

УДК 544.452.2+662.61

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

С. В. Глазов, Е. В. Полианчик

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

Представлена модель стационарного режима фильтрационного горения смесей углерода с твердым негорючим материалом в противотоке газа, содержащего эндотермический окислитель — водяной пар и/или углекислый газ. Построена схема вычисления характеристик процесса (температуры горения и состава продуктов) в случае, когда состав продуктов определяется термодинамическим равновесием в высокотемпературной зоне. Для стехиометрических режимов получены конечные аналитические выражения, связывающие температуру горения и состав продуктов с составом газа-окислителя и долей углерода в смеси углерод/твердый инертный материал. Показано качественное согласие предсказаний модели с опубликованными результатами экспериментов.

Ключевые слова: фильтрационное горение, углеродное топливо, моделирование, противоток, эндотермический окислитель.

DOI 10.15372/FGV20150504

Модель фильтрационного горения (ФГ) углерода в приближении термодинамически равновесного состава продуктов подробно описана в [1]. Область применимости модели ограничивается стехиометрическими режимами [2], в которых скорость химических реакций достаточно высока, а скорость подачи компонентов достаточно мала для того, чтобы завершилось химическое превращение реагентов и термодинамически равновесный состав продуктов успел установиться в сравнительно узкой зоне реакции. Указанное приближение позволяет качественно описывать зависимость режимов ФГ от состава реагентов без использования данных о детальном кинетическом механизме реакций окисления углерода. В работе [1] даны количественные оценки пределов применимости термодинамического приближения.

Система уравнений, описывающих режим ФГ [1], включает в себя уравнения сохранения кислорода, углерода, азота и твердого инертного материала:

$$2x_0 = m + 2d, \quad (1)$$

$$c_0 = m + d, \quad (2)$$

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

© Глазов С. В., Полианчик Е. В., 2015.

$$n_0 = n, \quad (3)$$

$$a_0 = a, \quad (4)$$

закон сохранения энергии: для нормальной структуры зоны горения (когда теплоемкость потока твердой фазы выше, чем газовой, и тепло реакции выносится с потоком инерта [1, 2]):

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_b) + n_0 H_n(T_b) + a_0 H_a(T_0) + \\ + c_0 H_c(T_0) = n H_n(T_0) + \\ + m H_m(T_0) + d H_d(T_0) + a H_a(T_b), \end{aligned} \quad (5)$$

для инверсной структуры (когда выше теплоемкость потока газовой фазы и тепло выносится с потоком газообразных продуктов [1, 2]):

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_0) + n_0 H_n(T_0) + a_0 H_a(T_b) + \\ + c_0 H_c(T_b) = n H_n(T_b) + \\ + m H_m(T_b) + d H_d(T_b) + a H_a(T_0), \end{aligned} \quad (5')$$

условие равновесия $[CO]/[CO_2]$ в газообразных продуктах, связывающее потоки оксидов углерода с температурой и давлением:

$$\frac{K_d(T)P_c(T)}{K_m^2(T)P} = \frac{p_m^2}{p_d P} = \frac{m^2}{d(m+d+n)}. \quad (6)$$

В (1)–(6) T_0 — температура окружающей среды, К; T_b — температура горения, К; Q — суммарный тепловой эффект химических реакций, кДж/(с·м²); a , c , d , n , m , x — удельные молярные расходы инертного материала, углерода, диоксида углерода, азота, монооксида углерода, кислорода соответственно, моль/(с·м²), использование этих букв в индексе указывает на отнесение параметра к перечисленным компонентам; p_i — парциальное давление i -го газового компонента, Па; P — абсолютное значение давления, Па; $H_i = H_i(T)$ — энтальпия i -го компонента, кДж/моль; $K_i = K_i(T)$ — константа диссоциации i -го компонента, Па, Па², Па⁴; $P_c = P_c(T)$ — равновесное давление паров углерода над поверхностью, Па.

В значительном количестве практических приложений ФГ (прежде всего, газификация в плотном слое) в состав газа-окислителя наряду с кислородом включаются также эндотермические окислители — водяной пар, диоксид углерода [3]. В настоящей работе рассматривается применение развитого в [1] приближения для описания влияния эндотермических окислителей на режимы ФГ углерода.

Основные допущения модели подробно описаны в [1]. Мы остаемся в рамках сделанных там приближений, с той лишь разницей, что в составе газа окислителя помимо экзотермического окислителя (кислорода) и химически инертного газа (азота) присутствуют также эндотермические окислители (водяной пар и/или диоксид углерода).

Поясним, каким образом изменение теплового эффекта реакций, протекающих во фронте горения, влияет на режим горения (здесь и далее в зону горения мы включаем и зоны межфазного теплообмена). Согласно [1] интегралы уравнения энергии имеют вид (5) для нормальной тепловой структуры фронта горения и (5') для инверсной. Уравнения (5) и (5') с учетом интегралов (1) и (2) можно представить в виде:

для нормальной структуры зоны горения

$$\begin{aligned} & m(-H_m(T_0) + H_c(T_0) + 0.5H_x(T_0)) + \\ & + d(-H_d(T_0) + H_c(T_0) + H_x(T_0)) = \\ & = -n(H_n(T_b) - H_n(T_0)) - x(H_x(T_b) - \\ & - H_x(T_0)) + a(H_a(T_b) - H_a(T_0)), \quad (7) \end{aligned}$$

для инверсной структуры

$$\begin{aligned} & m(-H_m(T_b) + H_c(T_b) + 0.5H_x(T_b)) + \\ & + d(-H_d(T_b) + H_c(T_b) + H_x(T_b)) = \\ & = n(H_n(T_b) - H_n(T_0)) + x(H_x(T_b) - \\ & - H_x(T_0)) - a(H_a(T_b) - H_a(T_0)). \quad (7') \end{aligned}$$

Таким образом, в случае нормальной тепловой структуры зоны горения разность энтальпии нагревания инертного материала от температуры T_0 до T_b и энтальпии охлаждения исходного газа от T_b до T_0 равна суммарной энтальпии реакций окисления углерода (до определенного состава продуктов) при T_0 :

$$\begin{aligned} Q(T_0) &= m(-H_m(T_0) + H_c(T_0) + 0.5H_x(T_0)) + \\ & + d(-H_d(T_0) + H_c(T_0) + H_x(T_0)). \quad (8) \end{aligned}$$

То есть тепло, выделившееся в химических реакциях, и тепло газового потока, остывающего в зоне горения, полностью расходуются на нагревание твердой фазы, которая выносит тепло из зоны горения.

