Физика горения и взрыва

№ 1
1988 г.

К ТЕОРИИ РЕАКТОРОВ ГОРЕНИЯ. МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО БАЛАНСА

Г. С. Сухов, Л. П. Ярин
(Ухта)

Один из возможных путей интенсификации современных химико-технологических процессов — перевод их в высокотемпературную область. В случае активированных реакций такой переход сопровождается рядом специфических явлений и в первую очередь образованием волны горения (фронта пламени), обладающей способностью к самостоятельному распространению по веществу. Волны горения возникают при высокотемпературном синтезе тугоплавких соединений [1], в процессах высокотемпературной фронтальной полимеризации [2], при агломерации руд, восстановительном обжиге сульфидов, регенерации зернистых катализаторов, газификации твердых топлив [3] и т. д.

Для непрерывной реализации перечисленных процессов целесообразно использовать трубчатые реакторы и печи шахтного типа, работающие по принципу реактора вытеснения. Однако возможность появления волны горения в потоке реагирующих компонентов требует нового подхода к описанию таких реакторов. Он должен учитывать резкую неоднородность по длине канала вследствие локализации реакции в узкой зоне — фронте пламени — и способность фронта к самостоятельному перемещению по веществу. Очевидно, что состояние в канале реактора определяется в этом случае конкуренцией двух факторов — подачей исходного вещества с заданной скоростью и его превращением в конечный продукт в волне горения, перемещающейся по веществу в обратном направлении со скоростью u_f. Ее величина заранее не известна, но определяется совокупностью физико-химических характеристик среды и режимных условий процесса. При таких обстоятельствах очевидно, что теория, описывающая работу реактора горения, должна базироваться на кинематическом принципе, состоящем в сопоставлении вычисленных по длине канала локальных значений u_f со скоростью подачи активной смеси u_*. Различие этих величин в каждом сечении канала позволяет судить о степени нестационарности процесса и о направлении перемещения фронта пламени в канале. Равенство скоростей определяет местоположение зоны стационарного горения и ее основные характеристики.

Возможности данного метода (назовем его методом динамического баланса) иллюстрируются ниже на частном примере перспективного «фильтрационного реактора» горения [4—6]. Назначение реактора состоит в реализации непрерывного процесса высокотемпературного синтеза в системе газообразный окислитель + твердый пористый реагент с образованием пористого конденсированного продукта, например,

$$2Ti + N_2 = 2TiN.$$

Физическая модель реактора. Реактор — прямая цилиндрическая труба, внутри которой в потоке вещества протекает высокотемпературная экзотермическая реакция, показан на рис. 1. Твердый диспергированный и газообразный реагенты поступают в зону горения через ох-

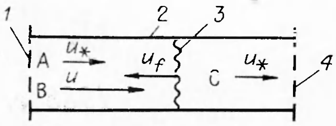

Рис. 1. Физическая модель фильтрационного реактора горения.

1, 4 — входное и выходное сечения; *2* — канал реактора; *3* — фронт пламени; А — твердый реагент; В — газообразный окислитель; С — конденсированный продукт.

лаждаемый вход реактора. Фильтрационное движение газа в канале подчиняется закону Дарси и стимулируется градиентом давления, возникающим вследствие выгорания окислителя на фронте пламени (естественная фильтрация) или за счет действия откачивающего устройства на конце канала (вынужденная фильтрация). В последнем случае окислитель поступает в зону горения в количестве, большем, чем требуется по стехиометрии реакции. Движение твердых фаз (реагента и продукта) может происходить под действием гравитации, перепада давления в канале или иных причин.

Анализ ограничивается учетом лишь основных факторов. Поэтому процессы в реакторе рассматриваются в однотемпературном приближении, при постоянстве теплового эффекта реакции ($c_M + \mu c_V = (1+\mu) c_P$), коэффициентов переноса, удельной теплоемкости фаз и пористости среды. Предполагается отсутствие утечек теплоты в стенки канала.

