

О.М. Гришин, А.А. Надточій, О.О. Жадан

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ЗА УЧАСТЮ H_2O , CO_2 ТА O_2

Для оптимізації процесу конверсії метану, з метою отримання газової фази з високим відновним потенціалом, проаналізовано вплив складу вихідної суміші на якісні та кількісні зміни в рівновазі аналізованої системи. При порівнянні результатів слід враховувати, що 0,6 моля кисню еквівалентні 1,2 молям H_2O . Якісні закономірності процесу за участю лише водяної пари зберігаються і в присутності кисню, тому підвищення температури супроводжується зростанням ступеня конверсії метану (ω). Зміна співвідношення H_2/C продуктах конверсії з температурою визначається особливостями рівноваги реакції водного газу. Вище 1000 К значення (ω) близько 100%, так як у рівноважній газовій фазі присутні лише сліди CH_4 . Зростання тиску газу при парокисневій конверсії CH_4 , як і відсутність кисню, помітно зменшує ступінь конверсії. Як впливає з таблиць 2.24-2.26, у присутності кисню чітко спостерігається зростання конверсії CH_4 . Ефективність часткової заміни водяної пари киснем визначається повнотою перетворення CH_4 в заданих умовах за суто парової конверсії. Цілком закономірно, що в цих умовах вплив кисню на величину практично відсутній. Цілком закономірно, що тенденції зростання ступеня конверсії природного газу і зниження відношення $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$ у присутності кисню повинні зберегтися і посилюватися і для випадку, коли кисень вводять до складу окислювачів на додаток до водяної пари, що подається, тобто за збереження постійного співвідношення H_2O/CH_4 . При надлишку окислювача, вважатимуться, що кисень витрачається згоряння $H_2(CO)$ до $H_2O(CO_2)$ і є переважно, лише джерелом тепла. Закономірності паровуглекисотно-кисневої конверсії CH_4 представляють безпосередній практичний інтерес по відношенню до умов шахтної печі Midrex процесу, в якому як окислювач використовується колошниковий газ, що містить CO_2 і H_2O . Що стосується реальних умов металізації окатишів, закономірності, що розглядаються, повинні бути скориговані з урахуванням вмісту у вихідній газовій суміші відновлювальних газів і співвідношення окисних компонентів і природного газу.

З розрахунку випливає, що при 1000 K вміст продуктах конверсії CH_4 залишається мізерно малим навіть при введенні у вихідну суміш до 4 молекул H_2 на кожну молекулу CH_4 . Закономірно збільшується одночасно вміст H_2 у продуктах (понад 20%) і зменшується більш ніж на 10% кількість ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), практично залишається незмінним. Термодинамічні розрахунки дають характеристики складів продуктів конверсії CH_4 різними окислювачами, але не враховують теплову сторону процесу.

У реальних умовах шахтної печі вибір оптимальних витрат кисню багато в чому визначається енергетикою найпростіших реакцій конверсії метану, оскільки на повноту перетворення CH_4 кисень практично не впливає. З даних випливає, що при заміні половини об'єму водяної пари еквівалентною кількістю кисню в сумішах стехіометричного складу ендотермічність процесу конверсії CH_4 , а отже, і його енергоємність зменшується майже в 3 рази. Додаток в стехіометричну суміш (зі співвідношенням $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1$) 0,6 об'єму кисню призводить до виділення значної кількості тепла, яка в 2,5 рази перевищує тепловий ефект реакції конверсії CH_4 чистим киснем.

УДК:669.112.2:669.26

О.М. Гришин, А.А. Надточій, С.А. Хромовських

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро

КАТАЛІТИЧНИЙ ВПЛИВ ДОБАВКИ $\text{Fe}_{\text{мет}}$. НА ТВЕРДОФАЗНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМУ

Аналіз фізико-хімічних закономірностей процесу вуглецевотермічного відновлення хрому в простих і складних системах дозволяє зробити висновок, що його практична реалізація можлива в області температур, що виключають появу рідких фаз. експериментальні дослідження виконані для окису хрому (III) кваліфікації ЧДА, хромової руди та спектрального графіту.

Дослідження, проведені в неізотермічному режимі зі швидкістю нагріву зразка ~ 10 K/хв., показали, що вуглецевотермічне відновлення Cr_2O_3 починається трохи вище 1373 K. При 1473 K процес розвивається із значною швидкістю – протягом процесу ω досягала $\sim 30\%$. Відновлення оксиду хрому призводило до утворення стабільного Cr_3C_2 . Проте слід зазначити, що рентгеноструктурні дослідження виявили появу малих