

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СИСТЕМ ПРИ РАЗЛИЧНОМ СОДЕРЖАНИИ КИСЛОРОДА В ГАЗООБРАЗНОМ ОКИСЛИТЕЛЕ

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

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия
vmkislov@icp.ac.ru*

С целью совершенствования методов управления процессом фильтрационного горения экспериментально исследовано горение смеси частиц углерода (10%) и инертного материала при использовании газа-окислителя с содержанием кислорода от 5 до 50% об. Рассмотрены два случая, отличающихся инвариантным параметром: 1) постоянным оставался общий расход газа; 2) оставался постоянным расход кислорода. Установлено, что для обоих случаев с изменением концентрации кислорода меняется вид профиля температуры. При 12-16% кислорода происходит смена типа тепловой структуры волны горения. Вид зависимостей температуры горения от концентрации кислорода для двух серий экспериментов различен: при постоянном общем расходе газа с увеличением концентрации кислорода температура монотонно растет, а при неизменном расходе кислорода – проходит через максимум. Максимальное отношение $[CO]/[CO_2]$ в газообразных продуктах для обеих серий экспериментов достигается в той же области концентраций кислорода, при смене типа тепловой структуры.

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

Серьезный интерес химиков, энергетиков и металлургов к данной проблеме в 30-40 гг XX века был главным образом связан со стремлением, заменив воздух на кислород, или воздух, обогащенный кислородом, интенсифицировать процесс (увеличить температуру и скорость горения, повысить теплоту сгорания продукт-газа), или получать синтез-газ без балластных примесей (азота и аргона) [1, 2]. В 40-60 гг наряду с техническими задачами, большое внимание уделялось также выяснению механизма и кинетики окисления углерода [3-5], однако, все эти исследования были частью более глобальных задач. Полученные в них результаты не выходили за рамки существующих в то время представлений. В 1957 г Е.В. Войс и Р. Уайлд установили, что зависимости характеристик горения от содержания кислорода в окислителе могут иметь нелинейный характер.

В работе Е.В. Войса и Р. Уайлда [6] было экспериментально обнаружено, что при агломерации железных руд изменение концентрации кислорода в дутье может привести к смене структуры волны горения. Установлено, что форма профиля волны горения зависит от соотношения скорости фронта горения и скорости конвективной тепловой волны. Также было показано, что при совпадении скорости фронта горения и скорости конвективной тепловой волны температурные профили волны горения имеют минимальную ширину и максимальную амплитуду.

Важным этапом в изучении проблемы стала работа А.П. Алдушина [7], в которой теоретически рассматривается ФГ при различных концентрациях окислителя в газовом потоке при постоянном общем расходе газа. В ней было показано, что диапазон возможных концентраций окислителя в потоке фильтрующегося газа можно разделить на четыре характерных 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 «инверсных» и «нормальных» волн. Во-вторых, области, далекие от «точки инверсии», имеют столь низкие температуры, что реагенты расходуются не полностью. В зоне «нормальных» волн горения должен появиться непрореагировавший кислород, а в зоне

«инверсных» волн горения – недогоревший углерод. Таким образом, в работе [7] не только дано объяснение некоторых известных ранее экспериментальных фактов, но и предсказаны возможные режимы горения и условия их реализации.

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

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе диаметром 46 мм (рис 1). В ходе эксперимента определяли температурные профили волны горения, состав газообразных продуктов и скорость горения. Были выполнены две серии экспериментов по горению смеси активного угля марки БАУ-А с твердым инертным материалом. Содержание угля в смеси оставалось постоянным и равным 10%, а содержание кислорода в газообразном окислителе варьировали в диапазоне от 5 до 50% об. Две серии экспериментов отличались только инвариантным параметром. В первой серии экспериментов концентрацию кислорода меняли при сохранении общего удельного расхода газа (0.22 ± 0.01 м/с), а во второй – расход кислорода оставался постоянным – 0.89 ± 0.01 моль/(с·м²) при варьировании расхода воздуха и кислорода или азота.