Основные уравнения. Для описания возможных стационарных и нестационарных состояний реактора воспользуемся уравнениями тепло- и массопереноса с источниками в системе отсчета, связанной с фронтом горения. В квазистационарном приближении[1] эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{d(\rho_g u)}{dx} = -\mu W, \tag{1}$$

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{(u-u_f)}{k}, \tag{2}$$

$$\rho_{M0} u_f \frac{d\eta}{dx} = W, \tag{3}$$

$$[c_V \rho_g u + (c_M \rho_M + c_P \rho_P) u_f] \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + qW. \tag{4}$$

Дополним систему (1)—(4) уравнением состояния газа

$$mp = \rho_a R_g T, \tag{5}$$

стехиометрическими соотношениями

$$\rho_M = \rho_{M0}(1-\eta), \quad \rho_P = (1+\mu)\rho_{M0}\eta, \tag{6}$$

макрокинетическим законом, отражающим специфику твердофазного взаимодействия:

$$W = z f(\eta) p^\nu \exp(-E/RT), \quad f(\eta) = 1, \ f(1) = 0, \quad 0 \leqslant \nu \leqslant 2, \tag{7}$$

и альтернативным условием прекращения горения [7]

$$p_2(1-\eta_2) = 0. \tag{8}$$

Здесь x — координата; p — давление; T — температура; ρ — плотность; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации; $\eta = (\rho_{M0} - \rho_M)/\rho_{M0}$ — полнота выгорания; q — теплота реакции; z, ν — кинетические коэффициенты; m — пористость; k — коэффициент фильтрации; c, c_V — теплоемкость и изохорная теплоемкость; индексы: f — пламя, g — газовая фаза, M — твердый реагент, P — продукт, 0, 1, 2 — состояние на входе, перед фронтом и за ним.

---

[1] Квазистационарность означает отсутствие частных производных по времени в уравнениях переноса. Правомерность такого приближения в задачах нестационарного фильтрационного горения обоснована в [7].

Условие (8) показывает два возможных случая распространения горения, когда фильтрация окислителя не обеспечивает полного сгорания твердого реагента в зоне пламени ($p_2 = 0$; $\eta_2 < 1$ — фильтрационный режим) и когда окислитель в зону горения поступает в избытке ($p_2 > 0$; $\eta_2 = 1$ — кинетический режим).

В общем случае скорость пламени не обязательно равна скорости подачи. Равенство устанавливается лишь в стационарных состояниях, для описания которых систему (1) — (8) следует дополнить кинематическим соотношением

$$u_f = u_*. \tag{9}$$

Граничные условия задачи (1) — (8) могут быть различными в зависимости от конструктивных особенностей и назначения реактора. Заданные в виде

$$\begin{aligned} &x = -x_f, \; T = T_0, \; p = p_0, \; \eta = 0, \\ &x = L - x_f, \quad \frac{dT}{dx} = 0, \qquad \rho_g u = g, \end{aligned} \tag{10}$$

они отвечают проточному по окислителю реактору с охлаждаемым входом и отводящим устройством на выходе, нарушающим сплошность движения твердофазных компонентов (здесь L — длина канала). Таким образом, при решении задачи в квазистационарном приближении зависимость процесса от времени носит неявный характер, т. е. проявляется через параметр $x_f(t)$, входящий в граничные условия. Величина его определяется уравнением

$$\frac{dx_f}{dt} = -(u_f - u_*) \tag{10а}$$

с начальным условием, определяющим место инициирования волны в канале

$$t = 0, \quad x_f = x_f(0). \tag{10б}$$

Интегральные соотношения. Решение будем искать в виде квазистационарной волны горения, распространяющейся по веществу со скоростью $u_f(x_f)$. Основываясь на предельной модели горения [8, 9], согласно которой смесь реагентов по мере продвижения в канале последовательно проходит через ряд характерных стадий, приближенно проинтегрируем уравнения (1) — (4) в пределах каждой из них. Найденные интегралы вместе с условиями сопряжения решений на границах выделенных зон определяют профиль скорости горения вдоль канала в виде некоторой функции $u_f/u_* = F(x_f)$. Ее сравнение с линией $u_f/u_* = 1$ позволяет не только определять количество и характер стационарных состояний, но и предсказывать возможное направление развития нестационарности в канале реактора.

