

ОБ ИСТИННОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ $C + CO_2$

Е. С. Головина, А. А. Климов

АО Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского, 117927 Москва

Изложены результаты экспериментального исследования газификации углерода двуокисью углерода в диапазоне температур $1073 \div 1373$ К. Использован метод неустановившейся импульсной кинетики, который позволяет определить число реакционных центров углерода и тем самым истинное значение скорости газификации и кинетических констант.

Известно, что экспериментальные данные различных авторов по скоростям горения и газификации углерода и коксов твердых топлив значительно отличаются друг от друга. Так, значения энергии активации газификации углерода двуокисью углерода изменяются от 52 до 85 ккал/моль, а предэкспоненциальные множители — на порядки величин [1–4]. Близкая к этому картина наблюдается и для коксов твердых топлив. В настоящее время существует экспериментально подтвержденная [2, 3, 5–8] точка зрения, что эти различия обусловлены тем, что анализ процесса проводится с учетом не реакционной поверхности, а внешней или полной, которая, как известно, зависит от степени конверсии топлива или структурных характеристик.

Для определения кинетических характеристик необходимо экспериментальное определение истинной реакционной поверхности или массовой доли реагирующего топлива. Реакционная поверхность определяется концентрацией активных углеродных атомов, на которых образуется углеродокислородный комплекс, дающий при разложении газообразный продукт. Для определения реакционной поверхности используются методы хемосорбции и десорбции продуктов реакции [2, 3, 5–8]. Полученные таким образом результаты приводят к кинетическим закономерностям и константам, которые зависят только от температуры и не зависят от структуры топлива и его конверсии.

Учет поведения твердой фазы приводит диффузионно-кинетическую задачу гетерогенного горения и газификации к нестационарной задаче и позволяет определить значения истинной реакционной поверхности и истинных кинетических констант. Как известно, теория стационарных диффузионно-кинетических ге-

терогенных процессов горения и газификации базируется на изучении поведения только газообразной части системы, без учета твердой фазы.

В представленной работе изложены результаты экспериментального исследования газификации углерода двуокисью углерода с учетом истинной реакционной поверхности реагирующего материала.

Экспериментальная установка и метод исследования подробно описаны в [9]. Сферическая углеродная частица диаметром 15 мм подвешивалась к коромыслу весов РАВ-10 с автоматической компенсацией изменения массы и записью ее изменения во времени. Частица нагревалась в индукторе высокочастотного генератора, расположенного осесимметрично с кварцевым вертикальным реактором диаметром 30 и высотой 230 мм. Расход активного газа (CO_2) составлял 1,7 л/мин. Газ предварительно не нагревался.

Для анализа продуктов газификации и десорбции использовали хроматограф ХТМ-73ГЛ. Чувствительность прибора РАВ-10 1 мг/дел $\pm 1,5$ %. Суммарная погрешность измерения концентрации продуктов газификации ± 10 %.

Перед опытом углеродную частицу термически обрабатывали в течение 0,5 ч в потоке химически чистого инертного газа (гелия) при $T = 1173$ К. Далее частицу нагревали до заданной рабочей температуры в потоке инертного газа, затем гелий замещался двуокисью углерода. Начало опыта фиксировалось. опыты проводили в кинетическом режиме, когда торможение процесса массопереносом отсутствовало.

