

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ ПОДВИЖНОГО СЛОЯ ИНЕРТНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

© А. Ю. Зайченко¹, Д. Н. Подлесный¹, М. В. Цветков¹,
М. В. Салганская^{1,2}, А. В. Чуб¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл.

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: fta@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 11 июля 2018 г.

После доработки 24 ноября 2018 г.

Принята к публикации 10 декабря 2018 г.

Предложена и отработана методика сжигания углеводородных жидкостей в фильтрационном режиме в условиях подвижного слоя инертного теплоносителя. Этот метод может быть осуществлен как с избытком окислителя со сжиганием горючих жидкостей до CO_2 и H_2O , так и при недостатке окислителя, когда происходит конверсия исходного горючего в синтез-газ, преимущественно содержащий CO и H_2 . На примере модельного топлива (изопропилового спирта) экспериментально изучены закономерности фильтрационного горения при различном соотношении количеств окислителя и топлива.

Ключевые слова: *фильтрационное горение, углеводородные жидкости, конверсия, синтез-газ.*

DOI: 10.1134/S0044461819020166

Для многих промышленных предприятий переработка и уничтожение опасных отходов является серьезной проблемой. К таким опасным отходам относятся различного рода жидкие горючие отходы, среди которых можно выделить два больших класса: отработанные органические растворители и различные горючесмазочные материалы.

Так как такие жидкости являются дешевыми продуктами, то осуществлять их перегонку с целью возврата в цикл считается экономически невыгодным. Поэтому в промышленности часто прибегают к их сжиганию. Однако отработанные растворители и масла, которые лишились первоначальных потребительских свойств, зачастую имеют механические примеси, вследствие чего сжигание в пламени форсунок не представляется возможным.

Для эффективной переработки некондиционных горючих жидкостей может быть использован процесс

фильтрационного горения в противоточном режиме. Под фильтрационным горением будем подразумевать процесс окисления горючего при фильтрации через него или слой инертного материала газообразного окислителя [1–5]. При фильтрационном горении может наблюдаться явление «сверхадиабатических разогревов», обусловленное концентрацией выделяющегося тепла в зоне горения за счет внутреннего теплообмена между газовой и конденсированной фазами [6]. Накопление тепла в относительно узкой зоне горения может быть столь значительным, что температура во фронте волны горения может многократно превышать адиабатическую температуру горения смеси, рассчитанную в предположении, что исходная температура реагентов равна температуре окружающей среды, а тепловой эффект окисления горючего распределяется по всему объему реактора [7–10]. Концентрация тепла обусловлена

тем, что при встречных потоках реагентов инертные компоненты системы являются очень эффективным теплоносителем, благодаря которому как горючее, так и окислитель могут с максимальной эффективностью разогреться до попадания в зону химических реакций. В режиме фильтрационного горения с противотоком реагентов такая важная характеристика, как скорость горения, вследствие высокой температуры определяется не скоростью химических реакций, а лишь поступлением реагентов в зону горения (скоростью фильтрации) и стехиометрией процесса.

Этот метод может быть осуществлен как с избытком окислителя со сжиганием горючих жидкостей до CO_2 и H_2O , так и при недостатке окислителя, когда происходит конверсия исходного горючего в синтез-газ, преимущественно содержащий CO и H_2 [11–14]. Второй вариант переработки горючих жидкостей в фильтрационном режиме строится по двустадийной схеме. На первом этапе происходит конверсия исходного горючего в режиме неполного окисления с образованием горючих газообразных продуктов, богатых CO и H_2 . При этом один из реагентов (жидкое горючее или газ-окислитель) подается с торца реак-

тора, заполненного пористой негорючей засыпкой, а другой — в среднюю его часть [15–18]. В этом случае инертный материал, загружаемый в верхнюю часть реактора при комнатной температуре, нагревается в противотоке продуктов горения. Инертный материал, выгружаемый из реактора (одновременно догружается равный объем в верхнюю часть, чтобы высота слоя в реакторе была постоянной), нагретый в верхней его части, отдает тепло газообразному реагенту, подаваемому снизу [19–23]. Таким образом, инертный материал выгружается из реактора охлажденным, а газообразный реагент подается в зону реакции при высокой температуре. Подобная схема теплообмена может быть использована в реакторе с подвижным слоем твердого теплоносителя, что позволит обеспечить работу в непрерывном режиме. На втором этапе полученные газообразные продукты сжигаются в стандартном энергетическом устройстве с получением тепловой и (или) электрической энергии.

