

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОЖИГАНИЯ САЖИ И УГЛЕРОДА В ТУРБУЛЕНТНОМ ПОТОКЕ

Шахрай С.Г.¹, Скуратов А.П.¹, Белоусова Н.В.¹, Магеррамов Р.Б.^{1,2}

¹ – Сибирский федеральный университет, г. Красноярск; ² – ОАО «РУСАЛ Красноярск», г. Красноярск

Аннотация

В горелки алюминиевых электролизеров вместе с сжигаемыми анодными газами поступает около 1,9 кг/час пыли, в которой содержится около 45 % (более 0,8 кг) углерода и сажи, образующихся в результате окисления анода и сгорания углеводородов, выделяющихся при его коксовании. В горелках алюминиевого электролизера выгорает не более 50 % углерода и сажи, а оставшаяся их часть вместе с анодными газами уносится в газоочистные установки (ГОУ), откуда они со фторированным глиноземом возвращаются в электролизер. Таким образом происходит рост содержания углерода в электролите, его электрического сопротивления и температуры, повышается частота разгерметизации электролизера для удаления из него угольной пены, увеличиваются потери фтористых солей вследствие их испарения с открытой поверхности расплава, возрастают транспортные, энергетические и экологические затраты, связанные с флотацией угольной пены и необходимостью складирования хвостов флотации на шламохранилищах. Отсюда повышение эффективности дожигания углерода и сажи в горелках алюминиевых электролизеров является актуальной задачей, способной повысить экономические и экологические показатели производства алюминия.

В статье представлены результаты экспериментов, направленных на увеличение эффективности дожигания сажи и углерода в горелках алюминиевого электролизера. Проведен анализ предполагаемых моделей сажеобразования в алюминиевых электролизерах. Рассмотрена методика проведения эксперимента по интенсификации дожигания углерода и сажи в турбулентном потоке. Показано, что путем кратковременного увеличения подачи воздуха в зону горения с избытком $\alpha = 8,0 \dots 10,0$ содержание сажи и углерода в твердых продуктах горения снижается более чем в 3 раза.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, анодные газы, горение, сажа, углерод, дожигание, турбулентный поток

Введение

Электролизные газы содержат до 2 г/м^3 пылевых примесей, значительное количество которых (около 30 % масс.) содержит фтористые соля, глинозема углерод, а также прочими соединениями (до 10 % масс.). Из перечисленных примесей одними из наиболее нежелательных являются углерод и сажа, значительно затрудняющих создание рациональной технологии извлечения глинозема и фтористых солей из твердых отходов. Кроме того, многократное циркулирование этих компонентов через газоочистные установки со фторированным глиноземом несет риск загрязнения расплава углеродом, увеличения электрического сопротивления электролита и расхода электроэнергии [1].

Степень выгорания углерода, поступающего в горелки алюминиевого электролизера с анодными газами, согласно [2] составляет порядка 50 %: в среднем в горелки электролизера поступает около 1,9 кг/ч пыли, в которой содержится порядка 0,26 кг (14 %) твердых фторидов. Учитывая, что содержащиеся в анодных газах глинозем и прочие соединения химическому преобразованию в горелках не подвергаются, их содержание до и после дожигания остается неизменным и составляет примерно 40 % масс. Следовательно, содержание углерода в поступающих на дожигание анодных газах составляет порядка 45 % или 0,82 кг/ч. При эксплуатации горелок с рекомендуемым избытком воздуха $\alpha = 6$ [3] суммарный объем газоотсоса от электролизера составляет 660...670 $\text{м}^3/\text{ч}$ [4]. При этом запыленность газа достигает 2 000 мг/м^3 , а содержание углерода в пыли составляет 30 % масс. [5]. Расчеты показывают, что после дожигания в горелках в систему газоудаления поступает около 1,3 кг/ч пыли, в которой содержится примерно 0,4 кг частиц углерода и сажи. Таким образом, степень дожигания углерода в горелках алюминиевого электролизера можно оценить на уровне 50 %.

Повышение эффективности дожигания углерода и сажи в горелках алюминиевых электролизеров является актуальной задачей, способной повысить экономические и экологические показатели производства алюминия. Связано это с тем, что уловленный в сухих газоочистках углерод возвращается с фторированным глиноземом в электролизер, снижая технико-экономические показатели процесса электролиза как за счет увеличения выхода угольной пены, так и повышения затрат на ее флотацию и дальнейшего складирования угольных хвостов флотации на шламохранилищах.

