

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕЧИ

В.М. Гремячкин, В.А. Дудкин, В.Б. Рухин

Институт проблем механики Российской академии наук, Москва

Аннотация

Проведены экспериментальные исследования воспламенения и горения карбонизированных частиц в воздухе внутри высокотемпературной печи. Рассматривались частицы древесного угля, активированного угля и графита. Показано, что температура воспламенения разного вида карбонизированных частиц меняется в пределах 690 – 810 К. Проведены измерения временного хода температуры частиц при их горении. Показано, что в исследуемом диапазоне температур разность между температурой частицы и температурой печи уменьшается с увеличением температуры печи. Проведены измерения скорости газификации графита при взаимодействии с высокотемпературными газовыми потоками окислителей. В первом случае окислителем являлась смесь паров воды и аргона при молярном отношении 1:1. Другим окислителем являлся углекислый газ. Были найдены зависимости скоростей газификации от температуры потоков в интервале 1200 – 1350 К.

RESEARCH OF THE PROCESSES OF CARBON OXIDATION IN HIGH-TEMPERATURE FURNACE

The experimental research on ignition and combustion of the particle carbonized in air inside the high-temperature furnace is carried out. The particles of wood, activated coal and graphite are considered. It is shown the ignition temperature of different kind of the particles carbonized is altered in the range from 690 to 810 K. The dependence of the particle's temperature on time in the process of combustion has been measured. It is shown the difference between particle's temperature and furnace's temperature is decreased with furnace's temperature increasing. The rate of graphite gasification in process of interaction with high temperature flows of oxidizes was determined. The gaseous oxidizes were: (1) mixture of steam and argon in the ratio 50/50 and (2) carbon dioxide. The dependences of the rates of gasification on the temperature of the flows were determined in the range of the temperature from 1200 to 1350 K.

1. ВВЕДЕНИЕ

Физические и химические свойства углерода и карбонизированных частиц при высоких температурах изучаются на протяжении многих лет, сохраняя важное значение как для теоретических исследований, так и для практики сжигания и газификации угля. Результаты ряда исследований процессов, сопровождающих горение углерода, суммированы в монографиях [1,2], однако и в настоящее время проявляется интерес к изучению механизмов взаимодействия углерода с различными окислителями [3–6].

В экспериментах представлялось целесообразным моделировать процессы горения и газификации углеродосодержащих частиц при воздействии на них высокотемпературных газовых потоков, содержащих тот или иной вид окислителей, когда задавался определенный химический фактор воздействия на частицу. Такими газовыми средами являлись атмосферный воздух, пары воды в смеси с аргоном и углекислый газ. Температура газовых потоков определялась режимом работы печи и в различных условиях менялась от 700 до 1400 К.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Для проведения экспериментальных исследований использовалась многоцелевая установка, основные детали которой приведены на рис. 1.

Реактором являлась высокотемпературная печь, внутренний объем которой представлял собой протяженную в горизонтальном направлении цилиндрическую полость длиной 24 см и диаметром 4 см. Исследуемая навеска вводилась в печь вдоль оси с помощью керамического держателя. Вдув газового окислителя осуществлялся через три отверстия в керамической пробке, которая закрывала с другой стороны цилиндрическую полость. При подводе газовых потоков к пробке использовался нагрев магистрали до температуры кипения воды (на рисунке не показано) для того, чтобы избежать конденсации паров воды в трубопроводе. С этой же целью осуществлялось предварительное перемешивание потоков аргона и паров воды при молярном содержании компонентов смеси Ar и H₂O равном 1:1. В качестве окислителей использовались кроме паров воды атмосферный воздух и углекислый газ. В качестве инертного газа использовался аргон. Установка позволяла осуществлять предварительное перемешивание подводящих газов или проводить работу в газостатическом режиме без продувки. Значения скоростей газовых потоков внутри печи по порядку величины составляли 10 – 30 см/сек. При этих условиях перепад давления газа по длине печи был мал, а давление в газовом потоке практически не отличалось от атмосферного.

