

УДК 544.452.2+662.61

## МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В ФИЛЬТРАЦИОННОМ РЕЖИМЕ В ПРИБЛИЖЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ

Е. В. Полианчик, С. В. Глазов

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, glazov@icp.ac.ru

Предложена модель стационарного режима фильтрационного горения смесей углерода с твердым негорючим материалом в противотоке газа, содержащего кислород и химически инертный газ. При высоких скоростях химических реакций в зоне горения соотношение монооксида и диоксида углерода в продуктах считается термодинамически равновесным при температуре горения. С учетом этого допущения уравнения баланса углерода, кислорода и энергии во фронте горения позволяют получить явные аналитические выражения для зависимостей температуры горения и состава продуктов в стехиометрических режимах от состава смеси углерод/инерт и состава газа-окислителя. Проведен численный расчет режимов горения при варьировании состава в широких пределах. Указаны ограничения сверху на скорость подачи реагентов, при которой могут использоваться равновесные соотношения. Сравнение предсказаний модели с результатами экспериментов показывает удовлетворительное качественное соответствие.

Ключевые слова: фильтрационное горение, моделирование, горение углерода.

### ВВЕДЕНИЕ

Фильтрационное горение смесей углерода с инертным (негорючим) материалом встречается в многочисленных практических приложениях. Мы будем рассматривать режимы фильтрационного горения (ФГ) смесей углерода с инертным материалом с противотоком реагентов, т. е. случай, когда относительно фронта горения твердое горючее и газообразный окислитель движутся навстречу друг другу. Именно в таких системах наблюдается сверхадиабатический разогрев, характеризуемый концентрированием тепловой энергии в зоне горения [1–5]. Исходные реагенты прогреваются по мере продвижения в зону химических взаимодействий. Выделяющееся в реакции тепло передается встречному потоку вещества, в результате чего осуществляется рекуперация тепла в зону реакции.

Процессы ФГ углерода интенсивно исследовались как экспериментально, так и теоретически [1, 5–11]. Для описания ФГ углеродной системы разработаны модели, базирующиеся на следующих основных допущениях: процесс характеризуется распределением темпера-

туры, концентраций компонентов, скорости потока и т. п., осредненных на масштабе больше характерного размера пор; температуры газовой и пористой фаз равны; боковые теплотери отсутствуют. Результаты вычислений по этим моделям показали возможность их использования для описания ФГ углерода в конкретных практических режимах. В работах [2, 3, 12] предложено описание ФГ при допущении, что температуры газовой и пористой фаз равны (однотемпературная модель), а единственная химическая реакция газа-окислителя и твердого горючего протекает в узкой по сравнению с размерами зон теплообмена зоне.

В работах [2, 3, 12] показано, что среди управляющих параметров, определяющих макрокинетическую картину процесса ФГ, таких как скорость потока газа, состав газообразного окислителя, состав пористой среды (соотношение углерод/инертный материал), особую роль играет соотношение теплоемкостей потоков газовой фазы и твердого материала в системе отсчета, связанной с фронтом химической реакции. При малой скорости подачи окислителя реализуются «стехиометрические» [1, 3] режимы ФГ, характеризуемые полным превращением и горючего, и окислителя. При этом в отсутствие теплотерь температура горения перестает зависеть от скорости подачи окислителя и полностью определяется лишь тепловым

Работа частично выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 3 «Химические аспекты энергетики».

© Полианчик Е. В., Глазов С. В., 2014.

эффектом реакции и соотношением теплоемкостей потоков газовой фазы и твердого материала.

## 1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Математическое описание ФГ в одномерной однотемпературной постановке сводится к системе дифференциальных уравнений материального и энергетического баланса, кинетики расходования реагентов и образования продуктов, дополненных уравнениями состояния и фильтрации. Балансные соотношения для каждого компонента с учетом протекающих химических реакций записывают в виде

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \rho_g D_i \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\rho_i}{\rho_g} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial z} (\rho_i v_i) + \sum_j M_{ij} W_j. \quad (1)$$

Здесь  $z$  — пространственная координата, м;  $t$  — время, с;  $v$  — скорость газового потока, м/с;  $v_i$  — скорость движения  $i$ -го компонента, м/с;  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -го компонента, м<sup>2</sup>/с;  $M_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты  $j$ -й химической реакции по  $i$ -му компоненту [1];  $u$  — скорость движения твердого материала относительно фронта горения, м/с;  $\rho_i$  — плотность (концентрация)  $i$ -го компонента, моль/м<sup>3</sup>;  $\rho_g$  — средняя плотность газа, моль/м<sup>3</sup>;  $W_j$  — скорость  $j$ -й химической реакции, моль/(с·м<sup>3</sup>). Первый член в правой части уравнения отражает процессы диффузии, поэтому в случае вынужденной фильтрации газа им, как правило, пренебрегают. Второй член описывает конвективный поток компонента, а последний — образование или расход компонента в химических реакциях. Для всех газообразных компонентов скорости течения относительно фронта горения совпадают,  $v_i = v$ , для твердых —  $v_i = -u$ . Для твердых компонентов  $D_i = 0$ .

Баланс энергии описывается уравнением

$$\left( \sum_i \rho_i c_i \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left( \sum_i \rho_i v_i c_i \right) \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_j (W_j Q_j) - \alpha F (T - T_0). \quad (2)$$

Здесь  $c_i$  — теплоемкость  $i$ -го компонента, Дж/(моль·К);  $T = T(z)$  — температура, К;  $T_0$  — температура окружающей среды, К;  $T_b$  — температура горения, К;  $\lambda$  — эффективный коэффициент теплопроводности среды, включающий в себя кондуктивный перенос тепла и перенос излучением, Вт/(м·К);  $\alpha$  — коэффициент внешнего теплообмена, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $F$  — удельная поверхность внешнего теплообмена, м<sup>-1</sup>;  $Q_j$  — энтальпия  $j$ -й химической реакции, Дж/моль.