Задачей настоящего исследования являлось изучение закономерностей фильтрационного горения жидких горючих с возможностью конверсии их в синтез-газ, что обеспечит разработку и внедрение перспективных технологий, снижающих экологиче-

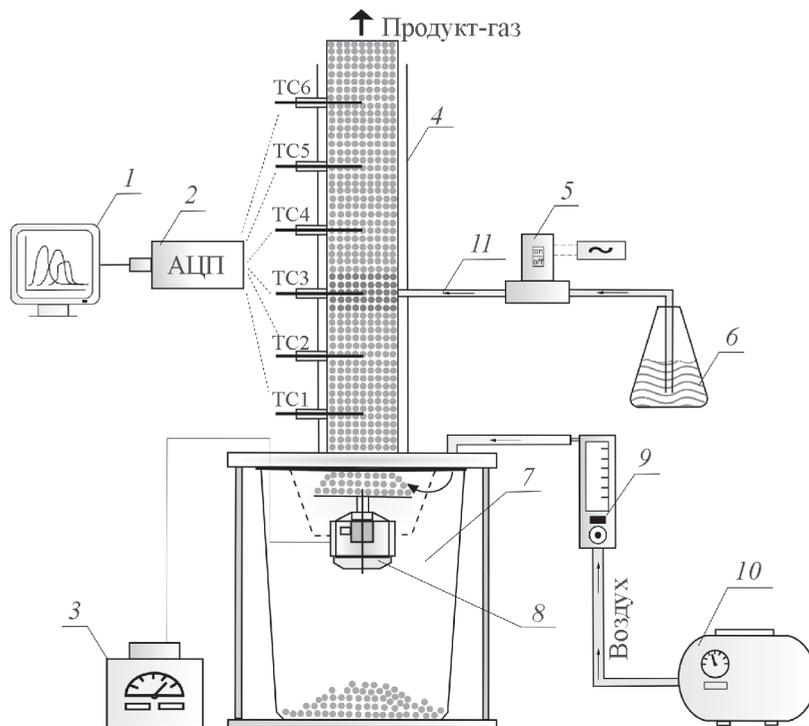


Рис. 1. Схема экспериментальной установки квазинепрерывного действия.

1 — персональный компьютер (ПК), 2 — аналого-цифровой преобразователь (АЦП), 3 — лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), 4 — кварцевый реактор, 5 — перистальтический насос, 6 — колба жидкого топлива, 7 — бункер-накопитель инертного материала, 8 — вращающийся колосник, 9 — электронный расходомер, 10 — компрессор, 11 — штуцер для подачи жидкого топлива, ТП1–ТП6 — термомпары.

скую нагрузку на окружающую среду, способствующую вовлечению в хозяйственный оборот доступных некондиционных горючих отходов и экологически чистой утилизации их с получением тепловой и (или) электроэнергии.

Экспериментальная часть

Лабораторные исследования проводили в вертикальном шахтном кварцевом реакторе квазинепрерывного действия с внутренним диаметром 66 мм и длиной 500 мм (рис. 1). Толщина стенки реактора составляла 3 мм. Объем реактора 4 был заполнен инертным материалом. В качестве инертного материала использовали керамические кольца Рашига характерного размера 5×10 мм. В качестве модельного углеводородного топлива в экспериментах использовали изопропиловый спирт C_3H_8O (х.ч.).

Газообразный окислитель (воздух) подавали в реактор 4 через штуцер в крышке бункера-накопителя 7. Расход воздуха контролировали с помощью электронного расходомера Mass-view MV-306 9 с точностью 2%. Продукт-газ выводился через верхний торец реактора. Подача жидкого топлива в объем реактора осуществлялась через боковой ввод в реакторе с помощью перистальтического насоса Tholen Pumpen 5. Такая методика подачи топлива позволяет производить регулировку его расхода изменением подаваемого напряжения на электродвигатель насоса. Зависимость среднего расхода топлива от подаваемого напряжения на электродвигатель насоса представлена на рис. 2. Методическая погрешность расхода топлива не превышала $\pm 2.5\%$.