Полученные результаты подтвердили, что содержание кислорода может коренным образом изменить все характеристики волны горения. Если при использовании воздуха в качестве окислителя волна горения, распространяющаяся по составу, имела тепловую структуру нормального типа, то при малых концентрациях кислорода (5-8%) тип структуры менялся на инверсный (рис. 2). Соответственно менялись и все характеристики волны горения (температура, состав газообразных продуктов, скорость горения). В экспериментах неполное сгорание углерода (~82%) наблюдали только при самом низком содержании кислорода (5.3%). Заметного количества кислорода в газообразных продуктах ФГ не обнаружено.

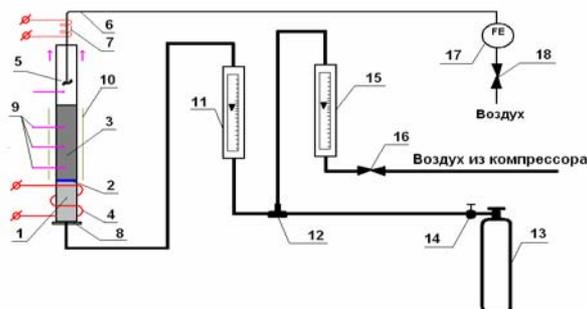


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

1 – шамотная крошка; 2 – инициатор; 3 – исследуемый материал; 4 и 7 – электроспираль; 5 – дожигатель; 6 – воздуховод; 8 – фланец; 9 – термопары; 10 – экран; 11 – ротаметр (газовая смесь); 12 – тройник; 13 – газовый баллон (кислород, азот); 14 – редуктор; 15 – ротаметр (воздух); 16 и 18 – вентили; 17 – датчик расхода.

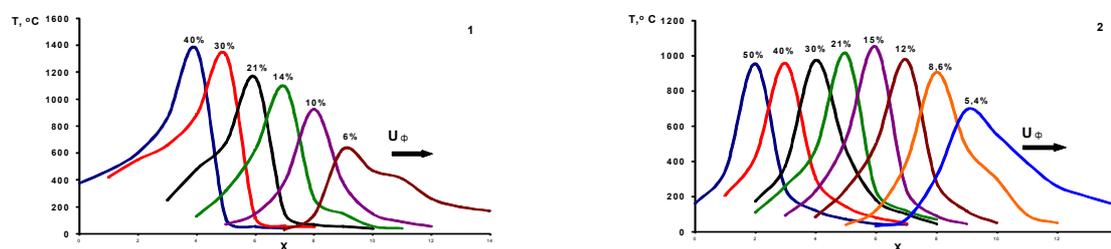


Рис. 2. Профили волны горения при различном содержании кислорода в окислителе: при постоянном общем расходе газа (1) и при постоянном расходе кислорода (2).

На рис. 3 представлены графики максимальных температур во фронте горения в зависимости от содержания кислорода в окислителе при неизменном общем расходе газа (кривая 1) и при неизменном расходе кислорода (кривая 2). Видно, что характер зависимости различный. В первом случае температура монотонно повышается с увеличением содержания кислорода, поскольку увеличивается мощность тепловыделения химических реакций. Во втором случае

мощность тепловыделения меняется слабо, но график температуры имеет явно выраженный максимум в области 14-16% об. кислорода. Этот максимум соответствует тепловому резонансу волны горения («точка инверсии» тепловой структуры). Дальнейшее повышение концентрации кислорода при сохранении его расхода приводит к некоторому снижению температуры во фронте волны горения. При увеличении расхода газообразного окислителя не только снижается температура, но и линейно растет ширина высокотемпературной области в волне горения, что говорит о несовпадении скорости тепловой волны и скорости распространения фронта горения [6].

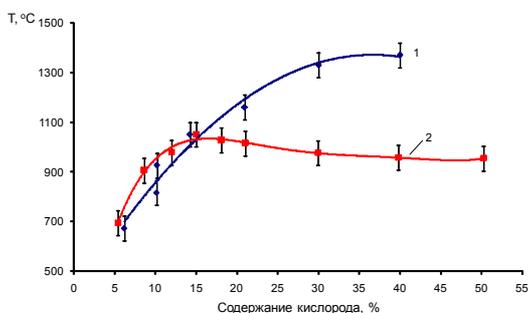


Рис. 3. Максимальные температуры во фронте горения в зависимости от содержания кислорода в окислителе при постоянном общем расходе газа (1) и при постоянном расходе кислорода (2).