Путем конкретизации отдельных параметров и зависимостей можно находить решение задачи описания процесса ФГ углерода при заданных начальных условиях, материальных характеристиках и значениях управляющих параметров. Однако установление точного механизма процесса и кинетических констант само по себе представляет значительную сложность. И дело не только в трудности получения точных кинетических параметров системы из независимых экспериментов, но и в значительном различии этих параметров для конкретных форм углерода, поскольку детальный механизм гетерогенных реакций включает ряд последовательно-параллельных процессов с трудноизмеримыми кинетическими характеристиками [13–19]. Сложность получения достоверных данных о механизме реакции окисления углерода обусловлена сильной зависимостью кинетических параметров от структуры, формы поверхности, наличия и распределения пор, а также от наличия даже небольших примесей.

Подход, основанный на упрощении кинетической схемы до единственной обобщенной экзотермической химической реакции [3, 11, 20, 21], позволяет описать многие аспекты ФГ, дать классификацию тепловых режимов, выявить характер зависимостей этих режимов от основных управляющих параметров. Вместе с тем, для описания процесса горения углерода в кислородсодержащем газе необходимо учитывать существование двух стабильных оксидов, соотношение которых в продуктах влияет на тепловой эффект и через него — на все остальные характеристики процесса, что невозможно уложить в рамки простейшей химической схемы.

Учет кинетики протекающих реакций позволяет описывать режимы с неполным расходом реагентов, что актуально в случае низкой реакционной способности твердого топ-

лива (например, графита) и в случае высокой скорости фильтрации газообразного окислителя. Зону горения при этом нельзя считать бесконечно узкой из-за конечной скорости реакций. В соответствии с предсказаниями теории [11, 3] можно ожидать, что при малой скорости подачи газа-окислителя (т. е. при сравнительно медленном распространении фронта горения) и высокой температуре реализуются режимы с полным расходом реагентов, в которых кинетические параметры системы перестают входить в определяющие соотношения. При этом лимитирующим процессом становится поступление реагентов в зону химических реакций, что и наблюдается в эксперименте [22]. Если в зоне реакции происходит полное расходование реагентов (в стехиометрических режимах [3]), то скорости движения фаз связаны через стехиометрический коэффициент окисления.

В настоящей работе мы, оставаясь в общих рамках подхода [1–3], предлагаем способ учета таких специфических особенностей ФГ углерода, как образование двух стабильных оксидов углерода и меняющаяся в зависимости от условий протекания реакции стехиометрия процесса. Использование условия термодинамического равновесия позволяет обойти сложности, связанные с ненадежностью кинетических характеристик.

В качестве первого приближения для расчета параметров ФГ рассмотрим максимально простую стационарную одномерную однотемпературную модель. То есть мы предполагаем, что на масштабе, существенно превышающем характерный размер отдельной частицы (поры) пористой среды, состояние среды зависит лишь от одной пространственной координаты и что в каждом микрообъеме одинаковы температуры твердого пористого материала и занимающего поры газа. Предполагаем также, что теплопотери отсутствуют (идеальный адиабатический реактор). Это вполне оправданно для реактора достаточно большого масштаба, когда потери тепла через его стенки существенно меньше тепловыделения в зоне горения.

Как многократно было показано ранее [1–4, 23], при ФГ в зависимости от соотношения теплоемкостей потоков твердого материала и газа через зону химических реакций может реализоваться одна из двух тепловых структур зоны горения: нормальная — в случае, когда теплоемкость потока кислородсодержащего газа-

окислителя меньше, чем потока твердых продуктов реакции, либо инверсная — когда теплоемкость потока газа выше. Реализация нормальной или инверсной структуры зоны горения предопределяется наличием и долей химически инертных компонентов в твердой и газовой фазах.

Будем рассматривать стационарный процесс ФГ в достаточно длинном, но не бесконечном трубчатом реакторе (рис. 1), куда с одной стороны (на рисунке — справа) подается твердый пористый материал, представляющий собой смесь углерода с негорючим материалом, а с противоположной стороны — смесь кислорода с химически неактивным газом, который далее для определенности будем считать азотом.

Полагаем, что длина реактора ( $2L$ ) велика по сравнению с характерными размерами фронта горения, включающего в себя зону реакции и зону прогрева реагентов, и по сравнению с размерами зон теплообмена реагентов вблизи торцов реактора. Расход газа-окислителя и скорость подачи твердой фазы согласованы таким образом, что зона реакции постоянно находится в одной точке в средней части реактора. Естественно принять положение некоторой характерной точки этой зоны за начало (нуль) отсчета пространственной координаты  $z$ .

Как показано в [1], ширина прогретых

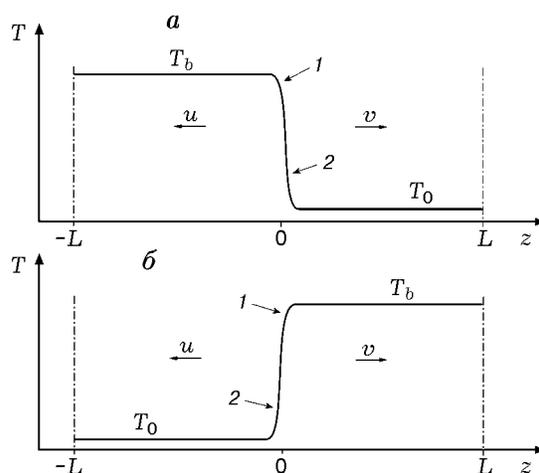
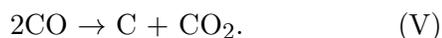
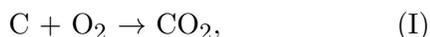


Рис. 1. Профили температуры при ФГ в «длинном» адиабатическом реакторе (схема): *a* — нормальная, *б* — инверсная тепловая структура зоны горения; 1 — зона реакции, 2 — зона прогрева реагентов;  $-L$ ,  $L$  — координаты торцов реактора

до температуры горения  $T_b$  зон неограниченно возрастает со временем. Следовательно, как при нормальной, так и при инверсной структуре зоны горения зона конвективного теплообмена со временем достаточно далеко уходит от фронта горения. При нормальной структуре фронта температуры твердого остатка и поступающего газа выравниваются в узком слое вблизи торца, с которого подается газ, независимо от исходной температуры газа, поскольку любые возмущения температуры распространяются в направлении потока с большей теплоемкостью, т. е. в направлении потока твердой фазы. Аналогично, в случае инверсной структуры зоны горения температуры выходящего из реактора газа и поступающего твердого материала выравниваются в узком слое вблизи противоположного торца.