В настоящее время процесс сажеобразования в горелках алюминиевых электролизеров еще мало изучен. Можно предположить, что образование сажи является следствием недостаточной температуры в зоне горения и низкого коэффициента избытка воздуха α в отдельных горелках алюминиевого электролизера.

В связи с этим целью работы является проведение исследований, направленных на поиск и обоснование физико-химических механизмов радикальной интенсификации горения анодного газа и содержащегося в нем углерода с целью обеспечения экологической безопасности производства алюминия [6; 7].

Модели сажеобразования в алюминиевых электролизерах

Существует несколько физико-химических моделей сажеобразования: модель сажеобразования как цепной радикальный процесс и модель сажеобразования путем конденсации углеродного пара, полимеризации, конденсации и кристаллизации [8].

Сажеобразование как цепной радикальный процесс включает рост частиц сажи из зародышей, протекает в три стадии при температуре 1750...1800К, т.е. при условиях, значительно более жестких, чем в электролизере.

В основе модели сажеобразования путем конденсации углеводородного пара лежит физический процесс кристаллизации из газовой фазы в условиях отсутствия химической реакции при температуре от 1700...1800 до 10000...15000 К.

Таким образом, перечисленные известные физико-химические модели не могут быть применены для изучения процесса сажеобразования в алюминиевом электролизере.

Наиболее близкой является теория образования сажи из углеводородов $C_1 - C_7$ [9] на образование полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). При эксплуатации горелок дожигания анодных газов в условиях оптимизации подаваемого в них воздуха с избытком $\alpha = 1,15 \dots 1,5$ температура в зоне горения возрастает до 1300°C и выше, т.е. уровня, необходимого для сгорания бенз(а)пирена [10]. Однако при этом обостряется другая проблема – увеличение содержания углерода в газах после горелки за счет увеличения сажеобразования при сгорании метана, содержащегося в сжигаемых анодных газах. Согласно [9], при бескислородном пиролизе метана, содержание которого в анодных газах достигает 3,0 % об., в интервале температур 1050...1350°C, в продуктах сгорания концентрация ПАУ значительно снижается, в то же время наблюдается рост концентрации твердых сажевых частиц от 0 до 1002 мг/м³ общим количеством $2,2 \cdot 10^8$ в 1 см³ и средним размером частиц 356 нм. Таким образом, при сгорании метана образуются частицы сажи объемом $23 \cdot 10^6$ нм³, а их общий объем составляет $506 \cdot 10^{14}$ нм³ ($5 \cdot 10^{-15}$ см³). Данный отдельно

взятый объем не является критическим, поскольку критической концентрацией пылевых частиц, способной привести к погасанию горения, является 50 % масс. инертной пыли, при которой аэрозвеси теряют способность распространять пламя [11]. Однако, рост увеличения концентрации частиц сажи, вследствие их мелкодисперсности, несет риск постоянного ухудшения качества атмосферного воздуха из-за твердых частиц в выбросах от различных источников сгорания, и строгие глобальные экологические ограничения принимаются именно вследствие неблагоприятного воздействия этих выбросов на здоровье человека [12; 13].

Основными источниками образования сажи в алюминиевом электролизере являются протечи пека в подколольное пространство и горение смолистых веществ и метана в условиях недостатка воздуха. В частности, в результате горения анодных газов, в которые в процессе коксования анода поступает от 50 до 600 г/ч смолистых веществ [14],

Таким образом, основным источником углерода в сжигаемых анодных газах является углерод анода, когда в первую очередь окисляется связующее и коксовый остаток, образующийся в результате спекания анода. При этом неокислившиеся частицы углерода поступают в сжигаемый газовый поток.

Методика проведения эксперимента по интенсификации дожигания углерода и сажи в турбулентном потоке

В качестве экспериментальной установки использовался действующий электролизер, включающий горелку дожигания анодных газов и систему автоматической подачи глинозема (АПГ), приводимую в действие сжатым осушенным воздухом. Давление сжатого осушенного воздуха, приводящего в действие систему АПГ, от 400 до 500 кПа, разовый объем воздуха, приводящего в действие систему АПГ с периодичностью 240...360 с составляет 30...50 л. После загрузки системой АПГ в расплав порции глинозема, отработанный сжатый воздух выбрасывался в атмосферу корпуса электролиза.

