



КОНВЕРСИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА ВОДОЙ И РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Маймеков З.К.

Кыргызско-Турецкий университет «Манас», Инженерный факультет, Бишкек, Кыргызстан
E-mail: zarlik.maumekov@manas.kg

Самбаева Д.А.

Институт химии и химических технологий НАН КР, Бишкек, Кыргызстан
E-mail: z.maumekov@mail.ru

Аннотация

В статье проведен расчет равновесного состава газовой и конденсированных фаз, образующихся в системе CO-H₂O, выявлен химизм конверсии CO водяными парами водотопливных эмульсий и сделан вывод о том, что CO образуется на основе окислосоединений типа HCOOH и переходит в CO₂ за счет взаимодействия с гидроксильными и пероксидальными радикалами типа OH и HO₂.

Ключевые слова: конверсия, оксид углерод, вода, топливо, водотопливная эмульсия, равновесный состав, газовая фаза.

CONVERSION OF CARBON MONOXIDE (CO) WITH WATER AND CALCULATION OF BALANCED STRUCTURE OF GASEOUS AND CONDENSED PHASES

Abstract

The balanced structure of gaseous and condensed phases, which were formed in CO – H₂O system was calculated in this clause. The chemistry of conversion of CO gas with water pairs of water based fuel was revealed and the conclusion about the formation of CO gas on HCOOH bases was made. Then CO gas turns to CO₂ gas with the help of hydroxyl and peroxide OH and HO₂ radicals.

Key words: conversion, carbon monoxide, water, fuel, water based fuel, balanced structure, gaseous phase.

Введение

Эмиссия оксида углерода в окружающей среде обусловлена окислением и распадом углеродсодержащих твердых, газообразных и жидких веществ. Соответственно, при снижении содержания оксида углерода в газовой фазе используются гомогенная и гетерогенная каталитическая дожигания, абсорбция СО на основе водных растворов солей меди, ртути и серебра, а также конверсия оксида углерода острым водяным паром. Здесь следует отметить, что в технологии получения неорганических и органических веществ, особенно оксисоединений, каталитические способы окисления СО достаточно хорошо апробированы, а конверсия газовой фазы водяным паром при высоких температурах, а именно влияние воды водотопливных эмульсий на процессы образования и уменьшения оксида углерода в газовой фазе требует систематических теоретических и экспериментальных исследований [1].

Материалы и методы исследований

В статье использованы экспериментальные и аналитические данные, полученные при оптимизации сжигания жидкого топлива в виде водотопливных эмульсий в котлоагрегатах средней и малой мощности, а также экологические характеристики газовых выбросов в частности оксида углерода [1].

В качестве методологии приняты физико-химические, дисперсные и термодинамические методы исследований. Расчеты по определению равновесных данных системы оксид углерод-вода проводились на ЭВМ при исходном составе системы: (СО - 1) + (Н₂О - 1), моль/кг: С=17,851; О=45,605; Н=55,509; Т =500-2000 К; p =0.1 МПа.

Анализ графических данных зависимостей (равновесный состав системы СО-Н₂О; массовая доля конденсированных веществ; число Прандтля; коэффициент теплопроводности; коэффициент динамической вязкости; молярная масса компонентов газовой фазы; удельная теплоемкость компонентов; число молей компонентов в системе СО-Н₂О; внутренняя энергия; полная энтальпия, энтропия) осуществлен при оптимальном режиме горения топлива и водотопливных эмульсий (Т=1000 К).

Результаты исследований и обсуждение

В статье рассмотрены процессы конверсии оксида углерода водой и на основе термодинамических расчетов [2] определены равновесные составы газовой и конденсированных фаз, образующихся в процессе конверсии оксида углерода водой при Т=500-2000 К и P=0,1 МПа (табл.1, рис.1-11). Показано, что при конверсии оксида углерода дымовых газов водой водотопливных эмульсий в основном образуются диоксид углерода (11.792 моль/кг) и водород (11,758 моль/кг), в некоторых опытных параметрах метан (0,01133 моль/кг) и активные радикалы типа Н, ОН и конденсированный углерод (С) в незначительных количествах (рис.1-11). В системе СО-Н₂О (в дальнейшем - система) возможны

Таблица 1. Конверсия оксида углерода водой и равновесный состав системы CO-H₂O (моль/кг) при p=0,1 МПа, T=1000 К.