В случае инверсной тепловой структуры зоны горения потоки твердой фазы и газа меняются ролями: разность энтальпии нагревания исходного газа и энтальпии охлаждения инертного материала от температуры T_0 до T_b равна суммарной энтальпии реакций окисления углерода при T_b и выделяющееся в химических реакциях тепло

$$\begin{aligned} Q(T_b) &= m(-H_m(T_b) + H_c(T_b) + 0.5H_x(T_b)) + \\ & + d(-H_d(T_b) + H_c(T_b) + H_x(T_b)), \quad (8') \end{aligned}$$

выносится из зоны горения с газообразными продуктами.

Графическое решение уравнений (8) и (8') для заданного состава газа-окислителя и состава газообразных продуктов схематически представлено на рис. 1. При уменьшении теплового эффекта брутто-реакции окисления высокая температура горения становится достижимой при всё более близких значениях теплоемкости потоков твердой фазы и газа.

При газификации твердого топлива основной задачей, как правило, является перевод теплотворной способности твердого топлива в теплотворную способность образующегося газа [3]. То есть в процессах газификации тепловыделение в реакторе, по сути, является потерями энергии и необходимо лишь для поддержания достаточно высокой температуры. Энергетическую эффективность газификации характеризует химический КПД процесса, который

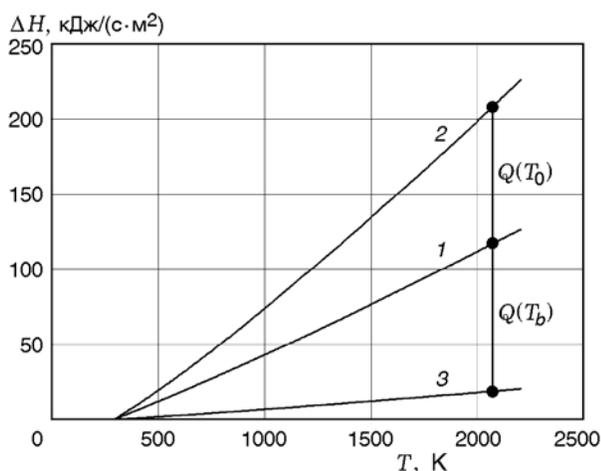


Рис. 1. Схема графического решения уравнений (8) и (8'):

1 — зависимость энтальпии газа-окислителя от температуры, 2 и 3 — зависимость энтальпии твердого инертного материала от температуры соответственно для нормальной и инверсной структур зоны горения, $Q(T_0)$, $Q(T_b)$ — брутто-тепловой эффект соответственно при начальной температуре и температуре горения

равен отношению энтальпии окисления газообразных продуктов к энтальпии окисления исходного углерода. Легко заметить, что химический КПД газификации углерода кислородом без эндотермических добавок может меняться от 0 до $\approx 72\%$. Максимальное значение КПД соответствует случаю, когда углерод полностью окисляется до монооксида.

Наиболее высоким химическим КПД характеризуются системы с минимальным неотрицательным тепловым эффектом. Снизить тепловой эффект в зоне горения можно включением дополнительных эндотермических реакций. В простейшей химической схеме, представленной в работе [1], присутствует лишь одна эндотермическая реакция:



Поскольку термодинамически равновесное соотношение $[\text{CO}]/[\text{CO}_2]$ в продуктах горения в настоящей модели преимущественно определяется температурой горения, увеличить относительную роль эндотермических реакций можно лишь одним способом — включить в состав исходного газа значительное количество диоксида углерода, который при высокой температуре вступает в реакцию с углеродом с поглощением тепла, что приводит к сниже-

нию брутто-тепловому эффекту окисления. Количество диоксида углерода в составе газо-окислителя становится еще одним параметром управления макрокинетическим режимом протекания ФГ.

При наличии диоксида углерода в составе газа-окислителя общая схема решения задачи о режиме ФГ остается неизменной. Изменения в системе уравнений (1)–(6) заключаются лишь в учете ненулевого значения d_0 . В окончательную систему уравнений, помимо уравнения сохранения энергии, которое для нормальной структуры зоны горения имеет вид

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_b) + n_0 H_n(T_b) + d_0 H_d(T_b) + a_0 H_a(T_0) + \\ + c_0 H_c(T_0) = n H_n(T_0) + m H_m(T_0) + \\ + d H_d(T_0) + a H_a(T_b), \quad (9) \end{aligned}$$

а для инверсной —

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_0) + n_0 H_n(T_0) + d_0 H_d(T_0) + a_0 H_a(T_b) + \\ + c_0 H_c(T_b) = n H_n(T_b) + m H_m(T_b) + \\ + d H_d(T_b) + a H_a(T_0), \quad (9') \end{aligned}$$

входят условия поэлементного сохранения в зоне реакции:

кислорода

$$x_0 + d_0 = m/2 + d, \quad (10)$$

углерода

$$c_0 + d_0 = m + d, \quad (11)$$

азота

$$n_0 = n, \quad (12)$$

инерта

$$a_0 = a, \quad (13)$$

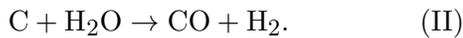
и уравнение термодинамического равновесия

$$\frac{K_d(T) P_c(T)}{K_m^2(T) P} = \frac{m^2}{d(m+d+n)}. \quad (14)$$

Решение системы уравнений (9)–(14) при заданных составе твердого топлива (соотношении углерод/инерт), давлении и составе газообразного окислителя позволяет рассчитать концентрации продуктов и температуру горения. Значение температуры в (14) должно быть

выбрано при этом равным T_b , поскольку именно при высокой температуре горения устанавливается химическое равновесие по реакции (I).