Согласно принятой методики эксперимента, отработанный сжатый осушенный воздух впрыскивался в горелку (рис. 1) [15]. Время впрыска составляло 0,5...1,0 с. В этот период горелка работала с избытком воздуха $\alpha = 8,0...10,0$ под давлением, близким к давлению впрыскиваемого воздуха, а число Рейнольдса возрастало в 1,4...2,2 раза, с 8 000...12 000 до 14 000...25 000. Таким образом обеспечивалась турбулизация потока в горелке.



Рис. 1. Горелка с автоматическим периодическим впрыском воздуха

Предполагая реакцию горения углерода как химическую реакцию первого порядка по концентрации окислителя, можно прогнозировать режим горения частицы углерода из анализа известной зависимости [16;17]:

$$K_s^c = \frac{C_0}{R_x + R_D}, \quad (1)$$

где $K_s^c = \frac{dc}{d\tau}$ – удельная скорость выгорания частицы углерода; C_0 – эффективная концентрация окислителя в газовой среде; R_x и R_D – соответственно, химическое и гидродинамическое (диффузионное) сопротивление.

Химическое сопротивление для малых частиц, не имеющих пор, определяется как:

$$R_x = \frac{1}{k}, \quad (2)$$

где k – константа скорости химической реакции

Диффузионное сопротивление:

$$R_D = \frac{1}{\alpha_D} = \frac{1}{\frac{D}{d} Nu_D}, \quad (3)$$

где α_D – коэффициент диффузионного массообмена; D – коэффициент диффузии для окислителя; d – диаметр частицы горючего; Nu_D – диффузионный критерий Нуссельта.

Анализ приведенных уравнений показывает, что увеличение скорости сгорания сажи и углерода в момент подачи воздуха с избытком $\alpha = 8,0 \dots 10,0$ происходит за счет роста эффективной концентрации окислителя в газовой среде и коэффициента диффузии окислителя при уменьшении диффузионного сопротивления среды. Обусловлено это следующим. Увеличение числа Рейнольдса, в соответствии с зависимостью (4), повышает значение диффузионного критерия Нуссельта [18]:

$$Nu_D = A Re^m Pr_D^n \quad (4)$$

где A , m и n – коэффициенты, определяемые исходя из опытных данных для конкретных случаев диффузионных процессов.

Соответственно, повышение диффузионного критерия Нуссельта снижает диффузионное сопротивление среды.

В общей сложности эксперименты по дожиганию проводились в течение 10 дней в следующей последовательности: первый день – подача воздуха с избытком $\alpha = 8,0 \dots 10,0$, второй день – эксплуатация горелки в «штатном» режиме, без дополнительного впрыска воздуха. Отбор проб твердых продуктов горения осуществлялся после горелки. Анализ состава продуктов горения проводился в лабораторных условиях. Содержание сажи и углерода определялось методом LECO, включающим сжигание навески пыли и ИК-спектроскопию газов горения, а также рентгено-фазовым анализом по ГОСТ 19181-78 «Алюминий фтористый технический. Технические условия». Определение массовой доли фтористого алюминия проводилось отгонкой фтора пиролизом в виде фтористого

водорода с последующим титрованием гидроокисью натрия в присутствии фенолфталеина. Определение массовой доли свободной окиси алюминия (глинозема) проводилось сплавлением пробы пыли с кислым сернокислым калием с последующим трилонометрическим определением алюминия в присутствии ксиленолового оранжевого.

Результаты, полученные при проведении экспериментальных исследований эффективности дожигания сажи и углерода в турбулентном потоке приведены на диаграммах рис. 2.

Полученные данные показывают, что дожигание в турбулентном потоке увеличивает эффективность сгорания сажи и углерода более чем в 3 раза. Кроме этого, в период проведения экспериментов увеличилась стабильность горения поскольку пыль в горелках не осаждалась вследствие кратковременного периодического увеличения давления в зоне горения и мгновенного ускорения несущего газового потока относительно пылевых частиц, что видно из уравнения (5) движения сферической частицы.

