

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОД–КИСЛОРОД И МЕТАН–КИСЛОРОД В СРЕДЕ СЛАБОПЕРЕГРЕТОГО ВОДЯНОГО ПАРА¹

© 2016 г. Н. А. Прибатурин^{a, *}, В. А. Федоров^b, М. В. Алексеев^a, А. Р. Богомолов^a,
А. Л. Сорокин^a, С. С. Азиханов^{c, **}, С. А. Шевырев^c

^aИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 1

^bЗакрытое акционерное общество “Научно-производственное внедренческое предприятие “Турбокон”,
248010, Россия, г. Калуга, ул. Комсомольская Роща, д. 43

^cКузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачёва,
650000, Россия, г. Кемерово, Весенняя ул., д. 28

*e-mail: pribaturin@itp.nsc.ru

**e-mail: azihanov@rambler.ru

Представлены экспериментальные данные по исследованию процесса горения смесей водород–кислород и метан–кислород в среде слабоперегретого (начальная температура около 150°C) водяного пара атмосферного давления. Выявлено влияние соотношения массовых расходов горючей смеси и водяного пара на качественный состав продуктов сгорания и температуру получаемого водяного пара. Установлены основные закономерности при горении водород-кислородной смеси в потоке водяного пара, влияющие на полноту сгорания смеси. Приведены опытные данные по влиянию концентраций водород-кислородной смеси в потоке водяного пара и горючей смеси на полноту сгорания. Установлено, что при сжигании водород-кислородной смеси в потоке водяного пара возможно получение водяного пара с температурой 1000–1200°C путем варьирования расхода горючей смеси. При этом объемная доля неконденсирующихся газов в получаемом паре составляет не более 2%. Выявлено существование нескольких режимов горения водород-кислородной смеси в потоке водяного пара, в которых в одном случае водяной пар всегда подавляет процесс горения, а в другом – наступает детонация горючей смеси. Установлено, что при коэффициенте избытка кислорода, близком к единице, возможны горение метан-кислородной смеси в водяном паре и паровая конверсия метана, которые приводят к появлению свободного водорода в получаемом высокотемпературном водяном паре. Приведены описание и принцип работы экспериментального стенда для изучения горения метан-кислородной и водород-кислородной смесей в среде водяного пара. Результаты экспериментальных исследований сжигания топлива и кислорода в среде водяного пара использованы при разработке пароперегревателя для высокотемпературной паровой турбины.

Ключевые слова: водород-кислородная смесь, метан, кислород, горение, водяной пар, паровая турбина, теплоэлектростанция.

DOI: 10.1134/S0040363616050088

Научно-производственное внедренческое предприятие “Турбокон” разрабатывает высокотемпературную газотурбинную установку со сжиганием топлива и кислорода в среде водяного пара после котла [1–3]. Важнейший узел в такой установке – камера высокотемпературного перегревателя водяного пара, существенно повышающая его температуру на входе в паровую турбину. Одним из наиболее приемлемых и прорывных направлений в технологиях перегрева водяного пара можно считать сжигание непосредственно в низ-

котемпературном паре горючих смесей, например водород-кислородной ($H_2 + 0.5O_2 = H_2O + Q$) или метан-кислородной ($CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O + Q$) [2–5]. При сжигании этих смесей каждый моль горючего газа вносит в перегрев водяного пара, выходящего из котельного агрегата и поступающего в пароперегреватель, 242 и 802 кДж тепла соответственно. Главные достоинства пароперегревателя, основанного на таком методе перегрева пара, – прямое сгорание горючей смеси в потоке водяного пара низкой температуры, возможность нагрева низкотемпературного водяного пара до температур 1200–1500°C с малыми энергозатратами и материалоемкостью устройств перегрева (менее 2 кг/МВт).

¹ Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57614X0049).

