

УДК 544.45

ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЯ СМЕСЬЮ ВОЗДУХА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

В. М. Кислов, С. В. Глазов, Е. А. Салганский, Ю. Ю. Колесникова,
М. В. Салганская

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

Выполнено численное и экспериментальное исследование газификации углеродных материалов в режиме фильтрационного горения с использованием в качестве окислителя смесей воздуха с CO_2 . Проведено сопоставление полученных результатов с результатами по газификации углеродных материалов паровоздушной смесью. Показано, что замена паров воды в составе газообразного окислителя на равное по объему количество CO_2 приводит к заметному снижению температуры горения. Максимальные значения теплоты сгорания продукт-газа при газификации углерода смесью воздуха и CO_2 близки к значениям, полученным при паровоздушной газификации.

Ключевые слова: фильтрационное горение, газификация, уголь, энергетика, твердое топливо.

DOI 10.15372/FGV20160310

ВВЕДЕНИЕ

При газификации твердых топлив в качестве окислителя часто используют паровоздушные смеси, так как добавка паров воды к воздуху приводит к их эндотермическому взаимодействию с углеродом и позволяет повысить КПД газификации. При этом снижается температура в зоне химических реакций, а продукт-газ обогащается водородом и оксидом углерода [1, 2].

Известно [3–5], что аналогичный эффект может быть получен при использовании вместо паров воды другого эндотермического окислителя, например CO_2 . Однако до сих пор диоксид углерода не получил широкого промышленного применения в качестве реагента при газификации. В отличие от многочисленных исследований процесса паровоздушной газификации [1–3], работ по газификации твердых топлив с использованием в качестве окислителя смеси воздуха и углекислого газа в литературе практически не представлено. С другой стороны, реакция восстановления углеродом образующейся в процессе горения углекислоты (независимо от вида используемого окис-

лителя) является одной из основных реакций газификации [4], поэтому механизм и кинетика взаимодействия различных форм углерода с углекислым газом исследовались многими авторами и изучены достаточно хорошо [6, 7]. Установлено, что характер взаимодействия углерода с парами воды и с CO_2 во многом сходен, однако при сопоставимых условиях скорость взаимодействия углерода с парами воды выше.

Введение паров воды в качестве эндотермического компонента в газообразный окислитель зарекомендовало себя как хороший способ управления процессом газификации, однако получение водяного пара с заданными параметрами — процесс весьма энергозатратный. Необходимо также принимать меры для предотвращения конденсации пара при смешении с воздухом. Использование в качестве эндотермической добавки углекислого газа лишено указанных недостатков. Доступным источником диоксида углерода в промышленности могут служить дымовые газы, которые образуются на том же производстве при сжигании углеродсодержащего топлива. Замена паров воды дымовыми газами при газификации углеродных материалов может быть энергетически и экономически выгодна.

В настоящей работе представлены результаты численного и экспериментального исследования газификации углеродных материалов в режиме фильтрационного горения с использованием смесей воздуха с CO_2 в качестве окис-

Работа выполнена при частичной поддержке в рамках программ Президиума РАН № 31 «Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва» и № 18 «Фундаментальные аспекты химии углеродной энергетики».

© Кислов В. М., Глазов С. В., Салганский Е. А., Колесникова Ю. Ю., Салганская М. В., 2016.

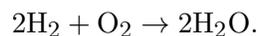
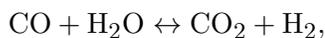
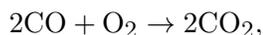
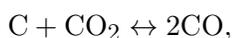
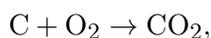
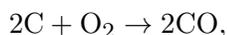
лителя, а также проведено сопоставление полученных результатов с данными по газификации углерода паровоздушной смесью. Выполнено численное моделирование газификации углерода смесью воздуха, водяного пара и CO_2 .

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для описания нестационарных режимов газификации смесей углерода с инертным материалом в режиме фильтрационного горения использовали одномерную математическую модель [1], учитывающую кинетику протекающих реакций, зависимость теплофизических характеристик фаз от температуры и состава, конечные размеры реактора. Рассматривали горение углерода в смеси с инертным материалом в противотоке газообразного окислителя, в качестве которого использовали смеси воздуха с водяным паром и/или углекислым газом.

