

ИССЛЕДОВАНИЕ СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ДЕТОНАЦИОННОМ РЕАКТОРЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ТИПА

*Л. Н. Коровин, С. А. Лосев, С. Г. Рубан,
Г. Д. Сметов
(Москва)*

Одно из перспективных направлений развития химической технологии — использование детонационной камеры в качестве реактора для проведения химических реакций. Высокие температуры газа (тысячи градусов) при значительных давлениях (десятки и сотни бар), которые можно реализовать в детонационных волнах, способствуют эффективному протеканию целого ряда важнейших химических реакций без использования каких-либо катализаторов. Существенно также, что энергия для повышения температуры и давления газа черпается не из внешнего источника, а из химической энергии исходного газа.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования детонационных волн позволяют в настоящее время в основном правильно представлять их структуру в условиях простой геометрии, например в длинных трубах, и рассчитывать в них параметры состояния газа [1—3]. Сделаны первые попытки использования детонационного режима сгорания для решения некоторых практических задач [4]. Импульсный характер детонационных волн отнюдь не является препятствием для их использования в промышленно-технических устройствах. Реализация периодического режима образования детонационных волн с достаточно большой частотой повторения с технической точки зрения разнозначна непрерывному действию. Так, в [4] описана детонационная камера сгорания, устойчиво работающая с максимальной частотой 100 Гц. Камера использовалась в качестве устройства для связывания атмосферного азота и одновременно как магнетогидродинамический генератор электрической энергии.

Принципиальный вопрос о возможности создания непрерывно действующего детонационного реактора можно считать поэтому в настоящее время решенным. Исследования оптимальных конструкций детонационных реакторов, процессов, эффективно осуществляющихся в них, режимов устойчивой работы при длительной эксплуатации позволяют создать детонационный реактор, пригодный для практического использования. Однако таких исследований пока еще недостаточно.

В настоящем исследовании проведено изучение работы одной из моделей детонационного реактора промышленного типа, созданного на базе установки, описанной в [4]. В реакторе организовано сгорание природного газа (метана) в смеси с воздухом, обогащенным кислородом. Варьирование состава начальной смеси позволяло получать в реакторе либо окислительную, либо восстановительную среду и, таким образом, оказалось возможным определить эффективность процессов термического окисления азота и конверсии метана. Кроме выяснения технологических перспектив проведения этих процессов, ставилась задача определения режимов работы реактора, изучения поведения реактора и его отдельных узлов при длительной эксплуатации, определение стойкости материала реактора к воздействию окислительной или восстановительной среды.

Реактор (рис. 1) представлял собой цилиндрический канал 2 с внутренним диаметром 16 мм и длиной 1,3 м, соединившийся коническим переходом 3 с каналом 4, имевшим внутренний диаметр 70 мм и длину 3 м. Газы могли подаваться независимо через смесители 8, 9. Вблизи смесителя 9 устанавливалась автомобильная свеча 1 для поджигания горючей смеси. Импульсы поджигания формировались электронным генератором

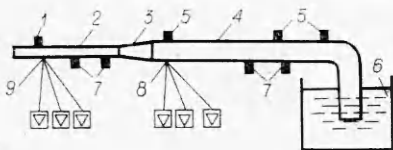


Рис. 1.

с изменяемой частотой повторения импульсов. Канал 4 заканчивался в глушителе 6 (бак с водой, через которую барботировал воздух). Весь реактор помещался в ванну с проточной водой.

Рабочие газы подавались из заводских магистралей через систему запорных и регулирующих вентилей и редукторов.

Скорости детонационных волн измерялись двумя парами пьезоэлектрических датчиков ЦТС-8 (7), через усилители подававших сигналы на электронные хронометры Ф-5041. Одна пара с базой 0,4 м устанавливалась в канале 2, другая с базой 0,5 м — в канале 4. В этом же канале располагались три пробоотборные точки 5, через которые продукты горения подавались на хроматографы ЛХМ-72 или Цвет 100/10. Через эти точки отбирались также газы в колбы для ручного анализа на содержание окислов азота или для контрольных анализов.