Кроме диоксида углерода, заслуживает внимания еще один широко распространенный эндотермический окислитель, введение которого в состав газа-окислителя позволяет увеличить химический КПД газификации углерода. Это водяной пар. Введение паров воды в состав газообразного окислителя широко используется, поскольку позволяет существенно поднять теплотворную способность продукта-газа за счет взаимодействия паров воды с углеродом и образования водорода и монооксида углерода по реакции [3]



Расширение модели, основанной на достижении в зоне реакции термодинамического равновесия, посредством добавления нового химического элемента требует учета дополнительных, наиболее значимых продуктов реакции при расчете термодинамически равновесного состава. Будем полагать, что в состав газообразных продуктов, кроме водяного пара, добавлены водород и метан. Концентрации других возможных продуктов будем считать настолько малыми, что они не смогут заметно влиять на характеристики процесса. Таким образом, требуется расчет термодинамически равновесного состава газообразных продуктов, в которых присутствуют азот, диоксид и монооксид углерода, водяной пар, водород и метан.

Система уравнений (10)–(14) при этом видоизменится: в уравнение сохранения кислорода (10) дополнительно войдет слагаемое, учитывающее кислород в составе воды:

$$2x_0 + w_0 = w + m + 2d, \quad (15)$$

в уравнение сохранения углерода (11) — слагаемое, учитывающее углерод в составе метана:

$$c = m + d + e, \quad (16)$$

а также добавится уравнение, отражающее сохранение водорода:

$$2w_0 = 2w + 4e + 2h. \quad (17)$$

Здесь w , e , h — удельный молярный расход соответственно водяного пара, метана, водорода.

Уравнение сохранения энергии, записанное через полные энтальпии всех компонентов,

для нормальной структуры зоны горения приобретает вид

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_b) + n_0 H_n(T_b) + w_0 H_w(T_b) + \\ + a H_a(T_0) + c_0 H_c(T_0) = n H_n(T_0) + \\ + m H_m(T_0) + d H_d(T_0) + e H_e(T_0) + \\ + h H_h(T_0) + w H_w(T_0) + a H_a(T_b), \end{aligned} \quad (18)$$

а для инверсной —

$$\begin{aligned} x_0 H_x(T_0) + n_0 H_n(T_0) + w_0 H_w(T_0) + \\ + a H_a(T_b) + c_0 H_c(T_b) = n H_n(T_b) + \\ + m H_m(T_b) + d H_d(T_b) + e H_e(T_b) + \\ + h H_h(T_b) + w H_w(T_b) + a H_a(T_0). \end{aligned} \quad (18')$$

Как и в [1], используем приближение идеального газа, согласно которому заданное полное давление является суммой парциальных давлений компонентов.

Условие термодинамического равновесия в продуктах горения, записанное через константы диссоциации и давление насыщенных паров углерода (как в [1]), дает три замыкающих уравнения, которые можно привести к виду:

$$dh = mw \alpha_1(T_b), \quad (19)$$

$$wh = em \alpha_2(T_b), \quad (20)$$

$$e(d + m + h + w + e + n) = h^2 P \alpha_3(T_b), \quad (21)$$

где $\alpha_1(T)$, $\alpha_2(T)$ и $\alpha_3(T)$ — функции только температуры [1], выражаемые через константы диссоциации:

$$\alpha_1(T) = \frac{K_m(T) K_w(T)}{K_d(T) K_h(T)}, \quad (22)$$

$$\alpha_2(T) = \frac{K_m(T) K_e(T)}{K_w(T) K_h(T) P_c^2(T)}, \quad (23)$$

$$\alpha_3(T) = \frac{[K_h(T)] r P_c(T)}{K_e(T)}. \quad (24)$$

Таким образом, получаем замкнутую систему уравнений (15)–(21), позволяющую рассчитывать концентрации продуктов и температуру горения при заданных составе твердого топлива (соотношении углерод/инерт), давлении и составе газообразного окислителя.

Равновесные объемные доли газообразных продуктов, рассчитанные с использованием программы TERRA (верхнее число) и в приближении (19)–(21) (нижнее) ($p = 0.1$ МПа)