O 0.8491e-18	O ₂ 0.6386e-18	H 0.5260e-7	H ₂ 11.758
OH 0.1578e-9	HO ₂ 0.4699e-21	H ₂ O 15.974	H ₂ O ₂ (c) 0
H ₂ O ₂ 0.5409e-17	C(c) 0	C 0.1929e-21	C ₂ 0.1929e-21
C ₃ 0.1929e-21	C ₄ 0.1929e-21	C ₅ 0.1929e-21	CO 6.0473
CO ₂ 11.792	C ₂ O 0.1251e-19	C ₃ O ₂ 0.3644e-14	CH 0.1929e-21
CH ₂ 0.1377e-17	CH ₃ 0.9314e-9	CH ₄ 0.01133	C ₂ H 0.1929e-21
C ₂ H ₂ 0.2236e-10	C ₂ H ₃ 0.1555e-14	C ₂ H ₄ 0.2762e-8	C ₂ H ₅ 0.1818e-13
C ₂ H ₆ 0.1940e-8	C ₃ H 0.1929e-21	C ₃ H ₄ 0.2155e-20	C ₃ H ₆ 0.6750e-17
C ₃ H ₈ 0.1180e-14	C ₄ H 0.1929e-21	C ₄ H ₂ 0.4076e-20	C ₄ H ₄ 0.1929e-21
C ₄ H ₆ 0.1929e-21	C ₄ H ₈ 0.1929e-21	C ₄ H ₁₀ 0.8806e-21	C ₅ H ₆ 0.1929e-21
C ₅ H ₈ 0.1929e-21	C ₅ H ₁₀ 0.1929e-21	C ₅ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₆ H ₆ 0.1929e-21
C ₆ H ₈ 0.1929e-21	C ₆ H ₁₀ 0.1929e-21	C ₆ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₆ H ₁₄ 0.1929e-21
CHO 0.2185e-9	CHO ₂ 0.6025e-10	CH ₂ O 0.8848e-6	CH ₂ O ₂ 0.2574e-5
CH ₃ O 0.2496e-15	CH ₄ O 0.9922e-19	C ₂ H ₄ O ₂ 0.3220e-10	C ₂ H ₆ O 0.1929e-21
C ₃ H ₆ O 0.4993e-15	C ₄ H ₈ O 0.6544e-21	C ² H ⁴ O 0.6281e-17	O ₃ 0.1929e-21
O ²⁺ 0.1929e-21	O ²⁻ 0.1929e-21	H ⁺ 0.1929e-21	H ⁻ 0.1929e-21
H ₂ ⁺ 0.1929e-21	H ₃ ⁺ 0.1929e-21	OH ⁺ 0.1929e-21	OH ⁻ 0.1929e-21
HO ₂ ⁻ 0.1929e-21	H ₂ O ⁺ 0.1929e-21	H ₃ O ⁺ 0.2789e-18	C ⁺ 0.1929e-21
CO ⁺ 0.1929e-21	CO ²⁺ 0.1929e-21	CH ⁺ 0.1929e-21	CHO ⁺ 0.1423e-23
C ₇ H ₈ 0.1929e-21	C ₇ H ₁₀ 0.1929e-21	C ₇ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₇ H ₁₄ 0.1929e-21
C ₇ H ₁₆ 0.1929e-21	C ₈ H ₈ 0.1929e-21	C ₈ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₈ H ₁₄ 0.1929e-21
C ₈ H ₁₆ 0.1929e-21	C ₈ H ₁₈ 0.1929e-21	C ₉ H ₈ 0.1929e-21	C ₉ H ₁₀ 0.1929e-21
C ₉ H ₂₀ 0.1929e-21	C ₁₀ H ₈ 0.1929e-21	C ₁₀ H ₁₀ 0.1929e-21	C ₁₀ H ₁₂ 0.1929e-21
C ₁₀ H ₁₈ 0.1929e-21	C ₁₀ H ₂₂ 0.1929e-21	C ₁₂ H ₈ 0.1929e-21	C ₁₂ H ₁ 0.1929e-21
C ₁₃ H ₁₀ 0.1929e-21	C ₁₄ H ₈ 0.1929e-21	C ₁₄ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₁₄ H ₁ 0.1929e-21
C ₁₄ H ₁₄ 0.1929e-21	C ₁₄ H ₁₈ 0.1929e-21	C ₁₄ H ₂₄ 0.1929e-21	C ₁₅ H ₁₀ 0.1929e-21
C ₁₆ H ₁₀ 0.1929e-21	C ₁₆ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₁₇ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₁₈ H ₁₀ 0.1929e-21
C ₁₈ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₂₀ H ₁₀ 0.1929e-21	C ₂₀ H ₁₂ 0.1929e-21	C ₂₀ H ₁₄ 0.1929e-21

