

УДК 51-73:536.244:662.741.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ТВЕРДОГО ПИРОЛИЗУЮЩЕГОСЯ ТОПЛИВА

Е. А. Салганский, Е. В. Полианчик, Г. Б. Манелис

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

Предложена модель стационарного горения смеси частиц пиролизуемого твердого топлива с инертным материалом в противотоке газообразного окислителя. Химическая схема включает в себя пиролиз исходного топлива с образованием коксового остатка и газообразных продуктов (пиролизной смолы), окисление пиролизной смолы, окисление коксового остатка. Рассматривается процесс в бесконечном неадиабатическом реакторе. Одномерная однотемпературная модель включает в себя уравнения сохранения энергии системы и массы каждого компонента. Исходную систему уравнений решали для каждого типа тепловой структуры волны горения (нормальная и инверсная) асимптотическим методом с использованием приближения узкой зоны горения. Получены аналитические выражения, связывающие основные макрокинетические параметры процесса. Показано, что при малом содержании инертного компонента (в параметрической области инверсных волн) реализуется структура с полным протеканием пиролиза в зоне, отстоящей от фронта горения. В области нормальных волн наблюдается более полное сгорание топлива, что обеспечивается окислением части пиролизных смол.

Ключевые слова: фильтрационное горение, газификация, пиролиз, твердое топливо, макрокинетика.

ВВЕДЕНИЕ

Фильтрационное горение твердых органических топлив в потоке газообразного окислителя — сложный процесс, как правило, включающий стадию пиролиза исходного топлива. При моделировании фильтрационного горения твердого топлива очень сложно учесть все стадии, поэтому большая часть существующих моделей процесса рассматривает лишь главную стадию процесса — горение коксового остатка [1–3]. Однако топлив, представляющих собой практически чистый кокс, очень мало. Большинство реальных топлив содержат как органическую часть, так и влагу. При горении натуральных твердых топлив реализуется стадия пиролиза, которая в зависимости от условий может приводить к образованию различных количеств твердых, жидких и газообразных продуктов, что, в свою очередь, влияет на характеристики процесса. Вследствие сложности процесса выполнено очень мало работ по

исследованию влияния стадии пиролиза на поведение волны фильтрационного горения твердых органических топлив.

Стадия пиролиза твердого топлива учитывалась при моделировании тления [4, 5]. В работе [4] представлены результаты численных расчетов по одномерной двухтемпературной математической модели тлеющего горения твердого топлива. Кинетическая схема учитывает следующие реакции: окисление и пиролиз топлива с образованием коксового остатка и газообразных продуктов; окисление кокса с образованием золы и газообразных продуктов. Модель включает уравнения сохранения энергии и массы твердой и газовой фаз, уравнения сохранения массы окислителя в общем потоке газа и на поверхности твердого топлива. В расчетах были использованы экспериментальные данные из работы [6]. Изучено воздействие скорости газа, кинетических коэффициентов, концентрации окислителя и свойств топлива (теплоемкость, плотность, теплопроводность и диаметр пор) на характеристики процесса. В расчетах реакция окисления кокса с образованием золы вызывала увеличение температуры, что приводило к переходу тления в горение. Из-за того что модель не учитывает газовые реакции, типичные для горения, расчет прекращался, как только начиналась реакция окисления

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ (МК-3125.2011.3), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы ГК № 14.740.11.1093 и Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.А18.21.2014).

© Салганский Е. А., Полианчик Е. В., Манелис Г. Б., 2013.

кокса. Поэтому представленные результаты не касаются случаев, в которых зола является достаточно существенным компонентом материала.

В работе [5] было показано существование трех тепловых структур волны тления: reaction-leading smolder wave structure, merged smolder wave structure и reaction-trailing structure, которые по физическому смыслу полностью аналогичны тепловым структурам волны фильтрационного горения: нормальной, переходной и инверсной [7].