| T, K | H_2 | H_2O | N_2 | NH_3 | CO | CO_2 | CH_4 | C_2H_2 | C_2H_4 | HCN |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| $N_2 : O_2 : H_2O = 79 : 21 : 0$ | | | | | | | | | | |
| 900 | — | — | 0.73195 0.73544 | — | 0.14697 0.13813 | 0.12108 0.12643 | — | — | — | — |
| 1 100 | — | — | 0.65922 0.66023 | — | 0.33108 0.32852 | 0.00970 0.01124 | — | — | — | — |
| 1 300 | — | — | 0.65330 0.65335 | — | 0.34608 0.34594 | 0.00062 0.00070 | — | — | — | — |
| 1 500 | — | — | 0.65294 0.65295 | — | 0.34698 0.34697 | 0.00008 0.00009 | — | — | — | — |
| 1 700 | — | — | 0.65290 0.65290 | — | 0.34708 0.34708 | 0.00002 0.00002 | — | — | — | — |
| $N_2 : O_2 : H_2O = 79 : 21 : 21$ | | | | | | | | | | |
| 900 | 0.10509 0.10900 | 0.03908 0.03595 | 0.56870 0.57030 | $3.13 \cdot 10^{-5}$ — | 0.15278 0.14400 | 0.13084 0.13742 | 0.00348 0.00333 | $6.62 \cdot 10^{-12}$ — | $4.00 \cdot 10^{-9}$ — | $3.20 \cdot 10^{-7}$ — |
| 1 100 | 0.12567 0.12545 | 0.00412 0.00436 | 0.49265 0.49376 | $1.00 \cdot 10^{-5}$ — | 0.36517 0.36206 | 0.01180 0.01366 | 0.00057 0.00071 | $1.85 \cdot 10^{-9}$ — | $1.45 \cdot 10^{-8}$ — | $7.73 \cdot 10^{-6}$ — |
| 1 300 | 0.12825 0.12810 | 0.00045 0.00053 | 0.48528 0.48544 | $3.99 \cdot 10^{-6}$ — | 0.38504 0.38486 | 0.00077 0.00087 | 0.00013 0.00021 | $8.06 \cdot 10^{-8}$ — | $2.79 \cdot 10^{-8}$ — | $6.87 \cdot 10^{-5}$ — |
| 1 500 | 0.12851 0.12860 | 0.00009 0.00011 | 0.48460 0.48481 | $2.00 \cdot 10^{-6}$ — | 0.38631 0.38630 | 0.00010 0.00011 | 0.00004 0.00008 | $1.25 \cdot 10^{-6}$ — | $4.33 \cdot 10^{-8}$ — | $3.38 \cdot 10^{-4}$ — |
| 1 700 | 0.12817 0.12875 | 0.00002 0.00003 | 0.48411 0.48469 | $1.17 \cdot 10^{-6}$ — | 0.38645 0.38647 | 0.00002 0.00002 | 0.00002 0.00004 | $1.01 \cdot 10^{-5}$ — | $6.00 \cdot 10^{-8}$ — | $1.14 \cdot 10^{-3}$ — |
| $N_2 : O_2 : H_2O = 79 : 21 : 42$ | | | | | | | | | | |
| 900 | 0.16673 0.17295 | 0.06361 0.05860 | 0.46633 0.46709 | $5.67 \cdot 10^{-5}$ — | 0.15676 0.14794 | 0.13775 0.14504 | 0.00876 0.00838 | $1.05 \cdot 10^{-11}$ — | $1.01 \cdot 10^{-8}$ — | $3.10 \cdot 10^{-8}$ — |
| 1 100 | 0.19946 0.19900 | 0.00690 0.00730 | 0.39364 0.39471 | $1.79 \cdot 10^{-5}$ — | 0.38538 0.38201 | 0.01314 0.01520 | 0.00144 0.00179 | $2.93 \cdot 10^{-9}$ — | $3.65 \cdot 10^{-8}$ — | $4.13 \cdot 10^{-9}$ — |
| 1 300 | 0.20381 0.20342 | 0.00076 0.00089 | 0.38608 0.38630 | $7.13 \cdot 10^{-6}$ — | 0.40807 0.40789 | 0.00086 0.00098 | 0.00033 0.00053 | $1.28 \cdot 10^{-7}$ — | $7.04 \cdot 10^{-8}$ — | $7.29 \cdot 10^{-10}$ — |
| 1 500 | 0.20439 0.20438 | 0.00014 0.00018 | 0.38532 0.38557 | $3.57 \cdot 10^{-6}$ — | 0.40954 0.40955 | 0.00011 0.00012 | 0.00011 0.00021 | $1.99 \cdot 10^{-6}$ — | $1.10 \cdot 10^{-7}$ — | $1.95 \cdot 10^{-10}$ — |
| 1 700 | 0.20407 0.20465 | 0.00004 0.00005 | 0.38476 0.38544 | $2.09 \cdot 10^{-6}$ — | 0.40970 0.40973 | 0.00002 0.00002 | 0.00005 0.00010 | $1.60 \cdot 10^{-5}$ — | $1.52 \cdot 10^{-7}$ — | $7.06 \cdot 10^{-11}$ — |

Оценим точность вычисления равновесного состава газообразных продуктов в приближении (19)–(21). Возможные погрешности модели в этом случае определяются корректностью выбора значимых компонентов в составе газообразных продуктов. При построении модели (19)–(21) полагали, что в составе продуктов, кроме азота и оксидов углерода, дополнительно появятся лишь три компонента: водя-

ной пар, водород и метан. Присутствие остальных газов полагалось пренебрежимо малым.

В таблице приведены равновесные значения объемных долей газов над поверхностью твердого углерода, рассчитанные при различных температурах для трех разных составов газа-окислителя (воздух (21 % O_2 , 79 % N_2) с различной добавкой пара) согласно уравнениям (19)–(21) и для сравнения — расчи-

танные с использованием программы TERRA [4] на основе базы термодинамических данных ИВТАНТЕРМО [5].

Результаты, представленные в таблице, показывают, что приближение (19)–(21) позволяет с достаточной точностью рассчитать равновесный состав газообразных продуктов. Концентрации компонентов, которыми пренебрегли при расчете, действительно незначительны во всем интересующем нас диапазоне температур и концентраций. Концентрация метана также относительно мала во всей интересующей нас параметрической области.

Рассмотрим, как влияет введение эндотермических окислителей в состав газ-окислителя на режимы ФГ. На рис. 2 и 3 представлены результаты численных расчетов, выполненных для случаев, когда газообразный окислитель представляет собой смесь воздуха соответственно с диоксидом углерода или паром. Давление в реакторе во всех расчетах принято равным атмосферному. Для наглядности решения представлены в виде изолиний температуры или других характеристик на диаграмме исходных составов: по оси абсцисс — состав твердого горючего (массовая доля углерода в смеси углерод/инерт), по оси ординат — состав газа-окислителя (молярное отношение диоксид/кислород $[CO_2]/[O_2]$ (см. рис. 2) или пар/кислород $[H_2O]/[O_2]$ (см. рис. 3) в смеси воздуха соответственно с диоксидом или паром). В расчетах для инерта использованы характеристики Al_2O_3 .

