

УДК 544.45

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СИСТЕМ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОДЕРЖАНИИ КИСЛОРОДА В ГАЗООБРАЗНОМ ОКИСЛИТЕЛЕ

В. М. Кислов, С. В. Глазов, Е. А. Салганский, А. Ф. Жолудев,
М. В. Салганская

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vmkislov@icp.ac.ru

Экспериментально исследованы зависимости характеристик фильтрационного горения смеси частиц углерода (10 %) и инертного материала от содержания кислорода (5 ÷ 50 %) в фильтрующемся газе. В первой серии экспериментов концентрация кислорода во вдуваемом газе менялась при постоянном общем расходе газа, во второй серии — при неизменном расходе кислорода. Установлено, что в обоих случаях с изменением концентрации кислорода структура волны горения меняется. При постоянном общем расходе газа с увеличением концентрации кислорода температура монотонно растет, при неизменном расходе кислорода — проходит через максимум. Максимальный выход монооксида углерода в обеих сериях экспериментов достигается в области инверсии тепловой структуры волны.

Ключевые слова: фильтрационное горение, углерод, кислород.

ВВЕДЕНИЕ

Состав газообразного окислителя является одним из наиболее удобных управляющих факторов для контроля параметров волны фильтрационного горения (ФГ) в твердом топливе. Наряду с содержанием горючих компонентов в топливе и общим расходом газообразного окислителя, концентрация кислорода может определять уровень температуры во фронте волны горения, состав газообразных продуктов и скорость горения [1].

Серьезный интерес химиков, энергетиков и металлургов в 30–40-е годы XX в. был главным образом связан со стремлением интенсифицировать процесс (увеличить температуру, скорость горения и теплоту сгорания продукта), заменив воздух на кислород или обогатив его кислородом. Кроме того, получение синтез-газа без балластных примесей (азота и аргона) также представляет интерес для металлургии и химической промышленности [1, 2]. В 40–60-е годы, наряду с техническими задачами, большое внимание уделялось выяс-

нению механизма и кинетики окисления углерода кислородом [3–5].

В экспериментальной работе [6] по агломерации железной руды при различной концентрации кислорода в дутье установлено, что форма профиля температуры волны горения зависит от соотношения скоростей фронта горения и конвективной тепловой волны, при совпадении этих скоростей температурные профили имеют минимальную ширину и максимальную амплитуду. Позже в теоретической работе [7] было показано, что это связано со сменой тепловой структуры волны горения. По мнению авторов, диапазон возможных концентраций окислителя в потоке фильтрующегося газа можно разделить на четыре характерные области, в которых зависимости температуры и других характеристик волны ФГ от содержания кислорода имеют свои особенности. Во-первых, «точка инверсии» делит весь диапазон концентраций кислорода на области «инверсной» и «нормальной» тепловой структуры. Во-вторых, в областях, далеких от «точки инверсии», температура столь низка, что реагенты расходуются не полностью. При этом в зоне «нормальных» волн горения может появиться непрореагировавший кислород, а в зоне «инверсных» волн — недогоревший углерод. Таким образом, в работе [7] не только дано объяснение некоторых известных ранее экспериментальных фактов, но и предсказаны возможные

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН № 26 «Горение и взрыв» и № 3 «Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья».

© Кислов В. М., Глазов С. В., Салганский Е. А.,
Жолудев А. Ф., Салганская М. В., 2014.

режимы горения и условия их реализации.

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование закономерностей ФГ углеродного топлива при изменении состава окислителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе диаметром 46 мм (рис. 1), ранее использованном нами при исследовании ФГ различных смесей углерода и инертного материала [8]. Для уменьшения теплотерь боковая стенка реактора защищена теплоотражающим экраном.

Эксперимент начинали с прогрева электроспиралью шамотной крошки, поверх которой находился иницирующий состав, состоящий из 1.5 г угля и 2.0 г древесных опилок. Затем в реактор подавали окислитель. Его расход и состав контролировали с помощью ротаметров. После воспламенения стартового состава загорался исследуемый материал, и по нему распространялась волна ФГ.

