ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2020, том 495, с. 71–76

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 534.222.2

РЕАКТОР ДЛЯ ГАЗИФИКАЦИИ ОТХОДОВ СИЛЬНО ПЕРЕГРЕТЫМ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

© 2020 г. С. М. Фролов[1,*], В. А. Сметанюк[1], С. С. Сергеев[1]

Представлено академиком РАН Ал.Ал. Берлиным 27.08.2020 г.
Поступило 28.08.2020 г.
После доработки 13.10.2020 г.
Принято к публикации 09.11.2020 г.

Применение сильно перегретого водяного пара (СПП) с температурой выше 2000 K для бескислородной газификации/обезвреживания промышленных, коммунальных и токсичных отходов позволяет добиться полной конверсии органической составляющей отходов в синтез-газ или энергетический газ. Такой СПП впервые предложено получать с помощью циклической детонации стехиометрических тройных смесей горючее–кислород–водяной пар при начальном давлении, близком к атмосферному, и подавать в охлаждаемый проточный сферический реактор в виде сверхзвуковых встречных двухфазных струй вместе с мелкодисперсными частицами отходов. Трехмерные газодинамические расчеты показывают, что при циклической подаче сверхзвуковых струй в реактор в нем формируются мощные вихревые зоны высокотемпературного СПП. Частицы отходов, многократно попадая в эти вихревые зоны, газифицируются или термически обезвреживаются, причем ударные волны, сопровождающие подачу сверхзвуковых струй, предотвращают агломерацию частиц. В квазистационарном рабочем процессе в реакторе поддерживается небольшое избыточное давление (для предотвращения подсоса атмосферного воздуха), а среднее медианное время пребывания частиц достаточно для их полной газификации.

Ключевые слова: сильно перегретый водяной пар, промышленные и коммунальные отходы, детонационный пароперегреватель, сферический реактор, высокотемпературные вихревые зоны

DOI: 10.31857/S2686953520060151

Ранее в [1, 2] был предложен новый (детонационный) способ получения сильно перегретого водяного пара (СПП) при атмосферном давлении. Такой пар образуется в импульсно-детонационном пароперегревателе (ИДП) за счет циклической детонации тройной газовой смеси горючее–окислитель–водяной пар, причем СПП дополнительно получается как продукт детонации горючего. В качестве горючего может использоваться водород, энергетический газ ($CO + H_2$), природный газ, пропан и др., а в качестве окислителя – кислород, воздух или обогащенный кислородом воздух. В [3, 4] было показано, что циклическая детонация тройных смесей пропан–кислород–водяной пар позволяет получать СПП с температурой выше 2250 K при атмосферном давлении, причем продукты детонации стехиометрической тройной смеси могут состоять в основном из СПП (80%) и CO_2 (20%). При обработке промышленных, коммунальных и токсичных отходов таким газом можно добиться полной конверсии органической составляющей отходов в газовую смесь CO и H_2 [5], которую в дальнейшем можно использовать как в качестве энергетического газа для ИДП и производства тепла/электричества, так и в качестве сырья для производства синтетических моторных топлив (например, из отходов угольной промышленности). В связи с высокой привлекательностью рассматриваемой идеи, встает вопрос о ее практической реализации.

В данной статье приведены результаты трехмерных газодинамических расчетов двухфазного течения в модельном проточном реакторе, предназначенном для газификации/обезвреживания отходов (например, угольных отходов, лигнина, древесных опилок, летучей золы и др.) с помощью СПП, получаемого детонационным способом. Цель расчетов – получить представление о структуре течения в реакторе и оценить основные

[1]*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*
**E-mail: smfrol@chph.ras.ru*