Для построения модели процесса сделан ряд упрощающих допущений: рассматривали адиабатический процесс горения в реакторе конечного размера; перепад давления в реакторе считали малым, т. е. оно было постоянным и равным 1 атм, при этом массовый расход газа на входе в реактор задавался постоянным; в гетерогенных реакциях вследствие протекания процесса на поверхности частиц фиксированная часть тепловыделения реализуется в твердой фазе, а другая часть за счет стефановского потока — в газовой фазе; зависимость скорости химических реакций от температуры представляли в аррениусовском виде. Эти допущения широко используются при описании фильтрационного горения твердого топлива с одной химической реакцией [8] и детально обсуждались в работах [1, 8].

Газификация углерода описывается следующей кинетической схемой:



Образованием метана при газификации углерода пренебрегали, так как оно играет роль в основном при газификации под давлением, значительно превосходящем атмосферное [3]. Рассматриваемая упрощенная схема состоит из минимального набора реакций, необходимых для исследования закономерностей фильтрационного горения углерода.

Расчеты проводили по модели [1], в которую входят уравнения сохранения энергии газовой и конденсированной фаз, уравнения сохранения массы углерода и компонентов газовой фазы, выражение для расхода инертного компонента газа (азота). Система замыкается соответствующими граничными и начальными условиями.

Полагали, что горение инициировалось подогревом части конденсированной фазы. Расчет нестационарной задачи проводили до выхода на установившийся режим. Адаптивную сетку подстраивали под зону реакций (в данной зоне реализуются максимальные градиенты температуры), и после прохождения пика температуры заранее заданной отметки всю сетку сдвигали по длине реактора на определенный шаг (моделирование порционной загрузки новой смеси). Шаг сдвига сетки выбирали таким, чтобы возмущения, связанные с загрузкой новой порции, не сказывались на установлении стационарного состояния.

Систему уравнений решали методом Ньютона. Аппроксимация уравнений проводилась на неравномерной сетке. Полученную систему нелинейных алгебраических уравнений на каждом временном слое решали методом итераций. Более подробно математическая модель описана в работе [1].

Проведены расчеты газификации углеродсодержащего материала с использованием трех типов окислителя: смеси воздуха и водяного пара, смеси воздуха и CO_2 , а также смеси воздуха, водяного пара и CO_2 . Молярное отношение эндотермической добавки (водяной пар или CO_2) к кислороду в работе обозначено как параметр R .

Теплофизические характеристики инертного компонента принимались в расчетах такими же, как у Al_2O_3 (корунд). Длина реактора 0.7 м. Характерный размер частиц принимался равным 0.01 м, пористость засыпки — 0.45. Удельный расход воздуха $700 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$.

Начальная температура 25 °С. Коэффициент теплопроводности конденсированной фазы 1.0 Вт/(м·К), газовой фазы — 0.022 Вт/(м·К). Коэффициент диффузии 0.00001 м²/с. Высота загрузки новой порции исходной смеси 0.1 м. Теплофизические характеристики системы взяты из справочника [9]. Доля тепла, передаваемая от гетерогенных реакций конденсированной фазе, принята равной 0.75. Кинетические константы взаимодействия активированного угля БАУ-А с кислородом, парами воды и СО₂ взяты из работы [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Эксперименты проводили в кварцевом реакторе диаметром 46 мм. Для уменьшения теплотерь боковая стенка реактора защищена теплоотражающим экраном.

Эксперимент начинали с прогрева электроспиралью шамотной крошки, поверх которой был помещен иницирующий состав, состоящий из 1.5 г угля и 2.0 г древесных опилок. Затем в реактор подавали окислитель. Расход и состав окислителя контролировали с помощью электронных ротаметров. После воспламенения стартового состава загорался исследуемый материал, и по нему распространялась волна фильтрационного горения. Образующи-

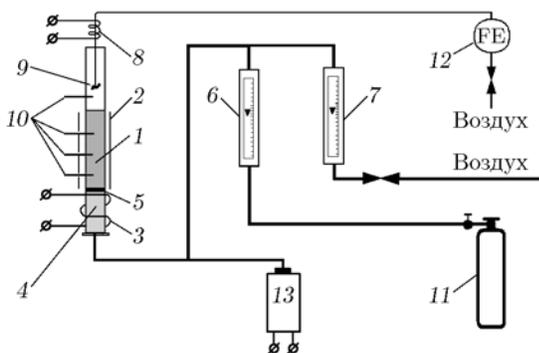


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — реактор с загруженным исследуемым материалом, 2 — экран, 3 — электроспираль инициатора, 4 — шамотная крошка, 5 — иницирующий состав, 6, 7 — ротаметры, 8 — электроспираль для воспламенения газообразных продуктов ФГ, 9 — кварцевая трубка для подачи воздуха для дожигания продуктов газификации, 10 — термомпары, 11 — газовый баллон (СО₂), 12 — датчик расхода воздуха, 13 — парогенератор

еся горючие газообразные продукты после отбора проб сжигали в верхней части реактора с подачей необходимого для полного сгорания количества воздуха.