Инициирование процесса горения осуществлялось путем первоначальной загрузки в реактор запальной смеси (смесь древесного угля с инертным

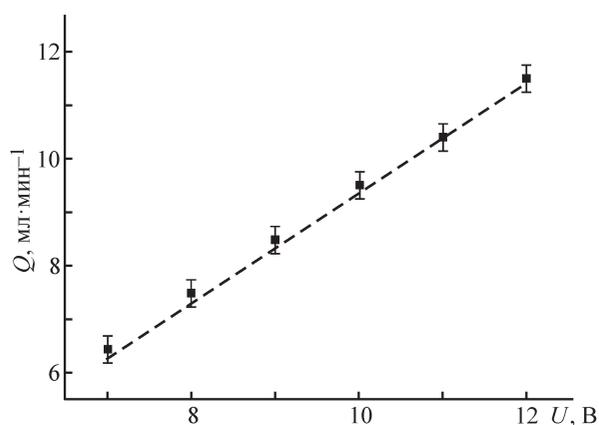


Рис. 2. Зависимость расхода жидкого топлива Q от подаваемого напряжения U на электродвигатель насоса.

материалом), разогретой до 800°C в муфельной печи. Поверх запальной смеси в реактор до верхнего торца загружали инертный материал при комнатной температуре. После этого производилась подача газифицирующего агента в реактор. Транспортировка жидкого топлива в объем реактора осуществлялась через штуцер 11. Далее происходило горение уже жидкого топлива, при этом высокотемпературная зона горения распространялась по инертной засыпке по направлению газового потока. В ходе эксперимента осуществлялась разгрузка остывшего инертного материала вращающимся колосником 8 из реактора и дозагрузка свежих порций инертного материала в реактор. Разгрузка инертного материала осуществлялась подаваемым напряжением через ЛАТР 3 на электродвигатель вращающегося колосника. В таком режиме работы жидкое топливо подавалось в разогретую выше 900°C часть инертной засыпки. Выгрузка-загрузка инертного материала осуществлялась для стабилизации высокотемпературной области в одном положении внутри реактора. Выгружаемый инертный материал накапливался в бункере-накопителе 7, что позволяло проводить длительные эксперименты в квазинепрерывном режиме.

Для измерения температуры использовались хромель-алюмелевые термопары, спаи которых находились по центру реактора. Термопары располагались на шести ярусах по длине реактора на расстоянии 65 мм друг от друга. Первая термопара располагалась на расстоянии 80 мм от нижнего торца реактора. Ввод для подачи жидкого топлива находился на уровне третьей термопары. Такое расположение подающего канала обеспечивало достаточный запас по времени работы разгрузки без перегрева вращающегося колосника. Показания термопар через АЦП 2 выводились на компьютер 1 в реальном времени, что позволяло контролировать положение фронта горения в одном сечении путем выгрузки инертного материала. В экспериментах периодически производили отбор проб газообразных продуктов в стеклянную ампулу-ловушку. Анализ отобранных газообразных продуктов осуществляли на газовом хроматографе GC-CRYSTAL 5000 фирмы Хроматэк.

Обсуждение результатов

Характерные температурные профили волны горения изопропилового спирта представлены на рис. 3. На графике цифрами приведена нумерация термопар по длине реактора снизу вверх. Начальный момент времени соответствует загрузке иницирующего состава в реактор. После того как инертная засыпка