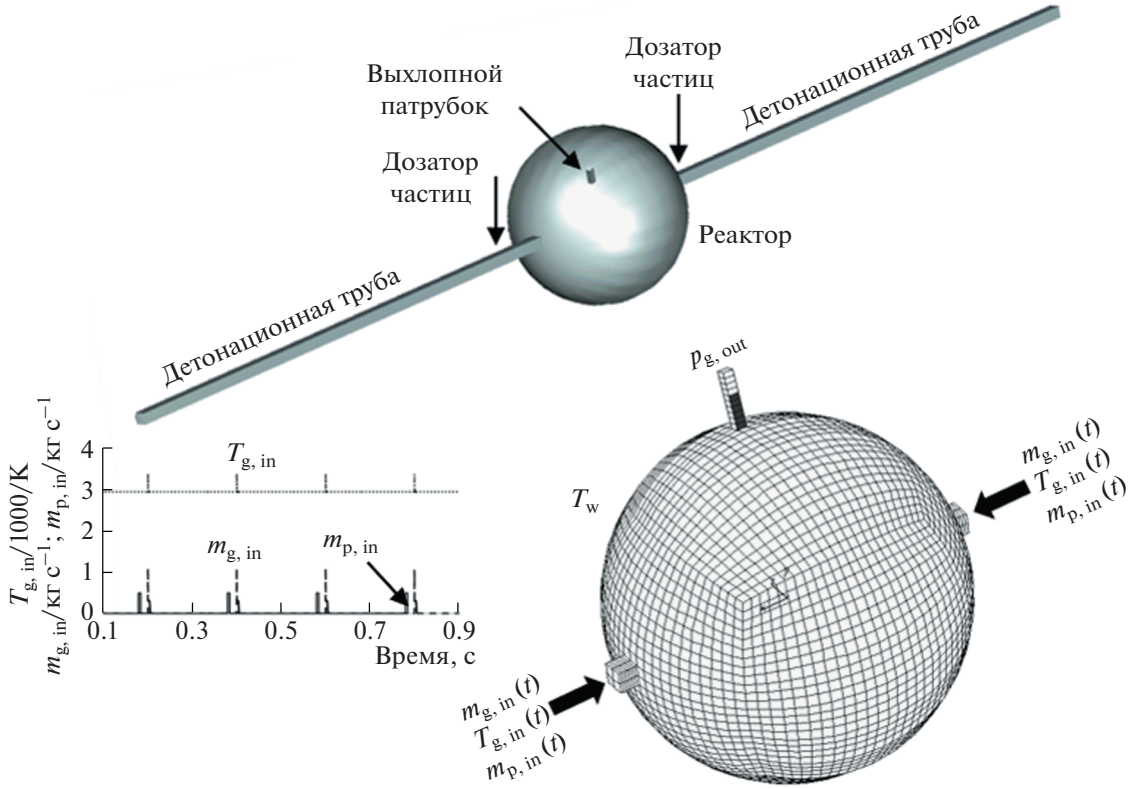

Рис. 1. Схема, расчетная сетка и граничные условия для модельного проточного сферического реактора.

характеристики рабочего процесса. Для определенности приняты следующие упрощающие допущения: (1) реактор имеет сферическую форму; (2) стенки реактора охлаждаемые и имеют постоянную температуру T_w; (3) продукты детонации состоят только из СПП; (4) отходы представляют собой сферические частицы одинакового диаметра d_p; (5) прогрев частиц и убыль их массы не учитываются.

На рис. 1 показаны схема, расчетная сетка и граничные условия для сферического реактора объемом V_R. С диаметрально противоположных сторон к реактору присоединены два ИДП в виде соосных детонационных труб диаметром d_{in} и длиной L. Вблизи выходных сечений детонационных труб расположены дозаторы частиц; каждый обеспечивает массовый расход частиц $m_{p,in}$. В верхней части реактора предусмотрен выхлопной патрубок диаметром d_{out} для отвода газов и частиц. Выхлопной патрубок расположен в диаметральной плоскости, перпендикулярной оси детонационных труб.

Расчет двухфазного течения в реакторе проводится с помощью проверенной вычислительной программы [6, 7]. Турбулентное течение газа рассчитывается на неподвижной структурированной сетке, а движение частиц – методом Лагранжа. Численный сеточный метод основан на конечно-объемной дискретизации уравнений течения с первым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком по пространству с использованием пристеночных функций на твердых стенках. Уравнения движения частиц решаются по явной схеме. Расчетная сетка содержит 1×10^5 ячеек. При уменьшении среднего размера ячеек структура течения практически не изменяется.