При сопоставлении скоростей подачи и горения удобно в качестве масштабной использовать скорость адиабатного пламени $u_{\text{ад}}$, априорно определяемую по параметрам начального состояния. В случае $u_{\text{ад}} \gg u_*$ волна перемещается против потока и стабилизируется у входа (режим безотрывного горения). Для такого состояния характерно наличие значительных кондуктивных утечек теплоты из зоны реакции к охлаждаемому входу. Это ведет к снижению температуры пламени. При $u_{\text{ад}} \ll u_*$ конвективный теплоперенос преобладает над кондуктивным и определяющим становится саморазогрев движущейся активной смеси. При определенных условиях этот процесс завершается самовоспламенением и полным выгоранием одного из реагентов (режим самовоспламенения или индукционный).

Наряду с этими предельными случаями возможен промежуточный, при котором в части канала у входного сечения реализуется индукционный процесс, завершающийся не самовоспламенением, а догоранием смеси на фронте пламени (горение с отрывом пламени). В отличие от безотрывного горения в этом режиме волна в канале распространяется

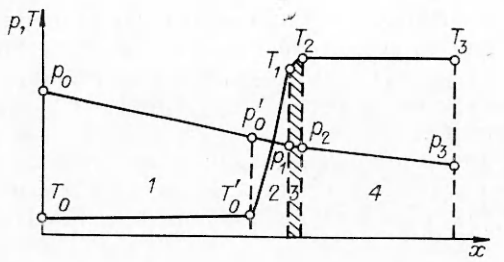

Рис. 2. Структура волны горения в режиме отрыва пламени.

Характерные области: *1* — индукционного разогрева, *2* — прогрева в волне горения, *3* — пламени, *4* — горячего продукта.

по смеси реагентов, предварительно прогретой в индукционной зоне до температуры $T_0' > T$. Индукционная зона, в пределах которой конвективный теплоперенос является определяющим, служит тепловым изолятором, блокирующим утечки теплоты от пламени к охлаждаемому входу. Здесь температура конечного продукта близка к адиабатической. Очевидно, что горение с отрывом пламени, содержащее в себе элементы перечисленных выше предельных режимов, отвечает общему случаю работы реактора горения (рис. 2).

Учитывая сказанное, определим скорость распространения горения в канале реактора. Используя граничные условия (10), найдем первые интегралы (1) и (4):

$$\rho_g u = g + \mu\rho_{M0}u_f(\eta_2 - \eta), \tag{11}$$

$$\lambda\frac{dT}{dx} = [c_V g + c_M\rho_{M0}u_f(1+\tau\eta_2)](T - T_2) + q\rho_{M0}u_f(\eta_2 - \eta). \tag{12}$$

Исключив с помощью (11) скорость фильтрации из формулы Дарси (2), получим уравнение фильтрации

$$\frac{dp^2}{dx} = -2R_gT\,[g + \mu\rho_{M0}u_f(\eta_2 - \eta)]/mk. \tag{13}$$

Выражения (3) и (13) упрощаются после перехода к температурной координате

$$\rho_{M0}u_f\frac{d\eta}{dT} = \frac{zp^\nu(T)\,\lambda\exp(-E/RT)}{[c_V g + c_M\rho_{M0}u_f(1+\tau\eta_2)](T - T_2) + q\rho_{M0}u_f(\eta_2 - \eta)}, \tag{14}$$

$$\frac{dp^2}{dt} = -\frac{2\lambda R_gT\,[g + \mu\rho_{M0}u_f(\eta_2 - \eta)]}{mk\,\{[c_V g + c_M\rho_{M0}u_f(1+\tau\eta_2)](T - T_2) + q\rho_{M0}u_f(\eta_2 - \eta)\}}. \tag{15}$$

После разделения переменных уравнение (14) может быть приближенно проинтегрировано с применением стандартных асимптотических приемов теории горения [10]. При интегрировании функция $p(T)$ аппроксимируется линейной зависимостью $p^2(T) = p_2^2 + \left(\frac{\partial p^2}{\partial T}\right)(T - T_2)$ [7], в которой коэффициент аппроксимации определяется уравнением (15). Интеграл (14) определяет скорость распространения горения в виде функции безразмерных переменных

$$\left(\frac{u_2}{u_*}\right)^2 = \frac{2\gamma\,\mathrm{Da}\,(1+\beta\Theta_2)^2\exp\left[\Pi\pi^2 + \Theta_2/(1+\beta\Theta_2)\right]}{\mathrm{Pe}\,\Pi^{\nu/2}(\eta_2 - \eta_0')^2}\,\Gamma\left(1 + \nu/2;\ \Pi\pi_2^2\right). \tag{16}$$