Образующиеся горючие газообразные продукты ФГ сжигали в верхней части реактора. Воспламенение продуктов осуществляли электроспиралью, необходимый для горения воздух подавали через кварцевую трубку.

В ходе эксперимента регистрировали профили температуры в волне горения и определяли скорость горения и состав газообразных продуктов. Пробы газообразных продуктов отбирали после выхода на установившийся режим горения.

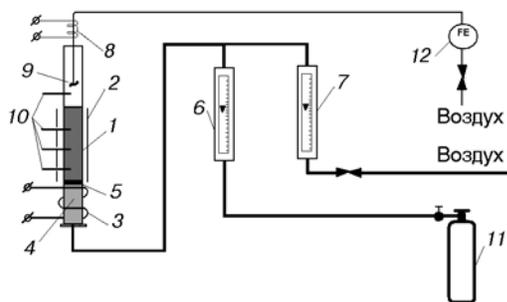


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — реактор, 2 — экран, 3 — электроспираль инициатора, 4 — шамотная крошка, 5 — иницирующий состав, 6 и 7 — ротаметры, 8 — электроспираль для воспламенения газообразных продуктов ФГ, 9 — кварцевая трубка, 10 — термодатчики, 11 — газовый баллон (кислород или азот), 12 — датчик расхода воздуха

Выполнено две серии экспериментов по горению смеси активного угля марки БАУ-А с твердым инертным материалом, в качестве которого использовали крошку шамотного кирпича. Размер частиц угля и шамотной крошки составлял $2 \div 3$ мм. Содержание угля в смеси во всех экспериментах было постоянным и равным 10 %, насыпная плотность смеси составляла 660 ± 20 кг/м³, пористость слоя — 0.42 ± 0.1 .

Объемное содержание кислорода в газообразном окислителе варьировали в диапазоне $5 \div 50$ %. Для каждого эксперимента в необходимой, заранее рассчитанной пропорции смешивали воздух с кислородом или азотом и проводили контрольный отбор пробы газовой смеси. В первой серии экспериментов концентрацию кислорода меняли при сохранении общего удельного расхода газа 0.22 ± 0.01 м/с, во второй — варьировали количество азота при постоянном расходе кислорода 0.022 ± 0.001 м/с (0.89 ± 0.01 моль/(с · м²)). (Удельный расход на единицу площади сечения реактора представлен в размерности скорости: $\text{м}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2) = \text{м/с}$.)

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты экспериментов подтвердили, что содержание кислорода может коренным образом изменить все характеристики волны горения. Если при использовании воздуха в качестве окислителя, а также при высоких концентрациях кислорода в смеси волна горения, распространяющаяся по составу, имела тепловую структуру нормального типа (резкий подъем температуры и относительно медленный спад), то при малых концентрациях кислорода ($5 \div 8$ %) структура волны менялась на инверсную (медленный подъем температуры и относительно резкий спад) (рис. 2). Соответственно изменялись и все характеристики волны горения (температура, состав газообразных продуктов, скорость горения). Неполное сгорание углерода (≈ 82 %) в экспериментах наблюдали только при самом низком содержании кислорода (5.4 %). Во всех экспериментах заметного количества непрореагировавшего кислорода в газообразных продуктах ФГ не обнаружено.