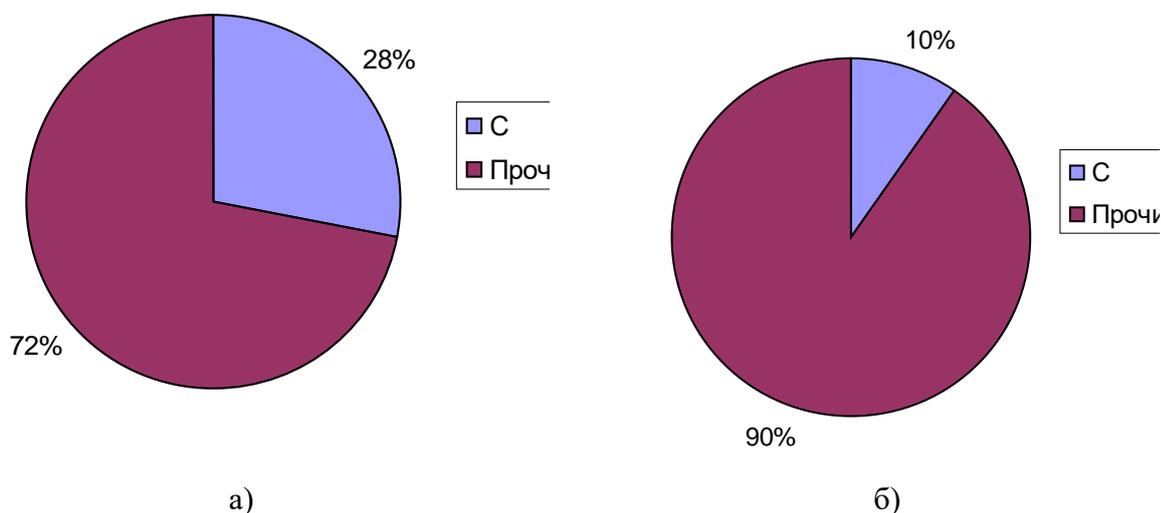


Рис. 2. Содержание углерода и сажи в пыли:

а – после «рядовой» горелки; б – после горелки с периодическим впрыском сжатого воздуха

На частицу в турбулентном потоке в общем случае действуют силы тяжести, Архимеда, лобового аэродинамического сопротивления, Магнуса – Жуковского, Сэффмена, Тейлора, Буссинеска и силы, возникающие из-за пульсаций давления, скорости и касательных напряжений [19].

Уравнение одномерного движения сферической частицы получено Бассе, Буссинеском и Озееном для случая покоящейся среды и обобщено Ченом [20] для случая среды, движущейся с переменной скоростью [21; 22]:

$$\frac{\pi}{6} \delta^3 \frac{du}{dt} = 3\pi\mu\delta(w - u) + \frac{\pi}{6} \delta^3 \frac{dp}{dx} + \frac{\pi}{12} \delta^3 \rho \left(\frac{dw}{dt} - \frac{du}{dt} \right) + \frac{3}{2} \delta^2 \sqrt{\pi\rho\mu} \int_{t_0}^t \left(\frac{dw}{dt} - \frac{du}{dt} \right) \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}, \quad (5)$$

где $3\pi\mu\delta(w - u)$ – сила вязкостного трения (сила сопротивления Стокса); $\frac{\pi}{6} \delta^3 \frac{dp}{dx}$ – влияние градиента давления; $\frac{\pi}{12} \delta^3 \rho \left(\frac{dw}{dt} - \frac{du}{dt} \right)$ – дополнительная сила, связанная с относительным ускорением среды вокруг частицы (эффект присоединенной массы); $\frac{3}{2} \delta^2 \sqrt{\pi\rho\mu} \int_{t_0}^t \left(\frac{dw}{dt} - \frac{du}{dt} \right) \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau}}$ – влияние отклонения течения от установившегося (силы Бассе); w – скорость движения газового потока; u – скорость движения частицы в турбулентном потоке.

Следует отметить, что периодический впрыск сжатого воздуха практически не снижает температуру в зоне горения и позволяет сохранить высокую эффективность сгорания смолистых веществ и бенз(а)пирена.

Выводы

1. Дожигание в турбулентном потоке является эффективным способом, увеличивающим сгорание сажи и углерода более чем в 3 раза. Происходит это за счет увеличения коэффициента диффузии для окислителя. При этом вынос углерода и сажи в систему газоудаления сокращаются примерно до 0,15 кг/ч. Также примерно в 3 раза снижается количество углерода, складываемого на шламохранилищах в виде хвостов флотации, что увеличивает срок службы полигонов хранения жидких отходов.

2. Периодический впрыск в горелку сжатого воздуха исключает осаждение в ней пыли и повышает стабильность горения. Обусловлено это кратковременным периодическим повышением давления и увеличением скорости несущего газового потока относительно пылевых частиц.

3. Эксплуатация системы автоматической очистки горелок от отложений позволяет утилизировать сжатый осушенный воздух, в настоящее время сбрасываемый системой АПГ в атмосферу корпуса электролиза.