На рис. 2, а и 3, а представлены расчетные изолинии температуры на фронте ФГ, распространяющемся по смеси углерода с инертным материалом. Сопоставление влияния двух эндотермических окислителей показывает, что зависимости температуры от их концентраций очень похожи, что естественно, поскольку значения молярной теплоемкости водяного пара и диоксида углерода близки, близки также и тепловые эффекты реакций (I) и (II). Увеличение концентрации диоксида углерода или водяного пара при неизменном составе топлива ожидаемо приводит к снижению температуры горения. При неизменном содержании диоксида углерода (водяного пара) в газе-окислителе увеличение содержания углерода в шихте при малой его концентрации (левая часть диаграммы, нормальная тепловая структура зоны горения) приводит к росту температуры горения, которая достигает максимума. При дальней-

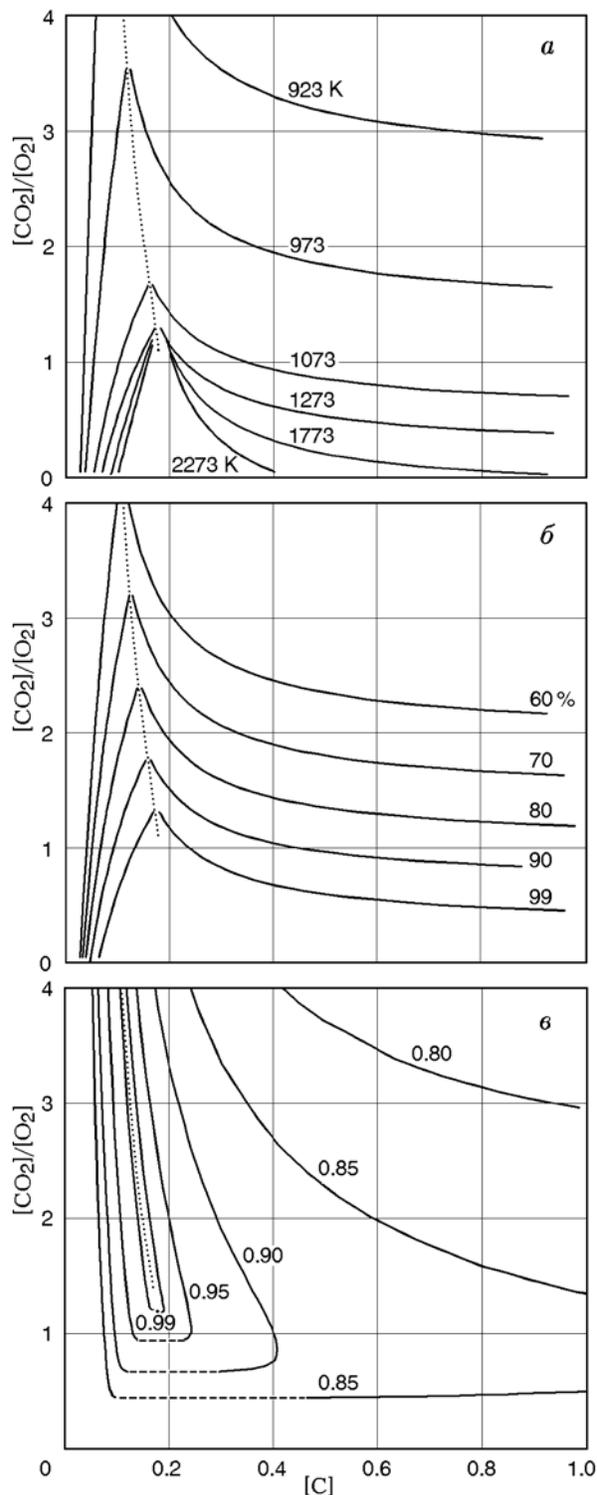


Рис. 2. Расчетные изолинии в поле диаграммы состава (массовая доля углерода — молярное отношение $[CO_2]/[O_2]$):

а — температура, б — объемная доля CO в продуктах окисления, в — химический КПД газификации; газ-окислитель — воздух с добавлением CO_2 , инерт — Al_2O_3

