

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ УГЛЕРОД — ИНЕРТНЫЙ МАТЕРИАЛ В РЕЖИМЕ СО СВЕРХАДИАБАТИЧЕСКИМ РАЗОГРЕВОМ

Е. А. Салганский, В. М. Кислов, С. В. Глазов, А. Ф. Жолудев,
Г. Б. Манелис

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

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование сверхадиабатических режимов горения смесей углерода с твердым инертным веществом при фильтрации паровоздушной смеси. Получены зависимости температуры волны горения и состава газообразных продуктов от доли углерода в горючем и от количества паров воды в газообразном окислителе. Показано, что в исследуемом интервале управляющих параметров максимальная температура в волне горения слабо зависит от доли углерода в смеси и содержания пара в окислителе. Результаты моделирования фильтрационного горения углерода с учетом кинетики его окисления хорошо согласуются с данными экспериментов. Расчетные значения температуры горения совпадают с экспериментальными. При расчете состава газообразных продуктов совпадение с экспериментальными данными наблюдалось только для составов с массовым содержанием угля до 60 %. При доле топлива более 60 % в эксперименте возрастал выход CO и H₂, тогда как теоретический анализ этого не предсказывал. Выдвинуты предположения о причинах расхождения результатов, и проведена их экспериментальная проверка.

Ключевые слова: фильтрационное горение, сверхадиабатические разогревы, газификация твердых топлив.

ВВЕДЕНИЕ

Под фильтрационным горением понимается распространение волн экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа [1–3]. При фильтрационном горении может наблюдаться явление «сверхадиабатических разогревов», когда температура в зоне горения становится выше адиабатической температуры для данного состава.

Принципиальная схема фильтрационного горения приведена на рис. 1. Пористая среда перед зоной реакции в общем случае представляет собой твердое топливо, состоящее из горючей и инертной частей. За фронтом горения остается пористый остаток, содержащий инертную составляющую топлива. Сверхадиабатический разогрев наблюдается в том случае, когда твердый горючий материал и газообразный окислитель движутся навстречу друг другу. За счет внутреннего теплообмена между газовой и конденсированной фазами выделяющееся тепло не уносится с продукта-

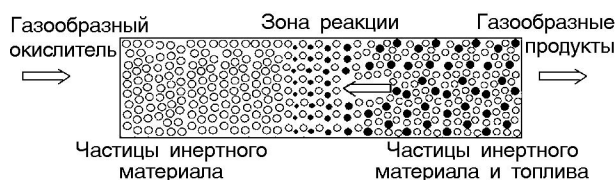


Рис. 1. Схема процесса

ми реакции, а концентрируется в зоне горения [4, 5].

Преимуществами фильтрационного горения по сравнению с известными техническими решениями являются:

- высокий энергетический КПД процесса, позволяющий перерабатывать низкокалорийные смеси с минимальным содержанием горючего материала 3 %;
- низкое содержание токсичных веществ в дымовых газах;
- возможность эффективной переработки некоторых видов отходов, которые не могут быть утилизированы другими способами.

Благодаря явлению сверхадиабатического разогрева становятся практически осуществимыми различные технологические процессы с использованием низкокалорийных материалов,

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32813а) и программы № 7 Президиума РАН.

например газификация высокозольных углей, сланцев, утилизация угольных отходов, некоторых видов экологически опасных отходов и др.

Вследствие сложности изучаемого процесса практически все теоретические модели, описывающие фильтрационное горение твердых топлив, в качестве объекта исследования рассматривают чистый углерод (графит, кокс и т. д.). Однако в большинстве опубликованных экспериментальных работ по газификации топлив исследовались древесина, торф, бурый уголь, что затрудняет сравнение теории с экспериментом.

Задачей данной работы являлось изучение горения смеси чистого углерода с инертным материалом при фильтрации газообразного окислителя. Проведено сопоставление результатов экспериментального и теоретического исследований.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе диаметром 46 мм (рис. 2). Для уменьшения теплопотерь боковая стенка реактора

