

Самбаева Д.А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ И СЖИГАНИИ ВОДОТОПЛИВНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

УДК 66.063.61:661.993

В статье рассмотрена конверсия метана в среде кислород-вода и определены равновесные составы и концентрации газовой фазы. Показано снижение концентрации оксида углерода и углеводородов нефти в процессе сжигания водотопливных эмульсий.

Известно, что в химическом отношении нефть – сложная смесь углеводородов, состоящей из более 50% алканов (C_nH_{2n+2}), нафтенных (C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4}) и аренов (C_nH_{2n-6}).

Элементный состав нефти включает: 97-98% (вес.) углерода и водорода, из них 83-87% С и 11-14% Н, кроме того кислорода, серы и азота (2-3% вес.).

Мазут – это смесь углеводородов, т.е. продукт переработки нефти (с молекулярной массой от 400 до 1000 г/моль): асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca) [1].

Отмечено, что при горении мазута происходят глубокие структурные изменения в молекулярном составе углеводородов и повышение степени дисперсности асфальтенов, карбенов, карбоидов до размерного ряда частиц 2-3 мкм. Следует заметить, что длинные молекулярные цепи преобразовываются в легкие углеводородные радикалы газовых и дистиллятных топливных фракций. В газовой фракции больше всего могут содержаться метан, этан, пропан и другие алканы – от C_5 и выше (по объему). С учётом этих обстоятельств в данной статье рассмотрены процессы конверсии метана в среде кислород – вода при широких спектрах изменения содержания воды. Поскольку, задачи энергосбережения и экологической безопасности актуальны при работе котлоагрегатов, функционирующих на основе сжигания водотопливных эмульсий с содержанием дисперсной фазы от 10 до 50%.

Конверсия метана водой осуществлено с участием кислорода при $P=0,1$ МПа и $T=500-2500$ К. При этом были определены равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе $CH_4-O_2-H_2O$ при различных соотношениях компонентов (от 1:1:1 до 1:1:5), соответственно (табл. 1 и 2). Из приведенных таблиц видно, что в равновесных условиях имеют место образования атомарных и ионных частиц (O, H, C, $C_{(к)}$, OH^- , H_2O^+ , CHO^+ , H_3O^+), радикалов (OH , HO_2 , C_2O , CH , CH_2 , CH_3 ,

CHO , CHO_2 , CH_2O , CH_3O) и молекул (O_2 , H_2 , H_2O , H_2O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CH_2O_2 , $C_2H_4O_2$) газовой и конденсированных фаз.

При температурах 1100–1500 К происходит диссоциация воды, и в ядре факела образуется H и OH (рис.1-3). Полученный водород, обладая высокой теплотой сгорания (более 18000 ккал/кг) вступает в реакцию сгорания и становится дополнительным топливом. Например, концентрация водорода в системе $CH_4-O_2-H_2O$ (1:1:1) при 500 К составила 0,54441 моль/кг; 1000 К – 45,588; 1500 К – 44,047; 2000 К – 43,06; 2500 К – 42,103 моль/кг. Аналогичный характер изменения концентраций молекулярного водорода имел и в других соотношениях компонентов рассматриваемой системы. В то же время, концентрация H_2O уменьшилась от 43,786 моль/кг (при 500 К) до 33,715 моль/кг (при 1000 К), затем плавно увеличилась до 37,21 моль/кг (2500 К). Такой же характер изменения концентрации H_2O обнаружено и при других соотношениях компонентов системы $CH_4-O_2-H_2O$. Увеличение концентрации H_2O в газовой фазе, по – видимому связано взаимодействием таких радикалов, как H, OH, HO_2 и ионов O^- , OH^- , H_2O^+ и H_3O^+ .

Концентрация метана при $T=500$ К равна 14,776 моль/кг, затем с ростом температуры падает до $0,4863 \cdot 10^{-7}$ моль/кг, т.е. практически до нуля; концентрация оксида углерода при $T=500$ К составляет $0,6205 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и далее растет до 19,502 моль/кг (1000 К) для $CH_4-O_2-H_2O$ (1:1:1); при пятикратном увеличении содержания воды концентрация CO в газовой фазе уменьшается в 2,37–2,86 раза и составляет $0,2612 \cdot 10^{-3}$ (500 К), а при $T=1000$ К 6,8254 моль/кг. С повышением температуры и увеличением концентрации воды в системе, сначала содержание CO_2 растёт. Например, при $T=500$ К, $C_{CO_2}=4,6869$ моль/кг, а при $T=1000$ К, $C_{CO_2}=5,9325$ моль/кг, затем уменьшается до 1,2761 моль/кг (2500 К). Такой характер изменения концентрации CO_2 в газовой фазе связано с доокислением оксида углерода.

