газовой и твердой фаз соответственно;  $p$  — давление);

— движения частиц

$$\frac{dv_s}{dx} = \left\{ \frac{c_d \pi R_s^2 (v_g - v_s)^2}{2Mv_s}, \quad (3) \right.$$

$$c_d = \begin{cases} \frac{24}{Re} (1 + 0,15 Re^{0,687}), & Re < 1000, \\ 0,44, & Re \geq 1000 \end{cases}$$

( $R_s$  — радиус частицы;  $M$  — ее масса);

— температуры частицы с учетом конвективного переноса тепла, излучения и тепла химической реакции

$$Mc_{p,s} \frac{dT_s}{dx} = 4\pi R_s^2 \left[ \frac{Nu \lambda}{2R_s} (T_g - T_s) + \epsilon \sigma (T_w^4 - T_s^4) \right] + \frac{\sum Q_{s,j} w_{j,s}}{N}, \quad (4)$$

где  $c_{p,s}$  — теплоемкость частицы;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа;  $\sigma$  — коэффициент излучения абсолютно черного тела;  $\epsilon$  — степень черноты пылеугольного факела ( $\epsilon = 0,35$ );  $Q_{s,j}$ ,  $w_{s,j}$  — теплота и скорость  $j$ -й гетерогенной реакции;  $N$  — концентрация частиц в единице объема;  $\sigma = 5,67 \cdot 10^7$  Вт/(м<sup>2</sup> · град);

— температуры газа

$$\sum c_{p,i} c_i v_g \frac{dT_g}{dx} = 4\pi R_s^2 N \frac{Nu \lambda}{2R_s} (T_s - T_g) + \sum Q_{g,j} w_{g,j} \quad (5)$$

( $c_{p,i}$ ,  $c_i$  — мольная теплоемкость и концентрация  $i$ -го компонента;  $Q_{g,j}$ ,  $w_{g,j}$  — теплота и скорость  $j$ -й гомогенной реакции);

— времен пребывания в реакторе газа  $\tau_g$  и частицы  $\tau_s$

$$\frac{d\tau_g}{dx} = \frac{1}{v_g}, \quad \frac{d\tau_s}{dx} = \frac{1}{v_s}. \quad (6)$$

Для замыкания системы использовалось уравнение состояния идеального газа

$$p = RT_g \sum_{i=1}^k c_i. \quad (7)$$

Т а б л и ц а 1

Кокс	Реакция	$k_0$	$E$ , кДж/моль	Ссылка
I	1. $C + H_2O = CO + H_2$	13,2	87,9	—
	2. $C + CO_2 = 2CO$	$1,8 \cdot 10^5$	180	[7]
	3. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	$2,8 \cdot 10^3$	12,6	[8]
	4. $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$	$1,4 \cdot 10^5$	48,2	[8]
	5. $C + O_2 = CO_2$	$7 \cdot 10^6$	170,4	[9]
II	1. $C + H_2O = CO + H_2$	$3,6 \cdot 10^5$	180	[7]
	2. $C + CO_2 = 2CO$	$1,8 \cdot 10^5$	199,3	[7]

Примечание. Для реакций 3, 4 размерность  $k_0$  — л/(моль $\times$ с), для остальных — м/с.

При расчете  $c_d$  и  $Nu$  использовались рекомендации, приведенные в [2, 3]. Интегрирование системы дифференциальных уравнений (4) — (7) проводилось методом Гира с использованием переработанной версии программы [4]. Приведенная модель может быть использована для расчета процесса газификации и горения кокса. В работе [5] аналогичной моделью описан процесс горения углерода.

2. Расчеты проводились для следующих условий. Нагретый мелкодисперсный кокс фракции 100 мкм вводится в поток водяного пара заданной температуры и нормального давления. Рассматривалась газификация факела: богатого топливом, когда массовое соотношение водяного пара и топлива  $G = \frac{g_{H_2O}}{g_C}$  составляет 0,2 и 0,5; с равным массовым соотношением пара и топлива; газификация таких систем с добавкой кислорода до 30 %; при различных начальных температурах нагрева топлива и газа:

- 1)  $T_s^0 = 2000$  К,  $T_g^0 = 650$  К,  $O_2 = 0$ ;
- 2)  $T_s^0 = 2000$  К,  $T_g^0 = 650$  К,  $O_2 = 30$  %;
- 3)  $T_s^0 = T_g^0 = 1500$  К,  $O_2 = 0$ ;
- 4)  $T_s^0 = T_g^0 = 1500$  К,  $O_2 = 30$  %;
- 5)  $T_s^0 = T_g^0 = 2000$  К,  $O_2 = 0$ .