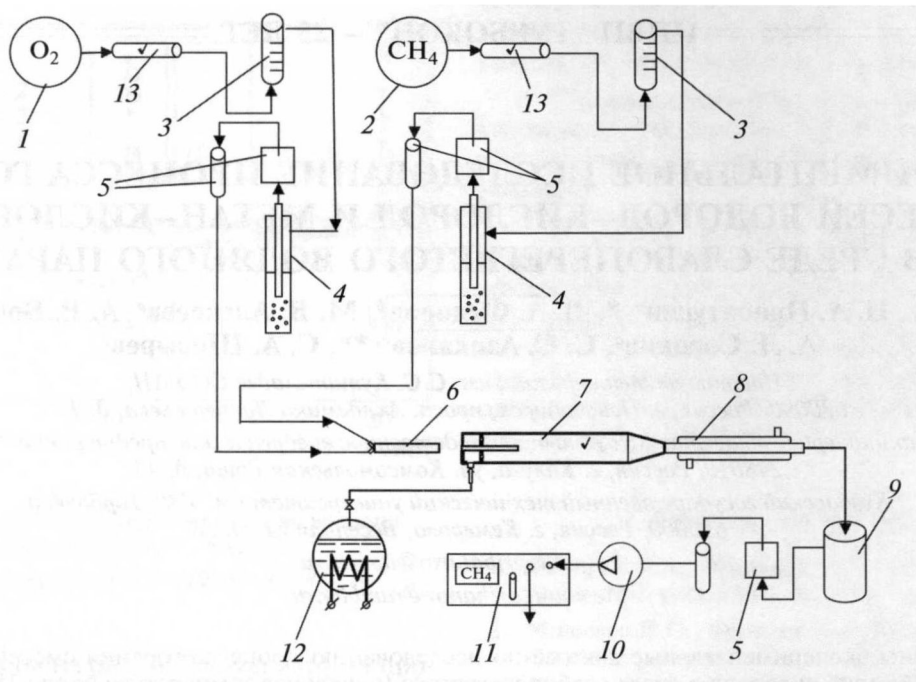


Рис. 1. Схема экспериментального стенда по исследованию горения горючих смесей в среде низкоэнтальпийного водяного пара

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию процесса горения смеси газообразных топлив и кислорода в среде слабоперегретого водяного пара с давлением, близким к атмосферному. Результаты работы использованы при разработке опытного пароперегревателя для проектируемой в НПВП "Турбокон" высокотемпературной паровой турбины с температурой пара на входе до 1500°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Экспериментальный стенд (рис. 1) позволяет исследовать перегрев низкоэнтальпийного водяного пара начальной температурой около 150°C продуктами сгорания стехиометрических водород-кислородной и метан-кислородной смесей с избытком или недостатком кислорода. В результате смешения продуктов сгорания и водяного пара получается перегретый водяной пар при атмосферном давлении (или незначительно превышающем его) с газовыми примесями (CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2), количество которых определяется режимными параметрами горения и условиями смешения.

Расходы кислорода из баллона 1 и метана из баллона 2 регулируются по показаниям расходомеров 3 таким образом, чтобы получить их стехиометрическое соотношение и соотношение с избытком или недостатком кислорода. Температура газов измеряется регистратором 13. Далее газы проходят через жидкостные огнепреградители 4 и поступают в осушители 5 для удаления влаги.

После осушителей газы по рукавам подаются в горелочно-смесительное устройство 6, в котором происходит инжекционное смешение и подача горючей смеси в сопло. После зажигания горючей смеси сопло вносится в камеру сгорания 7 (пароперегреватель), в которую подается пар от парогенератора 12 через систему термостабилизации. После сгорания горючей смеси в потоке низкоэнтальпийного пара перегретый пар вместе с продуктами горения поступает в конденсатор 8, в котором происходит полная конденсация пара. Из конденсатора вместе с конденсатом выходит поток неконденсирующихся газов. В сепараторе-измерителе 9 неконденсирующиеся газы и вода разделяются. Вода остается в сепараторе, в котором по ее уровню и массе измеряется расход конденсирующегося пара. Из сепаратора неконденсирующиеся газы поступают в барабанный газосчетчик и затем перистальтическим насосом 10 подаются в газоанализатор 11, который измеряет объемную концентрацию компонентов газовой смеси в следующих пределах: CH_4 — до 5; O_2 — до 21; CO_2 — до 100; CO — до 50; H_2 — до 100%. Погрешность измерения не превышает 5% по каждому компоненту.