Здесь $\Theta = E(T - T_0)/RT_0^2$; $\pi = p/p_0$; $\beta = RT_0/E$; $\gamma = c_MT_0^2gE$; $\Pi = mkp_0^2\rho_{M0}u_f\eta_2/2\lambda R_gRT_2^3(g + \mu\rho_{M0}u_f\eta_2)$; $\mathrm{Da} = zp^\nu L\exp(-E/RT_0)/\rho_{M0}uf$ — число Дамкеллера; $\mathrm{Pe} = \rho_{M0}u_fc_ML/x$ — число Пекле; $\Gamma = \int_0^\infty t^{\nu/2}\exp(-t)\,dt$ — неполная гамма-функция.

Уравнение (16) является основным при исследовании фильтрационного реактора. Оно содержит ряд заранее неизвестных параметров π_2, Θ_2, η_0', η_2, величина которых определяется интегралами *(4)* и *(13)*, полученными при некоторых упрощающих предположениях (отсутствие кондуктивного переноса в зоне индукции, пренебрежимо малое фильтрационное сопротивление волны горения и др. [5]):

$$\pi_2^2 = 1 - (u_f\eta_2/u_*N)(1 + Gu_*/u_f\eta_2)\,\xi_s, \tag{17}$$

$$\eta_0' = \gamma\,[\tau G + (1 + \tau\eta_2)\,u_f/u_*]\,\Theta_0', \tag{18}$$

$$\Theta_0' = -\ln\left\{1 - \frac{2N\,\mathrm{Da}\left(1 - \pi_2^{2+\nu}\right)}{\gamma\,(2+\nu)\,(G + \eta_2 u_f/u_*)\,[\tau G + (1+\tau\eta_2)\,u_f/u_*]}\right\}, \tag{19}$$

$$\Theta_2 = \Theta_{\text{ад}} = (\eta_2 u_f/u_*)\,\gamma\,[\tau G + (1 + \tau\eta_2)\,u_f/n_*]. \tag{20}$$

Здесь $\xi = x/L$; $\tau = mc_V/c_M$; $G = g/\mu\rho_{M0}u_f$; $N = mkp_0^2/2\mu\rho_M u_f p_0 T_0 L$ — параметр фильтрации; индекс s соответствует условиям отрыва пламени.

Систему интегралов (16)—(20) следует дополнить соотношениями для определения расстояния от фронта пламени до входа в канал

$$\xi_f = \xi_s + \xi_h \tag{21}$$

и для вычисления протяженности зоны прогрева ξ_h, которая находится из температурного профиля в волне горения

$$T = T_0 + (T_{\text{ад}} - T_0)\exp\left\{[c_V g + c_M\rho_{M0}u_f(1 + \tau\eta_2)]\,\frac{x}{\lambda}\right\}$$

как расстояние от фронта пламени до сечения, где разность $T - T_0$ на два порядка ниже $T_{\text{ад}} - T_0$, т. е.

$$\xi_h = 4{,}6/\mathrm{Pe}\left[\tau G + (1 + \tau\eta_2)\,\frac{u_f}{u_*}\right]. \tag{22}$$

Среди полученных соотношений уравнение (17) имеет принципиальное значение, так как совместно с (8) определяет области существования кинетического и фильтрационного режимов горения. Анализ этих соотношений показывает, что процесс в канале завершается полным превращением твердого реагента, если

$$\xi_s < N\frac{u_*}{u_f},\ \pi_2^2 = 1 - \xi_s\frac{u_f}{u_*}N,\ \eta_2 = 1, \tag{23}$$

для фильтрационного режима

$$Nu_*/u_f < \xi_s \leqslant 1,\ \pi_2 = 0,\ \eta_2 = N\xi_s u_*/u_f < 1. \tag{24}$$

Смена режимов наступает при

$$\xi_s = \xi^0 = Nu_*/u_f,\ \pi_2 = 0,\ \eta_2 = 1. \tag{25}$$

Для стационарных состояний $\xi^0 = N$. Если смена режимов происходит на выходе реактора, то $\xi^0 = N = 1$. Очевидно, что улучшение условий фильтрации окислителя ($N > 1$) обеспечивает сохранение в реакторе кинетического режима горения («короткий» канал), а возрастание фильтрационного сопротивления ($N < 1$) сопровождается появлением недожога твердого реагента («длинный» канал).