Модель стационарного процесса ФГ включает в себя уравнения сохранения компонентов (1) и закон сохранения энергии (2). Невзирая на реальную сложность химических взаимодействий углерода с кислородом [13, 24], будем полагать, что во фронте горения протекают лишь основные реакции окисления. Примем в качестве упрощенной химической схемы окисления пять реакций:



Зависимость скорости реакции от температуры описывается законом Аррениуса. Для реакций (I)–(V) и компонентов, взятых в следующем порядке: углерод, инерт,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , матрица стехиометрических коэффициентов уравнения (1) представима в виде

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ -2 & 0 & -1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 2 & -2 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -2 \end{pmatrix}.$$

В принятых предположениях баланс энергии (2) принимает вид

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \left( \sum_i \rho_i v_i c_i \right) \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_j (W_j Q_j) = 0. \quad (3)$$

Течение газа будем считать безнапорным, т. е. полагаем, что сопротивление пористой среды мало и перепад давления в реакторе незначителен по сравнению с самим давлением газа. При этом абсолютное значение давления  $P$  можно считать заданным независимым параметром, а все потоки компонентов — пропорциональными заданному потоку окислителя. Тогда нет необходимости учитывать уравнения газовой динамики. Система дополняется законом Дальтона и уравнением состояния для смеси газов:

$$P = \sum_i p_i,$$

$$p_i = R \rho_i T.$$

Уравнение (1) позволяет связать потоки исходных реагентов и потоки продуктов, образующихся во фронте горения:

$$x_0 + m_0/2 + d_0 = x + m/2 + d, \quad (4)$$

$$c_0 + m_0 + d_0 = c + m + d, \quad (5)$$

$$n_0 = n, \quad (6)$$

$$a_0 = a, \quad (7)$$

где  $x$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $d$ ,  $c$ ,  $a$  — удельные (на единицу площади сечения реактора) молярные расходы соответственно кислорода, азота, монооксида углерода, диоксида углерода, углерода и инертного материала за фронтом горения (на выходе); индексом 0 обозначены молярные расходы на входе в систему.

Уравнение (4) отражает сохранение кислорода, (5) — углерода, (6) и (7) — азота и инертного твердого компонента. Состав и расход газообразного окислителя заданы, причем  $m_0 = 0$  и  $d_0 = 0$ . Условие полного расходования углерода и кислорода при встречном потоке дает  $c = 0$ ,  $x = 0$ . Соотношения  $a_0/c_0$  и  $x_0/n_0$  также считаем заданными, поскольку исходное содержание углерода в твердой пористой среде и исходный состав газа-окислителя являются известными параметрами. Таким образом, уравнения (4) и (5) преобразуются в следующие:

$$2x_0 = m + 2d, \quad (8)$$

$$c_0 = m + d. \quad (9)$$

Уравнение (3) можно проинтегрировать по достаточно широкой окрестности, полностью включающей зону реакции, например, от  $-L/2$  до  $L/2$  (см. рис. 1). Тогда для нормальной структуры зоны горения закон сохранения энергии (3) записывается через энтальпию  $H_i$  в виде

$$\begin{aligned} x_0 H_{O_2}(T_b) + n_0 H_N(T_b) + a_0 H_{inert}(T_0) + \\ + c_0 H_C(T_0) = n H_N(T_0) + \\ + m H_{CO}(T_0) + d H_{CO_2}(T_0) + a H_{inert}(T_b), \end{aligned} \quad (10)$$

а для инверсной структуры —

$$\begin{aligned} x_0 H_{O_2}(T_0) + n_0 H_N(T_0) + a_0 H_{inert}(T_b) + \\ + c_0 H_C(T_b) = n H_N(T_b) + \\ + m H_{CO}(T_b) + d H_{CO_2}(T_b) + a H_{inert}(T_0). \end{aligned} \quad (11)$$

Система уравнений для инверсной и нормальной структур зоны горения остается одной и той же, с тем лишь отличием, что начальная ( $T_0$ ) и конечная ( $T_b$ ) температуры в уравнении сохранения энергии меняются местами. В случае нормальной структуры газообразные компоненты входят в зону химических реакций горячими, а твердые компоненты — холодными, следовательно, за искомую температуру горения  $T_b$  следует принимать температуру твердых продуктов (инертного материала), а в случае инверсной структуры — температуру газообразных продуктов.

Теплопроводность не входит в уравнения (10) и (11), поскольку кондуктивный тепловой поток пренебрежимо мал в случае, когда расчетный масштаб много больше характерной ширины фронта горения.

Продуктами окисления являются монооксид и диоксид углерода. Если бы окисление углерода протекало по единственному каналу, то состав продуктов определялся бы составом и расходом газа-окислителя и условием полного расходования реагентов. Но поскольку соотношение моно- и диоксида в продуктах заранее не известно, для замыкания системы уравнений (6)–(10) или (6)–(9), (11) необходимо дополнительное соотношение, связывающее их концентрации.

В случае больших скоростей химических реакций при высокой температуре, реализующейся в процессе ФГ, можно предполагать, что не только полностью расходуются кислород и углерод в гетерогенных реакциях окисления, но и устанавливается термодинамическое равновесие в газообразных продуктах. Тогда система уравнений становится полностью определенной даже без учета детальной кинетики окисления углерода. Сам по себе термодинамический подход не нов при оценке состава продуктов газификации в зависимости от температуры [25].