Положение теплового резонанса, реализующегося при равенстве теплоемкостей встречных потоков газовой и твердой фаз (в системе координат, связанной с фронтом горения), в условиях наших экспериментов соответствует

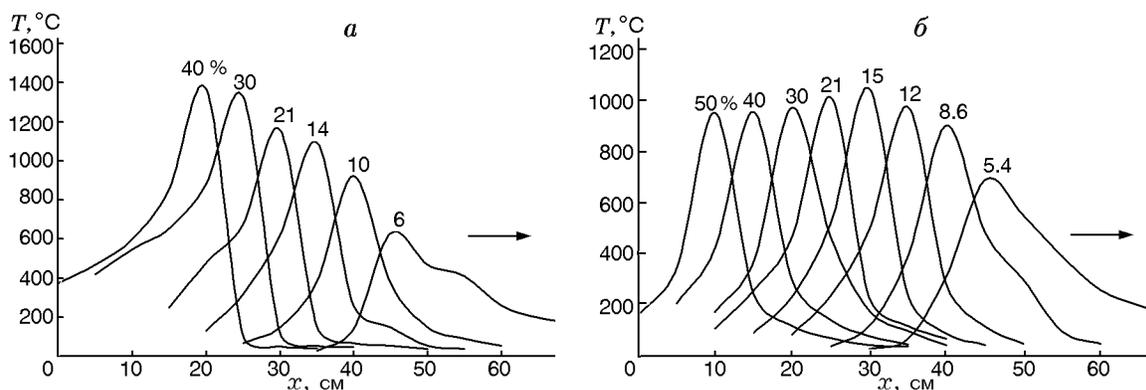


Рис. 2. Профили волны горения при различном содержании кислорода в окислителе в первой (а) и второй (б) сериях экспериментов:

стрелка — направление распространения волны горения

диапазону $12 \div 16$ % кислорода в окислителе. Это подтверждается видом профилей температуры в волне горения (рис. 2, б). На рис. 3 представлены зависимости максимальной температуры во фронте горения от содержания кислорода в окислителе при постоянном общем расходе газа (кривая 1) и при неизменном расходе кислорода (кривая 2). Характер этих зависимостей в двух сериях экспериментов различный. При постоянном общем расходе газа с увеличением концентрации кислорода температура монотонно растет, а при неизменном расходе кислорода — проходит через максимум в области $14 \div 16$ % кислорода. Этот максимум соответствует тепловому резонансу волны горения (в терминах работы [8] «переходная» тепловая структура волны горения). Дальнейшее повышение концентрации кислорода приводит

к некоторому снижению температуры во фронте волны горения, что обусловлено ухудшением рекуперации тепла в зону горения по мере удаления от теплового резонанса. Монотонное повышение температуры с увеличением содержания кислорода от 5 до 50 % в первой серии экспериментов (несмотря на наличие области резонанса) связано с увеличением общей мощности тепловыделения в зоне химических реакций и снижением относительной доли боковых теплопотерь. Во второй серии мощность тепловыделения меняется слабо, а зависимость температуры от содержания кислорода имеет явно выраженный максимум. Необходимо отметить, что характерная зависимость температуры горения от содержания твердого горючего с максимумом в области теплового резонанса [7, 8] по природе аналогична полученной нами зависимости от концентрации кислорода при неизменном расходе кислорода (кривая 2 на рис. 3).

Газообразные продукты состоят из азота и оксидов углерода. Во всем исследуемом диапазоне с ростом содержания кислорода при постоянном общем расходе газовой смеси увеличиваются концентрации обоих оксидов углерода за счет уменьшения содержания азота, поступающего в реактор с окислителем. В области низких концентраций кислорода увеличение его содержания приводит к значительному росту доли CO и умеренному росту CO₂. По мере повышения концентрации кислорода в окислителе скорость роста концентрации CO снижается, а CO₂ — значительно увеличивается.