Пиролиз твердых органических топлив — сложный процесс, на характеристики которого влияют многие факторы: природа топлива, температура, давление и т. д. В литературе представлено большое количество работ по экспериментальному и теоретическому изучению пиролиза древесины и ее основных составляющих. В работе [8] проведено сравнение данных экспериментального исследования пиролиза сухой березы с результатами теоретического анализа пиролиза древесины по следующим моделям:

А) четыре независимые параллельные реакции с образованием фиксированного количества газообразных, жидких и твердых продуктов;

В) после образования промежуточной фазы проходят две параллельные реакции образования газообразных и твердых продуктов или жидких продуктов;

С) разложение древесины описывается тремя параллельными реакциями образования газообразных, жидких и твердых продуктов;

Д) самая простая модель, описывающая пиролиз древесины одной брутто-реакцией, с образованием фиксированного количества газообразных, жидких и твердых продуктов.

Для моделей А и Д доля образующегося коксового остатка задается фиксированной, а модели В и С включают параллельные реакции, поэтому выход коксового остатка может меняться. Экспериментальное изучение пиролиза цилиндрических образцов сухой березы проводили в инертной среде при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ с постоянной скоростью подъема температуры $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. В работе [8] показано, что результаты, полученные с использованием модели А, наиболее близко отражают экспериментальные данные.

На рис. 1 представлена схема фильтрационного горения твердого органического топ-

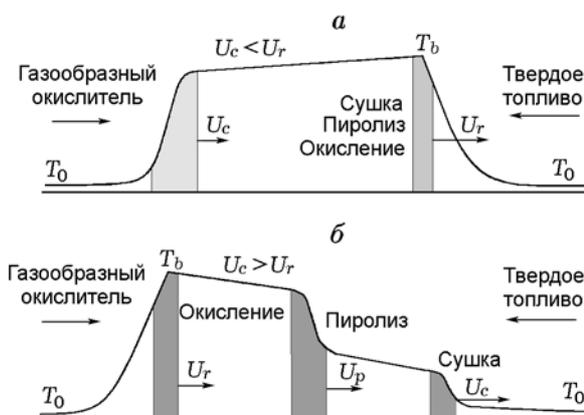


Рис. 1. Схема тепловых структур волны фильтрационного горения твердого топлива:
а — нормальная структура, б — инверсная структура

лива в потоке газообразного окислителя, движущегося относительно топлива в одном направлении с перемещающейся по топливу зоной горения. В общем случае твердое органическое топливо состоит из горючей и негорючей (например, зола) частей. По мере продвижения волны горения по пористому материалу исходное топливо, нагреваясь, подвергается пиролизу с образованием твердого коксового остатка и газообразных продуктов; в присутствии кислорода в высокотемпературной зоне продукты пиролиза и исходное топливо могут окисляться. Тепло химических реакций передается в слой исходного пористого материала за счет межфазного теплообмена (путем конвективного переноса с потоком горячих газов) и за счет теплопроводности и вызывает протекание в них реакций, сопровождаемых собственным тепловыделением. За зоной горения остаются твердые продукты сгорания, содержащие негорючий компонент и, в общем случае, непрореагировавший горючий остаток. При этом во всех процессах имеются потери тепла из горячих зон в окружающую среду.

В случае, когда в системе отсчета, связанной с зоной горения, газообразный окислитель и твердое горючее движутся навстречу друг другу, возможны различные тепловые структуры волны горения [7] (см. рис. 1). Нормальная волна горения реализуется, когда теплоемкость потока твердой фазы превышает теплоемкость потока газовой фазы; в этом случае тепло из зоны горения выносится преимущественно твердыми продуктами. Инверсная вол-

на горения наблюдается, когда теплоемкость потока твердой фазы меньше теплоемкости потока газовой фазы; в этом случае тепло из зоны горения отводится преимущественно газообразными продуктами. Реализовать ту или иную тепловую структуру довольно просто, варьируя содержание инертного компонента в какой-либо фазе.