Начальная скорость газового потока выбиралась равной 10 м/с, потока твердого топлива — 1 м/с. Химическая схема процесса и кинетические константы приведены в табл. 1. Принимался первый порядок реакции. Химический источник в уравнениях сохранения массы ( $f_i = k_i c_i$ ) для пористого тела выражается суммарной константой скорости реакции  $\bar{k}_i$ , которая зависит как от истинной кинетики реакции, так и от закономерностей массообмена, структуры реагирующего тела [6]

$$\bar{k}_i = \frac{(1 + h_i S_i) S}{1/k_i + 1/\beta}, \quad (8)$$

где  $h_i = \sqrt{\frac{D'_i}{k_i S_i}}$ ;  $\beta = \frac{D_i}{2R_s} Nu_{п,ф}$ ;  $S$ ,  $S_i$  — внешняя и внутренняя поверхности частиц, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $k_i$  (м/с) — кинетическая константа скорости соответствующей реакции;  $D_i$  — коэффициент диффузии газа во внешнем пространстве;  $D'_i$  — коэффициент диффузии газа в пористой среде.

Наиболее неопределенная величина в (8)  $S_i$ . Для кокса ирша-бординского угля  $S_i$  (м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>) определялась методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и учитывалось, что реакционная поверхность не равна поверхности БЭТ. По рекомендации [10] принималось, что реакционная поверхность составляет 5 %  $S_i$ , определенной методом БЭТ.

Таблица 2

Кокс	$T_s^0 = T_g^0$	G	L=0,1 м						L=1 м						L=10 м						
			H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Ω	$T_g/T_s$	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Ω	$T_g/T_s$	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Ω	$T_g^L/T_s^L$	$T_s^L$
I	1500	1,0	80,5	0,4	9,2	9,9	0,88	$\frac{1418}{1242}$	59,5	5,0	12,5	23,0	0,81	$\frac{1244}{1128}$	29,4	13,4	14,3	42,9	0,79	985	967
	1500	0,5	67,8	0,6	15,2	16,4	0,89	$\frac{1373}{1243}$	41,8	5,5	20,9	31,8	0,83	$\frac{1176}{1108}$	15,4	12,2	23,6	48,8	0,81	1004	1002
	1500	0,2	41,8	0,5	28,3	29,4	0,90	$\frac{1325}{1262}$	17,6	3,3	36,1	43,0	0,85	$\frac{1155}{1130}$	3,3	4,2	42,0	50,5	0,84	963	956
	2000	1,0	62,8	0,4	18,4	18,4	0,80	$\frac{1814}{1452}$	37,1	4,0	25,6	33,3	0,65	$\frac{1498}{1284}$	12,8	8,4	31,2	47,6	0,49	1081	1058
	2000	0,5	41,6	0,4	28,3	29,7	0,82	$\frac{1734}{1470}$	18,8	2,5	36,4	42,3	0,72	$\frac{1398}{1278}$	4,0	3,6	42,2	50,2	0,64	1066	1058
	2000	0,2	14,4	сл.	42,8	42,8	0,86	$\frac{1682}{1562}$	1,8	сл.	49,1	49,1	0,80	$\frac{1452}{1426}$	сл.	сл.	50,0	50,0	0,80	1228	1222
II	1500	1,0	72,8	0,6	12,7	13,9	0,86	$\frac{1371}{1153}$	54,2	5,8	14,3	25,7	0,77	$\frac{1205}{1098}$	30,5	13,6	14,4	41,5	0,67	1011	999
	1500	0,5	55,1	0,8	20,9	23,2	0,86	$\frac{1306}{1152}$	35,5	6,0	23,0	35,5	0,79	$\frac{1139}{1084}$	17,6	11,8	22,7	47,9	0,75	995	991
	1500	0,2	24,3	0,6	37,0	38,1	0,87	$\frac{1244}{1172}$	11,3	3,1	39,5	46,1	0,83	$\frac{1117}{1048}$	3,4	4,0	42,0	50,6	0,81	1023	1022
	2000	1,0	50,4	0,7	23,7	25,2	0,73	$\frac{1733}{1256}$	27,7	4,8	28,9	38,6	0,59	$\frac{1414}{1198}$	11	7,7	32,9	48,4	0,47	1080	1065
	2000	0,5	25,2	0,6	36,4	27,8	0,75	$\frac{1629}{1274}$	9,5	2,6	41,8	46,1	0,67	$\frac{1304}{1206}$	2,4	2,3	45,4	49,9	0,63	1080	1073
	2000	0,2	сл.	сл.	50	50	0,83	$\frac{1592}{1461}$	сл.	сл.	50	50	0,83	$\frac{1465}{1453}$	сл.	сл.	50	50	0,83	1251	1245

Примечание. Компоненты продуктов в %;  $T_g$ ,  $T_s$  в К.