Равновесное соотношение  $CO/CO_2$  в газообразных продуктах, которые фильтруются через исходную смесь, содержащую углерод, можно рассчитать через надежно определенные константы диссоциации монооксида углерода

$$K_m(T) = \frac{p_{O} p_C}{p_{CO}}, \quad (12)$$

диоксида углерода

$$K_d(T) = \frac{p_O^2 p_C}{p_{CO_2}} \quad (13)$$

и равновесное давление паров над поверхностью углерода

$$P_c(T) = p_C. \quad (14)$$

Здесь  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го газового компонента. Поскольку в газообразных продуктах присутствуют только моно- и диоксид углерода и азот, а равновесные концентрации кислорода, оксидов азота и диссоциированных форм газов пренебрежимо малы, общее давление газа будет равно сумме парциальных давлений:  $P = p_{CO_2} + p_{CO} + p_{N_2}$ . Исключив парциальные давления атомарных газов из выражений (12)–(14), получим соотношение, связывающее потоки оксидов углерода (пропорциональные их парциальным давлениям) с температурой и давлением:

$$\frac{K_d(T) P_c(T)}{K_m^2(T) P} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} P} = \frac{m^2}{d(m + d + n)}. \quad (15)$$

Таким образом, мы имеем замкнутые системы уравнений: (6)–(10), (15) (при подстановке в (15)  $T_b$ ) — для нормальной структуры зоны горения, (6)–(9), (11), (15) — для инверсной. Эти уравнения позволяют рассчитать концентрации продуктов и температуру горения при заданных составе твердого топлива

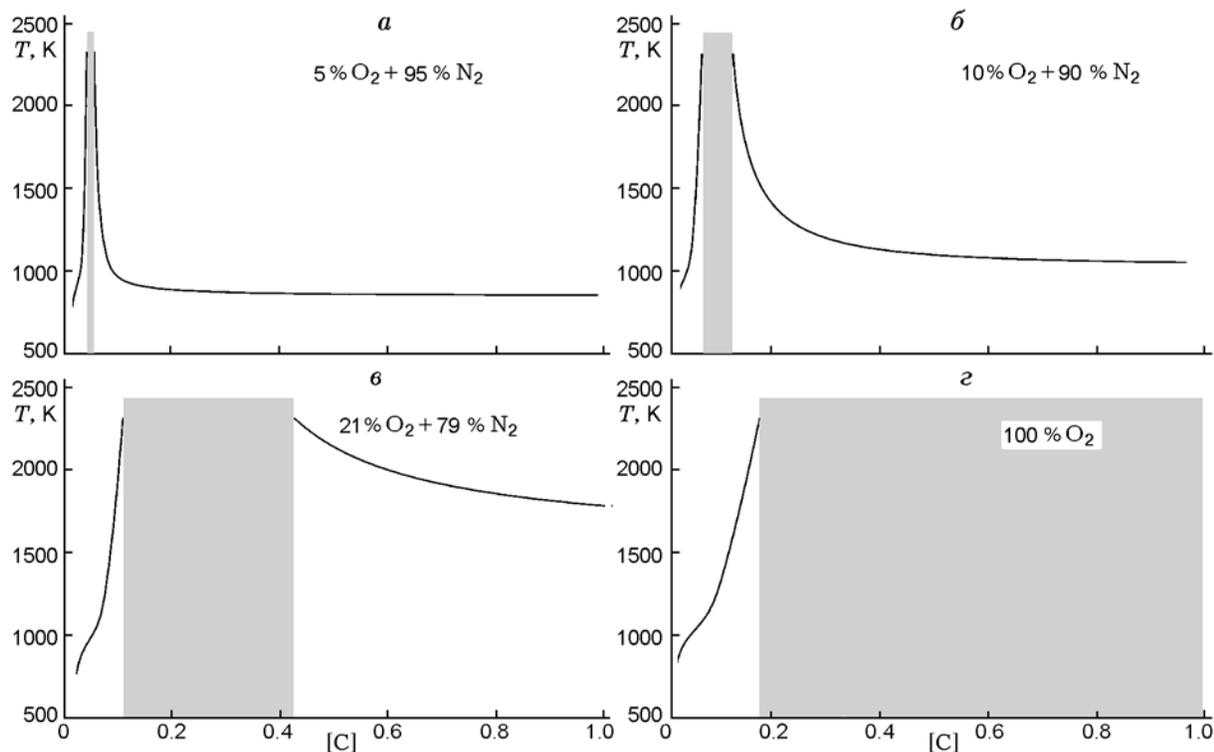


Рис. 2. Температура горения в зависимости от массовой доли углерода в топливе  $C + Al_2O_3$  при фильтрации различных смесей азота с кислородом:

*a* — 5 %  $O_2 + 95$  %  $N_2$ , *б* — 10 %  $O_2 + 90$  %  $N_2$ , *в* — 21 %  $O_2 + 79$  %  $N_2$  (воздух), *г* — 100 %  $O_2$ ; затемнена область составов топлива, где температура горения превышает температуру плавления  $Al_2O_3$

(соотношении углерод/инерт), давлении и составе газообразного окислителя (соотношении кислород/азот). Получение аналитического решения для температуры при заданном составе реагентов затруднительно, но расчет для каждого конкретного значения управляющих параметров можно провести с помощью стандартных численных методов. Задача существенно упрощается, если считать температуру заданной, а один из исходных параметров (например, количество инертного компонента в топливе) — искомым. Тогда систему (6)–(10), (15) или (6)–(9), (11), (15) можно обратить в явные алгебраические выражения, связывающие  $x_0/n_0$  и  $a_0/c_0$  при заданной температуре горения, что позволяет строить изотермы в поле составов реагентов и вычислять значения иных параметров вдоль этих изотерм.

Допущение об установлении термодинамического равновесия в продуктах значительно ограничивает область возможного применения полученных результатов. Оно строго обосновано лишь в случае инверсной структуры, когда присутствует протяженная высокотемператур-

ная зона, содержащая как газообразные продукты реакции, так и углерод. В случае нормальной структуры установление равновесия в продуктах реакции обосновано лишь в ограниченном диапазоне параметров. Тем не менее результаты расчетов могут быть использованы и для нормальной структуры зоны горения как некоторая оценка при сопоставлении режимов с различными значениями управляющих параметров.

## 2. ЗАВИСИМОСТЬ РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ОТ СОСТАВА РЕАГЕНТОВ

Расчеты по вышеописанной схеме были выполнены по специально созданной программе. Термодинамические характеристики газов и твердых веществ взяты из справочника [26]. Для твердого инертного материала использованы теплофизические характеристики кристаллического оксида алюминия.