При горении углеродного топлива в потоке воздуха при массовом содержании горючей части в зоне горения менее $\approx 20\%$ скорость распространения конвективной волны теплообмена (U_c) меньше скорости фронта горения (U_r). Тепло, выделяющееся в зоне горения, остается в твердых продуктах, а исходное топливо попадает в зону горения практически при начальной температуре (T_0) и очень быстро достигает максимальной температуры (T_b). В зоне горения одновременно происходят сушка, пиролиз и окисление топлива. При содержании горючей части более 20% скорость распространения конвективной волны теплообмена больше скорости фронта горения. Тепло из зоны химических реакций выносится газообразными продуктами, и перед зоной горения имеется протяженная бескислородная высокотемпературная область. В случае инверсной волны каждая стадия процесса (сушка, пиролиз (U_p), окисление топлива) проходит в своем температурном интервале и в своей пространственной области, при этом влияние отдельной стадии на другие сводится к изменению потоков реагентов и выделению/поглощению тепла в определенных зонах. Такая важная особенность фильтрационного горения твердых топлив позволяет объединить в одном процессе несколько последовательно протекающих процессов (сушка, пиролиз, окисление топлива и т. д.) [9].

Цель настоящей работы — теоретическое описание фильтрационного горения твердого топлива с учетом стадии пиролиза.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Вследствие сложности изучаемого процесса использованы упрощающие допущения, которые позволяют трактовать качественные закономерности явления при изменении управляющих параметров. Основные допущения:

— стационарный процесс в бесконечном неадиабатическом реакторе, т. е. волна распространяется по топливу с постоянной скоростью, определяемой скоростью подачи окислителя, ширина волны горения много меньше длины

реактора;

— одномерная модель, т. е. учитывается только распределение температуры и концентраций по одной пространственной координате, направление которой совпадает с направлением газового потока;

— однотемпературная модель, т. е. скорость межфазного теплообмена полагается настолько большой, что температуры газа и твердой фазы достаточно быстро выравниваются в любой точке реактора;

— малый перепад давления в реакторе, т. е. давление в реакторе постоянно и равно 1 атм; при этом массовый расход газа на входе в реактор задается постоянным;

— пренебрежение диффузионными членами по сравнению с конвективным переносом тепла и массы в газе;

— представление скоростей химических реакций в виде зависимостей аррениусовского типа с первым порядком по концентрации каждого реагента.

Эти допущения широко используются при описании фильтрационного горения твердого топлива с одной химической реакцией и детально обсуждались в работах [1, 2, 10].

Для поиска аналитического решения мы упростили поставленную задачу, выделив основные стадии процесса. Рассматривается горение смеси частиц твердого топлива с инертным материалом в противотоке газообразного окислителя. В качестве окислителя взят воздух. Твердое топливо при нагревании пиролизуется, образуя твердый коксовый остаток (углерод) и газообразные продукты (пиролизные смола и газ). Химическая схема включает следующие реакции:

- 1) пиролиз исходного топлива с образованием твердого коксового остатка и газообразных и жидких продуктов (далее, не конкретизируя состава этих продуктов, называем их пиролизными смолами);
- 2) окисление пиролизных смол кислородом воздуха с образованием газообразных продуктов горения;
- 3) окисление коксового остатка кислородом воздуха с образованием преимущественно CO в случае инверсной волны горения и CO₂ в случае нормальной волны.

Такая упрощенная схема включает минимальный набор реакций, необходимых для исследования влияния стадии пиролиза на

фильтрационное горение твердых органических топлив, но при этом она позволяет получить решение без привлечения численных методов. Полагаем, что пиролиз исходного топлива протекает как одна простая реакция с фиксированным выходом коксового остатка (модель D в работе [8]). При нормальной структуре тепловой волны коксовый остаток сгорает полностью, при этом возможно поступление непрореагировавшего кислорода в зону пиролиза. Причем, в силу большей реакционной способности непиролизованного топлива по сравнению с коксовым остатком, при температуре, когда коксовый остаток практически не реагирует, возможно окисление как пиролизных смол, так и исходного топлива. Однако, учитывая отсутствие диффузионных ограничений на реакцию кислорода с пиролизными смолами, будем полагать скорость реакции кислорода с пиролизными смолами существенно выше, чем у реакции с исходным топливом. Поэтому для упрощения химической схемы рассматриваем только реакцию окисления пиролизных смол.