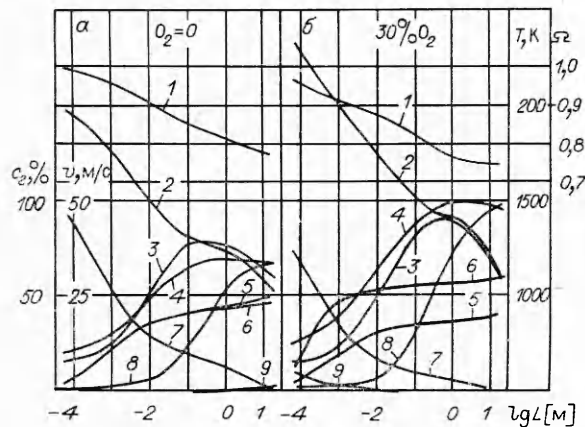


Рис. 1. Распределение по длине реактора  $L$  продуктов газификации кокса I при  $T_s^0 = 2000$  К,  $T_g^0 = 650$  К,  $G = 0,2$ . 1 — недожог; 2 —  $T_s$ ; 3 —  $T_g$ ; 4 —  $v_s$ ; 5 —  $H_2$ ; 6 — CO; 7 —  $H_2O$ ; 8 —  $v_g$ ; 9 —  $CO_2$ .

Коэффициент бинарной диффузии рассчитывали с использованием потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия [11], а эффективный коэффициент диффузии смеси по формуле Уилке [12]

$$D_i = \frac{\sum_{j \neq i} c_j}{\sum_{j \neq i} (c_j / D_{ij})}$$

Некоторые результаты расчетов приведены на рис. 1—3. Данные для кокса кузнецкого угля и иных исходных параметров, чем на рис. 1—3 для кокса ирша-бординского угля, представлены в табл. 2. Из рис. 1 видно, что уже при  $L = 1$  м процесс полностью развивается: температуры газа и частиц сравниваются, сумма горючих компонентов CO + H<sub>2</sub> достигает максимума и составляет 90 %, степень превращения пара 90 %. При  $L = 10$  м скорости потока газа и частиц топлива становятся равными, а содержание пара в потоке равно нулю. Добавка 30 % кислорода по объему мало меняет картину. Существенно меняется не сумма горючих компонентов, а их состав: содержание CO растет почти до 60 %, а H<sub>2</sub> падает до 40 %. Кислород расходуется в самом начале реактора на длине  $10^{-4}$  м. Остаточное содержание топлива ( $\Omega$  — недожог) при  $L = 10$  м составляет 75 %, а без O<sub>2</sub>  $\Omega = 77$  %.

В табл. 2 приведены аналогичные данные для различных  $G = 0,2$ ;

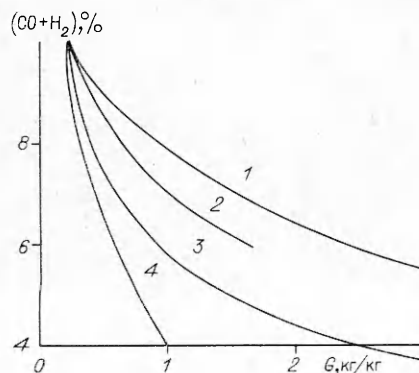


Рис. 2. Влияние  $T_g^0, T_s^0, O_2, G$  на состав продуктов газификации кокса I. 1 —  $T_g^0 = T_s^0 = 2000$  К,  $O_2 = 0$  и  $T_g^0 = T_s^0 = 1500$  К,  $O_2 = 30$  %; 2 —  $T_s^0 = 2000$  К,  $T_g^0 = 650$  К,  $O_2 = 30$  %; 3 —  $T_s^0 = T_g^0 = 1500$  К,  $O_2 = 0$ ; 4 —  $T_s^0 = 2000$  К,  $T_g^0 = 650$  К,  $O_2 = 0$ .