Температурный режим работы печи менялся посредством изменения силы тока, протекающего через три

последовательно соединенных силитовых стержня, которые симметрично располагались вокруг керамической трубы. Максимальная температура печи ~ 1400 ÷ 1500 К достигалась при токе 15 ампер, соответствующем номинальному режиму работы стержней.

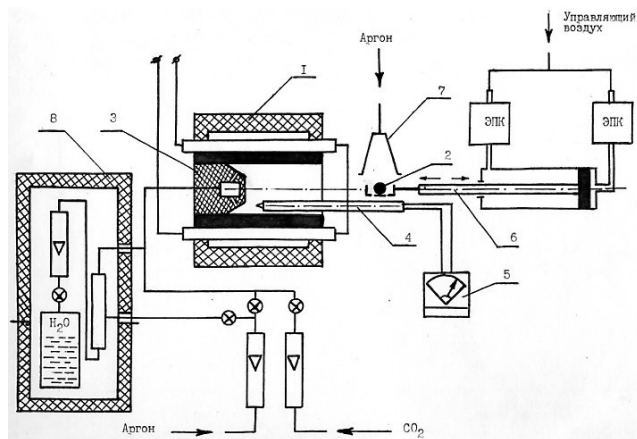


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – корпус печи, 2 – исследуемый образец, 3 – керамическая пробка, 4 – термопара, 5 – милливольтметр, 6 – керамический держатель, 7 – поток аргона, 8 – термостат и испаритель воды

Для измерения температуры среды внутри печи использовались термопары с использованием спаев вольфрама и рения, а также оптический пирометр С – 500.7, регистрирующий излучение от нагретых объектов в инфракрасной области спектра 0.87 ÷ 1.15 мкм, постоянная времени прибора 2 сек.

Объектами первых исследований служили отдельные частицы графита, активированного угля и древесного угля, имевшие сходные линейные размеры порядка нескольких миллиметров с объемом 10 ÷ 30 мм³ и массой 20 ÷ 50 миллиграмм. Процессы воспламенения и горения данных частиц происходили в воздушной среде внутри печи при отсутствии протока газовой среды. В дальнейшем работа велась с графитовыми шариками.

Исследование газификации осуществлялось при взаимодействии графита как модельного топлива с газовыми потоками окислителей. В одном случае это был углекислый газ, в другом – смесь паров воды с аргоном. Объектами служили графитовые шарики марки ВТМ – 4.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Процессы горения конденсированных многокомпонентных сред в газах обычно протекают нестационарно, вследствие изменения во времени температуры, состава и пространственных размеров. Поэтому использование усредненной за время наблюдения характеристики – массовой скорости горения – является некоторой идеализацией процесса и в экспериментальных исследованиях имеет некоторую погрешность. В наших экспериментах средняя массовая скорость горения карбонизированных частиц находилась путем деления величины сгоревшей массы $\Delta m = m_{нач} - m_{кон}$ на промежуток времени Δt , в течение которого частица находилась в печи. Взвешивание частиц до и после нахождения их в печи

проводилось с помощью весов ВЛР–200, точность которых была не хуже 10⁻⁴ грамма. Предварительно взвешенную частицу либо крепили к термопаре, либо помещали на закрепленную в держателе крупноячеистую сетку из нержавеющей стали и затем в фиксированный момент времени вставляли во внутреннюю полость нагретой печи. Процесс горения можно было наблюдать визуально с помощью зеркала, закрепленного вблизи выходного отверстия полости. При температурах печи порядка 700 ÷ 800 К внутренние стенки печи имеют низкую интенсивность свечения в видимой глазом области спектра. Поэтому момент воспламенения частицы легко было наблюдать визуально. Ниже 700 К температура частиц обычно не превышала температуру среды, а скорость окисления их в окружающей атмосфере была мала, так что в течение типичных времен наблюдений за отдельной частицей порядка 5 ÷ 10 минут масса частиц уменьшалась незначительно, в пределах 1 ÷ 2 мг. При более высоких температурах воздуха можно было фиксировать момент быстрого повышения яркости частицы, т.е. момент времени, когда у нагретой в печи частицы экзотермическая реакция окисления приводила к дополнительному нагреву (воспламенение) и ее температура начинала превышать температуру среды. Окончание горения частицы фиксировалось секундомером по наблюдаемому уменьшению ее размеров (зачастую вплоть до ее исчезновения) и понижению яркости свечения частицы (“погасание“ остатка) до уровня яркости стенок печи. Для контроля в некоторых случаях следили за понижением температуры термопары, находящейся в контакте с частицей.