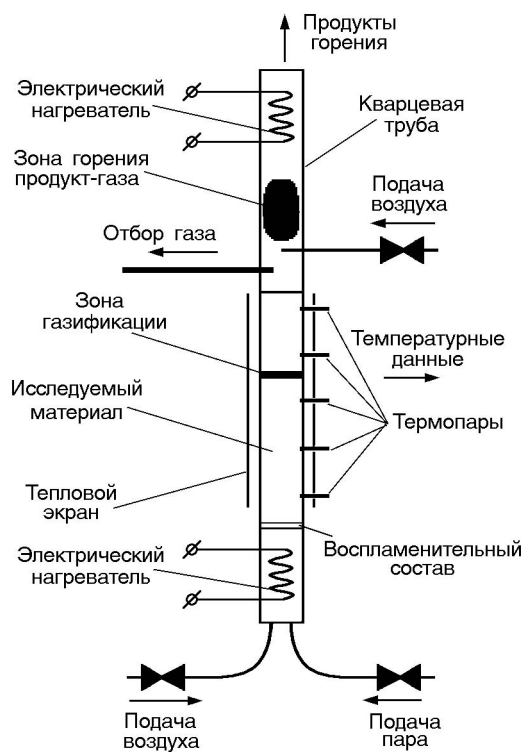


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки

защищена теплоотражающим экраном. Эксперимент начинали с прогрева электроспиралью стартового состава, состоящего из угля и древесных опилок, после чего в реактор подавали окислитель. После воспламенения стартового состава происходило распространение волны фильтрационного горения по исходному материалу. Образующиеся продукты газификации дожигали в верхней части реактора.

В ходе эксперимента регистрировали профили температур в пяти сечениях реактора и проводили отбор проб газообразных продуктов. Состав продуктов газификации определяли на масс-спектрометре МХ-1302, позволяющем анализировать соединения, находящиеся при нормальных условиях в газообразном состоянии.

В экспериментальной установке исследовали газификацию смеси активированного березового угля БАУ-А (ГОСТ 7657-84) и крошки шамотного кирпича ШЛ-1.3 с характерным размером частиц $3 \div 7$ мм. Содержание угля в исходной смеси меняли от 10 до 100 %. В качестве газообразного окислителя использовали смесь воздуха с парами воды. Расход воздуха во всех экспериментах был постоянным ($680 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$). Объемное соотношение паров воды и кислорода в окислителе варьировали в пределах $1 \div 4.5$.

РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ

Для численного моделирования использовали одномерную нестационарную двухтемпературную математическую модель фильтрационного горения твердого топлива. В модели учитывались кинетика протекающих реакций, зависимость теплофизических характеристик фаз от температуры и состава, конечность размеров реактора.

Модель строится при следующих предположениях:

- теплопотери через боковую стенку реактора отсутствуют (адиабатический реактор);
- перепад давления мал (давление в реакторе постоянное и равно 1 атм);
- пористость засыпки постоянна (проседание исходной смеси при выгорании топлива отсутствует).

С учетом сделанных допущений процесс описывается следующими уравнениями:
закон сохранения массы j -го компонента газа —

$$\theta \frac{\partial \rho_g y_j}{\partial t} = D \theta \frac{\partial^2 \rho_g y_j}{\partial x^2} - \frac{\partial \rho_g v y_j}{\partial x} + G_{gj},$$

$$\sum y_j = 1;$$

закон сохранения массы горючего —

$$(1 - \theta) \frac{\partial \rho_c}{\partial t} = (1 - \theta) \frac{\partial \rho_c u}{\partial x} - G_s;$$

закон сохранения энергии газа —

$$\rho_g c_g \theta \frac{\partial T_g}{\partial t} = \lambda_g \theta \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \rho_g c_g v \frac{\partial T_g}{\partial x} - \alpha F (T_g - T_s) + Q_g + (1 - \varepsilon) Q_s;$$

закон сохранения энергии конденсированной фазы —

$$(1 - \theta) (\rho_c c_c + \rho_i c_i) \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s (1 - \theta) \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + (1 - \theta) (\rho_c c_c + \rho_i c_i) u \frac{\partial T_s}{\partial x} - \alpha F (T_s - T_g) + \varepsilon Q_s;$$

уравнение состояния газовой фазы —

$$p = R \rho_g T_g;$$

Массоприход k -го компонента газа в j -й реакции описывается соотношением

$$G_{gj} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{aj}}{RT_g}\right) \rho_g^{\gamma_k + \gamma_j} y_k^{\gamma_k} y_j^{\gamma_j},$$

$$G_g = \sum G_{gj};$$

расход горючего в j -й реакции —

$$G_{sj} = k_0 \exp\left(-\frac{E_{aj}}{RT_s}\right) \rho_g^{\gamma_j} y_j^{\gamma_j} (1 - \eta) F,$$

$$G_s = \sum G_{sj};$$

тепловыделение в j -й газофазной реакции —

$$Q_{gj} = G_{gj} [\gamma_{pr} \Delta H_{pr}(T_0) - \gamma_r \Delta H_r(T_0)],$$

$$Q_g = \sum Q_{gj};$$

тепловыделение в j -й гетерогенной реакции —

$$Q_{sj} = G_{sj} [\gamma_{pr} \Delta H_{pr}(T_0) - \gamma_r \Delta H_r(T_0)],$$

$$Q_s = \sum Q_{sj}.$$

Удельная поверхность частиц описывается выражением $F = \frac{6(1 - \theta)}{r}$; массовая доля