Пароперегреватель изготавливался из нержавеющей стали или кварцевого стекла (рис. 2). Процесс смешения пара с продуктами горения существенно зависел от схемы его подачи в пароперегреватель:

только с одной стороны стенки пароперегревателя;

- через осесимметричные сопла, установленные параллельно стенке камеры горения;
- через осесимметричные сопла, установленные перпендикулярно стенке камеры горения;
- через осесимметричную кольцевую щель.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При проведении экспериментов были выявлены основные закономерности, влияющие на полноту сгорания водород-кислородной смеси в присутствии пара воды. Обнаружено влияние расхода водяного пара на видимую длину факела пламени при сгорании водород-кислородной смеси. Увеличение расхода пара приводит к существенному сокращению длины факела вплоть до его срыва и гашения пламени. При сокращении длины факела значительно уменьшается зона теплообмена между продуктами сгорания и водяным паром, что вызывает снижение среднеинтегральной температуры потока пара на выходе из горелки по сравнению с расчетным равновесным значением. Более того, ввиду большой разницы между теплоемкостями водяного пара и продуктов сгорания должно происходить резкое охлаждение периферийных слоев факела. Это вызывает сокращение его длины и площади поперечного сечения и, как следствие, приводит к увеличению неполноты сгорания водород-кислородной смеси.

Существенное влияние на организацию горения водород-кислородной смеси в потоке водяного пара оказывают геометрические параметры жаровой трубы и диаметр сопла. Было проведено исследование процесса горения смеси в паре при разных конструкциях жаровых труб, диаметре сопла и месте его расположения. При диаметре сопла 1.3 мм жаровая труба накаляется до красного цвета (рис. 3, а). На фотографии, сделанной с торца жаровой трубы (рис. 3, в), видно, что пламя занимает ее полностью, что приводит к ее разогреву также до красного цвета. При этом излучение от трубы распространяется в зазоре между ней и основной трубой пароперегревателя. На рис. 3, б, г, на котором представлены режимы горения при диаметре сопла 1.1 мм, видно, что жаровая труба слабо накалена. Если рассмотреть данный режим работы перегревателя с торца (см. рис. 3, з), то можно заметить, что пламя находится внутри жаровой трубы и не касается стенок, отсутствует излучение от жаровой трубы в зазоре между ней и основной трубой пароперегревателя.

В результате проведения экспериментальных исследований было выявлено существование нескольких режимов горения водород-кислородной смеси в потоке водяного пара. Один режим — горение горючей смеси в потоке пара внутри пароперегревателя — характеризуется устойчивой осесимметричной формой пламени. Другой режим связан с объемным горением смеси в потоке пара, наблюдающимся при повышенных концентрациях горючей смеси. В этом режиме при срыве

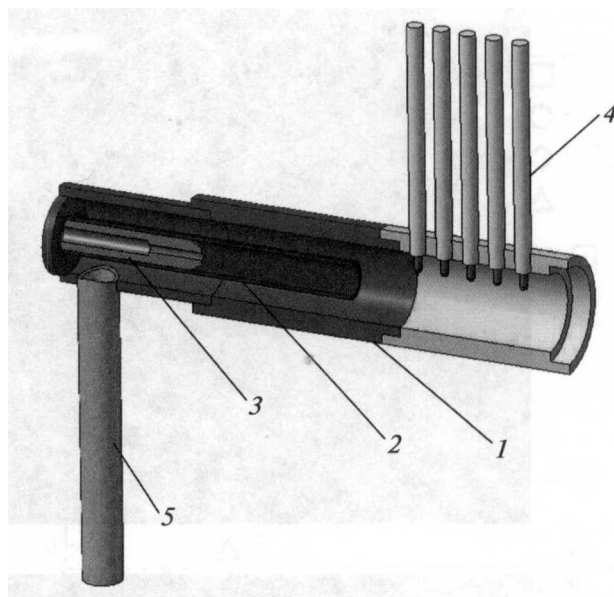


Рис. 2. Схема пароперегревателя.
1 — рабочий участок; 2 — жаровая труба; 3 — сопло для подачи горючей смеси; 4 — термопара; 5 — труба для подвода пара

факела происходит самопроизвольный поджиг горючей смеси в водяном паре, что исключается в первом режиме. Эти два режима определяют границы существования устойчивого горения водород-кислородной смеси в водяном паре, за которыми в первом случае водяной пар всегда подавляет процесс горения, а во втором происходит детонация горючей смеси.

На рис. 4, а приведены опытные данные по влиянию концентрации горючей смеси ζ в суммарном потоке водяного пара, смеси водорода и кислорода на неполноту сгорания ϕ . Значение ζ определялось как отношение расхода водород-кислородной смеси к сумме расходов водяного пара и горючей смеси. На графике прослеживается четкая закономерность уменьшения доли неконденсирующихся газов при увеличении ζ . С ростом ζ от 2 до 30% доля несгоревшей газовой смеси снижается с 8–10 до 2%. Изменение размеров и материала рабочего участка не влияет на количество неконденсирующегося газа.