С учетом сделанных допущений модель включает в себя (в системе координат, связанной с фронтом горения):

— уравнение сохранения энергии системы:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{dT}{dz} (S - F) - \alpha(T - T_0) + q = 0, \quad (1)$$

где $S = u \sum_j \rho_{sj} c_{sj}$ — теплоемкость потока

твердой фазы (суммирование по всем компонентам), $F = v \sum_j \rho_{gj} c_{gj}$ — теплоемкость

потока газовой фазы (суммирование по всем компонентам), $q = Q_c W_c + Q_t W_t + Q_p W_p$;

— уравнения баланса массы коксового остатка, кислорода и пиролизных смол в составе твердого топлива и в газовой фазе:

$$-u \frac{d\rho_c}{dz} + W_c - W_p = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d\rho_x v}{dz} + W_c + W_t = 0, \quad (3)$$

$$-u \frac{d\rho_t s}{dz} + W_p = 0, \quad (4)$$

$$\frac{d\rho_t g v}{dz} + W_t - W_p = 0; \quad (5)$$

— выражение для расхода инертного компонента газа (азота):

$$\rho_n v = G_n^0. \quad (6)$$

Скорости реакций окисления коксового остатка кислородом воздуха, пиролиза топлива и окисления смол кислородом воздуха задаются формулами

$$W_c = k_0^c \rho_x \rho_c \exp(-E_c/RT),$$

$$W_p = k_p^0 \rho_t \exp(-E_p/RT),$$

$$W_t = k_t^0 \rho_x \rho_t g \exp(-E_t/RT).$$

Система замыкается следующими граничными условиями:

$z = -\infty$:

$$T = T_0, \quad \rho_x = \rho_x^0, \quad \rho_n = \rho_n^0, \quad \rho_d = \rho_t = 0;$$

$z = +\infty$:

$$T = T_0, \quad \rho_c = 0, \quad \rho_i = \rho_i^0, \quad \rho_f = \rho_f^0.$$

В приведенных выше формулах v — скорость газа, м/с; u — скорость твердой фазы, м/с; T — температура, К; z — пространственная координата, м; ρ — плотность (концентрация) вещества, моль/м³; c — удельная теплоемкость, Дж/(моль·К); Q — тепловой эффект реакций, Дж/моль; W — скорость реакции, моль/(м³·с); G — расход газового компонента, моль/(м²·с); α — эффективный коэффициент теплоотдачи в окружающую среду, Вт/(м³·К); λ — эффективный коэффициент теплопроводности твердой фазы, Вт/(м·К). Индексы: s — твердая фаза, g — газ, f — исходное топливо, c — кокс, i — инертный твердый компонент, t — смолы, d — диоксид/монооксид углерода, n — азот воздуха, x — кислород, b — значение в зоне горения, p — значение в зоне пиролиза, 0 — начальное состояние.

Поставленную задачу рассмотрим для типичных тепловых структур волны фильтрационного горения: инверсной и нормальной (см. рис. 1).