Атомарный водород и гидроксильная группа (OH) при 1000 К и выше встречается в следовых количествах, затем постепенно увеличивается при $T>2000$ К, а атомарный кислород в газовой фазе появляется только при $T>1500$ К.

Образование активных частиц в системе $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ объясняется протеканием сложных ионно-радикальных сопряженных реакций, что и подтверждается значениями термодинамических параметров при $I < 0$, $U < 0$.

В табл.3-5 приведены значения отдельных термодинамических параметров (V –удельный объем; S –энтропия; I –энтальпия; U –внутренняя энергия; C_p –удельная теплоемкость; Mu –коэффициент динамической вязкости; Lt –

теплопроводность; Pg –число Прандтля), свидетельствующих об изменении свойств системы, в частности тепловых и вязкостных их характеристик [2]. Например, теплоемкость системы в пределах 500–1000 К растёт, при 1500 К падает и затем снова возрастает. Аналогичный характер изменения носит и значения теплопроводности. Число Прандтля от 500 до 1000 К растёт, затем с ростом температуры до 2500 К падает.

Таблица 1

Равновесные составы и концентрации компонентов (моль/кг), образующихся в системе:
 $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1) при $P=0,1$ МПа, $T=500\text{-}2500\text{K}$

Состав	Температура, К				
	500	1000	1500	2000	2500
<u>$\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$(1:1:1):</u>					
O	–	–	0.2239e-9	0.6081e-5	0.00284
O ₂	–	–	0.3770e-10	0.1022e-5	0.4718e-3
H	–	0.1369e-6	0.00105	0.09613	1.4762
H ₂	0.54441	45.588	44.047	43.086	42.103
OH	–	0.8777e-10	0.1085e-4	0.00374	0.1236
HO ₂	–	–	–	0.1520e-8	0.7381e-6
H ₂ O	29.963	13.241	16.011	16.923	17.156
H ₂ O ₂	–	–	0.2303e-11	0.3574e-8	0.2948e-6
C(c)	1.3146	–	–	–	–
C	–	–	–	–	0.1950e-9
CO	0.6205e-3	14.231	18.23	19.146	19.502
CO ₂	4.6869	5.9325	2.5482	1.6319	1.2761
C ₂ O	–	–	–	0.2772e-11	0.7594e-10
CH	–	–	–	–	0.1693e-9
CH ₂	–	–	–	0.8925e-10	0.1633e-8
CH ₃	–	0.3391e-7	0.3377e-7	0.3182e-7	0.3027e-7
CH ₄	14.776	0.61485	0.6719e-4	0.7128e-6	0.4863e-7
C ₂ H ₂	–	0.3444e-8	0.4940e-9	0.1782e-9	0.9884e-10
C ₂ H ₄	0.2093e-10	0.9443e-6	0.7259e-10	–	–
C ₂ H ₅	–	0.9260e-11	–	–	–
C ₂ H ₆	0.1550e-4	0.1472e-5	–	–	–
C ₃ H ₈	0.1740e-9	0.1254e-10	–	–	–
CHO	–	0.7660e-9	0.3864e-6	0.8123e-5	0.5004e-4
CHO ₂	–	0.4517e-10	0.2356e-7	0.5245e-6	0.3432e-5
CH ₂ O	0.6188e-11	0.4623e-5	0.4481e-5	0.4244e-5	0.4116e-5
CH ₂ O ₂	0.1190e-7	0.2875e-5	0.1836e-5	0.1521e-5	0.1414e-5
C ₂ H ₄ O ₂	0.1868e-9	0.5033e-9	–	–	–
CH ₃ O	–	–	–	0.2157e-11	0.8877e-11
e ⁻	–	–	–	0.7725e-10	0.1519e-7
O ⁻	–	–	–	0.7714e-10	0.1524e-11
H ⁺	–	–	–	–	0.2187e-10
OH ⁻	–	–	–	–	0.1319e-9
H ₂ O ⁺	–	–	–	–	0.1697e-11
CHO ⁺	–	–	–	–	0.1506e-7
H ₃ O ⁺	–	–	–	–	0.2869e-9

Таблица 2

Равновесные составы и концентрации (моль/кг), компонентов, образующихся в системе:
 $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:5) при $P=0,1$ МПа, $T=500\text{-}2500\text{K}$