Газообразные продукты состоят из азота и окислов углерода. Особый интерес представляет именно соотношение между монооксидом и диоксидом углерода (рис. 4). Максимальное соотношение $[CO]/[CO_2]$ в обеих сериях экспериментов достигаются вблизи «точки инверсии» (12-14% об. кислорода).

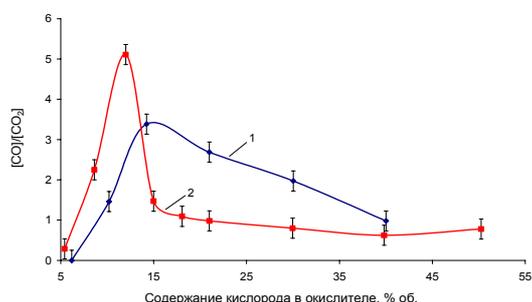


Рис. 4. Зависимости объемного соотношения окислов углерода в продуктах от содержания кислорода в окислителе при постоянном общем расходе газа (1) и при постоянном расходе кислорода (2).

Характер зависимостей массовой скорости окисления углерода от содержания кислорода существенно различается для двух выполненных серий экспериментов (см. рис. 5). Увеличение концентрации кислорода при неизменном общем расходе окислителя ведет к росту массовой скорости окисления углерода. По мере увеличения содержания кислорода в окислителе темп роста скорости горения снижается. Для другой серии экспериментов, когда менялся общий расход газообразного окислителя, а расход кислорода оставался неизменным, вначале массовая скорость окисления углерода менялась мало, затем несколько снижалась.

Положение теплового резонанса («точки инверсии» тепловой структуры), которое зависит от теплофизических характеристик пористой среды и количества углерода в исходном твердом материале, при условиях наших экспериментов соответствует области 12-16% кислорода в окислителе. Это подтверждается как видом температурных профилей волны горения (рис. 2), так и особенностями зависимостей некоторых характеристик от концентрации кислорода.

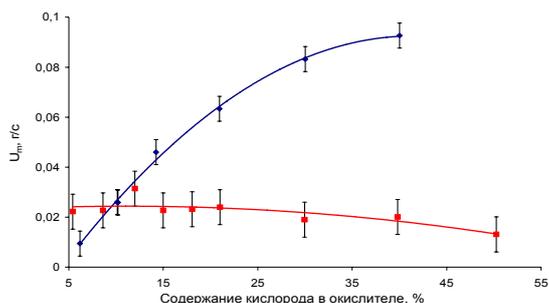


Рис. 5. Зависимость массовой скорости горения от содержания кислорода в окислителе при постоянном общем расходе газа (1) и при постоянном расходе кислорода (2).

Одним из следствий использования газа-окислителя с различным содержанием кислорода является изменение теплоты сгорания газообразных продуктов ФГ. Как видно из рис. 6, вначале с увеличением концентрации кислорода теплота сгорания газообразных продуктов ФГ резко растет, что связано с изменением стехиометрии процесса в сторону большего образования СО (рис. 4) и уменьшением доли азота, однако далее (за счет существенного повышения выхода СО₂) этот рост либо замедляется (кривая 1), либо полностью прекращается, постепенно переходя в медленное снижение (кривая 2). Снижение теплоты сгорания в серии экспериментов с постоянным потоком кислорода по-видимому связано с ростом теплотерь при снижении линейной скорости горения.

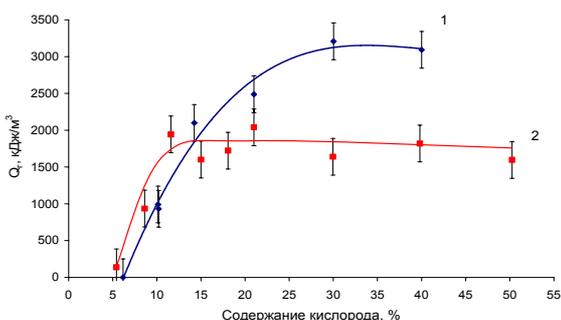


Рис. 6. Зависимость теплоты сгорания газообразных продуктов ФГ от содержания кислорода в окислителе: при постоянном общем расходе газа (1) и при постоянном расходе кислорода (2).