Литература

- 1 Гротгейм, К. Технология электролитического производства алюминия. Теоретический и прикладной подход / К. Гротгейм, Б.Дж. Уэлч. – Норвегия, 1980. – 326 с.
2. Куликов, Б.П. Переработка отходов алюминиевого производства / Б.П. Куликов, С.П. Истомин. – Красноярск: ООО «Классик-центр», 2004. – 480 с.
3. Буркат, В.С. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия / В.С. Буркат, В.А. Друкарев. – С-Пб: ООО «Любавич», 2005. – 275 с.
4. Скуратов, А.П. Повышение энергетической и экологической эффективности производства алюминия: монография / А.П. Скуратов, С.Г. Шахрай, И.В. Фомичев, А.В. Белянин. – Красноярск: СФУ, 2018. – 180 с.
5. Шахрай, С.Г. Повышение эффективности вентиляции корпусов электролизного производства алюминия путем совершенствования системы газоотсоса: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С.Г. Шахрай. – Иркутск: Иркут. гос. техн. ун-т, 2008. – 20 с.
6. Krasinsky, D.V. Numerical simulation of hydrocarbon fuel combustion processes in a burner with axial injection of steam jet / ThermophysicsIOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1105 2018, p. 1-6.
- 7Alekseenko, S.V. Experimental and Numerical Study of Steam-Enhanced Regime of Liquid Hydrocarbon Fuel Combustion in a Pilot Burner / S.V. Alekseenko, I.S. Anufriev, L.N. Bobrova, V.M. Dulin, D.V. Krasinsky, V.V. Salomatov, O.V. Sharypov// Proceedings of the European Combustion Meeting – 2013, June 25-28, 2013, Lund, Sweden. – Paper P3-72. – 6 p.
8. Бакиров, Ф.Г. Образование и выгорания сажи при сжигании углеводородных топлив / Ф.Г. Бакиров, В.М. Захаров, И.З. Полещук и [др.]. – М.: Машиностроение, 1989. – 128 с.
9. HamisuAdamuDandajeh, NicosLadommatos, Paul Hellier, Aaron Eveleigh. Influence of carbon number of C1–C7 hydrocarbons on PAH formation / Fuel 228 (2018) – p.p.140–151
10. Скуратов, А.П. Повышение экологической и энергетической эффективности производства алюминия: монография / А.П. Скуратов, С.Г. Шахрай, И.В. Фомичев, А.В. Белянин. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. – 180 с.
11. Корольченко, А.Я. Процессы горения и взрыва. М.: Пожнаука, 2007. – 266 с.
12. Natascia Palazzo, Matthias Kögl, Philipp Bauer, Manu NaduvilMannazhi, Lars Zigan, Franz Johann Thomas Huber and Stefan Will. Investigation of Soot Formation in a Novel Diesel Fuel Burner / Energies 2019 -№ 12, p.p.1993 -2010.

13 Bond, T.C.; Doherty, S.J.; Fahey, D.; Forster, P.; Berntsen, T.; DeAngelo, B.; Flanner, M.; Ghan, S.; Kärcher, B.; Koch, D. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2013. – № 118, pp. 5380–5552.

14. Шахрай, С.Г. Совершенствование систем колокольного газоотсоса на мощных электролизерах Содерберга: монография / С.Г. Шахрай, В.В. Коростовенко, И.И. Ребрик. – Красноярск: ИПК СФУ. – 2010. – 146 с.

15. Шахрай С.Г., Коростовенко В.В., Пузин А.В. и [др.]. Способ очистки горелочного устройства и газоходной сети алюминиевого электролизера. Патент РФ 2437966, опубл. 27.12.2011 г., бюл. № 36.

16. Виленский, Т.В. Динамика горения пылевидного топлива / Т.В. Виленский, Д.М. Хэмалян. – М.: Энергия, 1978. – 246 с.

17. Головина, Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 176 с.

18. Канторович, Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива: монография / Б.В. Канторович. – М.: АН СССР, 1958 – 601 с.

19. Овчинников, А.А. Основы гидромеханики двухфазных сред / А.А. Овчинников, А.Н. Николаев. – Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 1998. – 112 с.

20. Протодяконов, И.О. Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость – твердое тело / И.О. Протодяконов, И.Е. Люблинская, А.Е. Рыжков. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1987. – 336 с.

21. Гишинский, М.М. Сверхзвуковые газодисперсные струи / М.М. Гишинский, А.Л. Стасенко. – М.: Машиностроение, 1990. – 176 с.

22. Страус, В. Промышленная очистка газов / В. Страус. – М.: Химия, 1981. – 616 с.