топлива в исходной смеси — $a = \frac{\rho_c^0}{\rho_c^0 + \rho_i^0}$.

Для определения коэффициента теплоотдачи $\alpha = \frac{\lambda_g \text{Nu}}{2r}$ использовались эмпирические выражения [6]:

$$\text{Nu} = 2 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Pr}^{1/3},$$

$$\text{Re} = \frac{\theta \rho_g v 2r}{\mu}, \quad \text{Pr} = \frac{c_g \mu}{\lambda_g}.$$

В приведенных выше уравнениях и соотношениях a — массовая доля топлива в исходной смеси; c — удельная теплоемкость, Дж/(моль·К); D — коэффициент диффузии, м²/с; E_a — энергия активации, Дж/моль; F — удельная поверхность частиц, 1/м; G_j — приток-сток j -го компонента вещества, моль/(м³·с); k_0 — предэкспоненциальный множитель; L — длина реактора, м; Nu — число Нуссельта; p — давление, Па; Pr — число Прандтля; Q — мощность тепловыделения химических реакций, Дж/(м³·с); r — характерный размер частиц, м; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); Re — число Рейнольдса; t — время, с; T — температура, К; u — линейная скорость горения, м/с; v — скорость фильтрации воздуха, м/с; x — текущая координата, м; y — объемная доля газообразного компонента в газовой фазе; α — коэффициент теплообмена, Дж/(м²·с·К); ε — доля теплоты гетерогенных реакций, остающаяся в конденсированной фазе; γ — стехиометрические коэффициенты; η — степень выгорания топлива; λ — эффективное значение теплопроводности, Вт/(м·К); μ — динамическая вязкость, Па·с; θ — пористость; ρ — истинная плотность, кг/м³ (моль/м³); индексы: g — газовая фаза, s — конденсированная фаза, c — топливо, i — инертный компонент, j, k — порядковый номер, pr — продукты, r — реагенты, 0 — начальное условие.

Система замыкалась следующими граничными условиями:

$$x = 0: \quad \frac{dT_s}{dx} = 0, \quad T_g = T_0, \quad y_j = y_j^0;$$

$$x = L: \quad \frac{dT_s}{dx} = \frac{dT_g}{dx} = 0, \quad \frac{dy_j}{dx} = 0.$$

Энтальпия каждого компонента получена путем аппроксимации полиномами табличных данных «энтальпия — температура» [7]. Теплоемкость компонентов вычислялась дифференцированием энтальпии по температуре. Скорость химической реакции определялась согласно закону действующих масс с порядком реакции, соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Для упрощения скорость гетерогенных реакций записывалась по второму порядку (гомогенизация).

Теплопроводность и диффузия по газу для изучаемого процесса пренебрежимо малы по сравнению с конвективным переносом тепла и массы [8, 9], однако данные члены присутствуют в уравнениях для придания лучшей устойчивости численной схеме. Диффузия по газу может быть важна только в узком слое, где концентрация окислителя падает вследствие его потребления. Ширина диффузионного слоя уменьшается с увеличением конвективного потока. Когда ширина диффузионного слоя становится много меньше ширины зоны реакции, диффузией окислителя по сравнению с конвективным переносом можно пренебречь. Это вполне справедливо в случае фильтрационного горения, когда скорость фильтрации газа много больше линейной скорости горения [9].

Полагалось, что горение инициировалось подогревом части конденсированной фазы и затем процесс выходил на установившийся режим. Адаптивная сетка подстраивалась под зону реактора, в которой реализуются максимальные градиенты температуры (шаг сетки выбирался таким образом, чтобы изменение температуры на каждом шаге не превышало заранее заданного значения). После прохождения пика температуры заранее заданного значения вся сетка сдвигалась по реактору на определенный промежуток (моделирование порционной загрузки новой смеси). Шаг сдвига сетки по реактору выбирался таким, чтобы возмущения, связанные с загрузкой новой порции, не сказывались на установлении стационарного состояния. Считалось, что каждая новая порция материала загружалась в реактор при начальной температуре. После загрузки полагалось, что кондуктивный теплообмен с окружающей средой отсутствует (что отра-

жает граничное условие для конденсированной фазы при $x = L$).