В процессе работы детонационного реактора можно было плавно изменять состав газовой смеси и частоту следования импульсов поджигания. При переходе через границу области устойчивой детонации фиксировалось стационарное горение смеси или затухание детонации. И то и другое достаточно хорошо воспринималось на слух с помощью микрофона и усилителя, что позволяло оператору быстро возвращаться на режим устойчивой детонации. В проведенных опытах газ подавался только через смеситель малого канала, суммарный расход газа при этом составлял до 60 $\text{м}^3/\text{ч}$. Большой канал реактора в этих опытах наполнялся горючей смесью, поступающей из малого канала через конусный переходник. Частота поджигания смеси составляла 2—16 Гц.

На рис. 2 изображена диаграмма тройной смеси метан — кислород — азот. Сплошная линия обозначает составы, соответствующие стехиометрии горения метана (коэффициент избытка окислителя $\alpha = 1$). Замкнутая ломаная линия выделяет на диаграмме область составов смеси, реализованных в экспериментах. Штриховкой показана область, в которой осуществлялась устойчивая работа реактора в режиме детонации (область устойчивой детонации), точки обозначают переходные режимы, в эти режимы можно было попасть только из центра области. Влево от линии стехиометрии среда является окислительной и идет процесс термического окисления азота. Вправо от линии стехиометрии ($\alpha < 1$) среда является восстановительной и идет процесс конверсии метана.

При $\alpha > 1$ способ смешения компонентов не сказывался на устойчивости детонации. При $\alpha < 1$ использовались три типа смесителей: с радиальным, тангенциальным и комбинированным вводом газов, наиболее дальние от центра области устойчивости точки получены при комбинированном вводе газов.

Установка проработала около 2000 ч. За это время реактор прошел испытания без существенных изменений. Внутренняя поверхность реактора за период эксплуатации подверглась некоторой эрозии в окислительной среде. В восстановительной среде наблюдалось слабое выпадение углерода в виде сажи. В режиме детонации измерялись скорости ударного фронта в малом и большом каналах реактора. Точность измерения

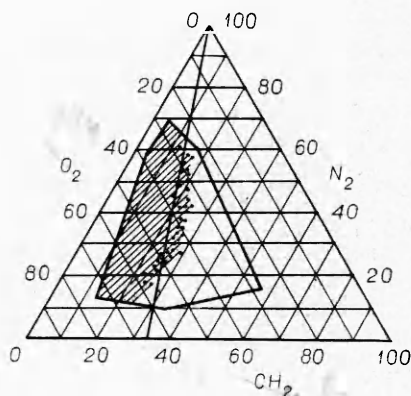


Рис. 2.

скорости составляла около 3%. Регистрируемые значения скорости в разных каналах значительно отличались друг от друга. В малом канале скорость фронта волны изменялась для разных составов в диапазоне 1,8—2,2 км/с, в большом канале она не превышала 1,0 км/с.

Измеренные в малом канале значения скорости оказались близкими к рассчитанным значениям скорости детонации. Таким образом, детонационная волна, возникавшая в малом канале реактора и проходившая по нему, не распространялась достаточно далеко в большом канале. Это объясняется тем, что в условиях опытов большой канал не успевал наполниться горючей смесью и в режиме детонации заполнялся продуктами сгорания. Регистрируемая в большом канале волна представляла собой либо отсоединенную ударную волну, проходившую по продуктам сгорания горючей смеси, либо скорость газового сгустка продуктов сгорания.

Через пробоотборники в большом канале проводился отбор газа для проведения количественного анализа состава продуктов сгорания. Определялось содержание водорода, окиси и двуокиси углерода, окиси азота и кислорода. Эти компоненты составляют «сухой» газ, пары воды конденсировались в трубках пробоотборника и не анализировались, не анализировались также активные частицы — атомы и радикалы.

Измеренные составы продуктов детонации, а также скорости детонационных волн сравнивались с результатами численных расчетов. Исходными данными являлись начальный состав, температура и давление горючей смеси (начальная температура 300 К, давление 1 бар). Рассчитывались параметры состояния и химический состав газа, находящегося в состоянии термодинамического равновесия в детонационной волне Чепмена — Жуге, при этом вычислялась и скорость волны. Предполагалось, что диссипативными процессами в волне можно пренебречь, не учитывалось влияние пограничного слоя и теплообмена со стенками трубы, течение газа в волне считалось одномерным.