Частицы древесного угля и графита давали при сгорании величину остатка $m_{кон}$ обычно не превышавшую 4% от $m_{нач}$, а для частиц активированного угля относительная величина остатка была больше – порядка 10 ÷ 17%.

Поскольку исследуемые углеродные частицы не являлись идентичными по своим размерам и структуре, эксперименты при фиксированной температуре печи обычно проводили последовательно с несколькими частицами и усредняли, поскольку при этом обычно имел место разброс массовых скоростей горения $\Delta m / \Delta t$. На рис. 2 приведены полученные в экспериментах результаты для древесного угля (а), активированного угля (b) и графита (с).

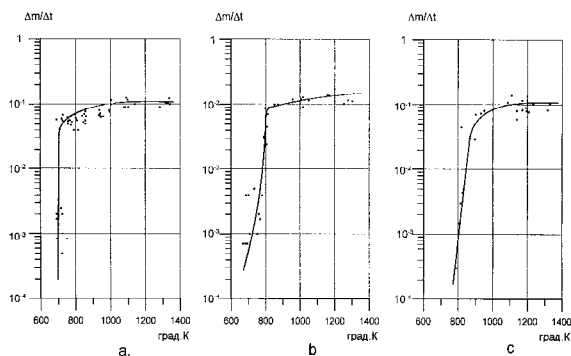


Рис. 2. Зависимость массовой скорости окисления частиц в воздухе от температуры печи: а – древесный уголь, б – активированный уголь, с – графит

Для удобства их представления по оси ординат использован логарифмический масштаб. Размерность скорости горения $\Delta m/\Delta t$ дана в мг/сек. Видны общие черты зависимостей для скоростей горения всех частиц от температуры печи: малые скорости взаимодействия углерода с воздухом при температурах ниже $700 \div 750$ К и область высоких температур $1000 \div 1350$ К, когда для всех видов частиц имеют место примерно одинаковые времена воспламенения, а массовые скорости меняются сравнительно медленно при повышении температуры.

Масштабы времени процессов, определяющих горение частиц, можно подразделить на следующие: нагрев частицы излучением печи 5 – 15 секунд, наблюдаемые времена воспламенения 20– 250 секунд, длительности горения частиц 50 – 100 секунд.

Для частиц древесного угля температурные интервалы можно характеризовать следующими чертами. При температуре воздуха ниже 690 К частицы находятся в температурном равновесии с окружающей средой, а массовая скорость их сгорания порядка $0.001 \div 0.002$ мг/сек, так что убыль массы частиц при длительном пребывании в печи порядка 5 ÷ 10 минут не превышала обычно 1 мг. Визуальные наблюдения показывают, что при температуре окружающей среды $690 \div 700$ К для некоторых частиц древесного угля возникает резкое увеличение их температуры по сравнению с температурой среды (частицы начинают светиться, причем яркость их свечения превышает яркость стенок печи). При этом резко увеличивается их скорость сгорания, так что частица за 1 ÷ 2 минуты может сгореть полностью. Наряду с частицами, температура которых не превышает температуру среды, и они окисляются медленно, появляются частицы, которые имеют скорость сгорания 0.05 мг/сек. При подъеме температуры окружающей частицы воздуха до $750 \div 1100$ К средняя скорость сгорания частиц древесного угля возрастает примерно в два раза до величины 0.10 мг/сек и далее на участке температур среды $1000 \div 1300$ К меняется слабо, хотя разброс по массовым скоростям сгорания может достигать 10 ÷ 20 % от среднего значения.