Система уравнений решалась методом Ньютона. Аппроксимация уравнений проводилась на неравномерной сетке. Полученная система нелинейных алгебраических уравнений на каждом временном слое решалась методом итераций [10].

Рассматривали горение смеси углерод — инертный материал в противотоке газообразного окислителя. Характеристики углерода принимали такими же, как у угля БАУ-А, инертного материала — как у шамота ШЛ-1.3. Как показано в работе [11], паровоздушная газификация углерода может быть описана схемой, включающей следующие брутто-реакции:

1. $2C + O_2 = 2CO$,
2. $C + O_2 = CO_2$,
3. $2CO + O_2 = 2CO_2$,
4. $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$,
5. $C + H_2O = CO + H_2$,
6. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$,
7. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Взаимодействие углерода с кислородом представляет собой сложный процесс, механизм которого недостаточно изучен, поэтому мы описали его двумя независимыми реакциями (1 и 2). Образование метана при газификации углерода пренебрегали, так как оно имеет значение в основном при газификации под давлением выше атмосферного [11].

Схема, с одной стороны, простая, так как не учитывает элементарные стадии и состоит из минимального набора реакций. Но, с другой стороны, она достаточно полная, так как позволяет учесть обратные реакции. Реакция 4 предполагалась обратимой, т. е. для ее описания требовалось знание скорости прямой реакции и константы равновесия. Значения используемых кинетических констант прямых реакций приведены в табл. 1 и 2. Численный алгоритм позволяет при необходимости включать в приведенную схему дополнительные реакции.

Расчеты проводили для следующих значений параметров системы. Длина реактора 0.5 м. Характерный размер частиц 0.005 м.

Таблица 1

Газофазные реакции

| № п/п | Реакция | Константа скорости, моль/(м ³ ·с) | Источник |
|-------|---|--|----------|
| 1 | $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ | $k = 3 \cdot 10^7 \exp(-118\,832/RT)$ | [12] |
| 2 | $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | $k = 2.7 \cdot 10^3 \exp(-104\,423/RT)$ | [13] |
| 3 | $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ | $k = 8.8 \cdot 10^4 \exp(-99\,768/RT)$ | [14] |

Таблица 2

Гетерофазные реакции

| № п/п | Реакция | Константа скорости, с ⁻¹ | Источник |
|-------|--|---|----------|
| 1 | $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ | $k = 2.5 \cdot 10^6 \exp(-131\,000/RT)$ | [15] |
| 2 | $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ | $k = 1.6 \cdot 10^4 \exp(-98\,000/RT)$ | [15] |
| 3 | $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ | $k = 4.6 \cdot 10^2 \exp(-140\,000/RT)$ | [16] |
| 4 | $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ | $k = 7.2 \cdot 10^4 \exp(-180\,000/RT)$ | [16] |

Пористость 0.45. Удельный расход воздуха $680 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$. Начальная температура 25°C . Коэффициент теплопроводности конденсированной фазы $1.016 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, газовой фазы — $0.022 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$. Плотность топлива $250 \text{ кг}/\text{м}^3$, инертного материала — $1300 \text{ кг}/\text{м}^3$. Коэффициент диффузии $0.00001 \text{ м}^2/\text{с}$. Давление 1 атм. Теплофизические характеристики веществ приведены в справочнике [7]. Долю тепла, передаваемую от гетерогенных реакций к конденсированной фазе, полагали равной 0.75, так как согласно [17] плотность теплового потока, который включает стефановский механизм, теплопроводность и вынужденную конвекцию и характеризует теплообмен частицы с газом при гетерогенном горении, может составлять до 0.3 плотности химического тепловыделения на поверхности частицы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В модели не учитываются боковые тепловые потери, а в экспериментальной установке они составляют примерно 30 % от общего тепловыделения. Однако сопоставление расчетных и экспериментальных данных по температуре возможно вследствие того, что изучаемый процесс обладает отрицательной обратной связью по температуре: тепловые потери приводят к уменьшению температуры, поэтому соотношение CO/CO_2 в продуктах окисления углерода сдвигается в сторону CO_2 , при этом увеличива-

ется общее тепловыделение в зоне горения, что в свою очередь в значительной степени компенсирует снижение температуры.