Как известно [1, 3-5], при горении слоя частиц малозольных углеродных материалов (активированный и электродный угли, кокс) интенсивность процесса горения резко растет только при использовании газа-окислителя с содержанием кислорода примерно до 25-30 %, тогда как при концентрациях кислорода от 35 до 50% ее рост сильно замедляется, а выше 50% – почти незаметен. Аналогичным образом меняется и теплота сгорания газообразных продуктов ФГ [1, 3-5]. В целом, увеличение концентрации кислорода в газе-окислителе с 21 до 100% для различных типов углеродных материалов приводит к увеличению теплоты сгорания примерно в 1,5-2 раза. Наибольший эффект достигается при использовании низкорекреационного малоактивного топлива. По результатам исследований [1, 3], авторы не рекомендуют увеличивать концентрацию кислорода выше 35-40%.

Как видно из наших данных (см. рис. 4-6), для высокозольных топлив характерны те же тенденции, что и для малозольных, однако численные значения параметров ниже. Это связано с тем, что при окислении слоя частиц углерода воздухом формируется волна горения с «инверсной» структурой, в которой перед зоной горения имеется широкая высокотемпературная зона восстановления СО₂, а при ФГ смеси с содержанием углерода 10% – волна с «нормальной» структурой, в которой зона восстановления мала и температура в этой зоне относительно невелика. С увеличением концентрации кислорода в окислителе в обоих случаях ширина зоны восстановления уменьшается, но если в первом случае она остается достаточной для эффективного восстановления СО₂, то во втором случае эффективность работы зоны

восстановления существенно снижается. В результате при ФГ высокочольных топлив содержание CO_2 в газообразных продуктах выше, чем при горении низкочольных топлив. Именно поэтому при увеличении содержания кислорода в окислителе до 40% теплота сгорания газообразных продуктов увеличилась не в 1,5-2 раза, а всего на 30%.

Заключение

Экспериментально обнаружено, что при изменении содержания кислорода реализуются различные режимы ФГ. Подтверждена реализация трех характерных областей: область «инверсных» волн с неполным и с полным потреблением горючего и область «нормальных» волн горения с полным потреблением кислорода и горючего.

При постоянном расходе газовой смеси с изменением содержания кислорода зависимость скорости фронта горения соответствует предсказанной теоретически, однако максимум температур горения в «точке инверсии» отсутствует. При неизменном общем расходе газовой смеси теплоемкость потока газа с увеличением содержания кислорода меняется мало, тогда как мощность тепловыделения существенно увеличивается, поэтому температура горения монотонно повышается. При неизменном расходе кислорода мощность тепловыделения реакций меняется слабо, тогда как общий расход газовой смеси из-за добавки инертного газа значительно увеличивается. Именно в этом случае, а не при одинаковом расходе газовой смеси, эффект теплового резонанса в волне горения приводит к появлению максимума на зависимости температуры горения от содержания кислорода в окислителе (примерно 14-16% об.).

Показанная возможность управлять скоростью, температурным режимом и теплотой сгорания газообразных продуктов фильтрационного горения путем варьирования содержания кислорода в окислителе имеет большие перспективы для практического использования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы ГК № 14.740.11.1093 и Программы Президиума РАН № 26 «Горение и взрыв».

Список литературы

1. Гроздовский М.К., Чуханов З.Ф., Процесс газификации топлива воздухом, обогащенным кислородом, Журнал прикладной химии, т.7, № 8, с.1398-1422.
2. Чернышев А.Б. Избранные труды. Изд-во АН СССР. -М.: 1956, 368 с.
3. Колодцев Х.И. Исследование динамики газообразования в слое углерода при различном содержании кислорода в дутье // Известия ВТИ, № 4, 1948, с. 10-16.
4. Предводителев А.С., Хитрин Л.Н., Цуханова О.А., Колодцев Х.И., Гроздовский М.К. Горение углерода. — М.; Л., Изд-во АН СССР, 1949, 408 с.
5. Чуханов З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. —М; изд-во АН СССР, 1961, 478 с.
6. Voice E.N., Wild R.J. Importance of heat transfer and combustion in sintering. // Iron and Coal Trades Review, 1957, v. 175, № 11, p. 841-850.
7. Алдушин А.П. Теория фильтрационного горения. Дисс. на соиск. уч. степ. д.ф.-м.н., ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1981.