различные механизмы генерации реакционной сети и варианты образования активных частиц. Например, распределение частиц в следовых количествах в газовой фазе имеет следующий спектр (табл.1): O, OH, H₂O₂, C₃, CH₂, C₂H₂, C₂H₆,

$C_3H_8, C_4H_6, C_5H_8, C_6H_8, CHO, CH_3O, O^{2+}, H_2^+, HO_2^-, C^{++}, CO^+, C_7H_8, C_7H_{16}, C_8H_{16}, C_9H_{20}, C_{10}H_{18}, C_{13}H_{10}, C_{14}H_{14}, C_{16}H_{10}, C_{18}H_{12}, O, HO_2, C_{(c)}, C_4, C_2O, CH_3, C_2H_3, C_3H, C_4H, C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{10}, CHO_2, CH_4O, C_4H_8O, O^+, O^{2-}, H_3^+, H_2O^+, C^-, CO^{2+}, C_7H_{10}, C_8H_8, C_8H_{18}, C_{10}H_8, C_{10}H_{22}, C_{14}H_8, C_{14}H_{18}, C_{16}H_{12}, C_{20}H_{10}, H, C, C_5, C_3O_2, C_2H_4, C_3H_4, C_4H_2, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{12}, CH_2O, C_2H_4O_2, C_2H_4O, O^{++}, H^+, OH^+, H_3O^+, C_2^+, CH^+, C_7H_{12}, C_8H_{12}, C_9H_8, C_{10}H_{10}, C_{12}H_8, C_{14}H_{12}, C_{14}H_{24}, C_{17}H_{12}, C_{20}H_{12}, H, H_2O_{2(c)}, C_2, CH, C_2H, C_2H_5, C_3H_6, C_4H_4, C_5H_6, C_6H_6, C_6H_{14}, CH_2O_2, C_2H_6O, O_3, O^-, H^-, OH^-, C^+, CHO^+, C_7H_{14}, C_8H_{14}, C_9H_{10}, C_{10}H_{12}, C_{12}H_{10}, C_{14}H_{10}, C_{15}H_{10}, C_{18}H_{10}, C_{20}H_{14}$.

Приведенные выше данные показывают, что с изменением температуры концентрации компонентов в газовой и конденсированных фазах изменяются в широких пределах. На основании полученных данных показано, что концентрация оксида углерода (CO) в газовой фазе лимитирована с наличием активных частиц типа OH и HO_2 , обусловленные за счет диссоциации паров воды в системе топливо-вода.

Равновесный состав продуктов конверсии оксида углерода водой водотопливных эмульсий при различных параметрах системы приведены на рис. 1-11.

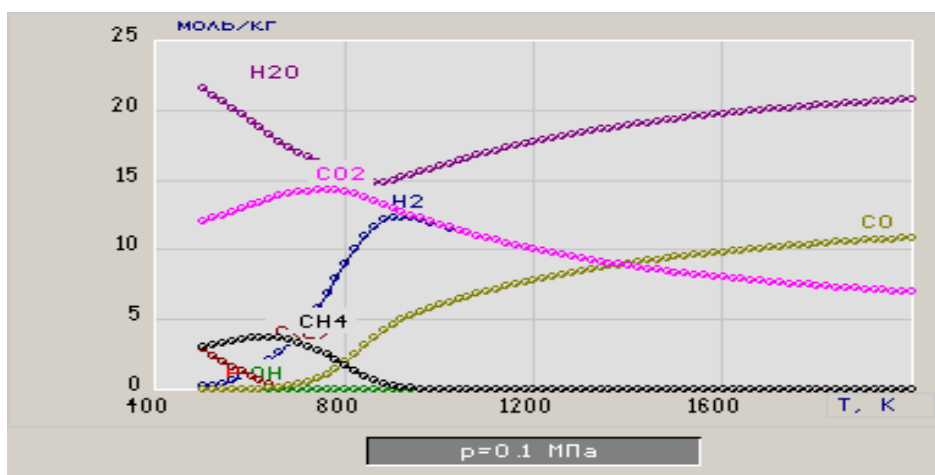


Рис. 1. Зависимость равновесного состава системы CO-H₂O от температуры при P=0,1 МПа.