На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные зависимости максимальных значений температуры горения от массовой доли углерода в исходной смеси при различных молярных отношениях пар/кислород. Увеличение концентрации пара в окислителе приво-

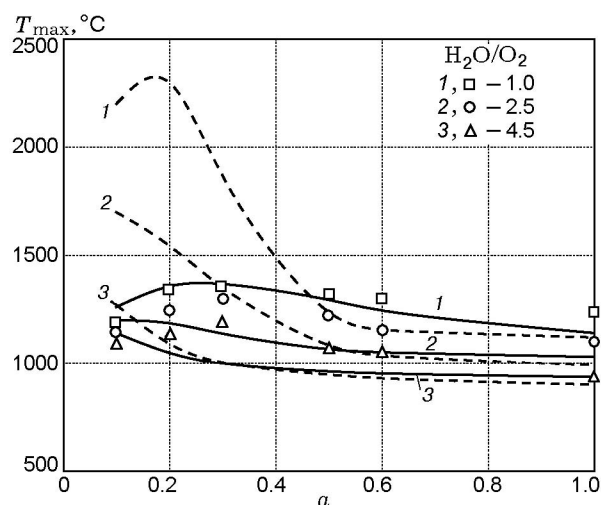


Рис. 3. Зависимость температуры горения от массовой доли углерода в исходной смеси при различных концентрациях пара:

точки — эксперимент, линии — расчет: сплошная — температура конденсированной фазы, штриховая — температура газовой фазы

дит к снижению максимальной температуры в волне горения вследствие протекания эндотермических реакций паров воды с углеродом в зоне горения.

Обычно эксперимент длился 20 ÷ 40 мин. Этого времени вполне достаточно, чтобы получить параметры установившегося процесса фильтрационного горения. Результаты экспериментов показали, что для серии из трех одинаковых опытов разброс значений измеряемых характеристик в установившемся режиме не превышает 5 %. Поэтому на графиках каждая точка является результатом одного эксперимента.

В связи с тем, что в эксперименте невозможно измерить температуру каждой фазы отдельно, точки на графике соответствуют максимальным показаниям термопар. Термопарный спай, находящийся возле внутренней стенки реактора, обдувается пристеночным газовым потоком и нагревается излучением от конденсированной фазы. В условиях высоких температур, свойственных волне горения, тепловой поток, переносимый излучением, значительно больше тепловых потоков межфазного теплообмена и теплопроводности. Вследствие этого температура термопарного спая должна быть близка к температуре конденсированной фазы (газовая фаза практически не излучает).

Как видно из рис. 3, экспериментальные значения максимальной температуры в волне горения практически совпадают с расчетными значениями температуры конденсированной фазы и значительно отличаются от расчетных значений температуры газовой фазы.

Наиболее важными газообразными продуктами газификации являются монооксид углерода и водород, так как эти газы определяют теплотворную способность продуктов и, кроме того, могут быть сырьем для синтеза ценных углеводородов. Зависимость объемной концентрации CO в продуктах газификации от массовой доли углерода в исходной смеси при различных концентрациях пара представлена на рис. 4. Увеличение концентрации пара в газообразном окислителе приводит к уменьшению доли CO в продуктах вследствие снижения максимальной температуры в волне горения. Расхождение расчетных значений концентрации CO с экспериментальными, как отмечалось выше, объясняется влиянием теплопотерь.

При массовой доле углерода менее 60 %

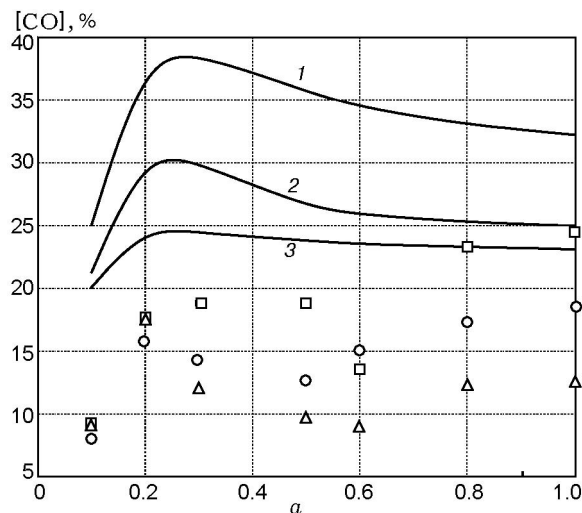


Рис. 4. Зависимость объемной концентрации CO в продуктах газификации от массовой доли углерода в исходной смеси при различных концентрациях пара:

□, 1 — H₂O/O₂ = 1; ○, 2 — H₂O/O₂ = 2.5; △, 3 — H₂O/O₂ = 4.5

наблюдалось качественное соответствие экспериментальных и расчетных данных по концентрации монооксида углерода в продуктах газификации. Как в расчете, так и в эксперименте с увеличением доли углерода растет выход CO и по достижении максимального значения в области переходных волн (25 ÷ 35 % углерода [18]) происходит снижение концентрации. При доле углерода более 60 % в эксперименте наблюдался рост выхода CO, в то время как теоретический расчет не предсказывал роста концентрации CO в продуктах газификации.

Зависимость концентрации водорода в продуктах газификации от массовой доли углерода в исходной смеси при различных концентрациях пара представлена на рис. 5. Увеличение параметра H₂O/O₂ от 1 до 2.5 приводит к росту концентрации водорода в газообразных продуктах в среднем на 30 %, однако дальнейшее возрастание концентрации пара практически не сказывается на выходе H₂. Из рисунка видно, что при отношениях H₂O/O₂ = 1 и 2.5 наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. При увеличении концентрации пара до значения H₂O/O₂ = 4.5 расхождение расчетных и экспериментальных данных увеличивается.

Как и для монооксида углерода, при доле углерода более 60 % в экспериментах наблю-

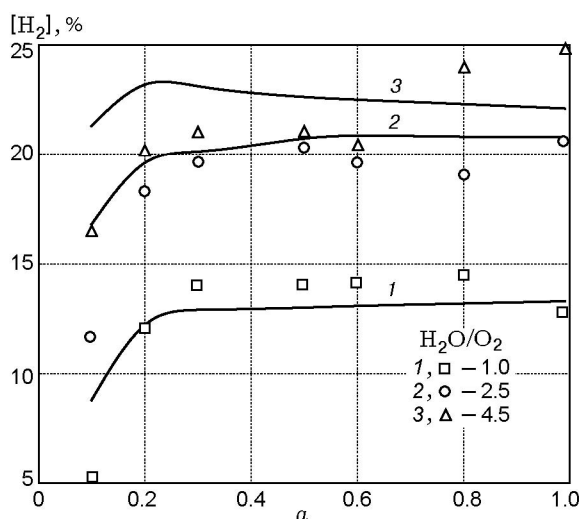


Рис. 5. Зависимость объемной концентрации H_2 в продуктах газификации от массовой доли углерода в исходной смеси при различных концентрациях пара

дался рост концентрации водорода, который не проявлялся в результатах расчетов по вышеуказанной модели. Увеличение концентрации CO и H_2 может быть связано с влиянием стенки реактора. Вследствие большого различия плотностей угля и шамота объемная доля угля в экспериментах значительно превышала объемную долю инертного компонента. По мере выгорания топлива происходило интенсивное проседание исходной смеси. Новая порция исходной смеси с низкой температурой под действием силы тяжести проседала в разогретую область реактора и подогревалась от горячей стенки. Стенка реактора являлась теплоносителем, передающим тепловую энергию новым порциям исходной горючей смеси. Таким образом, рекуперация тепла в зону реакции происходила более эффективно, что также приводило к увеличению выхода CO и H_2 , однако температура горения при этом оставалась практически постоянной.

Для оценки влияния теплообмена между исходной смесью и стенкой реактора на состав газообразных продуктов было дополнительно проведено два эксперимента, в которых окислитель подавался в реактор сверху и волна горения распространялась сверху вниз. В одном эксперименте поверх исходной засыпки загружали слой шамотной крошки. По мере выгорания топлива шамотная крошка проседала и попадала в область реактора, разогретую

теплом, выделяемым в результате химических реакций. Тепло от стенок реактора передавалось излучением и теплопроводностью шамотной крошке, которая в свою очередь отдавала тепло окислителю. Таким образом, стенка реактора играла роль дополнительного теплоносителя.

В другом эксперименте отсутствовал дополнительный слой шамотной крошки поверх исходной смеси. В этом случае по мере выгорания топлива область реактора, разогретая теплом химических реакций, оставалась выше исходной смеси. Тепло от стенки реактора практически не передавалось окислителю, поскольку газ не мог нагреться от стенки ни теплопроводностью, ни излучением. Таким образом, стенка реактора практически не участвовала в рекуперации тепла.