В ходе эксперимента измеряли температуру в пяти сечениях реактора с помощью термомпар и проводили периодический отбор проб газообразных продуктов. Пробы анализировали в хроматографе «Кристалл-5000». Полученные данные использовали для определения скорости горения и теплоты сгорания газообразных продуктов.

Исследовали газификацию смеси частиц углеродных материалов (активированного угля БАУ-А или древесного угля) и крошки шамотного кирпича ШЛ-1,3. Содержание угля в смеси варьировали от 10 до 100 %. Размер частиц активированного угля составлял 2 ÷ 3 мм, древесного угля — 5 ÷ 7 мм, размер крошки шамотного кирпича в смеси соответствовал размеру частиц угля.

Для каждого эксперимента газообразный окислитель получали, смешивая в необходимой, заранее рассчитанной пропорции воздух и СО₂. Требуемое количество пара поступало в реактор из парогенератора. Расход пара регулировали, изменяя мощность парогенератора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены рассчитанные и измеренные температуры горения и составы газообразных продуктов в зависимости от содержания в смеси угля БАУ-А и количества СО₂ в исходной смеси с воздухом. Как в расчетах, так и в экспериментах при увеличении содержания угля в топливе с 10 до 20 % наблюдается небольшой рост температуры горения в случае постоянного состава газообразного окислителя. При дальнейшем увеличении содержания угля температура горения снижается. Максимальная температура горения, наблюдаемая в смеси при содержании угля 20 ÷ 30 %, реализуется вследствие наиболее эффективной рекуперации тепла от продуктов к реагентам. Максимальная эффективность рекуперации тепла и максимальная температура горения достигаются при равенстве теплоемкостей потоков твердой и газовой фаз (тепловой резонанс в волне горения) [1, 7].

Вследствие протекания эндотермических реакций с углеродом, увеличение содержания СО₂ в составе газообразного окислителя приводит к снижению температуры горения. При

Характеристики газификации угля БАУ-А при различном содержании CO_2 в смеси с воздухом

Содержание угля, % (по массе)	T_{\max} , °C		CO_2 , % (по объему)		CO , % (по объему)	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
$R = 1$						
10	1 148	1 108	25.0	28.1	12.1	18.9
20	1 151	1 150	10.9	23.3	33.8	23.2
50	1 144	1 101	7.7	17.9	37.7	32.5
100	1 130	1 015	10.1	20.2	34.8	26.4
$R = 2.5$						
10	1 099	1 042	27.0	32.0	27.0	26.9
20	1 105	1 074	26.5	33.3	28.5	27.3
50	1 090	952	29.0	37.9	26.5	12.5
100	1 080	850	30.0	46.2	24.0	12.4

увеличении значения R с 1 до 2.5 температура горения в расчетах снижается примерно на $50\text{ }^\circ\text{C}$, а в экспериментах — на $100 \div 150\text{ }^\circ\text{C}$.

Количественное несовпадение расчетных и экспериментальных результатов обусловлено значительными теплопотерями, которые не учитываются в математической модели, вследствие чего аккумулируемое в зоне горения тепло более полно расходуется на эндотермические реакции. Как было показано в [11], при фильтрационном горении углеродных систем с малым содержанием углерода максимальная температура в волне горения слабо зависит от теплопотерь. Однако при большом содержании углерода теплопотери значительно влияют на температуру и состав газообразных продуктов. Наличие теплопотерь снижает температуру горения, что приводит к уменьшению выхода CO и водорода.

Таким образом, наши эксперименты подтвердили, что добавление диоксида углерода в состав газообразного окислителя, так же как и добавление паров воды, позволяет управлять параметрами фильтрационного горения твердого топлива.