Рассмотрение зависимости массовой скорости горения от температуры для частиц активированного угля показывает, что ее характер аналогичен зависимости, представленной на рис. 2, а. Однако, заметное превышение температуры частиц над температурой окружающей среды имеет место при более высокой температуре – 790 К. При температурах воздуха ниже 790 К массовая скорость горения частиц активированного угля не превосходит $0.002 \div 0.004$ мг/сек. На участке быстрого подъема массовой скорости горения активированного угля температурный интервал составляет $800 \div 1000$ К. При этом скорости горения частиц активированного угля после воспламенения оказывались выше, чем частиц древесного угля, составляя 0.13 ± 0.02 мг/сек при температурах выше 1000 К.

Зависимость скорости горения частиц графита от температуры, приведенная на рис. 2, с, показывает, что воспламенение частиц происходит при еще более высокой температуре 810 К, а интервал температуры для режима возрастания массовой скорости горения (второй

участок) примерно совпадает с соответствующим интервалом температуры для активированного угля $800 \div 1000$ К. Наблюдаемые в экспериментах величины массовых скоростей горения частиц графита при температурах выше 1000 К близки к значению 0.10 мг/сек, которое имеет место для частиц древесного угля и ниже скоростей горения частиц активированного угля.

Согласование температур печи и находящейся внутри частицы определяется энергетическим балансом, в котором принимает участие лучистый теплообмен между ними. При наличии экзотермической реакции окисления углерода кислородом воздуха рост температуры частицы происходит до тех пор, пока выделяемая тепловая мощность химической реакции не компенсирует разницу мощностей излучаемого частицей и поглощаемого лучистых потоков. Этот баланс был проверен при использовании частиц гораздо большей массы, когда внутрь печи помещали графитовые шарики, имеющие диаметры 12.5 мм и массу ~ 1.6 г. Зависимости температуры шариков от времени при различных температурах печи приведены на рис. 3. Видно, что прогрев шариков происходит в первые 50 ÷ 60 секунд после помещения в печь, после чего происходит установление температуры, превышающее температуру печи.

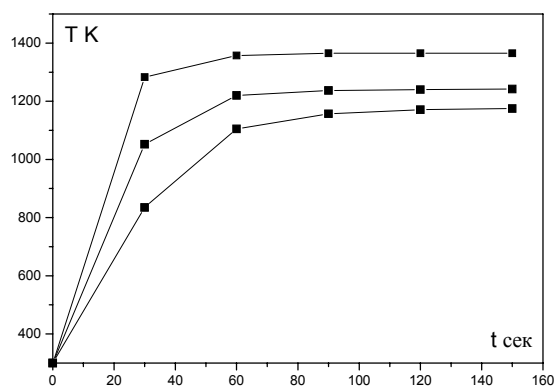


Рис. 3. Временные зависимости температуры графитовых шариков при окислении в воздухе. Температуры печи: 1 – 1346 К, 2 – 1214 К, 3 – 1118 К

На рис. 4 приводится зависимость температуры частиц в установившемся режиме горения от температуры, создаваемой нагревателем – печью. Видно, что при температурах печи ниже 1000 К различие температур достигает 200 К. При повышении температуры печи различие уменьшается, так что при температурах печи выше 1100 К разница температур сокращается до десятков градусов. Это связано с сильной температурной зависимостью мощности лучистых потоков W , которая для оптически непрозрачных конденсированных тел с высокой степенью черноты определяется законом Стефана – Больцмана $W = \sigma T^4$ (константа $\sigma = 5.7 \times 10^{-8}$ Вт/м² град⁴).

3. ГАЗИФИКАЦИЯ ГРАФИТА В ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПАРЫ ВОДЫ И УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ

Эксперименты по изучению скоростей газификации графита при окислении в высокотемпературных газовых

потоках проводились на описанной выше экспериментальной установке (см. рис. 1), дополненной оптическим пирометром, позволявшим следить за изменением во времени температуры изучаемых образцов.