Состав газа в этих экспериментах, полученный в разные моменты времени, представлен в табл. 3. Пробы газообразных продуктов отбирали в середине опыта, когда процесс выходил на установившийся режим. Массовое содержание топлива в обоих экспериментах составляло 80 %. Молярное отношение пар/кислород равнялось 2.5. Как видно из таблицы, влияние стенки реактора приводит к увеличению концентрации CO и H_2 в среднем на 10 %.

Можно также указать несколько особенностей, не учитываемых в модели, которые могли привести к расхождению расчетных и экспериментальных данных по составу газообразных продуктов. В расчетах использовали кинетические данные, взятые из [16]. Условия, при которых они были получены, отличаются от реализующихся в эксперименте. Кинети-

Таблица 3
Влияние стенки реактора
на состав газообразных продуктов

| Условия | Концентрация, % | | |
|----------------------|-----------------|-------|-------|
| | CO_2 | CO | H_2 |
| Без шамотной крошки: | | | |
| проба № 1 | 5.18 | 23.77 | 13.42 |
| проба № 2 | 6.50 | 21.81 | 13.97 |
| С шамотной крошкой: | | | |
| проба № 1 | 3.92 | 25.82 | 14.78 |
| проба № 2 | 7.83 | 22.08 | 14.78 |

ческие параметры взаимодействия углерода с кислородом определяли в интервале температур $300 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$, а реакций углерода с CO_2 и H_2O — до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. В экспериментах и расчетах температура горения достигала $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

Характерной особенностью древесного угля является влияние температуры на его структуру, что также не учитывается в модели. Уголь, полученный при $T = 400 \div 450 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет высокопористую структуру и обладает хорошей реакционной способностью. С увеличением температуры до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ структура угля упорядочивается, а сам он уплотняется. При $T > 900 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается разупорядочение структуры угля, причина которого не установлена [19, 20]. Предполагается, что это может быть связано с разным характером карбонизации основных компонентов древесины: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина.

На рис. 6 представлена расчетная зависимость степени конверсии воды в зоне горения от массовой доли углерода в исходной смеси при различных концентрациях пара. Под степенью конверсии воды понимается доля воды, которая вступает в химические реакции в зоне горения. Степень конверсии рассчитывали как отношение количества воды, подаваемой с газообразным окислителем, за вычетом количества воды в продуктах к количеству воды, подаваемой с окислителем. Из графика видно, что зависимость степени конверсии воды ана-

логична зависимости температуры горения от доли углерода (см. рис. 3). То есть чем выше температура, тем больше воды реагирует в зоне горения. Согласно результатам расчета при $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1$ практически вся вода, подаваемая с окислителем, расходуется в зоне горения и газообразные продукты содержат очень мало воды. При $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 2.5$ больше половины воды вступает в химические реакции и газообразные продукты содержат около $30 \div 40 \%$ первоначальной воды. При $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 4.5$ только около трети подаваемой воды реагирует в зоне горения, остальная часть попадает в состав продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере угля БАУ-А показано, что в исследуемом интервале изменения параметров в фильтрационном режиме максимальная температура в волне горения слабо зависит от массовой доли углерода в исходной смеси и слегка уменьшается при увеличении концентрации пара в газообразном окислителе. Полученные экспериментально значения температуры горения хорошо согласуются с теоретически рассчитанными значениями температуры конденсированной фазы.

Расчетные значения концентраций водорода в продуктах газификации хорошо соответствуют экспериментальным данным, однако концентрации CO значительно различаются. Видимо, это происходит из-за теплопотерь, не учитываемых в расчете: снижение температуры вызывает сдвиг отношения CO/CO_2 в зоне реакции в сторону образования большего количества CO_2 .

При увеличении массовой доли углерода выше 60% в эксперименте наблюдался рост выхода CO и H_2 . Теоретический расчет не предсказывает роста концентраций этих газов в продуктах газификации. Одним из возможных объяснений этого расхождения является то, что в этих условиях стенка реактора играет роль дополнительного теплоносителя, что никак не учитывается в модели. Как показали дополнительные эксперименты, это может приводить к изменению соотношения теплоемкостей потоков фаз и к увеличению концентрации водорода и монооксида углерода на 10% . Кроме того, увеличение концентраций монооксида углерода и водорода может быть связано с особенностями окисления данного типа углерода.