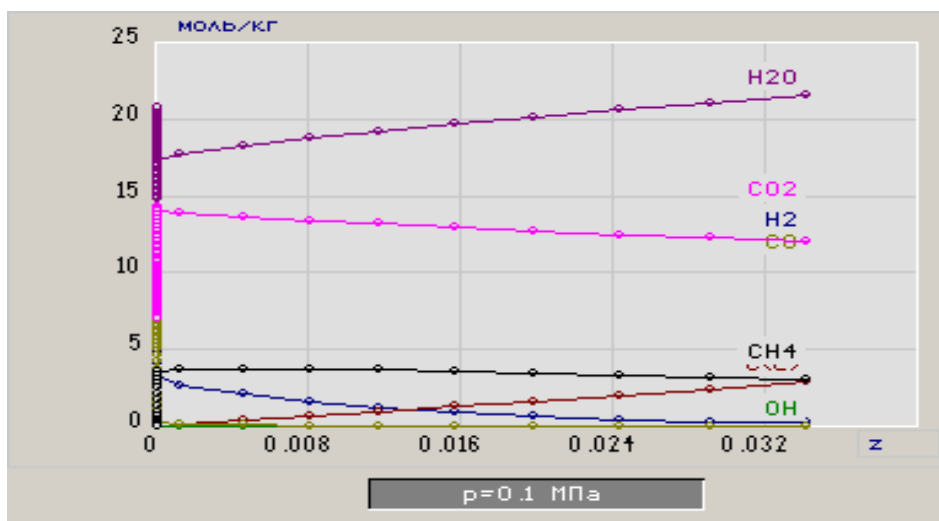


Рис. 2. Массовая доля конденсированных веществ системы CO-H₂O при T=1000 К.

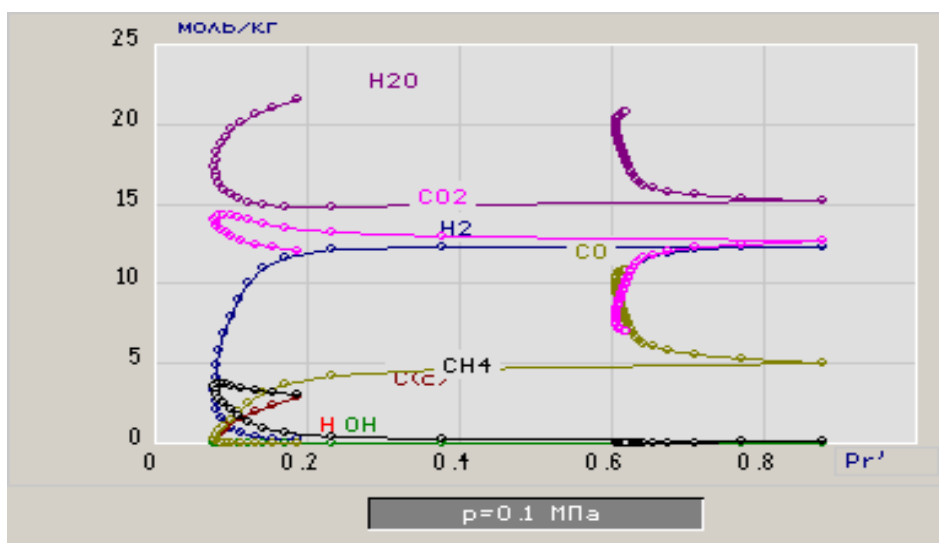


Рис. 3. Изменение числа Прандтля компонентов системы CO-H₂O при T=1000 К.