С повышением концентрации смеси температура получаемого водяного пара t увеличивается до 1000–1200°С при доле горючей смеси 20–30% (рис. 4, б).

Исследования режимов горения показали, что при работе с низкой относительной концентрацией горючей смеси может произойти самопроизвольный срыв факела и прекращение горения. Это также может произойти и при возмущении потока пара, возникающем, например, при кратковременном изменении его расхода. Особенно ярко это проявляется при наличии в водяном паре капель

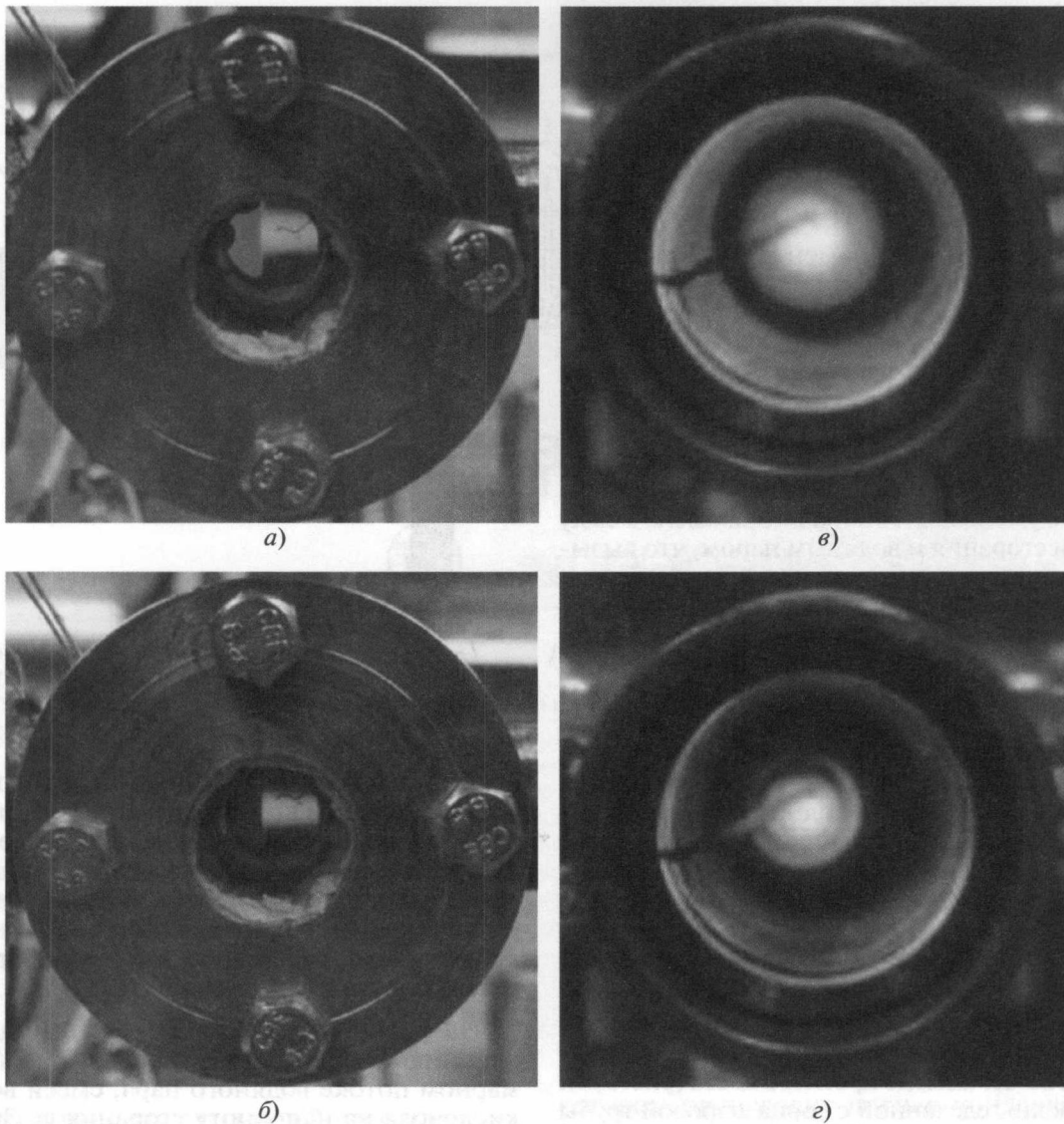


Рис. 3. Работа пароперегревателя при расходе пара 12.1, горючей смеси 3.46 дм³/мин
 Вид на жароую трубу: а, б – со стороны смотрового окна, в, г – с торца; диаметр сопла: а, в – 13 мм, б, г – 11 мм