По достижении заданной степени конверсии углерода ввод CO_2 прекращался и немедленно (при температуре опыта) вводился хими-

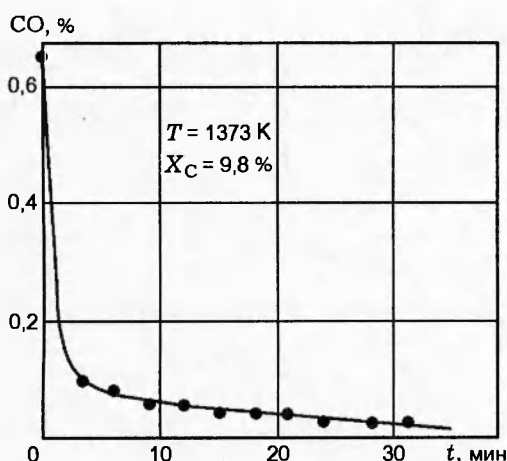


Рис. 1. Десорбция СО после завершения газификации С+СО₂:

$T = 1373 \text{ K}, X_C = 9,8 \%$

чески чистый гелий. Его объемный расход был такой же, как и расход СО₂. Происходила десорбция СО с рабочего образца. Продукты десорбции собирали и анализировали.

Этот метод определения количества десорбированной окиси углерода, а вместе с этим и числа реакционных центров называется импульсным или методом неустановившейся кинетики [3, 5–7]. На рис. 1 показан характер зависимости десорбированной окиси углерода от времени.

Опыты проводили при $T = 1073 \div 1373 \text{ K}$, степень конверсии углерода $X_C = 3,5 \div 15 \%$; концентрация СО₂ составляла 100 %. Определяли удельную скорость газификации $k_g, 1/\text{с}$, эффективные кинетические характеристики и истинные кинетические константы E и k_0 .

Удельную скорость газификации рассчитывали по соотношению

$$k_g = -\frac{1}{m_C} \frac{dm_C}{dt} = \frac{1}{1 - X_C} \frac{dX_C}{dt} \quad [1/\text{с}], \quad (1)$$

где m_C — масса частицы при времени t , $X_C = (m_{C,0} - m_C)/m_{C,0}$ — степень конверсии углерода, $m_{C,0}$ — начальная масса частицы. Полученные значения k_g для различной степени конверсии в зависимости от температуры приведены на рис. 2.

По данным рис. 2 определяли эффективные кинетические характеристики газификации углерода двуокисью углерода: энергию активации $E = 63 \text{ ккал/моль}$ и предэкспонент $k_{g,0} = 3,6 \cdot 10^5 \text{ 1/с}$. Указанные значения близки

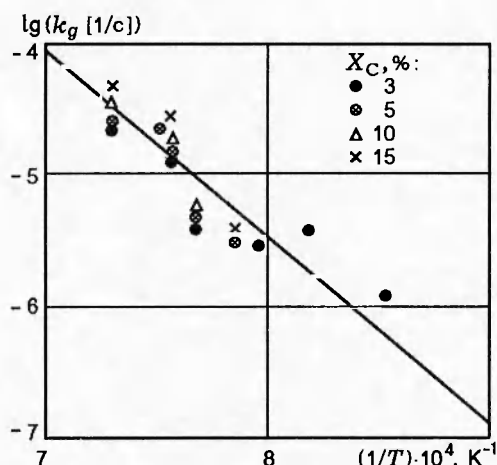
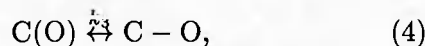
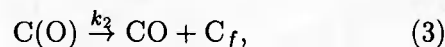
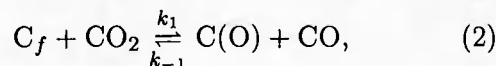


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости газификации от температуры

к представленным в [2–4, 9, 10].

Для определения реакционно-активного углерода и, соответственно, реакционной поверхности и истинных кинетических констант, не зависящих от степени конверсии, использовали метод неустановившейся импульсной кинетики. В его основе лежит кислородно-обменный механизм реакции газификации углерода и кокса топлив двуокисью углерода [11]:



где C_f — потенциально активный атом углерода. На углеродном атоме происходит хемосорбция СО₂ с ее диссоциацией, при этом образуются промежуточный окисел $C(O)$ и газообразный окисел углерода. Промежуточный комплекс $C(O)$ образует устойчивый комплекс (4) либо подвижный окисел (3), который может десорбироваться с образованием газообразного продукта СО.