Состав	Температура, К				
	500	1000	1500	2000	2500
$\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:5):					
O					
O ₂	—	—	0.8583e-9	0.2325e-4	0.01086
H	—	—	0.6747e-9	0.1821e-4	0.0084
H ₂	—	0.9014e-7	0.6625e-3	0.05977	0.91291
OH	0.65515	23.724	21.302	20.292	19.614
HO ₂	—	0.2828e-9	0.3193e-4	0.01083	0.35587
H ₂ O	—	—	—	0.2051e-7	0.9895e-5
H ₂ O ₂	43.786	33.715	36.156	37.131	37.21
C	—	—	0.2428e-10	0.3653e-7	0.2977e-5
CO	—	—	—	—	0.1466e-10
CO ₂	0.2612e-3	2.9262	5.3881	6.3739	6.8254
C ₂ O	2.3958	5.9686	3.5168	2.5309	2.0794
CH	—	—	—	—	0.2434e-11
CH ₂	—	—	—	—	0.9586e-11
CH ₃	—	—	—	0.3659e-11	0.6967e-10
CH ₄	—	0.7033e-9	—	0.9881e-9	0.9728e-9
C ₂ H ₂	6.5088	0.01008	0.9664e-9	0.1677e-7	0.1177e-8
C ₂ H ₄	—	0.4558e-11	0.1476e-5	—	—
C ₂ H ₆	0.2994e-11	0.7804e-9	0.1420e-11	—	—
C ₃ H ₈	0.2499e-5	0.7598e-9	—	—	—
CHO	0.1027e-10	—	—	—	—
CHO ₂	—	0.1245e-9	—	0.2048e-5	0.1319e-4
CH ₂ O	—	0.3591e-10	0.8766e-7	0.6161e-6	0.4213e-5
CH ₂ O ₂	0.2936e-11	0.5935e-6	0.2496e-7	0.8107e-6	0.8175e-6
C ₂ H ₄ O ₂	0.6856e-8	0.1806e-5	0.7801e-6	0.1353e-5	0.1308e-5
CH ₃ O	0.3940e-10	0.9956e-11	0.1492e-5	—	—
e ⁻	—	—	—	—	0.1328e-11
O ⁻	—	—	—	0.8957e-10	0.1727e-7
H ⁻	—	—	—	—	0.8065e-11
OH ⁻	—	—	—	0.1227e-11	0.1873e-10
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	0.5259e-9
CHO ⁺	—	—	—	—	0.2658e-11
H ₃ O ⁺	—	—	—	—	0.5462e-10
	—	—	—	0.9075e-10	0.1777e-7