жидкости. Их взрывное вскипание вызывает ударные явления в потоке, приводящие к развитию пульсаций и мгновенному прекращению горения. Результаты экспериментов позволили установить предельные объемные концентрации стехиометрической водород-кислородной смеси в среде водяного пара, при которых получение данным методом высокотемпературного пара безопасно. Если при работе пароперегревателя с объемной концентрацией горючей смеси в диапазоне 10–25% по каким-либо причинам произошел срыв факела, то последующее поджигание рабочей смеси может вызвать его объемное распространение. Вероятность такого развития событий тем больше, чем выше концентрация горючей смеси. Работа парогенератора невозможна в случае достижения области детонации при объемной концентрации

стехиометрической водород-кислородной смеси в смеси водород + кислород + водяной пар выше 30%. При концентрации, не превышающей 6% водяной пар выступает эффективным ингибитором горения.

Термодинамический расчет кинетики полноты сгорания стехиометрической водород-кислородной смеси и температуры образующегося водяного пара проводился с учетом известных реакций и констант скорости [6].

В отличие от сгорания водород-кислородной смеси, взаимосвязанность химических и диффузионных процессов окисления метана в среде кислорода в присутствии водяного пара и сложность структуры поля скорости пламени пока не позволяют создать отчетливых представлений об истинном кинетическом механизме реакций сго-

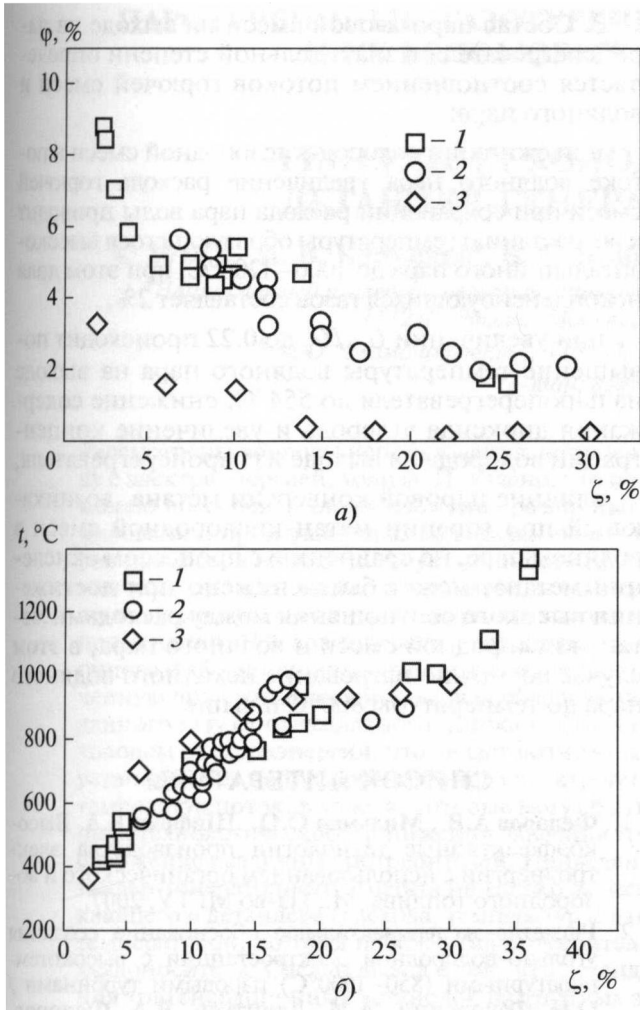
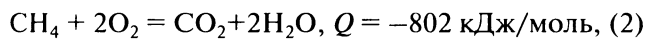


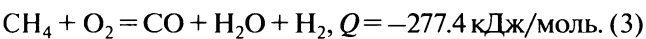
Рис. 4. Зависимость неполноты сгорания стехиометрической водород-кислородной смеси (а) и температуры образующегося водяного пара (б) от концентрации горючей смеси в общем потоке. 1, 2 – эксперимент; 3 – расчет