На рис. 2 представлены расчетные температуры в зоне горения смеси углерода с инертным материалом при использовании в качестве

газообразного окислителя смеси азота с кислородом. Левая ветвь на каждом графике соответствует нормальной структуре зоны горения, правая — инверсной. Видно, что температура круто возрастает при приближении содержания углерода в исходном материале к некоторому значению, при котором скорость движения твердой фазы относительно фронта горения совпадает со скоростью конвективной тепловой волны. При этом достигается максимальный «сверхadiaбатический» эффект и стационарное решение системы уравнений отсутствует [1]. Затемненные области на рисунке соответствуют составам топлива, расчетная температура горения которых выше 2327 К — температуры плавления инертного материала ( $Al_2O_3$ ). При использовании более термостойкого материала запрещенные области уменьшатся, но не исчезнут.

Из рис. 2 видно, что высокотемпературная область составов твердой смеси растет при повышении содержания кислорода в окислителе. Область существования нормальной структуры зоны горения при этом увеличивается, а инверсной структуры — сокращается.

Расчетные изолинии температуры горения на диаграмме составов (массовое содержание углерода в исходном твердом материале по оси абсцисс и молярное содержание кислорода в газообразном окислителе по оси ординат) показаны на рис. 3. Состав газообразных продуктов в условиях, соответствующих области низких температур (близко к осям данной диаграммы, т. е. для обедненного кислородом окислителя,

либо при твердом горючем с малым содержанием углерода), будет содержать ничтожно мало монооксида углерода, а при температуре выше 1000 К, напротив, почти весь углерод в зоне реакции прореагирует до CO.

Из рис. 3 видно, что приемлемый с точки зрения практической реализации диапазон температуры горения можно ожидать лишь в двух протяженных областях параметров газификации. Одна из них — это область, где углерод в твердом материале присутствует в небольших количествах ( $\approx 7 \div 15\%$ ), здесь в достаточно широком диапазоне составов газообразного окислителя (содержания кислорода в газе) реализуется нормальная структура зоны горения. Другая область — при малом количестве кислорода в газообразном окислителе (до  $\approx 20\%$ ), где в широком диапазоне составов твердой смеси реализуется инверсная структура зоны горения.

Учет теплотерь в реальном устройстве может значительно снизить температуру горения по сравнению с рассчитанными выше, что несколько расширит указанные области возможного практического применения. Тем не менее стационарные режимы фильтрационного горения в области составов, соответствующих всей центральной области диаграммы, характеризуются высокими температурами горения, которые делают эти режимы практически не реализуемыми из-за плавления твердого инерта.

Представленные численные решения имеют особенности при малом содержании кислорода в газообразном окислителе и углерода в твердой смеси. Это связано с изменением равновесного состава продуктов при увеличении температуры горения. На врезке рис. 3 представлена та часть диаграммы составов, где ветви изотерм сходятся. Видно, что некоторые кривые пересекаются между собой. Это означает неединственность температурного режима горения при данных составах смеси. Появление неоднозначности температуры при ФГ вследствие изменения состава продуктов горения ранее отмечалась в [27, 28].

На рис. 4 представлены расчетные температуры горения в случае, когда в газообразном окислителе присутствует 1.23 % кислорода (сплошная линия). В области температур  $700 \div 1100$  К происходит переход с ветви, соответствующей диоксиду углерода в качестве продукта окисления (кривая 1), на ветвь, соот-

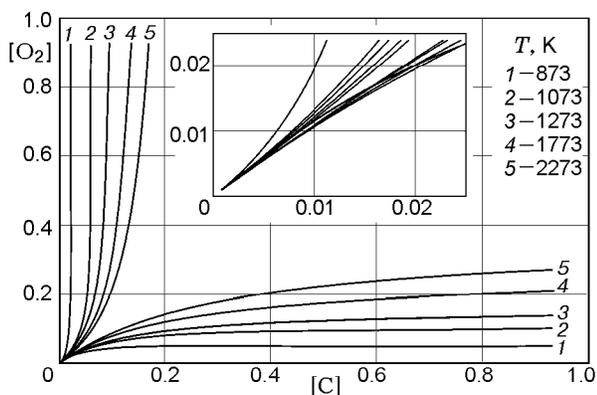


Рис. 3. Расчетные изолинии температуры горения смесей углерода с  $Al_2O_3$  при фильтрации смеси кислорода с азотом (массовая доля углерода в топливе/объемная доля кислорода в газе)

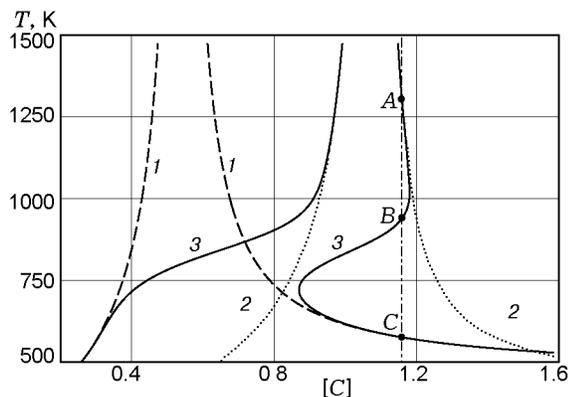


Рис. 4. Расчетная зависимость температуры горения от массовой доли углерода в топливе при содержании 1.23 % кислорода в газообразном окислителе в случае равновесного состава продуктов (3):

1 — температура при условии, что единственным продуктом окисления углерода является  $\text{CO}_2$ , 2 — только  $\text{CO}$

ветствующую монооксиду в качестве продукта (кривая 2). При малой концентрации кислорода (менее  $\approx 3\%$ ) такой переход с одной ветви на другую приводит к появлению петли. Образуется область, в которой определенному содержанию углерода соответствуют три различных значения температуры горения (точки  $A$ ,  $B$  и  $C$  на рисунке). Следовательно, в данной области существует не один, а три стационарных режима горения. Точка  $B$  на рис. 4 соответствует неустойчивому режиму горения, поскольку любое отклонение от нее приводит к усилению отклоняющих факторов. Точки  $A$  и  $C$  соответствуют устойчивым режимам с инверсной структурой зоны горения. Какой из этих двух режимов может реализоваться в конкретном случае (высокотемпературный или низкотемпературный), зависит от условий иницирования горения.