Устойчивый комплекс может не десорбироваться при температуре реакции. Время его пребывания на поверхности больше, чем промежуточного комплекса. Он рассматривается либо как ингибитор процесса, либо как промежуточная стадия процесса (2)–(4). Скорость газификации определяет процесс разложения промежуточного комплекса с образованием газообразного продукта. Допускается, что комплекс

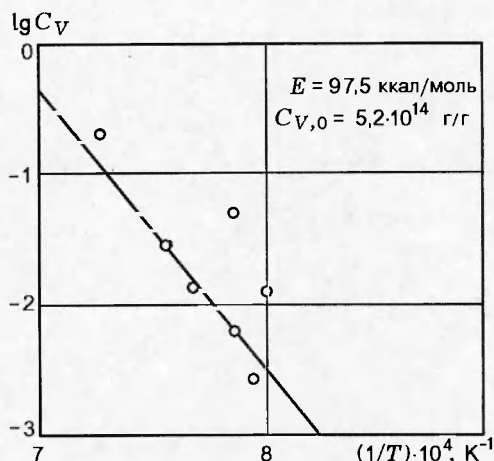


Рис. 3. Число активных центров углерода при различных температурах

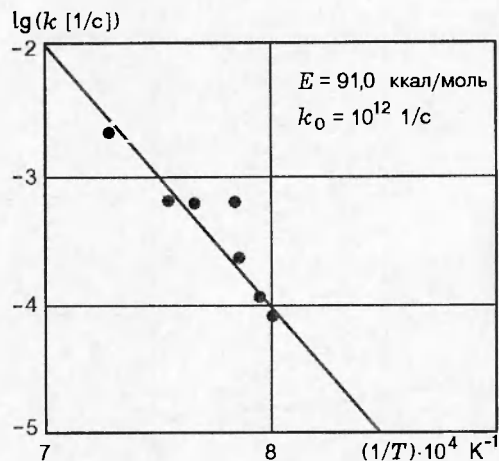


Рис. 4. Зависимость истинной константы скорости газификации от температуры

состоит из одного кислородного атома и занимает один угловой атом углерода, поверхность которого 8,3 Å.

По данным [12] $k_{-1} \ll k_1$ (отличается на три порядка), так что обратной реакцией (2) принято пренебрегать; кроме того, допускается, что при десорбции окисла СО других стоков его нет.

На рис. 1 показан типичный ход процесса релаксации системы при установившейся газификации; релаксация идет по экспоненте. Площадь под кривой определяет реакционно-активную поверхность образца при данных температуре и степени конверсии и, следовательно, концентрацию активных атомов углерода C_V , т. е. отношение молей реакционно-активного углерода к полному количеству молей углерода. Обработка кривых, аналогичных кривым рис. 1 (доля СО в зависимости от времени), дает возможность определять число молей реакционно-активного углерода при разных режимах газификации.

В общем случае скорость газификации зависит от концентрации окислителя и концентрации реакционно-активной твердой поверхности. Для условий эксперимента, аналогичных нашим, когда имеется избыток окислителя (CO_2) и температуры невысоки, порядок реакции по окислителю нулевой [9]. Тогда удельная скорость газификации не будет зависеть от концентрации окислителя, а зависит лишь от концентрации твердой фазы, т. е. активных атомов