Соотношения (16)—(24) (уравнения группы I) позволяют в квазистационарном приближении рассчитать спектр локальных значений скорости распространения горения вдоль канала в виде функции $u_f/u_* = F(\xi_f)$. Соотношения группы I пригодны только для расчетов скорости отрывного пламени, когда между фронтом горения и входом в канал существует зона индукции. При безотрывном горении зона индукции отсутствует, и процесс протекает в условиях интенсивного теплоотвода к охлаждаемому входу и при значительном снижении температуры пламени. Для ее расчета вместо (20) используется формула

$$\Theta_2 = \Theta_{\text{ад}}\left\{1 - \exp\left(-\left[\tau G + (1 + \tau\eta_2)\,\frac{u_f}{u_*}\right]\mathrm{Pe}\,\xi_f\right)\right\}, \tag{26}$$

полученная интегрированием уравнения энергии по зоне прогрева с учетом оттока теплоты на вход реактора.

При безотрывном горении индукционный нагрев смеси отсутствует ($\xi_s = 0$), поэтому, согласно (21), положение фронта пламени в канале определяется соотношением

$$\xi_f = \xi_h. \tag{27}$$

Причем величина ξ_h не может быть рассчитана по формуле (22), пригодной только для адиабатного пламени. Из (8) и (17) следует, что при данном режиме горения $\eta_2 = \pi_2 = 1$.

Выражения (16), (26) и (27) при $\eta_2 = \pi_2 = 1$, образующие группу уравнений II, позволяют рассчитать функцию $u_f/u_* = F(\xi_f)$ в непосредственной близости от входного сечения канала реактора.

Таким образом, полученные соотношения дают возможность вычислять локальные значения скорости распространения горения в любом сечении канала реактора и построить кривую распределения этих скоростей в координатах u_f/u_*, ξ_f. Согласно (16), распределение скоростей определяется кинетикой горения, поэтому в дальнейшем функциональную зависимость $u_f/u_* = F(\xi_f)$ будем называть кинетической кривой. Ее построение выполняется по следующим правилам:

1) задавая $\xi_s = 1 \div 0$, по соотношениям группы I вычисляются ξ_f и участок кинетической кривой, отвечающий горению с отрывом пламени;

2) вблизи входного сечения, где $\xi_s = 0$, расчет ведется по соотношениям группы II. Величина ξ_h задается возрастающей от $\xi_h = 0$. «Сшивка» (пересечение) участков кинетической кривой происходит в окрестности сечения $\xi_s = 0$. Найденная зависимость $\xi_s = 0$ дает возможность довести задачу до конца, определив нестационарные характеристики процесса. Действительно, при известной $u_f/u_*(\xi_f)$ и начальном условии (10б) закон перемещения волны горения в канале $\xi_f(\bar{t})$ определяется интегралом уравнения (10а)

$$\bar{t} = \int\limits_{\xi_f(0)}^{\xi_f} \frac{d\xi}{1 - u_f/u_*}, \quad \bar{t} = tu_*/L.$$

Так как все параметры задачи уже определены в виде функций от ξ_f, то полученный интеграл определяет их изменение во времени.

Однако принципиальное значение имеет все же промежуточный результат — кинетическая кривая, получив которую, как будет показано ниже, можно исследовать весь комплекс свойств реактора горения в стационарном и нестационарном режимах.

В общем случае кинетическая кривая имеет сложную Ω-образную форму (рис. 3) и пересекается с линией стационарных состояний $u_f/u_* = 1$ в трех точках, отвечающих безотрывному горению (A) и с отрывом пламени (B и C). Отсутствие высокотемпературных решений при $\xi_s \ll 1$ (ветвь OK на кинетической кривой соответствует низкотемпературному окислению) свидетельствует о тепловом срыве пламени вблизи охлаждаемого входа в канал реактора.