Неединственность возможна только при малой концентрации реагентов. При содержании кислорода 2 % область неединственности становится существенно меньше, а при  $\approx 4\%$  — вырождается в простой перегиб зависимости температуры от доли углерода. Указанная особенность режима горения труднореализуема в условиях эксперимента, поскольку при таких низких температурах и концентрациях реагентов в реальных устройствах сложно обеспечить отсутствие теплопотерь, а также достижение равновесия в продуктах и полное рас-

ходование реагентов. Однако сам факт неединственности режимов горения углерода представляется интересным.

### 3. ОЦЕНКА ОБЛАСТИ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ

Выше отмечалось, что стехиометрические режимы с полным расходом реагентов и установлением равновесного состава продуктов могут реализоваться лишь при относительно малых скоростях распространения фронта горения. Оценим количественно рамки применимости предложенной модели.

В случае инверсной структуры зоны горения газообразные продукты длительное время пребывают в протяженной высокотемпературной зоне над поверхностью исходной смеси углерода с твердым негорючим материалом. При этом кислород полностью расходуется и устанавливаются равновесные концентрации монооксида и диоксида углерода (по реакциям (IV) и (V)) над поверхностью разогретого углерода с кислородом. Условия стехиометрического режима, таким образом, сводятся к условию полноты выгорания углерода в зоне реакции с кислородом. Как известно из [1, 3], условие полного расходования реагента всегда выполняется при достаточно малой скорости распространения фронта горения.

Оценим скорость подачи реагента, при котором выполняется условие полноты расходования углерода в зоне горения с инверсной структурой волны. Интегрированием уравнения (2) можно получить распределение температуры в зоне остывания твердой фазы, непосредственно прилегающей к зоне горения ( $z < 0$ ) [1]:

$$T = T_0 + (T_b - T_0) \exp\left(\frac{\rho_g c_g v - \rho_i c_i u}{\lambda} z\right),$$

$c_g$  — средняя теплоемкость газа, Дж/(моль · К).

Концентрация кислорода в этой зоне (точнее, доля кислорода в газовом потоке, поскольку имеет место тепловое расширение газа) равна исходной. Оценим скорость потребления углерода в зоне остывания по реакции (I):

$$W_I = k_I S \rho_{\text{O}_2} \exp\left(-\frac{E_I}{T(z)}\right), \quad (16)$$

где  $S$  — удельная реакционная поверхность углерода,  $\text{м}^{-1}$ ,  $E_i$  — энергия активации  $i$ -й реакции,  $K$ ,  $k_i$  — предэкспоненциальный множитель  $i$ -й реакции ( $i = \text{I} - \text{V}$ ). Интегрируя (16) по зоне остывания, получаем выражение для суммарного потребления углерода в зоне охлаждения твердой фазы:

$$Y_C = \int_{-L}^0 k_I S \rho_{\text{O}_2} \exp\left(-\frac{E_I}{T(z)}\right) dz. \quad (17)$$

При малой скорости фронта потребление углерода в зоне остывания твердой фазы  $Y_C$  превышает суммарное поступление углерода  $\rho_C^0 u$ . Оценивая интеграл в (17) асимптотически, с учетом того, что в зоне горения  $\rho_{\text{O}_2} = \rho_{\text{O}_2}^0 T_0/T_b$ , приведем условие полного расходования углерода в зоне остывания твердой фазы (см. рис. 1, б)  $\rho_C^0 u < Y_C$  к виду

$$\rho_C^0 u < k_I S \rho_{\text{O}_2}^0 \frac{T_0}{T_b} \times \exp\left(-\frac{E_I}{T_b}\right) \frac{E_I \lambda}{T_b^2 (\rho_g c_g v - \rho_i c_i u)}. \quad (18)$$

В случае нормальной структуры зоны горения установление равновесных концентраций возможно только при достаточно медленной подаче кислородсодержащего газа и достаточно высокой температуре в зоне химических реакций. Аналогично (18), можно получить оценку скорости расходования углерода при нормальной структуре, при которой достигается равновесный состав продуктов в зоне горения. Предположим, что сумма реакций в зоне окисления, где расходует кислород, приводит к количественному образованию  $\text{CO}_2$ . Тогда условием установления равновесия по реакциям (IV), (V) будет условие полного расходования  $\text{CO}_2$  по реакции (IV) в зоне прогрева твердой фазы.

В зоне прогрева твердой фазы ( $z > 0$ ) (см. рис. 1, а), непосредственно прилегающей к зоне горения, распределение температуры имеет вид [1]

$$T = T_0 + (T_b - T_0) \times \exp\left[\frac{(\rho_a c_{\text{inert}} + \rho_{\text{CC}})u - \rho_g c_g v}{\lambda} z\right].$$

Оценим скорость потребления диоксида углерода по реакции (IV) в зоне прогрева твердой фазы:

$$W_{\text{IV}} = k_{\text{IV}} S \rho_{\text{CO}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{IV}}}{T(z)}\right). \quad (19)$$

Проинтегрировав (19) по зоне остывания, получаем выражение для суммарного потребления углерода в зоне охлаждения твердой фазы:

$$Y_{\text{CO}_2} = \int_0^L k_{\text{IV}} S \rho_{\text{CO}_2} \exp\left(-\frac{E_{\text{IV}}}{T(z)}\right) dz. \quad (20)$$

Полное расходование  $\text{CO}_2$  по реакции (IV) происходит при условии  $\rho_C^0 u < Y_{\text{CO}_2}$ . (Разумеется  $\text{CO}_2$  полностью не расходует, поскольку включается реакция (V).) Тогда, оценивая интеграл в (20) асимптотически, с учетом того, что в зоне горения  $\rho_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{O}_2}^0 T_0/T_b$ , получаем

$$\rho_C^0 u < k_{\text{IV}} S \rho_{\text{O}_2}^0 \frac{T_0}{T_b} \exp\left(-\frac{E_{\text{IV}}}{T_b}\right) \times \frac{E_{\text{IV}} \lambda}{T_b^2 ((\rho_{\text{inert}} c_{\text{inert}} + \rho_{\text{CC}})u - \rho_g c_g v)}. \quad (21)$$

Условие (21) намного более жесткое, чем (18), поскольку скорость реакции (IV) при сопоставимых условиях много меньше скорости реакции (I).