Было проведено сопоставление эффективности добавок CO_2 , паров воды и их смеси в состав газообразного окислителя при фильтрационном горении углерода. На рис. 2 представлены расчетные и экспериментальные зависимости температуры горения от содержания угля. Моделировали три варианта газификации углерода: смесью воздуха и паров воды (кри-

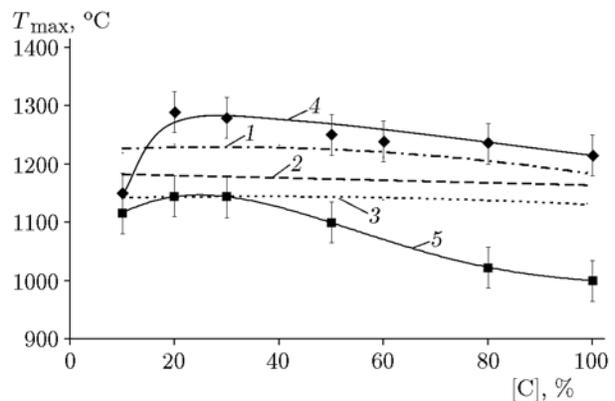


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры от содержания угля в шихте при газификации смесью воздуха и паров воды и/или CO_2 :

расчет: 1 — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1$; 2 — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2]/[\text{O}_2] = 0.5/0.5/1$; 3 — $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2] = 1$;
эксперимент: 4 — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1$; 5 — $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2] = 1$

вая 1), смесью воздуха, паров воды и CO_2 (кривая 2), смесью воздуха и CO_2 (кривая 3). Во всех трех вариантах молярное отношение эндотермической добавки (CO_2 , H_2O или их смесь) к кислороду воздуха оставалось постоянным и равным единице. Для сравнения представлены экспериментальные зависимости температуры горения при газификации угля смесью воздуха с парами воды (кривая 4) и смесью воздуха с CO_2 (кривая 5).

В расчетах более высокая температура го-

рения получена при использовании в составе газообразного окислителя паров воды. Замена последних на CO_2 привела к снижению температуры горения топлива при всех исследованных содержаниях углерода в нем. Эксперименты подтвердили, что при замене паров воды в составе окислителя таким же количеством молей CO_2 температура горения снижается. Обусловлено это тем, что эндотермический эффект окисления углерода углекислым газом выше, чем водяным паром. Результаты экспериментов более четко показали наличие максимума температур при газификации составов с содержанием углерода примерно $20 \div 30 \%$ (кривые 4, 5 на рис. 2).

Влияние добавки эндотермического реагента на теплоту сгорания образующегося продукт-газа иллюстрирует рис. 3. Показаны результаты расчета газификации углерода паровоздушной смесью (кривая 1), смесью воздуха, водяного пара и CO_2 (кривая 2) и смесью воздуха и CO_2 (кривая 3). На рис. 3 представлены также результаты экспериментов по паровоздушной газификации (ромбы) и газификации смесью воздуха и CO_2 (треугольники).

Результаты расчетов показывают, что с ростом содержания углерода теплота сгорания продукт-газа увеличивается, достигая максимального значения примерно при 30% углерода. Дальнейшее повышение содержания углерода приводит к слабому снижению теплоты сгорания продукт-газа. Эта зависимость сохра-

няется для всех вариантов газообразного окислителя. Замена паров воды в составе газообразного окислителя на CO_2 дает лишь небольшое снижение теплоты сгорания продукт-газа при всех концентрациях углерода.

Вместе с тем эксперименты показали, что значения теплоты сгорания образующегося продукт-газа при паровоздушной газификации и при газификации углерода смесью воздуха и CO_2 практически не отличаются (см. рис. 3). Поэтому, учитывая, что по результатам расчета теплота сгорания продукт-газа при использовании в качестве окислителя смеси воздуха, паров воды и CO_2 меньше, чем при паровоздушной газификации, и выше, чем при газификации смесью воздуха и CO_2 (см. рис. 3), было признано целесообразным проводить эксперименты со смесью воздуха, паров воды и CO_2 в качестве окислителя.

Замена паров воды в составе газообразного окислителя на равное по объему количество CO_2 привела к заметному снижению температуры горения и оказала слабое влияние на теплоту сгорания продукт-газа.