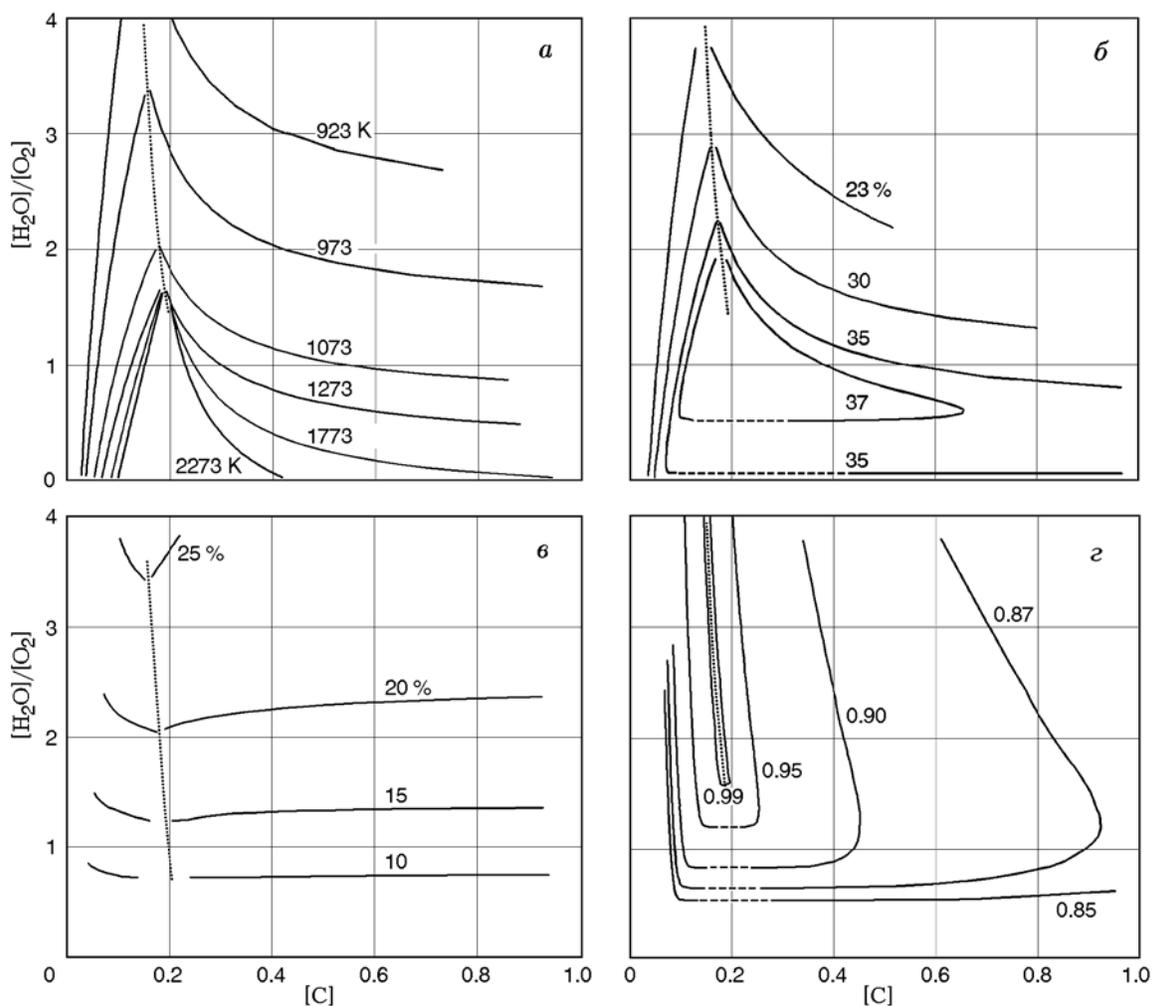


Рис. 3. Расчетные изолинии в поле диаграммы состава (массовая доля углерода — молярное отношение $[H_2O]/[O_2]$):

a — температура, *б* — объемная доля CO в продуктах, *в* — объемная доля H_2 в продуктах, *г* — химический КПД газификации; газ-окислитель — воздух с добавлением водяного пара, инерт — Al_2O_3

шем повышении концентрации углерода в смеси (правая часть диаграммы, инверсная тепловая структура зоны горения) температура горения снижается. Максимум содержания CO_2 в газообразном окислителе на каждой конкретной изотерме показывает линию сверхадиабатического резонанса, где теплоемкости потоков твердой и газовой фаз становятся равными (пунктирная линия на рис. 2 и 3). Левее расположена область, соответствующая нормальной тепловой структуре зоны ФГ, а правее — инверсной.

Как видно из рис. 2, *a* и 3, *a*, область высоких температур горения, превышающих 2273 K, ограничена криволинейным треуголь-

ником соответствующих изотерм. В расчетах использовали характеристики корунда, поэтому режимы горения с температурой выше температуры плавления Al_2O_3 (2345 K) не могут реализоваться. Таким образом, в параметрической области, ограниченной соответствующими изолиниями температуры (в масштабе рис. 2, *a* и 3, *a* сливаются с изолинией 2273 K), искомый режим ФГ не реализуем из-за плавления твердого инертного материала. Выбор более термостойкого огнеупора не позволит существенно уменьшить высокотемпературную область, где режим ФГ не реализуем, поскольку в этой параметрической области зависимость температуры горения от доли углерода в смеси

очень резкая. Если в составе газа-окислителя молярное отношение $[\text{CO}_2]/[\text{O}_2]$ превышает 1.3 (или отношение $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{O}_2]$ больше 1.6), то температура горения не может быть выше 2273 К при любом содержании углерода в твердом горючем материале (см. рис. 2, *a* и 3, *a*). Отметим, что учет теплопотерь из реактора должен приводить к снижению температуры горения, особенно вблизи линии сверхадиабатического резонанса, т. е. в параметрической области, в которой брутто-тепловой эффект минимален.

На диаграмме составов реагентов в соответствии с температурными областями располагаются области определенных концентраций газообразных продуктов. На рис. 2, *b* и 3, *b* представлены расчетные изолинии содержания монооксида углерода в продуктах при введении диоксида углерода и паров воды в состав исходного газа. Во втором случае (использование паров воды) в составе газообразных продуктов присутствуют дополнительные компоненты, поэтому характер зависимостей содержания монооксида углерода для этих двух добавок различается. Естественно, что области более высоких концентраций СО соответствуют областям низких концентраций CO_2 и наоборот. Содержание водорода в продуктах слабо зависит от количества горючего и почти полностью определяется количеством пара в газе-окислителе (см. рис. 3, *b*).

Изолинии химического КПД для обоих эндотермических окислителей имеют сходный характер (см. рис. 2, *b* и 3, *b*). В области нормальной структуры зоны горения с ростом концентрации эндотермического окислителя КПД неизменно повышается (увеличение теплотворной способности образующегося продукта-газа). Увеличение химического КПД с ростом концентрации пара (диоксида углерода) в области режимов с нормальной структурой зоны горения имеет естественное объяснение. В соответствии с моделью количество участвующего в окислении пара определяется термодинамическим равновесием, а его избыток выполняет роль инертного газа, повышая теплоемкость газового потока и тем самым приближая систему к равенству теплоемкостей потоков фаз (т. е. обеспечивая более полную релаксацию тепла в зону горения).