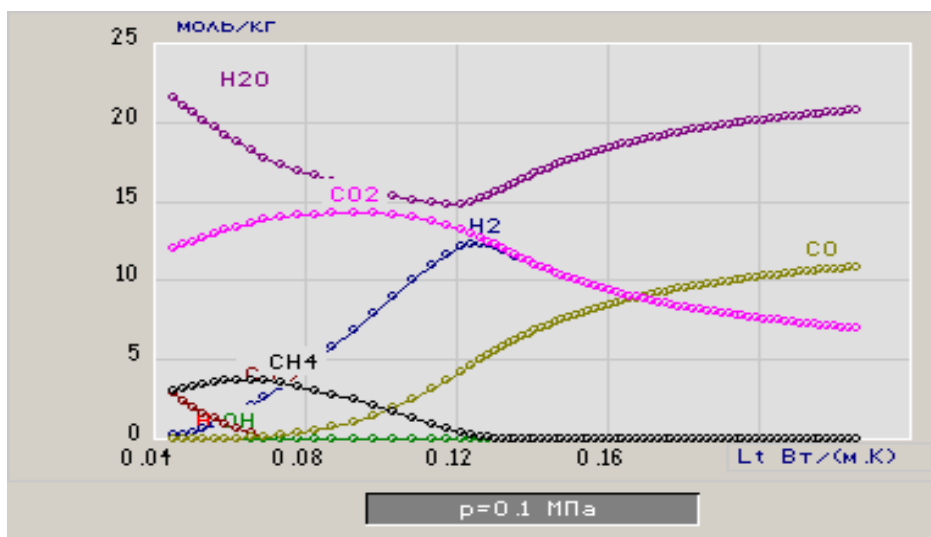


Рис. 4. Коэффициент теплопроводности компонентов системы CO-H₂O, T=1000 К.

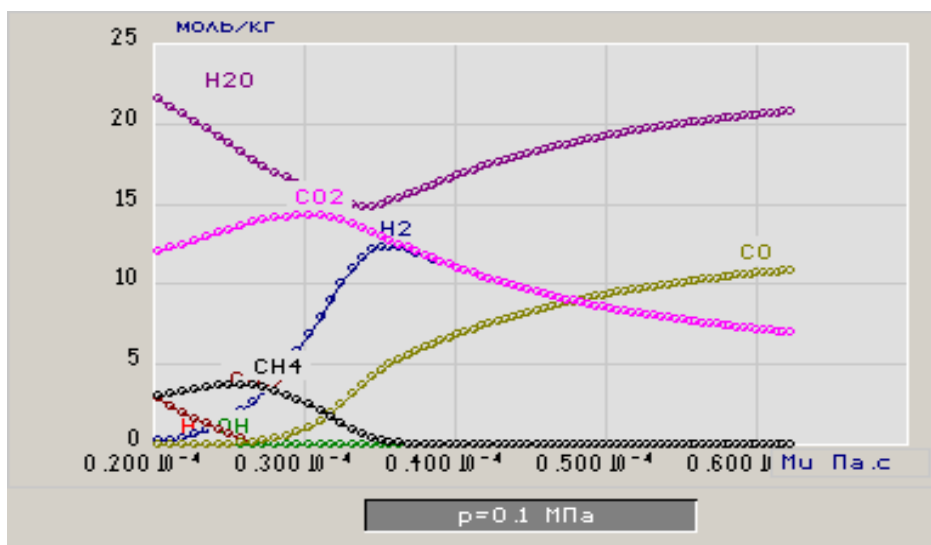


Рис. 5. Коэффициент динамической вязкости компонентов системы CO-H₂O при T=1000 К.

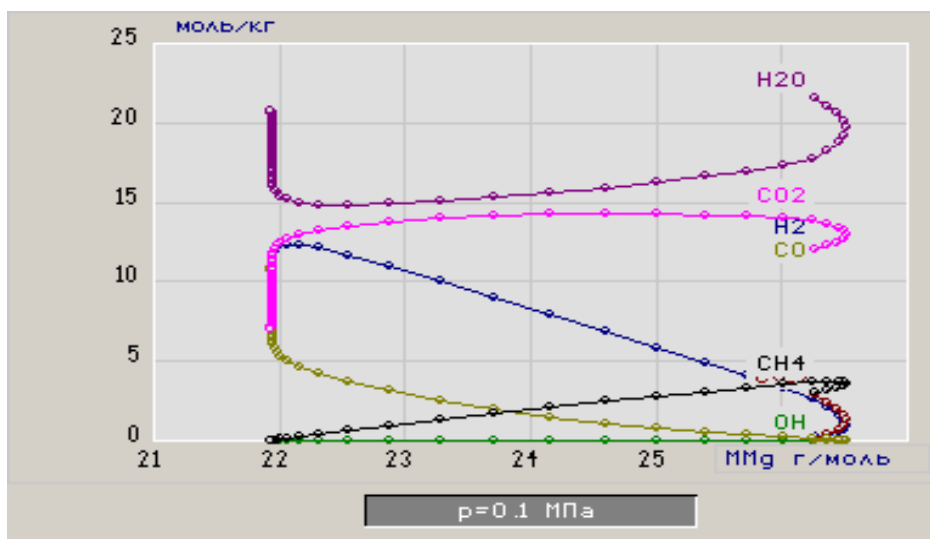


Рис. 6. Молярная масса компонентов газовой фазы в системе CO-H₂O, T=1000 К.