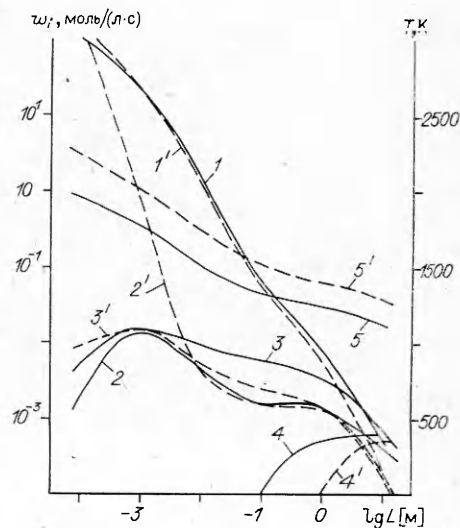


Рис. 3. Изменение скоростей реакций по длине реактора (1, 1' —  $C + H_2O = CO + H_2$ ; 2, 2' —  $C + CO_2 = 2CO$ ; 3, 3' —  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ; 4, 4' —  $CO_2 + H_2 = CO + H_2$ );  $T_s^0 = 2000$  К,  $T_g^0 = 650$  К,  $G = 0,2$ ,  $[O_2] = 0$  (1—4) и 30 % (1'—4'); 5, 5' —  $T_s$  при  $[O_2] = 0$  и 30 %.

0,5; 1. При  $G = 1$  и  $L = 1$  м сумма горючих компонентов менее 60 %; в смеси появляется  $\text{CO}_2$ , содержание которой возрастает по длине реактора и при  $L = 10$  м достигает 8 %, остаточное содержание топлива на этой длине реактора 49 %, остаток пара 13 %, при этом  $T_s \approx T_g \approx 1000$  К. Известно, что при такой температуре восстановление  $\text{CO}_2$  идет слабо. Для указанных условий ( $G = 1$ ) процесс при  $L = 10$  м не завершается, по-видимому, вследствие значительного снижения температуры и частиц и газа.

Влияние вариации температуры подогрева газа и топлива, содержания  $\text{O}_2$  в смеси, соотношения газа и топлива на состав горючих компонентов приведено на рис. 2 ( $L = 10$  м). Как и следовало ожидать, интенсивность процесса более всего определяется весовым соотношением между паром и топливом. Наиболее благоприятен для получения газа в энергетических целях режим при  $G = 0,2$ , характерный изменением температуры подогрева топлива в интервале 1500—2000 К, а газа в диапазоне 650—1500 К. Ввод  $\text{O}_2$  до 30 % изменяет сумму горючих продуктов менее чем на 10 %. Избыток водяного пара над топливом ( $G > 1$ ) значительно снижает концентрацию горючих продуктов и соотношение между  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Поток частиц и газа, нагретый до 2000 К, в котором отсутствует  $\text{O}_2$ , и аналогичный факел с  $T_s^0 = T_g^0 = 1500$  К, но при наличии в нем 30 %  $\text{O}_2$  (см. рис. 2, 1) дают одинаковый выход горючих компонентов ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). Этот результат позволяет варьировать режим процесса, исходя из технологических задач и экономики процесса. Следует заметить, что высшая теплотворная способность газа наиболее благоприятного режима газификации ( $G = 0,2$ ) составляет 3000 ккал/м<sup>3</sup>. Для  $G = 1$  и других равных условий она падает до 2400 ккал/м<sup>3</sup>.

Представляет интерес механизм взаимодействия кокса с водяным паром по длине реактора. Естественно, речь идет о суммарной макроскопической картине. Оценка соотношения между коэффициентом массообмена и кинетической константой  $\beta_i/k_i = S_m$  для наиболее характерных режимов ( $T_s^0 = 2000$  К,  $T_g^0 = 650$  К,  $G = 0,2$ ,  $\text{O}_2 = 0$  и 30 %) показывает, что лишь в начале реактора (на длине  $L = 10^{-4}$  м) реакции  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C} + \text{CO}_2$  протекают в переходном режиме ( $0,1 < S_m < 9$ ) [13]. Если  $L > 10^{-4}$  м ( $T_s = 1800$ —1100 и 2000—3000 К соответственно), устанавливается кинетический режим,  $S_m > 9$ . При  $G = 1$  и  $\text{O}_2 > 0$  в тех же условиях в начальной зоне реактора наблюдается диффузионный режим реакции  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ . Он является следствием того, что наряду с газификацией топлива по реакциям  $\text{C} + \text{H}_2$  и  $\text{C} + \text{CO}_2$  протекает интенсивная экзотермическая реакция  $\text{C} + \text{O}_2$ ; на длине реактора  $L = 10^{-3}$  м достигается температура 2700 К; к  $L = 1$  м она падает до 1000 К.