Для инверсной структуры повышение концентрации эндотермического окислителя сначала тоже приводит к повышению КПД, однако введение излишнего количества диоксида

углерода или пара дает обратный эффект.

На представленных диаграммах можно выделить области максимальной эффективности и области технологически приемлемых температур горения, которые могут быть интересны при практической реализации процесса газификации.

Известным приемом в технологиях газификации является обогащение газифицирующего агента кислородом или полная замена воздуха кислородом, что позволяет резко уменьшить скорость газовых потоков и габариты реакторов, а также повысить концентрацию целевых продуктов в продукте-газе [3]. Рассмотрим, как влияет добавление эндотермического окислителя на режимы ФГ при использовании кислорода в качестве газа-окислителя. На рис. 4 представлены результаты расчетов по вышеописанной схеме для смесей кислорода с диоксидом углерода.

Общая картина режимов ФГ системы углерод + Al_2O_3 при фильтрации через нее смеси кислорода с диоксидом углерода сходна с предыдущим случаем, когда в качестве газа-окислителя использовался воздух. На рис. 4, *a* представлены расчетные изолинии температуры для таких составов при различных концентрациях исходных реагентов. Отсутствие в составе инертного газового компонента (азота) закономерно приводит к смещению линии сверхадиабатического резонанса (область составов реагентов, в которой теплоемкости потоков фаз выравниваются) в сторону более высокого содержания углерода в топливной смеси. В области составов с инверсной структурой зоны горения температура горения значительно выше, чем для систем с воздухом. Существенно расширяется область составов топливной смеси, для которых режим ФГ не реализуем из-за плавления твердой фазы. Поскольку в газовой фазе присутствуют лишь два продукта — СО и CO_2 , равновесное соотношение между ними однозначно задано температурой (каждой температуре соответствует определенное соотношение оксидов). На рис. 4, *a* вместе со значением температуры указано содержание монооксида углерода в продуктах. Изолинии постоянного КПД газификации смещаются соответственно изменению температуры горения (рис. 4, *b*).

К сожалению, в литературе очень мало экспериментальных работ, в которых бы систематически исследовалась зависимость характеристик процесса ФГ углерода от содер-

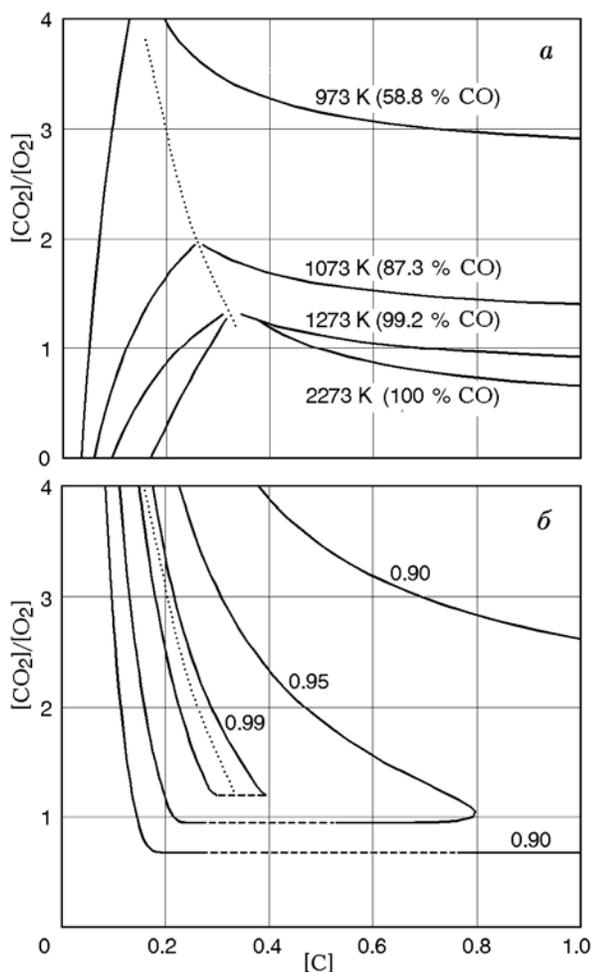


Рис. 4. Расчетные изолинии температуры горения и содержания CO в газообразных продуктах (а) и химического КПД газификации (б) в поле диаграммы состава (массовая доля углерода — молярное отношение $[CO_2]/[O_2]$) (газ-окислитель — смесь кислорода с CO_2)

жания эндотермических окислителей в газе-окислителе и от массовой доли углерода в топливной смеси. Поэтому приходится довольствоваться теми фрагментарными результатами, которые нам известны. На рис. 5 представлена зависимость содержания монооксида и диоксида углерода в продуктах сгорания от доли угля в смеси угля БАУ-А с крошкой шамота при использовании в качестве газообразного окислителя смеси воздуха с CO_2 (34.4 % CO_2) [6]. Расчеты выполнены по представленной выше схеме и по описанной в работе [7] математической модели с учетом кинетики. Экспериментальные данные взяты из [6]. В рассматриваемом случае можно говорить лишь о каче-

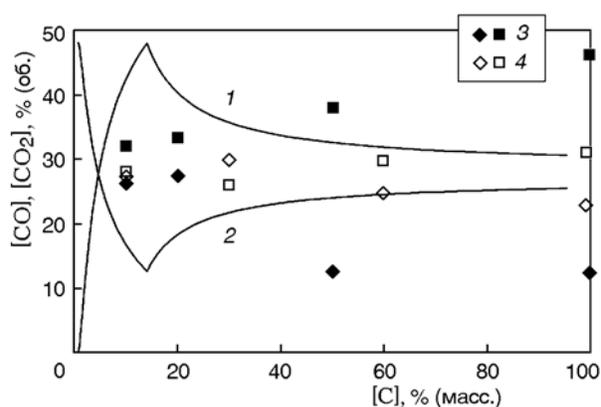


Рис. 5. Объемная доля монооксида (линия 1, \diamond , \blacklozenge) и диоксида углерода (линия 2, \blacksquare , \square) в продуктах сгорания в зависимости от массовой доли угля в смеси угля БАУ-А с крошкой шамота при использовании в качестве газообразного окислителя смеси воздуха с CO_2 (34.4 %):