При изменении содержания кислорода в окислителе меняется также количество по-

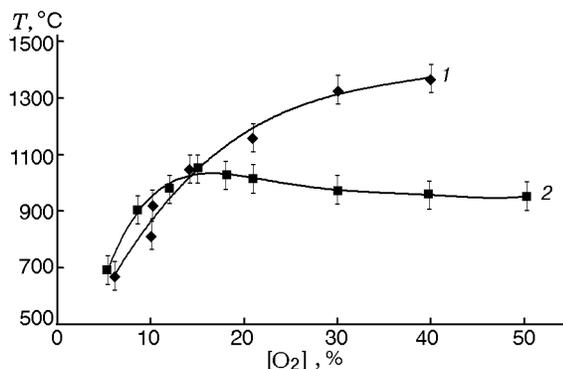


Рис. 3. Максимальная температура во фронте горения в зависимости от объемного содержания кислорода в окислителе в первой (1) и второй (2) сериях экспериментов

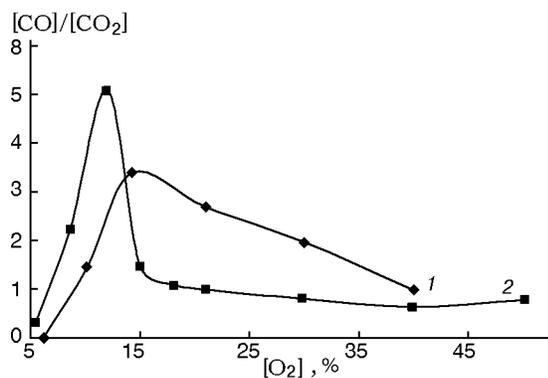


Рис. 4. Зависимость объемного соотношения оксидов углерода в продуктах от содержания кислорода в окислителе в первой (1) и второй (2) сериях экспериментов

ступающего в реактор азота, поэтому значения концентраций CO и CO_2 в газообразных продуктах не могут в полной мере характеризовать протекающие при горении химические процессы. Более наглядным показателем является соотношение концентраций монооксида и диоксида углерода в газообразных продуктах (рис. 4). Максимальное соотношение $[CO]/[CO_2]$ в обеих сериях экспериментов достигается в области теплового резонанса ($12 \div 16 \%$ кислорода). Данная область характеризуется максимальной эффективностью рекуперации выделяющегося в зоне горения тепла, что способствует увеличению образования CO в продуктах. При меньшем содержании кислорода в окислителе температура горения становится низкой, что приводит к преобладанию CO_2 в продуктах. При большей концентрации кислорода наблюдается область «нормальных» волн, в которых зона восстановления CO_2 становится узкой.

При постоянном расходе кислорода состав газообразных продуктов определяется температурой и временем пребывания реагентов в высокотемпературной зоне. С увеличением температуры содержание CO растет, а содержание CO_2 уменьшается. Снижение времени пребывания реагентов в высокотемпературной зоне приводит к росту содержания CO_2 и уменьшению концентрации CO , поскольку реакция восстановления CO_2 с углеродом не успевает пройти полностью.

При изменении состава газообразных продуктов ФГ изменяется теплота сгорания. Как видно из рис. 5, вначале в обеих сериях экспе-

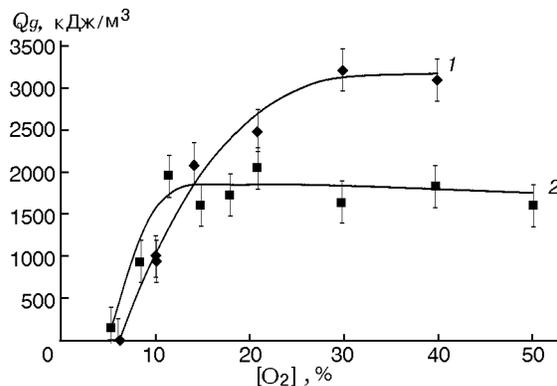


Рис. 5. Зависимость теплоты сгорания газообразных продуктов ФГ от объемного содержания кислорода в окислителе в первой (1) и второй (2) сериях экспериментов

риментов с увеличением концентрации кислорода до $12 \div 16 \%$ теплота сгорания газообразных продуктов ФГ резко возрастала, что связано с увеличением доли CO в продуктах. Однако далее рост замедлялся за счет увеличения выхода CO_2 , а в серии экспериментов при постоянном расходе кислорода (кривая 2) прекращался полностью и наблюдалось некоторое снижение теплоты сгорания.