На рис. 3 представлена картина изменения скорости реакции по длине реактора. Скорость реакции дана в молях израсходованного водяного пара или другого компонента смеси  $w_i$  моль на литр смеси в секунду, т. е. по существу эта величина отражает интенсивность процесса. Скорость основной реакции  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$  на 4 порядка выше других в начальной зоне газификации ( $L = 10^{-4}$  м) и примерно на 2 порядка больше при  $L = 1$  м. Добавка 30 %  $\text{O}_2$ , когда  $G = 0,2$ , не оказывает никакого влияния на скорость этой реакции, во всяком случае на рассматриваемой длине реактора; реакции конверсии и восстановления  $\text{CO}_2$ , как видно из рис. 3, проходят через максимум в начальной зоне газификации, что естественно, так как эти реакции вторичные. Скорости реакций по длине реактора уменьшаются, очевидно, из-за снижения концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  и температуры частиц и газа.

Скорость конверсии  $\text{CO}$  выше восстановления скорости  $\text{CO}_2$ , но в продуктах (см. рис. 1, а)  $\text{CO}_2$  отсутствует, следовательно, содержание окиси углерода определяется реакциями (1)—(4): образованием ее по (1), (2), (4), расходом по (3) (см. табл. 1). Добавка  $\text{O}_2$  в исходную смесь с паром приводит к значительному росту скорости восстановления

CO<sub>2</sub> в начальной зоне газификации благодаря увеличению концентрации CO<sub>2</sub> за счет экзотермической реакции C + O<sub>2</sub>. Однако уже при  $L = 10^{-2}$  м  $w_2 = w_2^{C_2}$ . По-видимому, превышение содержания CO над H<sub>2</sub> при добавке в исходную смесь O<sub>2</sub> объясняется превалирующей ролью на значительной длине камеры восстановления CO<sub>2</sub> над конверсией. Этому благоприятствует высокий уровень температуры:  $L = 10^{-4}$  м;  $T_s = 2200-1400$  К. Образовавшаяся окись углерода частично выносится и частично реагирует с H<sub>2</sub>O. Однако концентрация H<sub>2</sub>O для  $L > 10^{-2}$  м невелика (10 %), поэтому скорость конверсии падает, образуемая двуокись углерода восстанавливается.

Сравнение данных по газификации кокса углей ирша-бородинского (I) и кузнецкого (II) приведено в табл. 2 для ограниченного числа режимов. Видно, что газификация идет интенсивнее на коксе (II), сумма горючих компонентов здесь выше, особенно в начальной стадии газификации ( $L = 0,1$  и  $1$  м). Если  $L = 10$  м, составы продуктов близки; величина  $\Omega$  для некоторых режимов также меньше для кокса кузнецкого угля.

Из представленных в данной работе результатов следует, что режим газификации при  $G = \frac{g_{H_2O}}{g_C} = 0,2$  является наиболее благоприятным для получения газа для энергетических целей в замкнутом цикле. Выход горючих продуктов CO + H<sub>2</sub> превышает 90 % (см. рис. 1), балласт в виде CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> отсутствует, степень превращения пара на длине 10 м составляет 100 %, давление атмосферное; в исходной смеси, поступающей в реактор, отсутствует O<sub>2</sub>. Полное развитие процесса (максимум выхода горючих газов) достигается при  $L = 1$  м. Благодаря значительному избытку топлива наблюдается большой недожог. Однако организация циркуляционной схемы переработки и дальнейшее использование избыточного топлива, например как теплоносителя или как адсорбента, может решить проблему. В замкнутой энерготехнологической схеме переработки топлива именно так предполагается решить этот вопрос [14]. Использование полукокса энерготехнологической переработки топлива для газификации в реакторе водяного газа с целью получения газа для энергетических целей имеет то преимущество, что газ не будет содержать таких вредных примесей, как смола, фенолы и окислы азота. Требуют инженерного решения вопросы, связанные с нагревом полукокса до ввода в реактор и пара до высоких температур для компенсации эндотермики реакции.