Рассмотрена следующая схема работы реактора. Сначала детонационные трубы заполняются стехиометрической тройной газовой смесью горючее–окислитель–водяной пар с температурой T_m до входных сечений в реактор. Затем по трубам с постоянной сверхзвуковой скоростью D пробегают детонационные волны, которые проникают в реактор в виде сильных встречных ударных волн с сопутствующими сверхзвуковыми струями горячих продуктов детонации. Вместе со струями в реактор выбрасываются порции частиц отходов, подаваемые дозаторами частиц. После снижения давления в детонационных трубах до начального уровня они вновь заполняются тройной смесью и процесс повторяется. Частота детонационных выстрелов f. Частицы отходов, поступив в реактор, вовлекаются в вихревое движение, формиру-

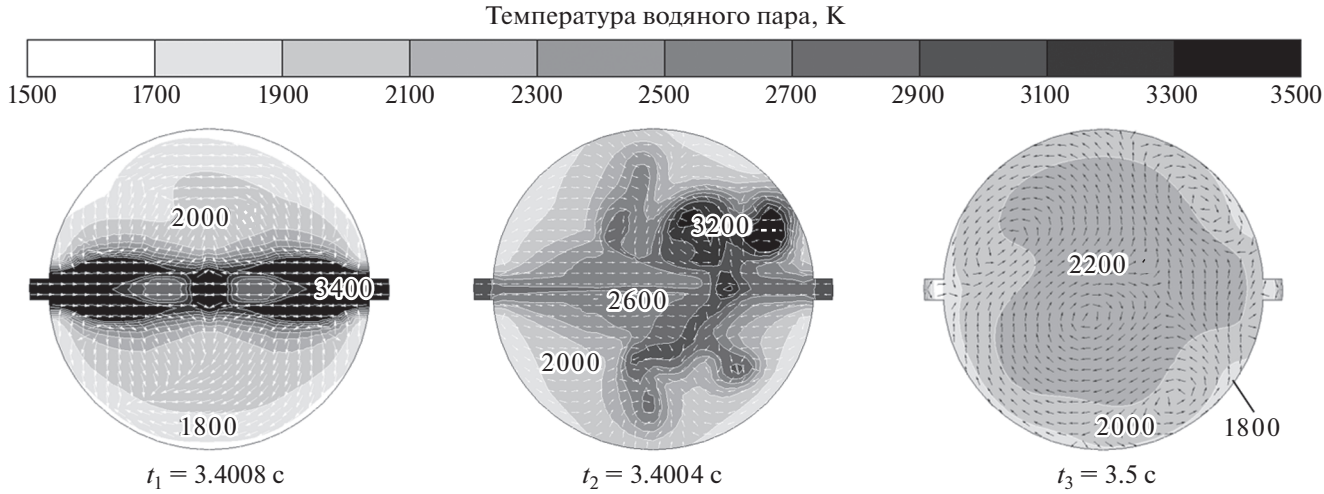

Рис. 2. Расчетная структура течения СПП в реакторе в три момента времени одного детонационного выстрела.

емое встречными сверхзвуковыми струями СПП. Циркулируя в реакторе, частицы отходов периодически попадают в высокотемпературные зоны в центральной области реактора, где, вообще говоря, происходит их термическая деструкция и газификация. Периодические сильные ударные волны, сопровождающие подачу сверхзвуковых струй СПП, предотвращают агломерацию частиц, циркулирующих в реакторе, а также их седиментацию и стратификацию в поле силы тяжести. По истечении начального переходного периода в реакторе устанавливается квазистационарный рабочий процесс, при котором все средние параметры (давление, температура СПП и др.) остаются постоянными: с одной стороны, с каждым детонационным выстрелом в реактор поступают новые порции СПП и частиц, а с другой стороны, из реактора через выхлопной патрубок непрерывно вытекает газ и выносятся частицы. Задача состоит в подборе таких значений определяющих параметров V_R, d_{in}, d_{out}, L, m_p, d_p, f и T_w, которые обеспечат продолжительное пребывание частиц в вихревых зонах с температурой выше 2000 К.

Ниже приведен конкретный пример расчета, демонстрирующий структуру течения в реакторе и все основные характеристики рабочего процесса после выхода на квазистационарный режим работы. В примере заданы следующие определяющие параметры: $V_R = 0.11$ м^3, $d_{in} = 0.05$ м, $d_{out} = 0.012$ м, $L = 2$ м, $m_p = 0.005$ кг с$^{-1}$, $d_p = 100$ мкм, $f = 5$ Гц, $T_w = 650$ К, $T_m = 395$ К. На входе в реактор задаются переменные во времени t: массовый расход $m_{g,in}(t)$ и температура $T_{g,in}(t)$ газообразных продуктов детонации стехиометрической тройной смеси 60% H_2 + 30% O_2 + 10% H_2O, а также массовый расход частиц $m_{p,in}(t)$. На вставке рис. 1 показаны зависимости $m_{g,in}(t)$ и $T_{g,in}(t)$, полученные в предварительном трехмерном расчете для детонационной трубы длиной $L = 2$ м, присоединенной к реактору. Расчетная скорость детонации такой смеси $D \approx 2800$ м с$^{-1}$.