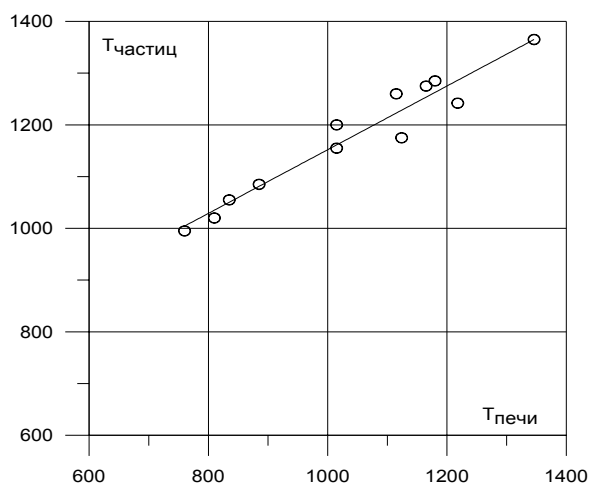


Рис. 4. Температуры частиц в установившемся режиме окисления их в воздухе при различных температурах печи

Перед экспериментом обычно проводился отжиг и предварительное взвешивание образцов, которые имели форму шариков из графита марки ВТМ-4. Внутри шарика имелось небольшое радиальное отверстие диаметром порядка 1 мм для крепления образцов на керамическом держателе при вводе в печь. Диаметр шариков составлял 12.5 мм, а начальная масса различных образцов менялась в пределах 1.58 ÷ 1.62 грамма. 3 ÷ 5 минутный отжиг шариков в печи проводился в потоке инертного газа аргона для удаления летучих добавок, выделяющихся из образцов при нагреве.

В экспериментах использовались Ag и CO₂ технической очистки. Для создания потока газа, содержащего смесь паров воды и аргона, был сконструирован термостатированный испаритель, позволяющий нагревать воду до температуры кипения ~ 120 С и обеспечивать стационарное давление паров воды ~ 2 атм, превышающее атмосферное давление. В горячей части термостата находился расходомер и смеситель, с помощью которого осуществлялось перемешивание потоков аргона и паров воды. Добавка аргона позволяла понизить концентрацию паров H₂O в потоке и избежать конденсации воды внутри магистрали с наружным обогревом (T ~ 96 С), ведущей к керамической пробке печи. Следствием конденсации являлись фиксируемые расходомерами нестабильности давления и расхода в газовом потоке, проходящем через печь. При содержании паров воды в потоке менее 60% конденсация практически не наблюдалась и нестабильность при течении потока исчезала. В наших экспериментах относительное молярное содержание компонентов смеси Ag и H₂O поддерживалось равным 1:1.

Для получения общепринятой удельной характеристики скорости газификации K_г (г/см²·сек) следует отнести скорость уноса массы углерода к единице реагирующей с потоком окислителя поверхности образца. Нами с этой целью использовано выражение

$$K_r = \frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t},$$

где начальная наружная поверхность шарика S = 4.9 см². Вообще говоря, следует учитывать также внутреннюю поверхность пористого образца при взаимодействии с окислителем, однако, имея в виду, что все шарики выполнены из одного и того же сорта графита и имеют первоначально одну и ту же внутреннюю структуру, можно полагать, что величины K_г и их температурные зависимости определены с точностью до постоянного множителя. Тем не менее, эксперименты показывают различные свойства различных шариков, которое приводит к разбросу значений K_г даже в том случае, если температура печи остается постоянной. Для уменьшения статистического разброса обычно с одним и тем же шариком проводилось 2–3 эксперимента при различных температурах. При этом в расчетах K_г учитывалось изменение диаметра шарика в последующих опытах за счет процесса выгорания углерода (плотность образца считалась постоянной).

На рис. 5 приведены данные о скоростях газификации графита, полученные в ходе наших экспериментов с двумя видами окислителей. По оси ординат приведена в логарифмическом масштабе введенная выше и найденная из экспериментальных данных величина K_г, а по оси абсцисс использован безразмерный параметр 1000/T_ш, где T_ш – температура шарика в градусах Кельвина.