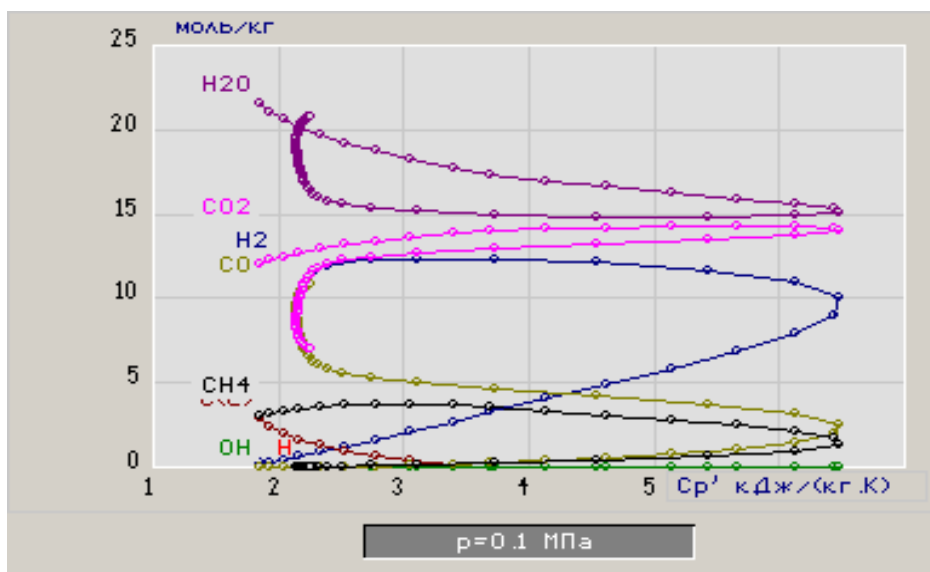


Рис. 7. Удельная теплоемкость компонентов системы CO-H₂O при T=1000 К.

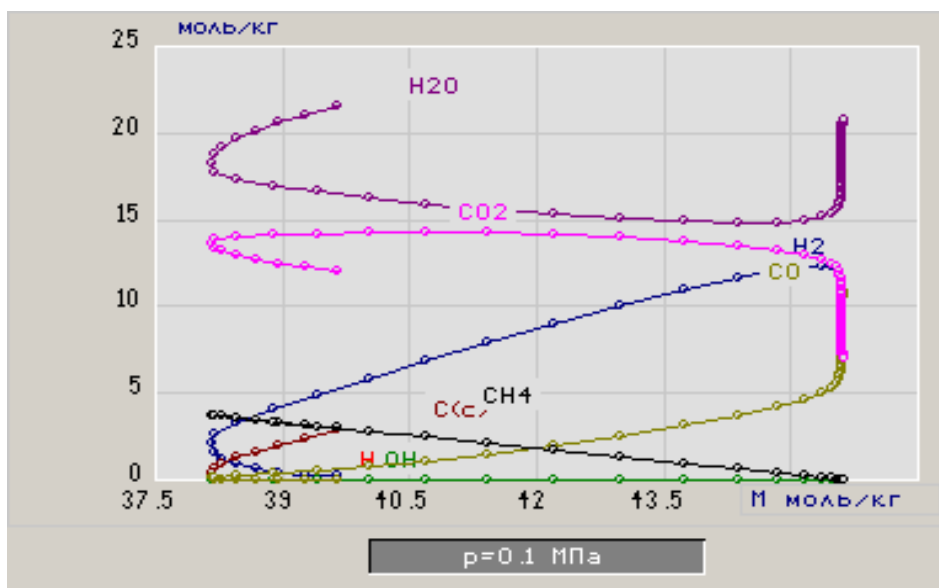


Рис. 8. Число молей компонентов в системе CO-H₂O при T=1000 К.