1, 2 — расчет по настоящей модели, 3 — эксперимент [6], 4 — расчет по модели [7]

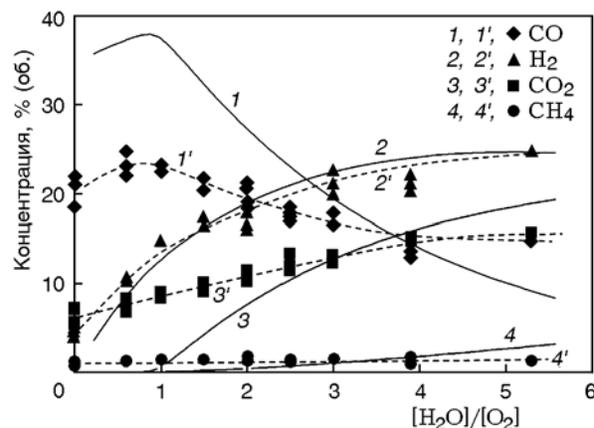


Рис. 6. Состав газа в продуктах при паровоздушной газификации бурого угля в зависимости от количества пара в газифицирующем агенте:

точки и штриховые линии — эксперимент [8], сплошные линии — расчет по предложенной модели

ственному соответствию результатов, поскольку теплотери экспериментальной лабораторной установки [6] довольно велики.

Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными по паровоздушной газификации угля [8] показывает неплохое качественное соответствие (рис. 6). Соотношение углерод/зола для этой марки угля со-

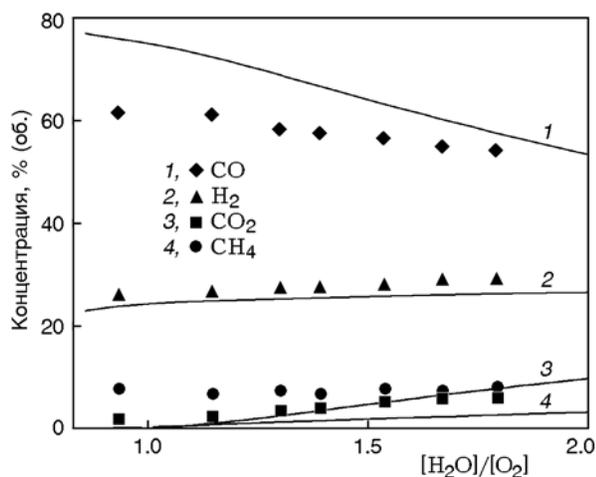


Рис. 7. Содержание монооксида углерода, водорода, диоксида углерода и метана в продуктах парокислородной газификации питтсбургского угля в зависимости от количества подаваемого пара:

точки — эксперимент [9], линии — наш расчет

ставляет приблизительно 0.35. Давление атмосферное. Хорошее соответствие обусловлено тем, что экспериментальные данные получены на укрупненной лабораторной установке с относительно небольшим уровнем теплопотерь. Концентрация метана, которая в эксперименте практически не зависит от доли пара в окислителе, по-видимому, связана не с равновесным образованием метана, а с его выделением при пиролизе угля.

Результаты расчетов согласуются (рис. 7) с экспериментальными данными по парокислородной газификации питтсбургского угля, полученными на промышленной установке [9] — в слоевом газификаторе типа «Лурги». Соотношение углерод/зола для этой марки угля составляет приблизительно 0.87/0.13. Давление 24 атм. Как и в случае бурого угля, несоответствие предсказываемого содержания метана эксперименту связано, очевидно, с тем, что большая часть наблюдаемого метана образуется в процессе пиролиза, который в представленных расчетах не может быть учтен.

Проведенное исследование, несмотря на серьезные ограничения и сильные допущения,

сделанные при формулировке модели, позволяет прогнозировать (качественно, а иногда и количественно) режимы ФГ. Мы полагаем, что представленная модель послужит полезным инструментом для предварительной оценки и прогнозирования режимов газификации углеродных систем, а также позволит предсказывать направления оптимизации режимов исходя из конкретной практической задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полианчик Е. В., Глазов С. В. Модель горения углерода в фильтрационном режиме в приближении термодинамически равновесного состава продуктов // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 3. — С. 9–20.
2. Schult D. A., Matkowsky B. J., Volpert V. A., Fernandez-Pello A. C. Forced forward smolder combustion // Combust. Flame. — 1996. — V. 104. — P. 1–26.
3. Higan C., van der Burgt M. Gasification. — Elsevier, 2003.
4. Trusov B. G. Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // Proc. of «XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics», St-Petersburg, 2002, July, Russia. — P. 483–484.
5. Гурвич Л. В. ИВТАНТЕРМО — автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн. АН СССР. — 1983. — № 3. — С. 54–65.
6. Кислов В. М., Глазов С. В., Салганский Е. А., Колесникова Ю. Ю., Земскова С. И. Газификация углеродных материалов смесью воздуха и CO₂ в режиме фильтрационного горения // Сб. материалов VII междунар. симпоз. «Горение и плазмохимия», Алматы, 18–20 сентября, 2013. — С. 199–203.
7. Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение смеси углерод — инертный материал в режиме со сверхadiaбатическим разогревом // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 30–38.
8. Глазов С. В. Фильтрационное горение углеродсодержащих систем в противотоке: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / ИПХФ РАН. — Черноголовка, 2012.
9. Thomas K. M. Some scientific aspects of the development of the slagging gasifier // Carbon and Coal Gasification. — Netherlands: Springer, 1986. — P. 439–453.