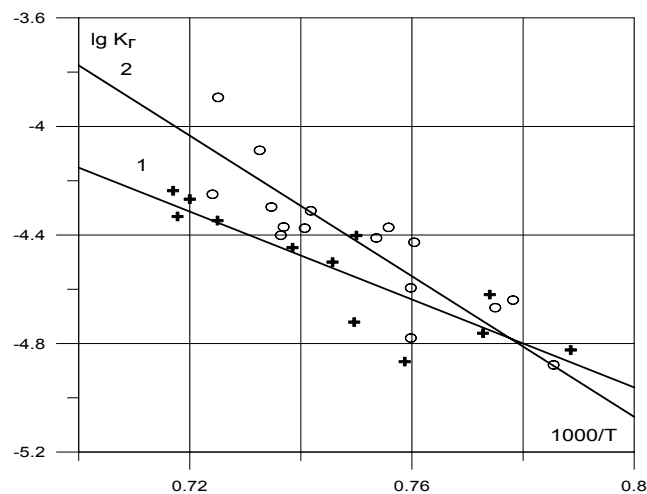


Рис. 5. Зависимости скорости газификации графита от температуры для используемых окислителей. Экспериментальные точки: + – в потоке углекислого газа (прямая 1 определяет аррениусовскую зависимость); o – в потоке смеси аргона и паров воды (прямая 2 определяет аррениусовскую зависимость)

Удобство выбора по осям графика приведенных выше переменных состоит в том, что аррениусовская зависимость константы газификации K_г от температуры при этом выражается прямой линией. При такой аппроксимации температурной зависимости константы K_г угол наклона прямой линии определяли из совокупности экспериментальных точек путем применения метода наименьших квадратов. Оказалось, что в наших условиях процесс газификации графита углекислым газом опи-

сывается аррениусовской зависимостью, которая имеет энергию активации $E_{\text{акт}} = 153$ кДж/моль, то есть близкую к удельной энергии эндотермического процесса при взаимодействии кристаллического графита с CO_2 165 кДж/моль

$$K_r(\text{CO}_2) = 27.5 \exp(-153 \times 10^3 / RT).$$

В случае газификации графита парами воды такого совпадения не наблюдается. Соответствующая аррениусовской зависимости энергия активации, найденная из экспериментальных данных, оказалась равной $E_{2\text{акт}} = 248$ кДж/моль, а удельная энергия эндотермической реакции углерода с парами воды составляет [7] 126 кДж/моль:

$$K_r(\text{H}_2\text{O}) = 2.04 \times 10^5 \exp(-248 \times 10^3 / RT).$$

Это различие свидетельствует о более сложном характере процесса газификации углерода при взаимодействии графита с парами воды.

В экспериментах температурное разрешение пирометра позволило наблюдать отличие температур печи и нагретых шариков в установившемся стационарном режиме. На рис. 6 приводятся полученные данные об этих отличиях. В случае газификации графита при взаимодействии с потоком смеси $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ экспериментальные точки свидетельствуют, что с ростом температуры печи $T_{\text{п}}$ разница между температурами печи и шарика возрастает.

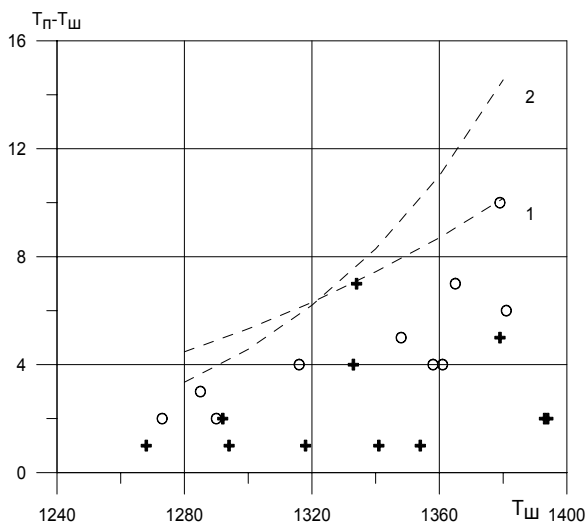


Рис. 6. Различия температур печи и графитового шарика $T_{\text{п}} - T_{\text{ш}}$ при различных температурах $T_{\text{ш}}$ + – точки для потока углекислого газа (кривая 1 – расчет) ○ – точки для потока смеси паров воды и аргона (кривая 2 – расчет)

Это естественно интерпретируется увеличением скорости газификации углерода, требующей увеличения энергозатрат для осуществления этого процесса, что приводит к охлаждению шарика. При взаимодействии графита с потоком CO_2 отличие температур шарика и печи оказалось меньше, большинство измерений дает отличие температур $T_{\text{п}}$ и $T_{\text{ш}}$ $1 \div 2$ К, хотя в отдельных случаях наблюдалось $5 \div 7$ К.