В некоторых экспериментах при использовании частиц активированного угля БАУ-А небольшого размера ($2 \div 3$ мм) при соотношении $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2] = 2.5$ наблюдалось нарушение сплошности плотного слоя шихты. В зоне горения по мере выгорания углерода верхние порции материала должны были бы занимать образовавшийся объем и поступать в зону горения, однако пустое пространство между твердыми продуктами сгорания и оставшейся шихтой сохранялось незаполненным. В этих экспериментах шихта не проседала при выгорании углерода и возникала полость внутри реактора. Подобные явления происходят в том случае, когда подъемная сила восходящего газового потока становится сопоставимой с силой тяжести, действующей на шихту. Наличие полости внутри реактора оказало существенное влияние на результаты эксперимента. Как было показано в работе [12], образование полости с газовым пламенем значительно увеличивает ширину горячей области, что приводит к росту боковых теплотерь и, как следствие, к снижению температуры в реакторе. Для устранения подобных явлений в экспериментах, результаты которых приведены ниже, использовали древесный уголь с размером частиц $5 \div 7$ мм.

Были проведены эксперименты для составов с 10 и 50% углерода, что соответствует двум

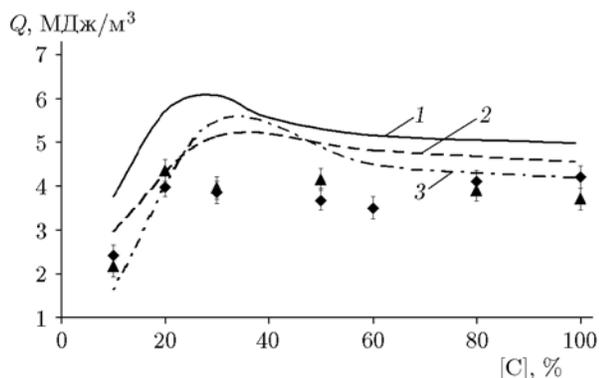


Рис. 3. Теплота сгорания продукт-газа, образующегося при газификации углерода смесями воздуха, паров воды и/или CO_2 :

расчет: 1 — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1$; 2 — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2]/[\text{O}_2] = 0.5/0.5/1$; 3 — $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2] = 1$;
эксперимент: ♦ — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2] = 1$; ▲ — $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2] = 1$

типам тепловой структуры [1] — «нормальной» и «инверсной» соответственно.

На рис. 4 представлены зависимости температуры горения при газификации древесного угля смесью воздуха с водяным паром или с CO_2 . Увеличение эндотермической добавки в окислителе приводит к снижению температуры горения шихты при обоих количествах угля в ней. Добавление CO_2 в состав газообразного окислителя сильнее уменьшает температуру горения, чем то же количество молей паров воды. То есть для снижения температуры горения до определенного уровня требуется углекислого газа в 2–3 раза меньше, чем водяного пара.

На рис. 5 представлены зависимости массовой скорости горения при газификации древесного угля смесью воздуха с водяным паром или с CO_2 . При содержании угля в шихте 10 % (нормальная тепловая структура волны горения) увеличение эндотермической добавки в газообразном окислителе приводит к линей-

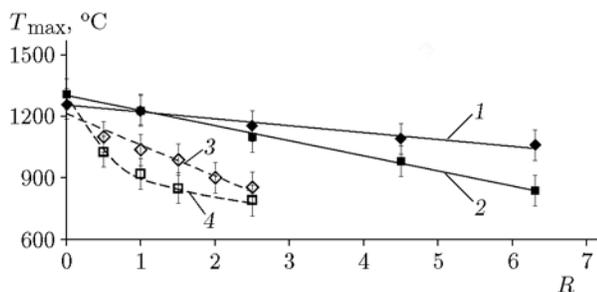


Рис. 4. Максимальные температуры при газификации составов, содержащих 10 % (линии 1, 3) и 50 % (2, 4) древесного угля, смесью воздуха с водяным паром (сплошные линии) или с CO_2 (штриховые линии)

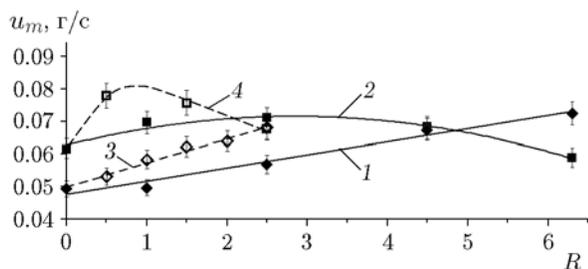


Рис. 5. Массовая скорость горения при окислении составов, содержащих 10 % (линии 1, 3) и 50 % (2, 4) древесного угля, смесью воздуха с водяным паром (сплошные линии) или с CO_2 (штриховые линии)

ному росту массовой скорости горения. В случае инверсной тепловой структуры волны горения (содержание угля 50 %) зависимость массовой скорости горения от количества эндотермической добавки проходит через максимум.