углерода:

$$k_g = k C_V [1/c]. \quad (5)$$

Итак, для определения кинетической константы k необходимо экспериментально определить концентрацию активных атомов углерода C_V , г/г. По площадям, ограниченным кривыми, аналогичными приведенным на рис. 1, определены значения C_V в диапазоне температур 1173 ÷ 1375 К (рис. 3). Энергия активации процесса $E = 97,5$ ккал/моль при $C_{V,0} = 5,2 \cdot 10^{14}$ г/г. Рассчитанная по значениям k_g и C_V константа k представлена на рис. 4. Ее температурная зависимость соответствует значениям $E = 91$ ккал/моль и $k_0 = 10^{12}$ 1/с. Таким образом, истинная константа газификации $\text{C} + \text{CO}_2$ определяется соотношением

$$k = 10^{12} \exp(-91000/RT) [1/c].$$

Представляют интерес литературные данные для истинной константы реакции. Прежде всего, следует обратить внимание на данные работы [2]. Авторы применяли метод, отличный от использованного нами, а именно метод температурно-программной десорбции. В [2] получено значение энергии активации 85 ккал/моль; предэкспонент имеет порядок 10^{13} 1/с; кажущаяся энергия активации 55 ккал/моль, что совпадает, например, с результатами [2, 9, 10]. По данным [13] энергия активации реакции $\text{C} + \text{CO}_2$ 90 ккал/моль.

Итак, методом неустановившейся кинетики для реакции $\text{C} + \text{CO}_2$ определены:

а) эффективные кинетические константы E и $k_{g,0}$:

$$E = 63 \text{ ккал/моль}, \quad k_{g,0} = 3,6 \cdot 10^5 \text{ 1/с},$$

так что удельная скорость газификации

$$k_g = 3,6 \cdot 10^5 \exp(-63000/RT) \text{ [1/с];}$$

б) истинные кинетические константы

$$E = 91 \text{ ккал/моль}, \quad k_0 = 10^{12} \text{ 1/с},$$

так что

$$k = 10^{12} \exp(-91000/RT) \text{ [1/с];}$$

в) константа, определяющая кинетику образования числа активных центров:

$$C_V = 5,2 \cdot 10^{14} \exp(-97500/RT) \text{ [г/г]}$$

$$(E = 97,5 \text{ ккал/моль}, \quad C_{V,0} = 5,2 \cdot 10^{14} \text{ г/г}).$$

В проведении экспериментальных работ принимали участие С. М. Щукина и В. С. Сендеров, которым авторы выражают благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виленский Т. В., Хэмалян Д. В. Динамика горения пылевидного топлива: исследование на электронной вычислительной машине. М.: Энергия, 1978.
2. Fritz O. W. and Hüttinger K. J. Active sites and intrinsic rates of carbon-gas reaction // Carbon. 1993. V. 31, N 6. P. 923-930.
3. Lizzo A., Hang Jiang and Radovic L. R. On the kinetics of carbon (char) gasification: reconciling models with experiments // Carbon. 1990. V. 28, N 1. P. 7-19.
4. Предводителев А. С., Хитрин Л. Н., Цуханова О. А. и др. Горение углерода. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
5. Freund H. Gasification of carbon by CO₂ // Fuel. 1986. V. 65, January. P. 63-66.
6. Laine N. R., Vastola F. I. and Walker P. L. (Jr). The importance of active surface area in the reaction C+O₂ // J. Phys. Chem. 1963. V. 37, N 10. P. 2030-2034.
7. Adschiri T., Zi-Bin-Zhu and Furusawa T. Evaluation on intrinsic CO₂-gasification rate of coal char and number of active site during gasification by use of transient kinetics experiments // Intern. Conf. on Coal Science, 1987. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B.V., 1987.
8. Walker P. Carbon and old but new material revisited // Carbon. 1990. V. 28, N 2/3. P. 261-279.
9. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983.
10. Саввинов М. Н. Об окислении углеродного шара в потоке углекислоты // Тр. ВГУ. 1941. Т. 12, вып. 1.
11. Ergun S. J. Kinetics of reaction of carbon dioxide with carbon // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 480.
12. Soo O. and Calo J. M. Preprint, 56b, AIChE, Annual Meeting, 1982.
13. Mayer L. The surface reaction of graphite with oxygen, carbon dioxide and water vapour at low pressures // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 1056-1065.

Поступила в редакцию 15/VI 1998 г.