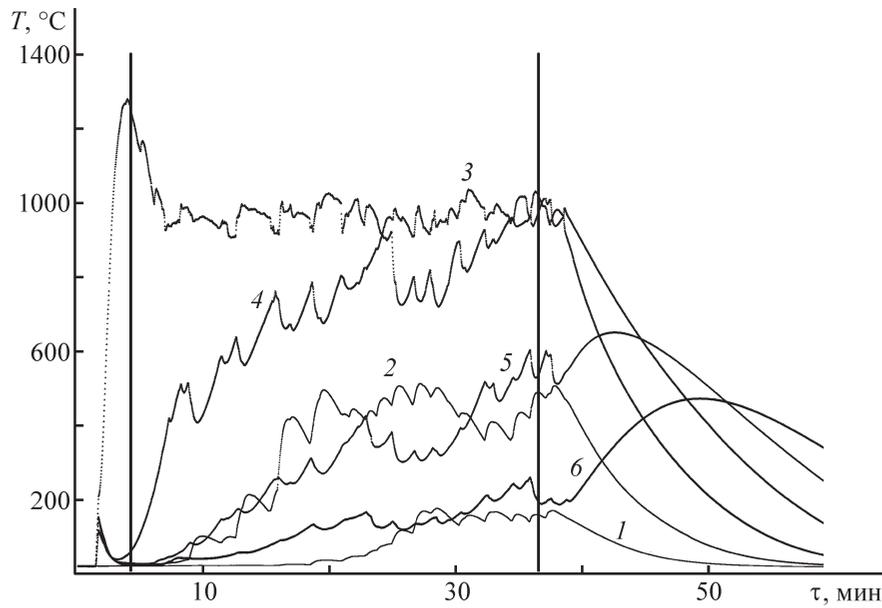


Рис. 3. Зависимость температуры T в зоне горения от времени эксперимента по сжиганию изопропилового спирта. Номера кривых 1–6 соответствуют уровням термопар по длине реактора снизу вверх.

(напротив ввода жидкого топлива) прогревалась выше 1000°C и инициирующий состав выгорал, осуществлялась подача жидкого топлива. Время начала и окончания подачи топлива обозначено вертикальными сплошными линиями. Колебания температуры в этом диапазоне времени соответствуют выгрузке инертного материала и загрузке новых порций сверху реактора с целью удержания высокотемпературной зоны напротив ввода топлива. В данном эксперименте подача жидкого топлива осуществлялась в течение ~ 30 мин. Максимальная температура горения в эксперименте составляла $\sim 1000^{\circ}\text{C}$.

Продолжительность экспериментов лимитировалась температурой в нижней части реактора. Во избежание перегрева вращающегося колосника и его привода, когда температура на нижней термопаре (рис. 3, кривая 1) превышала 150°C , подача топлива прекращалась и происходило остывание реактора.

Средний расход изопропилового спирта в экспериментах варьировали от ~ 6 до ~ 8 $\text{мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, расход воздуха — от 0.4 до 1 $\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$ и подбирали таким образом, чтобы стехиометрический коэффициент избытка кислорода по отношению к топливу изменялся от 0.4 до 1.9.

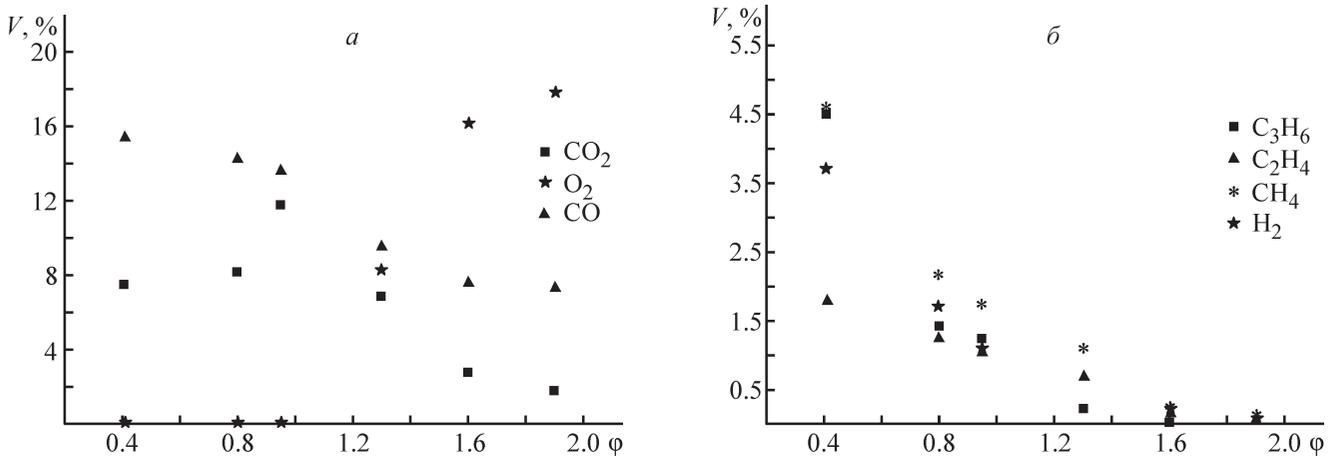


Рис. 4. Концентрация V газообразных компонентов продукт-газа в зависимости от эквивалентного отношения окислителя к топливу ϕ : диоксида углерода, монооксида углерода и кислорода (а), водорода, метана, этилена и пропилена (б).