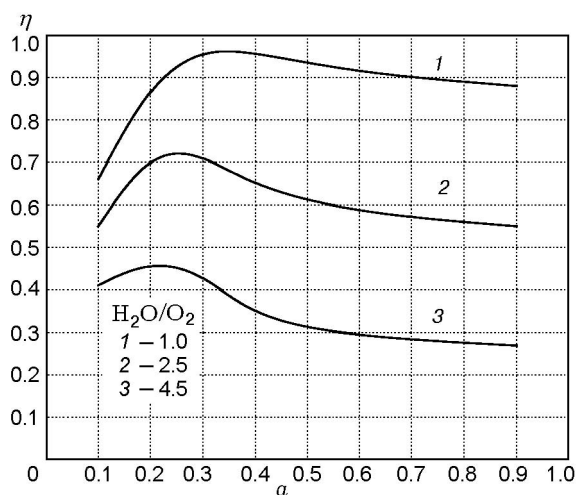


Рис. 6. Зависимость степени конверсии воды в зоне горения от массовой доли углерода в исходной смеси при различных концентрациях пара

В целом разработанная макрокинетическая модель фильтрационного горения твердого топлива, учитывающая сложную схему протекания химических реакций, зависимость теплофизических и термодинамических характеристик фаз от температуры и состава, позволяет давать количественную оценку исследуемого процесса. Модель может использоваться для предсказания основных параметров и оптимизации процесса в системе «горючее — инертный материал» для топлив, не содержащих влагу и пиролизующиеся компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабинович О. С., Гуревич И. Г. Закономерности распространения встречной стационарной волны экзотермической реакции при вынужденной фильтрации газа-окислителя через пористый материал // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 44, № 1. С. 75–80.
2. Бабкин В. С., Вежба И., Карим Г. А. Явление концентрации энергии в волнах горения // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 1. С. 3–11.
3. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9.
4. Выжол Ю. А. Сверхадиабатический режим фильтрационного горения гетерогенных систем: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка, 1990.
5. Манелис Г. Б. Сверхадиабатика // Природа. 1996. № 3–4. С. 43.
6. Wakaо N., Kaguil S. Heat and Mass Transfer in Porous Media. Gordon and Breach Science Publ., 1982.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. 3-е изд. М.: Наука, 1978.
8. Алдушин А. П. Теплопроводностный и конвективный режимы горения пористых систем при фильтрации теплоносителя // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 2. С. 60.
9. Aldushin A. P., Rumanov I. E., Matkowsky B. J. Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave // Combust. Flame. 1999. V. 118. P. 76.
10. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.
11. Канторович Б. В. Введение в теорию горения и газификации твердого топлива. М.: Металлургиздат, 1960.
12. Лавров Н. В., Розенфельд Е. И., Хаустович Г. Н. Процессы горения топлива и защиты окружающей среды. М.: Металлургия, 1981.
13. Govind R., Shan J. Modeling and simulation of an entrained flow coal gasifier // AIChE J. 1984. V. 30, N 1. P. 79–91.
14. Haslan R. T. The simultaneous combustion of hydrogen and carbon monoxide // Ind. Eng. Chem. 1923. V. 15. P. 679–686.
15. Li C., Brown T. C. Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature — programmed oxidation // Carbon. 2001. V. 39. P. 725–732.
16. Волкова Н. Н., Жирнов А. А., Салганский Е. А., Манелис Г. Б. Кинетические закономерности окисления углерода воздухом, водяным паром и CO₂ // XIII симпозиум по горению и взрыву. Черноголовка, 2005. С. 193.
17. Калинин В. В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и теплообмена углеродных частиц с газами // Инж.-физ. журн. 2001. Т. 74, № 2. С. 51–55.
18. Салганский Е. А., Фурсов В. П., Глазов С. В., Салганская М. В., Манелис Г. Б. Модель паровоздушной газификации твердого горючего в фильтрационном режиме // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 44–50.
19. Древесный уголь. Получение, основные свойства и область применения древесного угля / О. В. Бронзов, Г. К. Уткин, А. Н. Кислицын и др. М.: Лесная пром-ть, 1979.
20. Завьялов А. Н., Ефимов Л. М., Калугин Е. Н., Кислицын А. Н., Падерина Г. К. Структурные превращения древесного угля при термическом воздействии и последующем контакте с воздухом // Химия твердого топлива. 1975. № 2. С. 66–71.

Поступила в редакцию 7/V 2007 г.