На рис. 2 показана структура течения в виде трех мгновенных полей температуры и вектора скорости в диаметральной плоскости реактора, проходящей через ось детонационных труб, в моменты времени t_1, t_2 и t_3. Период времени, охватываемый полями, составляет около 100 мс, что соответствует половине интервала времени между детонационными выстрелами. Похожая структура течения на рис. 2 повторяется 5 раз в секунду ($f = 5$ Гц). В объеме реактора, где температура превышает 2000 К, отчетливо видны вихревые структуры.

На рис. 3 представлены расчетные зависимости мгновенных значений максимальной (кривая *1*), среднемассовой (кривая *2*) и минимальной (кривая *3*) температуры СПП в реакторе, а также мгновенных (точки *4*) значений температуры СПП, омывающего каждую частицу (приблизительно 20000 значений), от времени. Регулярные пики температуры СПП соответствуют состояниям в детонационных волнах. Регулярные участки спада температуры связаны с расширением продуктов детонации и их охлаждением вследствие взаимодействия со стенками реактора. Минимальные значения температуры СПП реализуются в окрестности стенок реактора. Вертикальные пунктирные прямые соответствуют моментам времени t_1, t_2 и t_3 на рис. 2. Расположение точек, соответствующих мгновенной температуре СПП, омывающего частицы, показывает, что частицы в основном передвигаются вдали от стенок реактора: температура СПП, омывающего частицы, всегда выше мгновенной минимальной