Зависимости массовой скорости окисления углерода от содержания кислорода в двух выполненных сериях экспериментов существенно различаются (рис. 6). Увеличение концентрации кислорода при неизменном общем расходе окислителя во всем исследуемом диапазоне ведет к росту массовой скорости окисления углерода. По мере увеличения содержания кислоро-

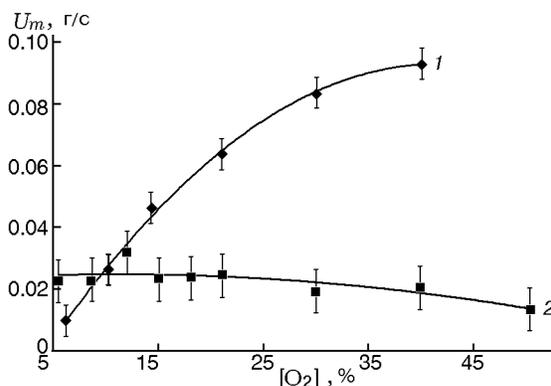


Рис. 6. Зависимость массовой скорости горения от объемного содержания кислорода в окислителе в первой (1) и второй (2) сериях экспериментов

да в окислителе темп роста скорости горения снижается, что связано с увеличением содержания CO_2 в газообразных продуктах.

В другой серии экспериментов, где менялся общий расход газообразного окислителя, а расход кислорода оставался неизменным, массовая скорость окисления углерода вначале менялась мало, затем несколько снижалась (см. рис. 6, кривая 2). При постоянном потоке кислорода изменение скорости горения определяется изменением состава газообразных продуктов горения. Так как соотношение оксидов углерода в газообразных продуктах изменяется мало (за исключением диапазона $8 \div 13$ % по содержанию кислорода, см. рис. 5), значение скорости горения меняется не более чем на $20 \div 25$ %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обнаружено, что при варьировании содержания кислорода реализуются различные режимы фильтрационного горения. В экспериментах наблюдали реализацию трех характерных областей: «инверсные» волны с неполным и с полным потреблением горючего и «нормальные» волны горения с полным потреблением кислорода и горючего.

Изменение концентрации кислорода в газовой фазе приводило к смене тепловой структуры волны горения, аналогично изменению концентрации горючего в твердой фазе. В области теплового резонанса отношение $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ в продуктах было максимальным. Характер зависимости температуры горения от концентрации кислорода в проведенных сериях экспериментов различный. При постоянном общем расходе газа с увеличением концентрации кислорода температура монотонно растет, а при неиз-

менном расходе кислорода и увеличении расхода азота проходит через максимум, при этом меняется тепловая структура волны горения.

Показанная возможность управлять температурным режимом, составом газообразных продуктов и скоростью фильтрационного горения путем варьирования содержания кислорода в газе может иметь значение для практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гродзовский М. К., Чуханов З. Ф. Процесс газификации топлива воздухом, обогащенным кислородом // Журнал прикл. химии. — 1934. — Т. VII, № 8. — С. 1398–1422.
2. Чернышев А. Б. Избранные труды. — М.: Изд-во АН СССР, 1956.
3. Колодцев Х. И. Исследование динамики газообразования в слое углерода при различном содержании кислорода в дутье // Изв. ВТИ. — 1948. — № 4. — С. 10–16.
4. Горение углерода / под ред. А. С. Предводителя. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
5. Чуханов З. Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
6. Voice E. N., Wild R. J. Importance of heat transfer and combustion in sintering // Iron and Coal Trades Rev. — 1957. — V. 175, N 11. — P. 841–850.
7. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояния исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / под ред. Ю. Ш. Матроса. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 9–52.
8. Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение системы углерод — инертный материал в режиме со сверхадиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 30–38.

Поступила в редакцию 13/IX 2013 г.