Концентрация горючих компонентов и теплота сгорания продукт-газа в зависимости от ϕ

ϕ	Концентрация горючих компонентов продукт-газа, об%					Q_g , МДж·м ⁻³
	CO	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₄	H ₂	
0.41	15.44	4.5	1.8	4.61	3.73	8.93
0.8	14.22	1.43	1.25	2.19	1.7	4.73
0.95	13.63	1.21	1.05	1.74	1.11	4.12
1.3	9.48	0.22	0.68	1.1	1.11	2.3
1.6	7.53	0.023	0.15	0.25	0.21	1.17
1.9	7.29	0.022	0.08	0.12	0.11	1.04

На рис. 4 представлен состав газообразных продуктов в зависимости от эквивалентного отношения окислителя к топливу. Значение ϕ , равное 1, соответствует полному окислению топлива до CO₂ и H₂O. Как видно из графиков, при стремлении значения ϕ к 1 происходит снижение концентрации CO и увеличение CO₂ (рис. 4, а), а также снижение концентрации H₂ и углеводородов, кислород в газообразных продуктах отсутствует. При дальнейшем увеличении ϕ в продуктах появляется кислород, однако, несмотря на избыток окислителя, происходит снижение концентрации CO₂, а также присутствует CO (7–8 об%).

Немаловажным критерием при конверсии жидкого топлива является калорийность образующегося продукт-газа, который можно использовать для получения тепловой или электрической энергии. В таблице представлены концентрации горючих компонентов продукт-газа в зависимости от ϕ . Зная теплотворную способность горючих компонентов газообразных продуктов и их объемную концентрацию, определяли теплоту сгорания продукт-газа Q_g .

При значениях ϕ меньше 1 происходит окисление жидкого топлива с образованием газообразных продуктов, содержащих преимущественно CO, H₂ и низшие углеводороды, теплота сгорания которых достигала 9 МДж·м⁻³ (см. таблицу). Дальнейшее увеличение значения ϕ приводит к снижению калорийности газообразных продуктов. Присутствие в газообразных продуктах CO, незначительных количеств H₂ и углеводородов, а также снижение концентрации CO₂, видимо, связано с недостаточным временем пребывания топлива в высокотемпературной зоне вследствие увеличения скорости газового потока при увеличении значения ϕ (за счет повышения расхода воздуха). Это предположение было подтверждено после составления материального баланса, который показал недостаток углерода в газообразных продуктах.

Следовательно, поступающее в реакционную зону жидкое топливо испарялось, но не успевало прореагировать и уносилось из реактора газовым потоком. С целью увеличения времени пребывания реагентов в высокотемпературной зоне были проведены эксперименты с пониженным расходом жидкого топлива (расход составлял 4–5 мл·мин⁻¹), при этом температура горения на уровне ввода топлива не превышала 800°C, а на вышележащем ярусе термопар не превышала 700°C вследствие достаточно больших боковых теплопотерь лабораторного реактора, и в продуктах горения присутствовал кислород в количестве 10–16 об% при значениях ϕ меньше 1, что связано с низкими температурами в зоне горения и достаточно узкой высокотемпературной зоной, ширины которой не хватало для конверсии жидкого топлива.

Выводы

Разработана и апробирована методика сжигания/конверсии жидких органических топлив в режиме фильтрационного горения в реакторе с подвижным слоем инертного теплоносителя. Сжигание жидких углеводородов в фильтрационном режиме является перспективным способом утилизации различного рода опасных жидких углеводородных отходов (отработанные масла, отходы лакокрасочных материалов, отходы нефтепереработки и др.). Преимуществом горения жидких топлив (или отходов) в режиме фильтрационного горения является отсутствие необходимости применения катализаторов, которые обычно применяются при риформинге жидких углеводородных топлив.

На примере модельного топлива (изопропилового спирта) экспериментально изучены закономерности фильтрационного горения при различном отношении окислителя к топливу. Целесообразно проводить

процесс конверсии жидкого топлива при недостатке окислителя, при этом реализуется режим горения с образованием горючего газа (смесь монооксида углерода, водорода и низших углеводородов), который можно использовать для получения тепловой и (или) электрической энергии. При использовании в качестве топлива изопропилового спирта получен горючий газ с калорийностью $9 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ при эквивалентном отношении окислителя к топливу, равном 0.41.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00213 мол_а и государственного задания по тем. карте ИПХФ РАН № 0089-2019-0018.