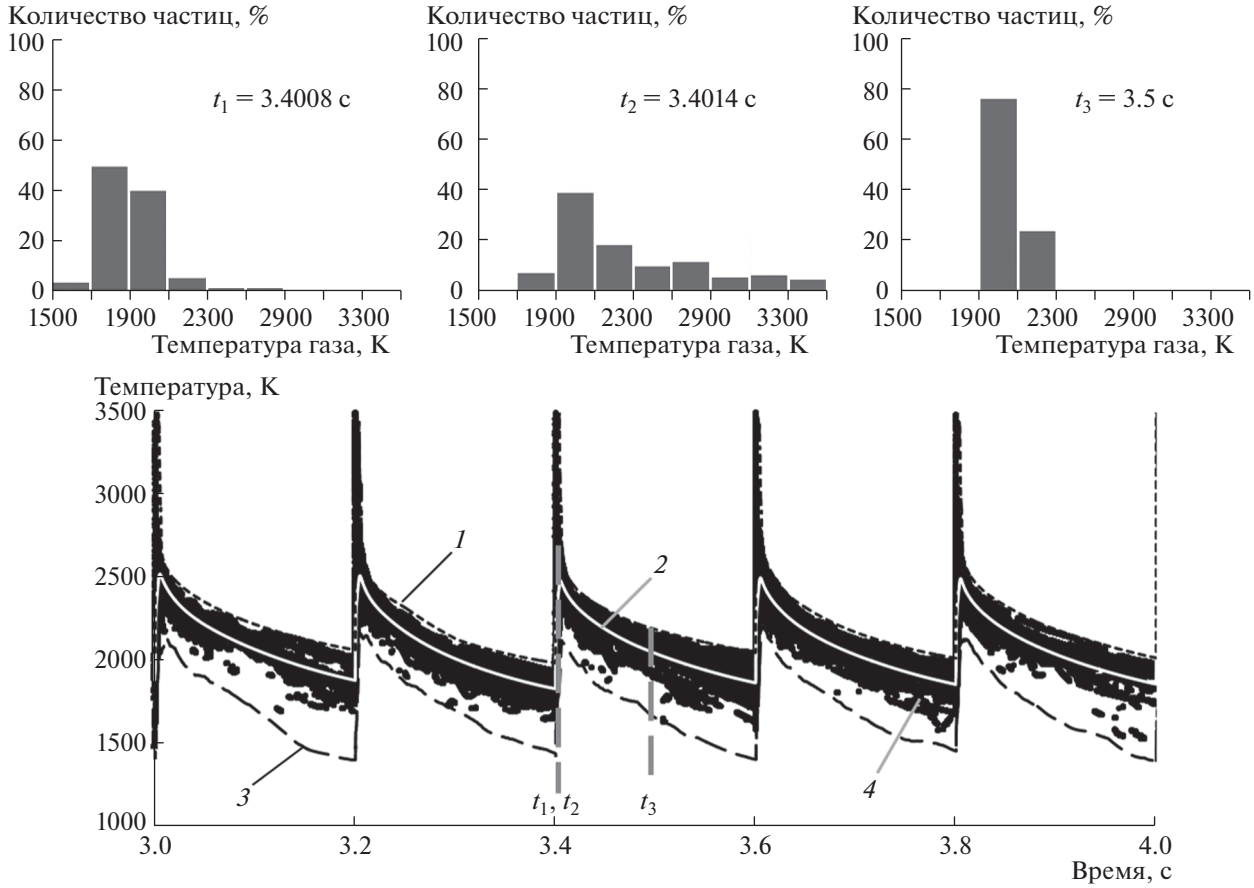

Рис. 3. Мгновенные функции распределения температуры СПП, омывающего частицы (сверху) и расчетные зависимости мгновенных температур СПП от времени (снизу): максимальная температура (кривая *1*); среднемассовая температура (кривая *2*); минимальная температура (кривая *3*); температура СПП, омывающего частицы (точки *4*).

температуры газа. Действительно, гистограммы на рис. 3 показывают, что при выходе детонационной волны в реактор большинство частиц (97%) омывается СПП с температурой 1700–2100 K. Через 0.6 мс после детонационного выстрела около 93% частиц омывается СПП с температурой 1900–3500 K, а через ~100 мс после выстрела практически все частицы омываются СПП с температурой 1900–2300 K. Непосредственно перед следующим детонационным выстрелом лишь 3% частиц омываются СПП с температурой 1400–1500 K.

На рис. 4 показано расчетное распределение времени пребывания частиц в реакторе. В рассматриваемом примере частицы пребывают в реакторе до 10–15 с со средним медианным временем пребывания, близким к 2 с. Оценки показывают, что в этих условиях более 80% частиц омываются СПП с температурой выше 2000 K как минимум в течение 1 с. В этих условиях гарантированно произойдет полная газификация частиц. Например, время испарения капель метилового эфира ($C_{18}H_{34}O_2$), произведенного из рапсового или подсолнечного масла переэтерификацией масла и метанола с катализаторами (гидроксид натрия или калия), диаметром $d_p = 0.1$ и 1 мм даже при температуре 1000 K составит менее 10 мс и 1 с соответственно [8]. Используя данные [9], легко показать, что при температурах выше 2000 K скорость газофазного окисления органических веществ и сажи водяным паром и диоксидом углерода чрезвычайно высока, так что скорость суммарной реакции газификации лимитируется скоростью термической деструкции или испарения частиц.

Таким образом, нами впервые показано, что сильно перегретый водяной пар с температурой выше 2000 K может быть получен детонационным способом, что позволит использовать его для газификации/обезвреживания промышленных, коммунальных и токсичных отходов (угольных отходов, лигнина, древесных опилок, летучей золы и др.) в сферическом проточном реакторе с импульсно-детонационными пароперегревателями. С помощью трехмерных газодинамических расчетов двухфазного течения в реакторе изучена

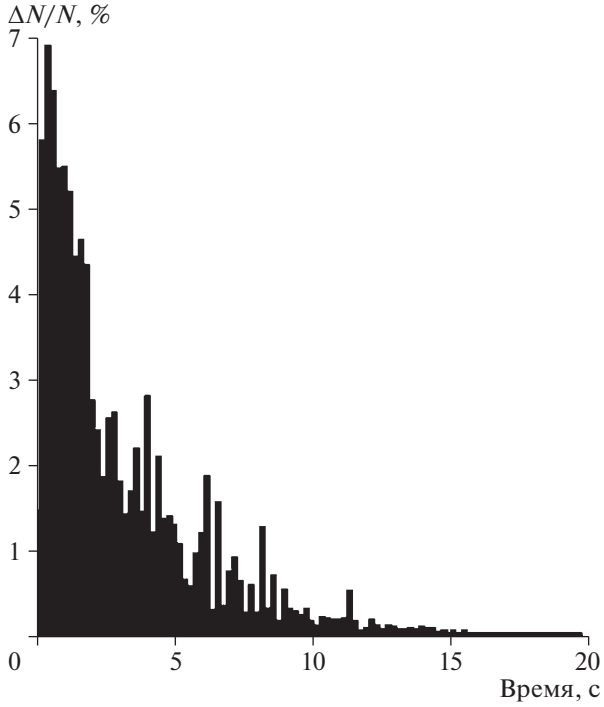

Рис. 4. Расчетная функция распределения времени пребывания частиц в реакторе.