Как видно из рис. 4 и 5, поведение температуры и скорости горения при паровоздушной газификации и газификации смесью воздуха и CO_2 имеет во многом сходный характер. Для нормальной тепловой структуры увеличение эндотермической добавки (как пара, так и CO_2) в окислителе приводит практически к линейному снижению температуры и линейному увеличению скорости горения. Для инверсной тепловой структуры увеличение доли пара в окислителе дает линейное уменьшение температуры горения. При возрастании содержания CO_2 в окислителе до молярного отношения $R = 1.5$ температура горения снижается также линейно, но дальнейшее увеличение содержания CO_2 практически не влияет на температуру горения.

Зависимость скорости горения от содержания эндотермической добавки в окислителе имеет немонотонный характер и проходит через максимальное значение. Увеличение количества эндотермического реагента снижает температуру до значений, при которых скорость его реакций с углеродом становится малой. Также следует отметить, что при использовании CO_2 температура горения ниже, а скорость горения выше, чем при использовании водяного пара при одном и том же значении R .

Вне зависимости от того, какую эндотермическую добавку использовали (углекислый газ или пар), при газификации составов с содержанием угля 10 % максимально достижимая теплота сгорания продукт-газа составляла 3 МДж/м³, а при содержании угля 50 % — 4 МДж/м³. Требуемое для достижения максимальной теплоты сгорания продукт-газа количество CO_2 в 2–3 раза меньше, чем количество паров воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов и экспериментов показали, что добавка CO_2 в состав окислителя дает эффект, аналогичный наблюдаемому при использовании паров воды: снижение температуры, повышение скорости горения и увеличение теплоты сгорания образующегося продукт-газа. Однако по сравнению с парами воды

CO₂ эффективнее снижает температуру горения: для одинакового ее уменьшения диоксида углерода требуется в 2–3 раза меньше по объему, чем паров воды. Показано, что при замене паров воды на CO₂ можно получить продукт-газ с теплотой сгорания, близкой к полученной при паровоздушной газификации.

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность использования CO₂ в качестве управляющего параметра при фильтрационном горении твердого топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение смеси углерод — инертный материал в режиме со сверх-адиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 30–38.
2. Araya R., Araus K., Utria K., Toledo M. Optimization of hydrogen production by filtration combustion of natural gas by water addition // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2014. — V. 39. — P. 7338–7345.
3. Канторович Б. В. Введение в теорию горения и газификации твердого топлива. — М.: Металлургиздат, 1960.
4. Higman C., Burt M., van der. Gasification. — Elsevier, 2003.
5. Глазов С. В., Полианчик Е. В. Фильтрационное горение углерода в присутствии эндотермических окислителей // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 34–43.
6. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. — М.: Энергоатомиздат, 1983.
7. Irfan M. F., Usman M. R., Kusakabe K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and kinetics since 1948: A brief review // Energy. — 2011. — V. 36. — P. 12–40.
8. Schult D. A., Matkowsky B. J., Volpert V. A., Fernandez-Pello A. C. Propagation and extinction of forced opposed flow smolder waves // Combust. Flame. — 1995. — V. 101. — P. 471–490.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978.
10. Волкова Н. Н., Салганский Е. А., Жирнов А. А., Манелис Г. Б. Кинетические закономерности окисления углерода воздухом, водяным паром и CO₂ в условиях фильтрации газообразного реагента // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 2. — С. 53–59.
11. Колесникова Ю. Ю., Кислов В. М., Салганский Е. А. Изменение характеристик фильтрационного горения углерода с ростом теплопотерь // Программа и тез. докл. IX Всерос. школы-семинара по структурной макрокинетике, ИСМАН, 23–25 ноября 2011 г. — С. 39–41.
12. Салганская М. В., Глазов С. В., Салганский Е. А., Кислов В. М., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение влажного топлива // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 27–32.

*Поступила в редакцию 9/VI 2015 г.,
в окончательном варианте — 23/X 2015 г.*