Список литературы

- [1] Манелис Г. Б., Глазов С. В., Салганский Е. А., Лемперт Д. Б. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 855–873 [Manelis G. B., Glazov S. V., Salgansky E. A., Lempert D. B. // Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. N 9. P. 855–873].
- [2] Lutsenko N. A. // Int. J. Heat Mass Transf. 2014. V. 72. P. 602–608.
- [3] Toledo M., Gracia F., Caro S., Gómez J., Jovicic V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. N 14. P. 5857–5864.
- [4] Цветков М. В., Зюкин И. В., Фрейман В. М., Салганская М. В., Цветкова Ю. Ю. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 10. С. 120–126 [Tsvetkov M. V., Zyukin I. V., Freiman V. M., Salganskaya M. V., Tsvetkova Yu. Yu. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 10. P. 1706–1711].
- [5] Подлесный Д. Н., Зайченко А. Ю., Салганский Е. А., Салганская М. В. // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 11. С. 1475–1481 [Podlesniy D. N., Zaichenko A. Yu., Salgansky E. A., Salganskaya M. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 11. P. 1783–1788].
- [6] Salgansky E. A., Kislov V. M., Glazov S. V., Salganskaya M. V. // J. Combust. 2016. V. 2016. Article ID 9637082. 7 p.
- [7] Mujeebu M. A., Abdullah M. Z., Bakar M. A., Mohamad A. A., Abdullah M. K. // Prog. Energy Combust. Sci. 2009. V. 35. N 2. P. 216–230.
- [8] Kokubun M. A. E., Gargar N. K., Bruinning H., Mailybaev A. A. // Combust. Flame. 2016. V. 169. P. 51–62.
- [9] Aldushin A. P., Rumanov I. E., Matkowsky B. J. // Combust. Flame. 1999. V. 118. N 1–2. P. 76–90.
- [10] Колесникова Ю. Ю., Кислов В. М., Салганский Е. А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 53–58 [Kolesnikova Yu. Yu., Kislov V. M., Salgansky E. A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. N 5. P. 791–795].
- [11] Smith C. H., Pineda D. I., Zak C. D., Ellzey J. L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. N 2. P. 879–889.
- [12] Shabanian S. R., Edrisi S., Khoram F. V. // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. N 8. P. 2188–2197.
- [13] Dixon M. J., Schoegl I., Hull C. B., Ellzey J. L. // Combust. Flame. 2008. V. 154. N 1–2. P. 217–231.
- [14] Pedersen-Mjaanes H., Chan L., Mastorakos E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. V. 30. N 6. P. 579–592.
- [15] Salgansky E. A., Zaichenko A. Yu., Podlesniy D. N., Salganskaya M. V., Toledo M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42 P. 11017–11022.
- [16] Dorofeenko S. O., Polianczyk E. V. // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183–189.
- [17] Kaplan M., Hall M. J. // Exp. Therm. Fluid Sci. 1995. V. 11. N 1. P. 13–20.
- [18] Jugjai S., Pongsai C. // Combust. Sci. Technol. 2007. V. 179. N 9. P. 1823–1840.
- [19] Salgansky E. A., Zaichenko A. Yu., Podlesniy D. N., Salganskaya M. V., Tsvetkov M. V. // Fuel. 2017. V. 210C. P. 491–496.
- [20] Какуткина Н. А. // ФГВ. 2009. Т. 45. N 2. С. 23–39 [Kakutkina N. A. // Combust. Explos. Shock Waves. 2009. V. 45. N 2. P. 134–143].
- [21] Зайченко А. Ю., Подлесный Д. Н., Салганская М. В., Цветков М. В., Салганский Е. А. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 542–548 [Zaichenko A. Yu., Podlesniy D. N., Salganskaya M. V., Tsvetkov M. V., Salgansky E. A. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 611–617].
- [22] Wu D., Liu H., Xie M., Liu H., Sun W. // Exp. Therm. Fluid Sci. 2012. V. 36. P. 169–177.
- [23] Volkov R. S., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. // Thermophys. Aeromech. 2014. V. 21. N 2. P. 255–258.