В заключение следует провести сравнение данных, полученных на промышленной установке и рассчитанных по описанной выше методике. Ниже приведены данные для газификации кокса в парокислородной смеси, полученные на промышленной установке фирмы Würth Leuna [15], и в расчете при аналогичных условиях: мольное отношение окислитель — горючее  $G = 0,85$ , массовое содержание O<sub>2</sub> в смеси 49 %. Очевидно, что имеется удовлетворительное согласие данных по составу продуктов и конверсии пара. Этот результат свидетельствует о корректности предложенной методики.

	Опыт [15]	Расчет
CO <sub>2</sub> , %	3,5	6,4
CO, %	68,0	71,3
H <sub>2</sub> , %	28,0	22,3
N <sub>2</sub> , %	0,5	—
Конверсия пара, %	85	80
Конверсия топлива, %	—	75

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Головина Е. С., Калинин Р. А., Левицкий А. А. и др. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем.— Черноголовка, 1986.

2. Pfender E., Lee J. C. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1985, 5, 3, 211.
3. Lee J. C., Chyon J. P., Pfender E. Ibid. 4, 391.
4. Полак Л. С., Гольденберг М. А., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике.— М.: Наука, 1984.
5. Веселов С. Н., Заклязьминский Л. А., Маркачев Ю. Е. ФГВ, 1986, 22, 3, 38.
6. Канторович Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
7. Пуртова Е. С. Канд. дис.— М., 1982.
8. Viba V., Masak J., Kloss E. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978, 17, 1, 92.
9. Бабий В. П., Куваев Ю. Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела.— М.: Энергоатомиздат, 1986.
10. Уокер Ф. П., Остин Л. Г., Тайджен Дж. Дж. Химические и физические свойства углерода.— М.: Мир, 1969.
11. Гиршфельдер Д., Кертинс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
13. Чуханов З. Ф. Процессы газификации кокса и проблемы подземной газификации топлив.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.
14. Чуханов З. Ф., Цупров С. А., Карасев В. А. и др. Способ термической переработки измельченного твердого топлива. Патент ФРГ, N 2933402, 2379153/23, 1986.
15. Frederdsorf G. G., Eliot M. A. Coal Gasification in MMLowry. Chemistry of coal utilization: Supplementary volume.— N. Y.: — Wiley, 1968.

*Поступила в редакцию 17/II 1987*

## ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ЦИРКОНИЯ

*Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина, Б. Е. Никольский*

*(Москва)*

Экзотермические реакции образования ряда интерметаллидов, в том числе в режиме горения, достаточно подробно исследованы теоретически и экспериментально [1—11], что обусловлено все возрастающей значимостью подобных соединений. В работе [3] исследована скорость горения смесей Al + Ni и Al + Zr, определена ее зависимость от размеров образца, дисперсности компонентов и на основании тепловой теории распространения фронта гомогенной экзотермической реакции [1] получены кинетические константы реакции.

В [9] рассмотрено большое число металлидов, среди которых и алюминиды Ni и Zr. Определены теплоты реакций синтеза  $\Delta H$ , адиабатические температуры реакции  $T'_{ад}$ , измерены теплофизические параметры смесей порошков различных дисперсности  $d_i$  и степени разбавления инертным веществом, а также скорости реакций синтеза интерметаллидов. Отмечается значительная зависимость скоростей горения смесей порошков и распространения реакции синтеза металлидов от  $d_i$  и концентрации  $m_i$  компонентов. В [3] указывается, что энергия активации реакции Al + Ni  $E = 75 \div 13$  кДж/моль при замене мелкого порошка Ni на крупный. При этом величина  $\Delta H$  падает с 1377 до 1200 Дж/г.

Скорость горения  $u$  Al + Ni практически не зависит от  $d_{Al}$  при использовании порошка Ni с размером частиц 41—73 мкм, а в смесях с более мелкодисперсным Ni величина  $u$  значительно возрастает по мере увеличения  $d_{Al}$  [5].

Нагревание в вакууме брикетов из спрессованных порошков Al + Ni и измерение при этом температуры образцов позволили авторам [6] определить зависимость температуры разогрева смеси от  $m_{Al}$ . Измерение скорости горения смеси Al + Zr [7] показало наличие концентрационных пределов горения — реакция образования алюминидов циркония протекает при изменении  $m_{Al}$  от 17 до 60 %.

Таким образом, важными факторами для энерговыделения выступают не только  $d_i$  и  $m_i$ , но и соотношение дисперсностей, пористость среды.