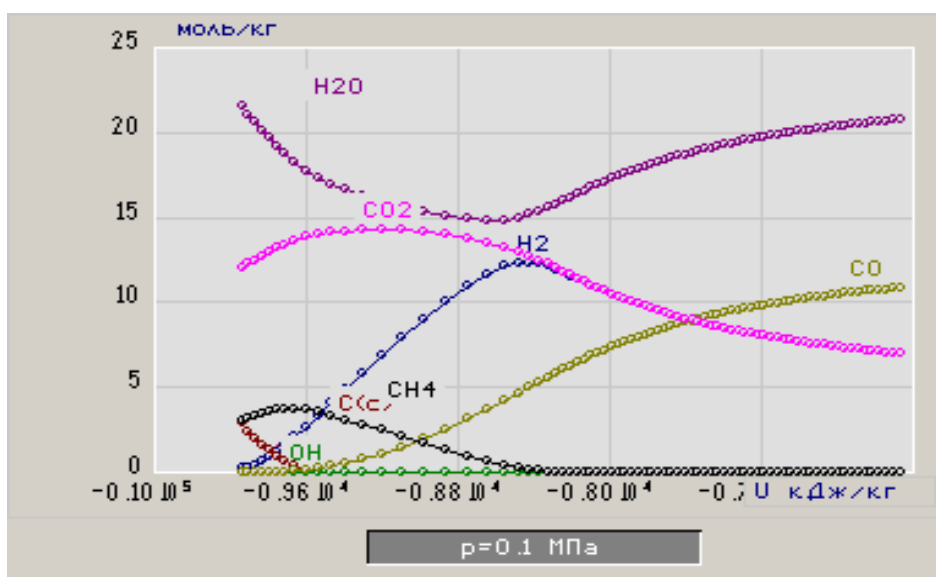


Рис. 9. Внутренняя энергия компонентов в системе CO-H₂O при T=1000 К.

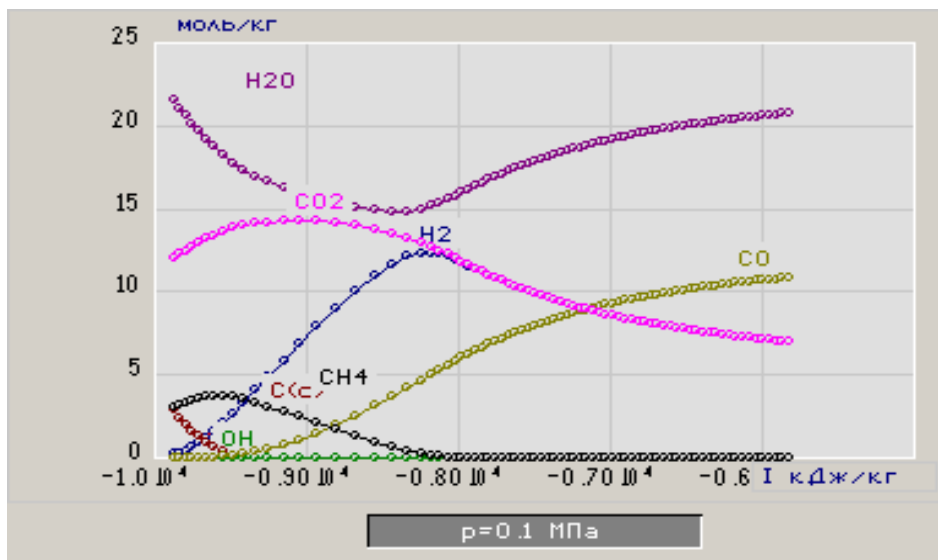


Рис. 10. Полная энтальпия компонентов в системе CO-H₂O при T=1000 К.