Характер этой зависимости можно получить теоретически на основе анализа баланса мощностей для ша-

рика при установившемся стационарном процессе газификации. Соответствующий баланс имеет следующий вид

$$W_{\text{ш}} + W_{\text{хим}} = W_{\text{п}} + W_{\text{конв}}.$$

Выше использованы следующие обозначения: $W_{\text{ш}}$ и $W_{\text{п}}$ – мощности излучения, соответственно испускаемые и принимаемые шариком, которые в первом приближении можно описать как излучение черного тела при температурах $T_{\text{ш}}$ и $T_{\text{п}}$; $W_{\text{хим}}$ – тепловая мощность, идущая на поддержание процесса газификации, поскольку он протекает эндотермически, а $W_{\text{конв}}$ – тепловая мощность, передаваемая шариком потоком газа за счет теплопроводности. Проведенные числовые оценки показывают, что главное значение в балансе имеют лучистые потоки, определяемые зависимостью

$$W_{\text{п.ш.}} = \sigma T_{\text{п.ш.}}^4 S.$$

Тепловая мощность $W_{\text{хим}}$ по крайней мере на порядок меньше величин лучистых потоков, а величина конвективного теплообмена $W_{\text{конв}}$ в наших условиях существенно меньше $W_{\text{хим}}$ и ею в балансе можно пренебречь. Малость $W_{\text{конв}}$ является следствием близости температур $T_{\text{ш}}$ и $T_{\text{п}}$ и малой скорости газовых потоков при обдуве шарика.

Зная скорость изменения массы шарика и теплоту химической реакции газификации, соответствующую этому изменению ($W_{\text{хим}} = \Delta m / \Delta t \cdot E$), можно оценить разницу температур печи и шарика $T_{\text{ш}} - T_{\text{п}}$ для различных значений $T_{\text{ш}}$ из приближенного соотношения, следующего из баланса

$$T_{\text{п}} - T_{\text{ш}} = 0.25 T_{\text{ш}} W_{\text{хим}} / W_{\text{ш}}.$$

Соответствующие полученным выше зависимостям и пунктирные кривые 1 для CO_2 и 2 для $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ также приведены на рис. 6. Некоторое завышение теоретических значений разности температур по сравнению с экспериментальными, по-видимому, объясняется тем, что поток излучения печи по геометрии и наличию коэффициента серости несколько отличается от излучения идеального черного тела.

Сопоставление данных, полученных при обтекании графитовых шариков различными газовыми потоками, позволяют сделать заключение о том, что в исследованном температурном интервале пары воды с более высокой эффективностью взаимодействуют с графитом, если учесть, что в газовой смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ концентрация H_2O за счет разбавления аргоном вдвое меньше концентрации молекул CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные исследования с использованием высокотемпературной печи позволили выявить разницу между температурами воспламенения частиц древесного угля, активированного угля и графита, что, по-видимому, связано с их структурными различиями. Найдено, что при температурах $1200 \div 1350$ К пары воды имеют более высокую скорость газификации при взаимодействии с графитом по сравнению с углекислым газом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предводителев А. С., Хитрин Л. Н., Цуханова О. А. // Горение углерода. М. – Л.: Изд. АН СССР. 1949. 407 с.
2. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат. 1983. 174 с.
3. Rodrigues – Mirasol J., Ooms A. C., Pels J. R. // *Combustion and Flame*. 1994. V. 99, 1994. P. 499.
4. Stanmore B. R., Visona S. P. // *Combustion and Flame*. 1998. V. 113. P. 274.
5. Mermoud F., Golfier F., Salvador S., Van de Steene L., Dirion J.L. // *Combustion and Flame*. 2006. V. 145. P. 59.
6. Harris D.J., Smith I. W. // *Twenty-third symposium on combustion*. 1990. P. 1185.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. // Справочник под редакцией В. П. Глушко. М.: Наука. 1979. Т. I, II.