рания метан-кислородной смеси в потоке водяного пара. Горение метана происходит с незначительным экзотермическим эффектом по реакции $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$, $Q = -35.6$ кДж/моль, (1)

которая является необратимой и суммарной. В начальной стадии процесса окисления, когда кислород весьма доступен, часть метана окисляется до диоксида углерода и воды по высокоэкзотермической реакции [7]



совместно с которой может происходить окисление метана:



Горение метана может протекать по реакции (2) при стехиометрическом соотношении или избытке окислителя либо по реакциям (1) и (3) при его не-

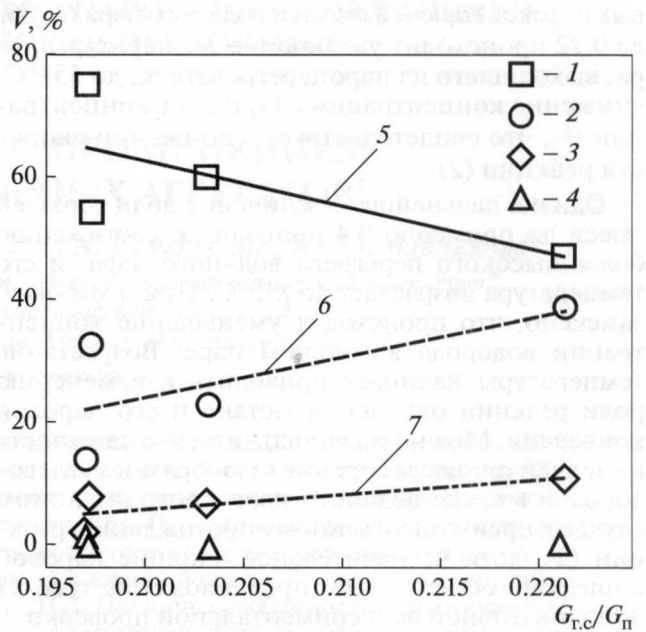


Рис. 5. Зависимость концентрации компонентов газовой смеси от отношения массовых расходов горючей смеси и водяного пара. 1 – CO_2 ; 2 – H_2 ; 3 – CO ; 4 – O_2 ; линейная аппроксимация: 5 – CO_2 , 6 – H_2 , 7 – CO

Эксперименты по сжиганию метан-кислородной смеси в потоке водяного пара низкой температуры (150°C) были проведены при коэффициенте избытка окислителя, равном $0.87-1.05$. Отношение массового расхода горючей смеси к расходу водяного пара варьировалось в диапазоне $0.20-0.45$. Режимы течения горючей смеси в канале сопла, приведенные к нормальным условиям, определялись числом Рейнольдса, которое изменялось от 2000 до 2800. Горение горючей смеси в водяном паре при указанных режимных параметрах позволило получить температуру пара в пароперегревателе от 484 до 815°C при начальной температуре 150°C .

На рис. 5 приведена зависимость объемной концентрации образующихся компонентов V в процессе горения метана от отношения массы полных потоков газовой смеси $G_{г.с}$ к массе низкопотенциального водяного пара G_n . С повышением $G_{г.с}/G_n$ происходит заметное снижение концентрации диоксида углерода в продуктах сгорания с одновременным повышением концентрации водорода и незначительным увеличением концентрации оксида углерода. Необходимо отметить, что сгорание метана было полным. Концентрация кислорода в продуктах сгорания в проведенных опытах была незначительной ($0.2-1.0\%$). Опыты были проведены при близком к стехиометрическому отношению концентраций кислорода и метана по реакции окисления (2). Данные экспериментов

вых потоков горючей смеси и водяного пара $G_{гс}/G_{п}$ до 0.22 происходит увеличение температуры пара, выходящего из пароперегревателя, до 554°C, снижение концентрации CO_2 и рост концентрации H_2 , что свидетельствует о снижении скорости реакции (2).

Однако дальнейшее увеличение доли горючей смеси до примерно 0.4 приводит к достижению более высокого перегрева водяного пара, и его температура возрастает до 815°C. При этом было замечено, что происходит уменьшение концентрации водорода в водяном паре. Возрастание температуры начинает приводить к изменению роли реакции окисления метана и его паровой конверсии. Можно предположить, что сложность кинетики процесса горения газообразных углеводородов в среде водяного пара приводит в этом случае к преимущественному прохождению реакции (2), хотя незначительное влияние паровой конверсии остается. Это предположение требует дополнительной экспериментальной проверки.