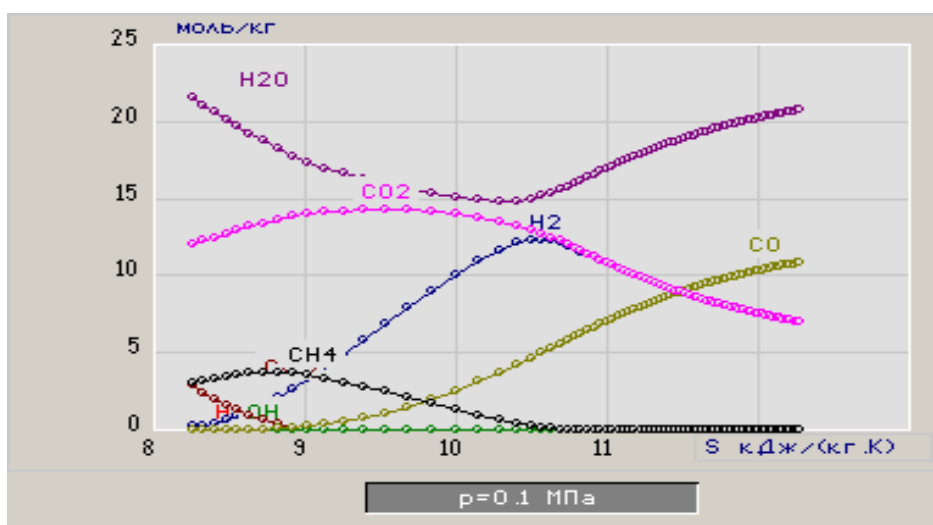


Рис. 11. Энтропия компонентов в системе CO-H₂O при T=1000 К.

Выявлены изменения свойств системы CO-H₂O при T=500-2000 К и P=0,1 МПа. Показано, что удельный объем системы (v , м³/кг) с ростом температуры увеличивается (T=500К, $v=1,5292$; T=2000К, $v=7,5867$). Энтропия системы

($S, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) от 500 до 900 К резко увеличивается, затем постепенно выходит на горизонтальную прямую ($T=500\text{К}, S=8,2392$; $T=2000\text{К}, S=12,279$). Полная энтальпия системы ($I, \text{кДж}/\text{кг}$) с ростом температуры растет ($T=500\text{К}, I=-0,989\cdot 10^4$; $T=2000\text{К}, I=-0,587\cdot 10^4$). Внутренняя энергия ($U, \text{кДж}/\text{кг}$) системы монотонно увеличивается с ростом температуры ($T=500\text{К}, U=-0,995\cdot 10^4$; $T=2000\text{К}, U=-0,647\cdot 10^4$). Число молей основных компонентов (моль/кг) в системе равно при $T=500\text{К}, M=39,631$; $T=2000\text{К}, M=45,624$, при этом в пределах $T=500-740\text{К}$ число молей уменьшается, а при $T=740-1060\text{К}$ резко увеличивается, и далее практически не изменяется. Удельная теплоемкость системы ($C_p, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$) при $T=500\text{К}, C_p=1,8287$; $T=2000\text{К}, C_p=2,2414$. C_p в пределах $T=500-840\text{К}$ увеличивается, при $T=860-1140\text{К}$ резко уменьшается, затем не изменяется. Коэффициент динамической вязкости ($\mu, \text{Пас}$) при $T=500\text{К}, \mu=0,2016\cdot 10^{-4}$; $T=2000\text{К}, \mu=0,6224\cdot 10^{-4}$. С ростом температуры динамическая вязкость монотонно увеличивается. Коэффициент теплопроводности ($L_t, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) при $T=500\text{К}, L_t=0,04472$; $T=2000\text{К}, L_t=0,22576$; L_t в пределах $T=500-920\text{К}$ резко увеличивается, далее монотонно растет. Число Прандтля (Pr) при $T=500\text{К}, Pr=0,18455$; $T=2000\text{К}, Pr=0,61788$; Pr в пределах $T=500-680\text{К}$ уменьшается, при $T=680-920\text{К}$ резко увеличивается, при $T=920-1000\text{К}$ интенсивно падает и далее стабилизируется. Массовая доля конденсированных фаз (Z) при $T=500\text{К}, Z=0,03418$; $T=2000\text{К}, Z=0$; Z при $T=500-680$ падает, затем обращается в нуль (табл.1, рис.1-11).

Заключение

На основании полученных данных выявлен химизм конверсии СО водяными парами водотопливных эмульсий и сделан вывод о том, что СО образуется на основе окиссоединений типа НСООН и переходит в СО₂ за счет взаимодействия с гидроксильными и пероксидальными радикалами типа ОН и НО₂.

Литература

- [1]. Самбаева Д.А. Влияние воды в водотопливных эмульсиях на процессы образования и уменьшения оксида углерода в газовой фазе- Автореф.дис.на соис.уч.ст.канд.хим.наук-Бишкек:ИХХТ, 2002-18 С.
- [2]. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов-Москва: Наука, 1982.