#### 4. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

К сожалению, авторам неизвестны эксперименты, с данными которых можно было бы количественно сравнить предсказания модели. Достаточно подробные и систематические экспериментальные исследования тепловых режимов ФГ смесей углерода (активированный березовый уголь марки БАУ-А) с инертным материалом (крошка шамотного кирпича) в потоке смесей кислорода с азотом [29, 30] проводили в реакторах небольшого диаметра (46 мм). Как следствие, в этих экспериментах не выполнено одно из основных допущений модели — отсутствие теплопотерь.

Тем не менее представляет интерес сопоставление качественного характера зависимостей. Зависимости температуры и состава продуктов от доли углерода в твердой смеси при неизменном составе газа представлены на рис. 5, а от доли кислорода в газе при постоянной доле углерода в твердой смеси — на рис. 6. Как и следовало ожидать, температура в экспериментах, вследствие больших теплопотерь,

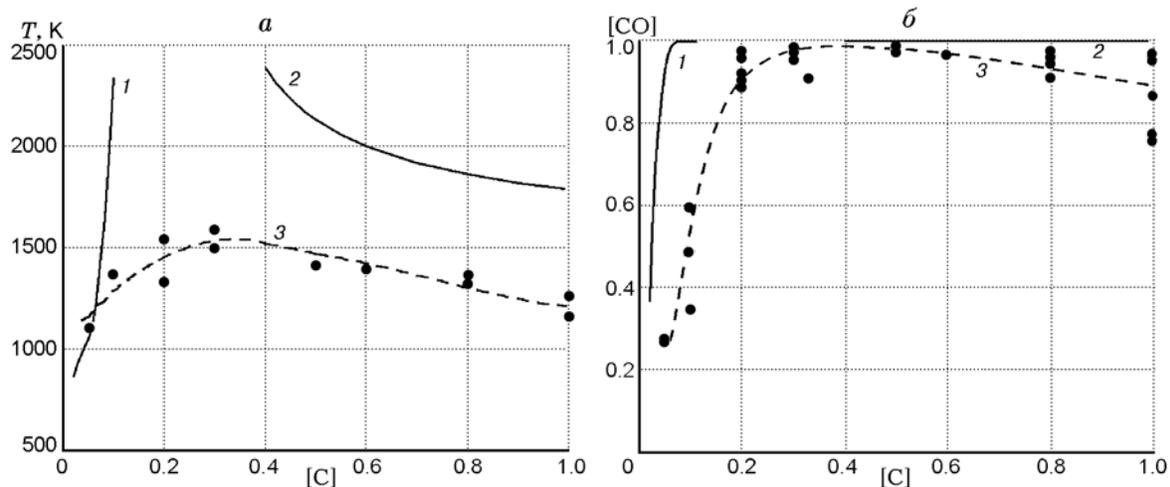


Рис. 5. Сопоставление результатов моделирования и эксперимента. Температура (а) и доля монооксида углерода в оксидах углерода (б) в зависимости от доли углерода в смеси:

объемная доля кислорода в газе 21 %; 1 — расчет для нормальной структуры зоны горения, 2 — для инверсной структуры, 3 — эксперимент [29]

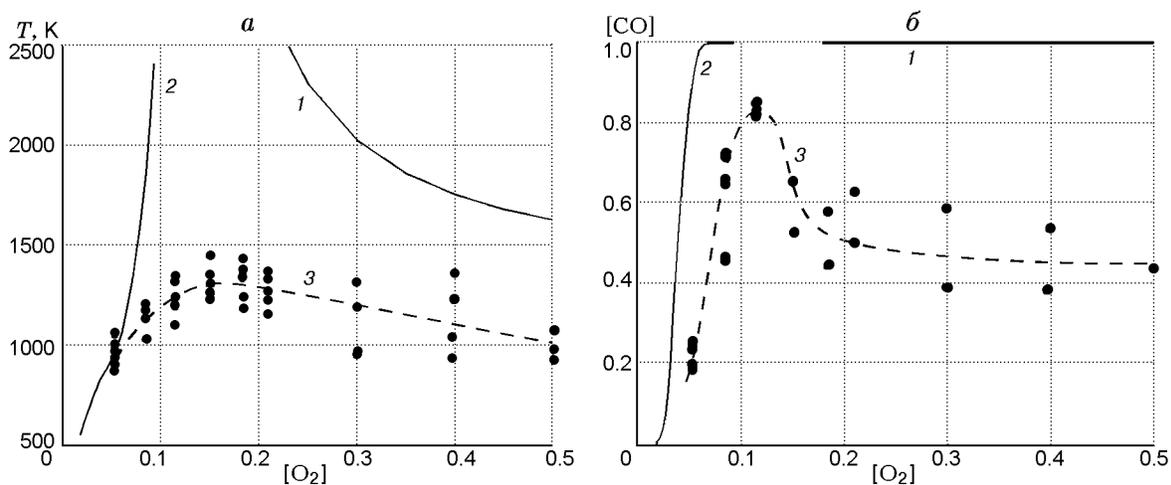


Рис. 6. Сопоставление результатов моделирования и эксперимента. Температура (а) и доля монооксида углерода в оксидах углерода (б) в зависимости от доли кислорода в газе:

массовая доля углерода в смеси 11 %; 1 — расчет для нормальной структуры зоны горения, 2 — для инверсной структуры, 3 — эксперимент [30]

оказалась существенно ниже предсказаний модели. Тем не менее наблюдается качественное соответствие характера зависимостей как для температуры горения, так и для состава продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что макрокинетические режимы фильтрационного горения углерода можно описать в рамках относительно грубого при-

ближения. Оно позволяет качественно, а во многих случаях (для инверсной структуры зоны горения) и количественно описать зависимость температуры горения и состава продуктов от состава твердой фазы (соотношения углерод/инерт в пористой среде) и состава газообразного окислителя. Получение решения с использованием лишь термодинамических параметров системы, без учета детальной кинетики, дает возможность избавиться от неопределенностей, связанных с большим разбросом

(на несколько порядков [15]) значений констант скоростей реакций.