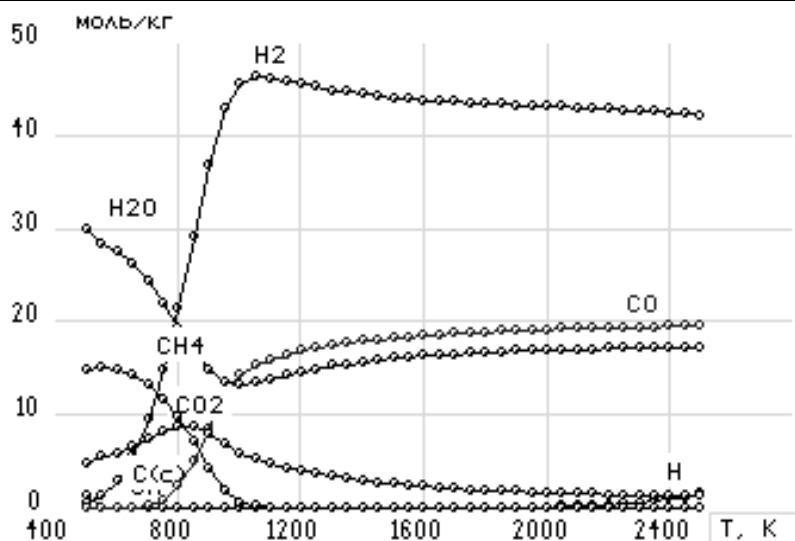


Рис.1. Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1), $P=0,1$ МПа

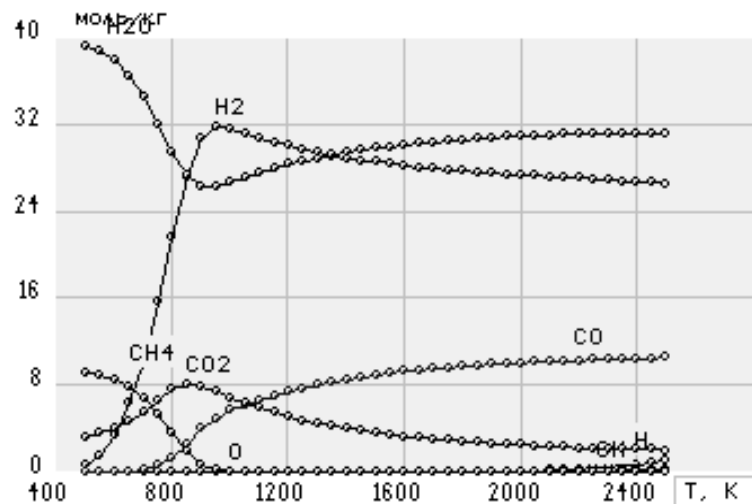


Рис.2. Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:3), $P=0,1$ МПа

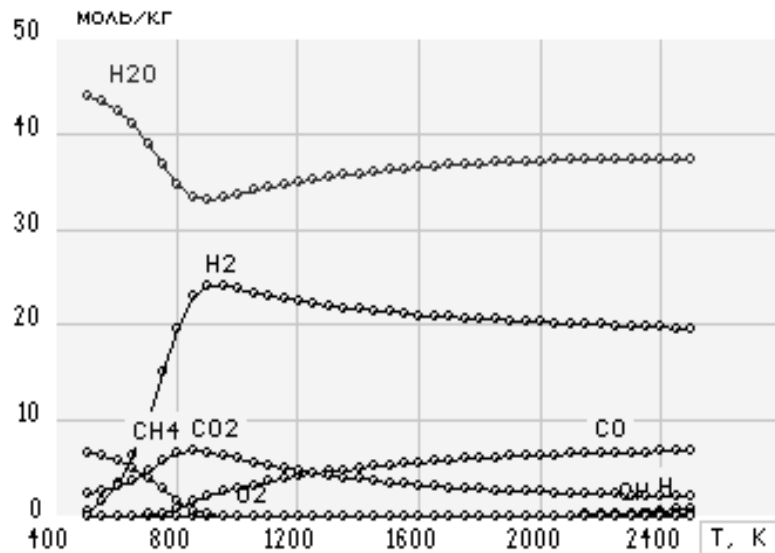


Рис.3. Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:5), $P=0,1$ МПа

Таблица 3

Изменение свойств системы: $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1) при $P=0,1$ МПа, $T=500\text{-}2500$ К, $\mu=51,2851$ моль/кг, $M\mu q=19,6958$ г/моль, $Rq=422,138$ Дж/(кг·К), $z=0,0157892$

Наименование параметров	$\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:1), моль/кг: С -20,778; Н- 120,118; О- 39,337				
	Температура, К				
	500	1000	1500	2000	2500
$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	207,736	661,883	100,817	1345,04	1696,96
$S, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	10,8345	16,514	17,904	18,8097	19,6815
$I, \text{ кДж}/\text{кг}$	-9818,14	-5335,9	-3650,6	2073,59	-105,427
$U, \text{ кДж}/\text{кг}$	-9902	-5800,45	-4458,38	-3218,13	-1600,02
$C_p \cdot 10^4, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	26517,6	66127,2	30605,8	33283,4	49893,3
$M \cdot 10^5, \text{ Па} \cdot \text{с}$	1,81	3,57	4,75	5,79	6,74
$L_t \cdot 10^5, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	25903,3	54309,5	30014,9	41073,1	95110,8
$Pr \cdot 10^3$	175,03	434,311	484,031	469,264	353,416

Таблица 4

Изменение свойств системы $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:3) при $P=0,1$ МПа, $T=500\text{-}2500\text{K}$, $\mu=52,332$ моль/кг, $\text{MMq}=19,1088$ г/моль, $Rq=435,107$ Дж/(кг·К), $z=0$

Наименование параметров	$\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}(1:1:3)$, моль/кг: C -12,467; H- 116,478; O- 45,806				
	Температура, К				
	500	1000	1500	2000	2500
$V \cdot 10^2$, м ³ /кг	217,553	587,025	881,813	1176,41	1484,02
S , кДж/(кг·К)	11,1934	15,2765	16,4824	17,3567	18,1918
I , кДж/кг	-11088,7	-8032,79	-6548,56	-5026,04	-3141,11
U , кДж/кг	-11176,5	-8444,8	-7255,1	-6027,08	-4448,15
$C'p \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	25343,5	32838,9	29517,7	32064,9	47846,5
$Mu \cdot 10^5$, Па·с	1,78	3,56	4,83	5,96	6,97
$Lt' \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	29217	19003,4	26384,3	35162	89535,8
$Pr' \cdot 10^3$	154,406	615,35	540,872	543,402	372,724