Для проведения расчетов создана универсальная программа, вычисления проводились на ЭВМ БЭСМ-6. Основа программы — расчет равновесного состояния газа в ударной волне при заданном значении скорости фронта. Для этого подбирались такие значения плотности и температуры газа, чтобы термодинамически равновесное состояние газа, вычисленное при этих условиях по методу, описанному в [5], удовлетворяло уравнениям, отражающим сохранение плотности потоков массы, импульса и энергии в ударной волне. При решении использовалось уравнение состояния идеального газа. Значения молярных энтальпий компонентов газа и констант равновесия полного распада молекул брались из [6]. На следующем этапе подбиралось такое значение фронта волны, чтобы равновесное состояние газа в ударной волне удовлетворяло условию Чепмена — Жуге; данная ударная волна и является рассчитываемой детонационной волной.

В представленной таблице приведен пример рассчитанных и измеренных величин в детонационной волне. Приведены рассчитанные значения скорости детонационного фронта D , давления p , плотности ρ и молекулярного веса газа μ , молярные концентрации компонентов x_i и относительный состав «сухого» газа. Результаты измерений скорости детонации и состава «сухого» газа представлены в виде интервалов величин, в которых заключались все измерения в различных опытах в данном режиме. Разброс в результатах экспериментов обусловлен в основном недостаточной точностью расходомеров (ошибка $\sim 5\%$), ошибками аналитических методов, некоторой нестабильностью режимов работы реактора. Сравнение измеренных и рассчитанных величин показывает, что, несмотря на простую рассмотренную модель явлений, происходящих в реакторе, результаты расчетов удовлетворительно совпадают с измеренными данными. Это в основном подтверждает правильность исполь-

Рассчитанные и измеренные значения параметров в детонационной волне (начальный состав $0,25 \text{ CH}_4 + 0,30 \text{ O}_2 + 0,45 \text{ N}_2$)

| Параметры | Расчет | Эксперимент |
|----------------------------|---------------------|----------------|
| D , км/с | 2,14 | 2,0—2,2 |
| T , К | 3100 | — |
| p , бар | 25,2 | — |
| ρ , г/см ³ | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | — |
| | 21,5 | — |
| H_2 | 0,1568; 0,2140* | 0,19—0,24* |
| N_2 | 0,3691; 0,5038* | 0,48—0,50* |
| O_2 | 0,0003; 0,0004* | — |
| NO | 0,0015; 0,0020* | 0,0007—0,0032* |
| CO | 0,1708; 0,2331* | 0,17—0,20* |
| CO_2 | 0,0341; 0,0465* | 0,03—0,06* |
| H_2O | 0,2406; — | — |
| H | 0,0168; — | — |
| OH | 0,0092; — | — |
| Остальные | 0,0008; 0,0002 | — |

* Расчет и эксперимент для «сухого» газа

зования данной модели, в частности, свидетельствует о том, что химические реакции в детонационной волне успевают достичь состояния, близкого к равновесному.

В режиме окисления метана наивысший выход окиси азота в экспериментах составил 1,35% при исходном составе газа 15% $\text{CH}_4 + 50\% \text{O}_2 + 35\% \text{N}_2$, что находится в согласии с результатами, полученными в [4]. В наилучшем режиме взрывной конверсии выход водорода составил 24% при исходном составе 25% $\text{CH}_4 + 30\% \text{O}_2 + 45\% \text{N}_2$.

Несмотря на то, что достигнутый в реакторе выход окиси азота и водорода недостаточен для использования реактора в промышленной практике, опыт его длительной эксплуатации важен. Установлена степень завершенности химических процессов (реакции в детонационной волне успевают приблизиться к равновесию), определена область устойчивой детонации на диаграмме тройной смеси начального состава, найдены режимы окисления и восстановления метана, успешно прошли длительные испытания различные конструкционные узлы.

Авторы предполагают продолжить исследование данного реактора в режиме подвода газа в основную камеру, а также поиск оптимальной конструкции реактора.

Поступила в редакцию
17/VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Солоухин. Ударные волны и детонация в газах. М., Физматгиз, 1963.
2. Е. С. Щетников. Физика горения газов. М., Наука, 1965.
3. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., ИЛ, 1948.
4. Д. И. Баклаиов, Д. Г. Жимерин и др. ФГВ, 1976, 12, 1.
5. Г. Д. Смехов, В. А. Фотиев. ЖВММФ, 1978, 18, 5.
6. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., Изд-во АН СССР, 1962.