Полученные результаты представляют интерес с точки зрения качественной оценки температуры и состава газообразных продуктов процесса фильтрационного горения. Данное описание, разумеется, не может заменить детального количественного рассмотрения с использованием большего числа процессов и параметров (кинетических, характеристик тепло- и массообмена и пр.), но может оказаться полезным для предварительной оценки возможных макрокинетических режимов фильтрационного горения углерода, подсказать качественный характер зависимости режима от управляющих параметров и приблизительные параметрические области при решении задач оптимизации различных практических процессов, использующих фильтрационное горение углерода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах: сб. науч. ст. / под ред. Ю. Ш. Матроса. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 9–52.
2. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 241, №1. — С. 72–75.
3. Schult D. A., Matkowsky B. J., Volpert V. A., Fernandez-Pello A. C. Forced forward smolder combustion // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 104. — P. 1–26.
4. Aldushin A. P., Rumanov I. E., Matkowsky B. J. Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 118. — P. 76–90.
5. Манелис Г. Б., Глазов С. В., Лемперт Д. Б., Салганский Е. А. Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах // Изв. РАН. Сер. хим. — 2011. — № 7. — С. 21–37.
6. Фатеев Г. А. Автомодельный температурный профиль в слое агломерируемой шихты // Исследование нестационарного тепло- и массообмена: сб. науч. ст. / под ред. А. В. Лыкова, Б. М. Смольского. — Минск: Наука и техника, Ин-т тепло- и массообмена АН БССР, 1966. — С. 97–103.
7. Egerton A., Gugan K., Weinberg F. J. The mechanism of smoldering in cigarettes // *Combust. Flame.* — 1963. — V. 7, N 1. — P. 63–78.
8. Безденежных А. А., Орлов А. П., Тимофеев Н. В., Мунгалов В. Е., Григорьев Ю. А. Математическая модель процесса регенерации неподвижного слоя зернистого катализатора в адиабатическом реакторе // Теор. основы хим. технологии. — 1976. — Т. 10, № 2. — С. 219–221.
9. Baker R. R. Combustion and thermal decomposition regions inside a burning cigarette // *Combust. Flame.* — 1977. — V. 30, N 1. — P. 21–32.
10. Summerfield M., Ohlemiller T. J., Sandusky H. W. A thermophysical mathematical model of steady-draw smoking and predictions of overall cigarette behavior // *Combust. Flame.* — 1978. — V. 33. — P. 263–279.
11. Алдушин А. П. Теория фильтрационного горения: дис. . . д-ра физ.-мат. наук / ОИХФ АН СССР. — Черногловка, 1982.
12. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Инверсия структуры волны в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 249, № 3. — С. 585–588.
13. Предводителев А. С., Хитрин Л. Н., Цуханова О. А., Колодцев Х. И., Гродзовский М. И. Горение углерода. — М.: Изд-во АН СССР, 1949.
14. Канторович Б. В. Введение в теорию горения и газификации твердого топлива. — М.: Металлургиздат, 1960.
15. Головина Е. С. Исследование гетерогенного горения и газификации углерода и твердого топлива (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 4. — С. 25–34.
16. Tu C. M., Davis H., Hottel H. C. Combustion rate of carbon // *Ind. Eng. Chem.* — 1934. — V. 26, N 7. — P. 749–757.
17. Smith D. F., Gudmundsen A. Mechanism of combustion of individual particles of solid fuels // *Ind. Eng. Chem.* — 1931. — V. 23, N 3. — P. 277–285.
18. Bews I. M., Hayhurst A. N., Richardson S. M., Taylor S. G. The order, arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 124, N 1–2. — P. 231–245.
19. Annamalai K., Caton J. A. Distinctive burning characteristics of carbon particles // *The Canad. J. Chem. Eng.* — 1987. — V. 65, N 6. — P. 1027–1032.
20. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. — Черногловка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1992.
21. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С., Шкадинский К. Г. К теории фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 1. — С. 36–45.
22. Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение смеси углерод —

- инертный материал в режиме со сверхдиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 30–38.
23. **Бабкин В. С., Вежба И., Карим Г. А.** Явление концентрации энергии в волнах горения // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 3–11.
24. **Леторт М.** Механизм горения углерода // Реакции углерода с газами: пер. с англ. / под ред. Е. С. Головиной. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — С. 126–168.
25. **Higman C., Burt M., van der.** Gasification. — Elsevier, 2003.
26. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ: справ. изд.; в 4 т. / под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гуревич и др. — Изд. третье, перераб. и расшир. — М.: Наука, 1981.
27. **Becker A. V., Polianczyk E. V.** Non-unique stationary regimes of filtration combustion of carbon // Zel'dovich Memorial: Intern. Conf. on Combustion and Detonation, August 30–September 3 2004, Moscow. — Proc. of Conf. on CD/W2–16.
28. **Беккер А. В.** Макрокинетическое моделирование сверхдиабатического фильтрационного горения углеродосодержащих материалов: дис. ... канд. физ.-мат. наук / ИПХФ РАН. — Черноголовка, 2004.
29. **Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б.** Особенности фильтрационного горения пиролизуемого твердого топлива // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 42–47.
30. **Кислов В. М., Глазов С. В., Салганский Е. А., Жолудев А. Ф., Салганская М. В.** Фильтрационное горение углеродных систем при различном содержании кислорода в газообразном окислителе: тез. докл. и сообщений XIV Минского междунар. форума по тепло- и массообмену, 10–13 сентября 2012 г. — Т. 2, ч. 2. — С. 474–478.

*Поступила в редакцию 5/IV 2013 г.,  
в окончательном варианте — 2/XII 2013 г.*

---