Таблица 5

Изменение свойств системы $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (1:1:5) при $P=0,1$ МПа, $T=500\text{-}2500\text{K}$, $\mu=53,3461$ моль/кг, $\text{MMq}=18,7455$ г/моль, $Rq=443,538$ Дж/(кг·К), $z=0$

Наименование параметров	$\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}(1:1:5)$, моль/кг: C -8,905; H- 114,918; O- 48,578				
	Температура, К				
	500	1000	1500	2000	2500
$V \cdot 10^2$, м ³ /кг	221,769	551,604	827,661	1104,13	1393,01
S , кДж/(кг·К)	11,3198	14,6781	15,826	16,6823	17,5037
I , кДж/кг	-11636,9	-9191,92	-7775,46	-6284,04	-4429,74
U , кДж/кг	-11726,4	-9579,06	-8438,61	-7223,58	-5656,63
$C'p \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	25578,9	28494	28784,9	31463,8	47538
$Mu \cdot 10^5$, Па·с	1,76	3,54	4,86	6,02	7,07
$Lt' \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	30916,5	17163,9	24456,9	32599,4	87020,2
$Pr' \cdot 10^3$	145,859	588,173	572,453	581,1442	386,289

Таким образом, результаты исследований по конверсии метана при различных соотношениях воды показали, что концентрация оксида углерода в газовой фазе уменьшается, примерно в 2,4 – 2,9 раза, и тем самым является базовой предпосылкой снижения содержания углеводородов нефти в газовой фазе, особенно при сжигании водомазутных эмульсий в практических условиях. С целью подтверждения данного положения ниже приведены экспериментальные данные, полученные нами при сжигании водомазутных эмульсий в котлоагрегатах средней и малой мощности [3, 4]. Из таблицы 6 видно, что концентрации углеводородов нефти при сжигании водомазутных эмульсий снижаются в газовой фазе от 48,14 до 76,92%, т.е. в среднем на 64%.

Таблица 6

Снижение концентрации углеводородов нефти (C_xH_y) в газовой фазе при сжигании водомазутных эмульсий [3, 4].

Котлоагрегаты	Топливо	Водотопливная эмульсия	Снижение C_xH_y в газовой фазе, %
	C_xH_y , мг/м ³ (т/год)	C_{xH_y} , мг/м ³ (т/год)	
ДКВР 6,5 – 13	530 (90,51)	220 (37,57)	58,82
ДКВР – 4/13	420 (33,11)	250 (15,77)	52,88
ПТВМ – 30 М	320 (233,82)	150 (109,96)	53,12
ДКВР – 2,5 – 13			
ДЕ – 10 – 14	520 (80,12)	120 (18,48)	76,92
ДЕ – 25 – 14 ГМ	2200 (690,72)	850 (249,78)	61,35
ГМ – 50 (2)			
Б – 25 – 15 ГМ	500 (1750,17)	167 (583,15)	66,68
Е – 179 – 1 М (2)	1200 (31,50)	300 (7,88)	74,97
КЕВ – 4 – 14 (2)	510 (36,067)	120 (8,486)	76,5
Е – 1/9 – М (4)	1025 (13,466)	328 (4,32)	67,98
ДКВР – 4/13 (3)	810 (936,804)	420 (122,793)	48,14

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- определены равновесные составы и концентрации компонентов газовой и конденсированных фаз системы $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ и показано, что при температурах 1100 – 1500 К происходит диссоциация воды с образованием Н и ОН. Водород вступает в реакцию сгорания и становится дополнительным топливным элементом;
- рассчитаны термодинамические параметры, и на их основе выявлены изменения тепловых и вязкостных свойств системы $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$;
- при сжигании водотопливных эмульсий концентрация углеводородов нефти (C_xH_y) в газовой фазе уменьшается до 77%, что обусловлено конверсией алканов, в частности метана водой.

Литература

1. Волков А.Н. Сжигание газов и жидкого топлива в котлах малой мощности. – Л.: Недра, 1989. – 160 с.
2. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов-Москва:Наука,1982.
3. Маймеков З.К. Массообмен между каплями жидкости и газом в процессах абсорбции и испарения. – Бишкек: Илим, 1993. – 130с.
4. Самбаева Д.А. Влияние воды в водотопливных эмульсиях на процессы образования и уменьшения оксида углерода в газовой фазе. – Автореф. дис. на соискание уч.ст.канд.хим.наук– Бишкек, 2002. – 18с.

Рецензент: д.т.н., профессор Кожобаев К.А.