структура течения с высокотемпературными вихревыми зонами и установлены основные характеристики рабочего процесса. Дальнейшая работа будет направлена на экспериментальную реализацию заявленной технологии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту № 05.607.21.0304 (идентификатор контракта RFMEFI60719X0304) в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фролов С.М., Сметанюк В.А., Авдеев К.А., Набатников С.А.* Патент РФ №2686138 от 24.04.2019. Приоритет от 26.02.2018.
2. *Фролов С.М., Сметанюк В.А., Набатников С.А.* Патент РФ №2683751 от 01.04.2019. Приоритет от 24.05.2018.
3. *Фролов С.М., Сметанюк В.А., Шамшин И.О., Коваль А.С., Фролов Ф.С., Набатников С.А.* Получение сильно перегретого водяного пара с помощью циклической детонации тройной газовой смеси “пропан–кислород–водяной пар” // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 4. с. 95–103. https://doi.org/10.30826/CE19120410
4. *Фролов С.М., Сметанюк В.А., Шамшин И.О., Коваль, А.С., Фролов Ф.С., Набатников С.А.* Циклическая детонация тройной газовой смеси “пропан–кислород–водяной пар” для получения сильно перегретого водяного пара // ДАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 490. С. 57–61. https://doi.org/10.31857/S268695352001015X
5. *Сариев В.Н., Веретенников В.А., Трояченко В.В.* Патент РФ №2648737 от 28.03.2018. Приоритет 12.08.2016.
6. *Фролов С.М., Иванов В.С., Аксёнов В.С., Зангиев А.Э., Шамшин И.О., Гусев П.А.* Импульсно-детонационный тяговый модуль // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 3. С. 92–102. https://doi.org/10.30826/CE18110312
7. *Frolov S.M., Aksenov V.S., Ivanov V.S., Shamshin I.O., Zangiev A.E.* Air-breathing pulsed detonation thrust module: numerical simulations and firing tests // Aerospace Science and Technology. 2019. V. 89. P. 275–287. https://doi.org/10.1016/j.ast.2019.04.005
8. *Morin C., Chauveau C., Goekalp I.* Droplet vaporisation characteristics of vegetable oil derived biofuels at high temperatures // Exp. Therm. Fluid Sci. 2000. V. 21. P. 41–50. https://doi.org/10.1016/S0894-1777(99)00052-7
9. *Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов С.М., Фролов Ф.С., Басара Б., Пришинг П.* Макрокинетическая модель для расчета эмиссии сажи в дизеле // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 36–46.

REACTOR FOR WASTE GASIFICATION BY HIGHLY SUPERHEATED STEAM

S. M. Frolov[a,#], V. A. Smetanyuk[a], and S. S. Sergeev[a]

[a] *N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: smfrol@chph.ras.ru*

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin August 27, 2020

The use of highly superheated steam (HSS) with a temperature above 2000 K for oxygen-free gasification/detoxication of industrial, municipal and toxic wastes allows full conversion of the organic component of waste into syngas or power gas. It is proposed for the first time to produce such an HSS using cyclic detonations of stoichiometric ternary fuel–oxygen–steam mixtures at an initial pressure close to atmospheric, and to feed it into a cooled flow-type spherical reactor in the form of supersonic counter flow two-phase jets together with fine particles of waste. Three-dimensional gas dynamic calculations show that the cyclic supersonic jets injected into the reactor generate intense vortex zones of a high-temperature HSS. Waste particles, repeatedly falling into these vortex zones, are thermally decomposed and gasified, and the shock waves accompanying the supersonic jets prevent particle agglomeration. In a quasi-stationary operation process, a small overpressure is maintained in the reactor (to prevent the suction of atmospheric air), and the median mean residence time of the particles is sufficient for their full gasification.

Keywords: strongly superheated steam, industrial and municipal wastes, pulse-detonation steam superheater, spherical reactor, high-temperature vortex zones