Различным положениям волны горения в канале отвечают различные скорости ее распространения. Изменения скорости происходят под действием нескольких факторов. С одной стороны, по мере удаления волны горения от входа повышается температура индукционного разогрева среды T_0'. Одновременно растет протяженность зоны фильтрации перед волной и снижается давление p_2 на ее фронте. При значительном удалении волны в глубь канала возможен переход к фильтрационному режиму горения ($p_2 = 0$, $\eta_2 < 1$), сопровождающемуся снижением конечной температуры T_2 из-за недожога твердого реагента. Индукционный разогрев смеси, согласно (16) и (18), ускоряет волну горения, а рост фильтрационного сопротивления индукционной зоны и снижение конечной температуры, напротив, замедляют ее. Соответственно этому

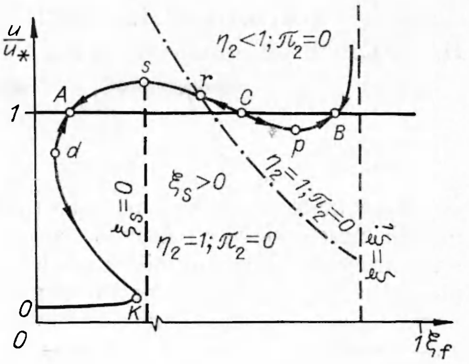

Рис. 3. Общий вид кинетической кривой.

Штрихпунктирная линия — граница перехода от кинетического к фильтрационному режиму. Стрелки обозначают направление движения волны горения в канале.

поведение кинетической кривой на различных ее участках отражает преобладающее влияние одного из перечисленных выше факторов. Например, убывание скорости горения на участке Sr вызвано падением давления окислителя на фронте пламени, а на участке rp — снижением конечной температуры вследствие недожога. Вблизи сечения $\xi = \xi_i$, где возможно самовоспламенение смеси, процесс саморазогрева в индукционной зоне интенсифицируется (резко возрастает T_0'), убывание скорости пламени сменяется ее ростом.

Адиабатическая длина индукции воспламенения ξ_i определяется интегрированием уравнения энергии (4) в приближении $E/RT_0 \gg 1$, $\lambda = 0$:

$$\xi_i = \frac{N}{G+\eta_2}\left\{1 - \left[1 - \frac{(2+\nu)(G+\eta_2)\,\eta_2\,[1-\exp(-\Theta_{\text{ад}})]}{2N\,\mathrm{Da}\,\Theta_{\text{ад}}}\right]^{\frac{2}{2+\nu}}\right\}. \qquad (28)$$

В процессе эволюции кинетической кривой при вариации критериев Pe и Da изменяются и стационарные состояния. При этом возможны предельные случаи, когда фронт пламени располагается на выходе из канала ($\xi_s = 1$), на границе зон полного выгорания и недожога ($\xi_s = N$) или в сечении, отвечающем переходу от безотрывного горения к горению с отрывом пламени ($\xi_s = 0$). Этим состояниям соответствуют функциональные зависимости вида $\mathrm{Pe} = \varphi(\mathrm{Da})$, определяемые системой уравнения группы I при $u_f/u_* = 1$ и перечисленных значениях ξ_s. Эти зависимости составляют основу классификации стационарных режимов реактора в плоскости Pe — Da, разделяя ее на области с различным характером протекания процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мержанов А. Г.** Успехи химии, 1976, 65, 5, 327.
2. **Чечило Н. М., Хвиливицкий Р. Я., Ениколопян Н. С.** Докл. АН СССР, 1972, **204**, 5, 1180.
3. **Канторович Б. В.** Основы теории горения и газификации твердого теплива.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
4. **Сухов Г. С., Ярин Л. П.** Докл. АН СССР, 1978, **243**, 6, 1442.
5. **Столярова Н. Н., Сухов Г. С., Ярин Л. П.** ФГВ, 1981, **17**, 6, 68.
6. **Гужпев А. В., Солдаткина Н. Н., Сухов Г. С.** ФГВ, 1986, **23**, 2, 83.
7. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** Докл. АН СССР, 1974, **215**, 3, 612.
8. **Хайкин Б. И., Румянов Э. Н.** ФГВ, 1975, **11**, 5, 671.
9. **Бутаков А. А., Максимов Э. Н., Шкадинский К. Г.** ФГВ, 1978, **14**, 1, 62.
10. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др.** Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.

Поступила в редакцию 5/V 1986,
после доработки — 27/XI 1986