При исследовании процесса горения метан-кислородной смеси в потоке водяного пара получены следующие результаты:

при увеличении $G_{гс}/G_{п}$ постепенно повышается роль реакции (3);

можно предположить, что существует область доминирующего влияния реакции окисления метана (2) при его незначительной паровой конверсии; это может уменьшать долю водорода в продуктах горения на выходе из пароперегревателя;

термодинамический анализ процессов горения метана в случае его неполного сгорания и кислорода в среде водяного пара необходимо проводить с учетом возможного влияния паровой конверсии метана, которая происходит в широком интервале температур по реакции $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ [8]. Эта реакция может протекать не только непосредственно в области смешения водяного пара на границе поверхности факела с продуктами сгорания смеси метан–кислород, но и за фронтом пламени в объеме камеры сгорания. Необходимо исследовать условия горения смеси в водяном паре в целях снижения концентрации водорода.

ВЫВОДЫ

1. Результаты экспериментов указывают на существование областей устойчивого горения смесей водород–кислород и метан–кислород в среде слабонагретого пара воды атмосферного давления при получении высокотемпературного (800–1200°C) водяного пара.

2. Область устойчивого горения водород-кислородной смеси в водяном паре ограничена при малых концентрациях горючей смеси подавлением горения водяным паром, при высоких концентрациях – концентрационным пределом детонации горючей смеси.

3. Состав парогазовой смеси на выходе из пароперегревателя в значительной степени определяется соотношением потоков горючей смеси и водяного пара:

при сжигании водород-кислородной смеси в потоке водяного пара увеличение расхода горючей смеси при сохранении расхода пара воды приводит к возрастанию температуры образующегося высокоэнтальпийного пара до 1000–1200°C, при этом доля неконденсирующихся газов составляет 2%;

при увеличении $G_{гс}/G_{п}$ до 0.22 происходит повышение температуры водяного пара на выходе из пароперегревателя до 554°C, снижение содержания диоксида углерода и увеличение концентрации водорода на выходе из пароперегревателя;

влияние паровой конверсии метана, возникающей при горении метан-кислородной смеси в водяном паре, по сравнению с процессом окисления метана, может быть снижено при достижении высокого соотношения между расходами метан–кислородной смеси и водяного пара, в этом случае возможно нагревание исходного водяного пара до температуры 800°C и выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А.В., Мильман О.О., Шифрин Б.А. Высокоэффективные технологии производства электроэнергии с использованием органического и водородного топлива. М.: Из-во МГТУ, 2007.
2. Расчетно-экспериментальное обоснование создания угольно-водородной электростанции с высокотемпературными (850–1500°C) паровыми турбинами / О.Н. Фаворский, А.И. Леонтьев, В.А. Федоров, О.О. Мильман // Тр. 5 РНКТ. 2010. Т. 1. С. 63–68.
3. Мильман О.О., Прибатури Н.А., Федоров В.А. Теплофизические проблемы создания комбинированных электрогенерирующих установок с турбинными энергоблоками // Тр. 4 РНКТ. 2006. Т. 1. С. 258–262.
4. Малышенко С.П., Назарова О.В., Сарумов Ю.А. Термодинамические аспекты использования водорода для решения некоторых задач энергетики // Теплоэнергетика. 1986. № 10. С. 43–47.
5. Разработка и исследование экспериментального водородо-кислородного парогенератора мощностью до 10 МВт(т) / И.Н. Бебелин, А.Г. Волков, А.Н. Грязнов, С.П. Малышенко // Теплоэнергетика. 1997. № 8. С. 48–52.
6. Волчков Э.П., Дворников Н.А., Перепечко Л.Н. Математическое моделирование турбулентного горения водорода в пограничном слое // ИФЖ. 1998. Т. 71. № 1. С. 86–91.
7. Experimental and numerical study on the transient behavior of partial oxidation of methane in a catalytic monolith / R. Schwiedernoch, S. Tischer, C. Correa, O. Deutschmann // Chemical Engineering Science. 2003. V. 58. P. 633–642.
8. Cormier J.M., Rusu I. Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 2798–2803.