ИНВЕРСНАЯ ТЕПЛОВАЯ СТРУКТУРА ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

В случае инверсной тепловой структуры зоны пиролиза и горения разделены в пространстве (рис. 2). При отсутствии теплопотерь в адиабатическом реакторе система не

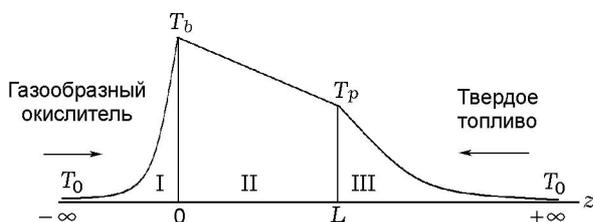


Рис. 2. Инверсная волна горения:

I — зона остывания твердых продуктов реакции, II — зона кокса между фронтами горения и пиролиза, III — зона остывания газообразных продуктов реакции

имеет стационарного состояния: если тепловой эффект горения коксового остатка выше, чем поглощение тепла при пиролизе, фронт пиролиза движется с постоянной скоростью, превышающей скорость фронта горения. Наличие теплопотерь приводит к тому, что в системе становится возможным стационарное состояние. При этом фронт пиролиза фиксируется на некотором расстоянии L от фронта горения и волна, включающая зоны пиролиза и горения, распространяется по реактору с постоянной скоростью. Кинетическая схема состоит в этом случае из двух реакций: пиролиз исходного топлива и окисление коксового остатка, причем каждая реакция идет в своей области. Поэтому волну горения можно разделить на три зоны: I — зона остывания твердых продуктов реакции, II — зона кокса между фронтами горения и пиролиза, III — зона остывания газообразных продуктов реакции (см. рис. 2).

Рассмотрим процесс в системе отсчета, в которой фронт горения покоится и, следовательно, газовый поток направлен по пространственной координате z , а поток твердых материалов движется ему навстречу. Исходное топливо поступает в зону III при начальной температуре и нагревается за счет теплообмена с газообразными продуктами. При нагревании топливо пиролизуется, и этот процесс заканчивается вблизи некоторой температуры T_p (при $z = L$). В зону II попадает коксовый остаток, а газообразные продукты пиролиза уносятся газовым потоком. В зоне II кислорода в газе нет, он полностью расходуется, так как в этой зоне температура высокая и присутствует углерод, образовавшийся в зоне пиролиза. Из зоны II углерод поступает во фронт горения, где реагирует с кислородом в кинетическом режиме. Вследствие резкого снижения температуры

твердой фазы в зоне I в общем случае, несмотря на присутствие кислорода, может оставаться непрореагировавший углерод. В свою очередь, газообразный окислитель, содержащий кислород, подается в зону I при начальной температуре. За счет межфазного теплообмена с твердыми продуктами газ нагревается, и в зоне горения (при $z = 0$) кислород полностью расходуется в реакции с углеродом.

Зоны прогрева

При большой энергии активации химических реакций, ввиду сильной зависимости скорости реакции от температуры, в волне фильтрационного горения можно пренебречь скоростью тепловыделения всюду, за исключением узких областей вблизи зон реакции. Поэтому для зон прогрева I–III пренебрегаем в уравнении (1) скоростью тепловыделения и оно принимает вид

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{dT}{dz} (S - F) - \alpha(T - T_0) = 0. \quad (7)$$

Отметим, что в рамках допущений модели разница между теплоемкостями потоков твердой и газовой фаз $S - F$ остается постоянной во всех трех зонах, несмотря на то, что сами теплоемкости потоков фаз меняются. Так, в зоне I

$$S_I = u(\rho_i c_i + \rho_c^* c_c), \quad F_I = v(\rho_n^0 c_n + \rho_x^0 c_x),$$

в зоне II

$$S_{II} = u(\rho_i c_i + \rho_c^0 c_c), \quad F_{II} = v(\rho_n c_n + \rho_d c_d).$$

Тогда

$$\begin{aligned} S - F &= u(\rho_i c_i + \rho_c^* c_c) - v(\rho_n^0 c_n + \rho_x^0 c_x) = \\ &= u(\rho_i c_i + \rho_c^0 c_c) - v(\rho_n c_n + \rho_d c_d), \end{aligned}$$

если $u(\rho_c^0 - \rho_c^*)c_c + v\rho_x^0 c_x = v\rho_d c_d$, т. е. с той точностью, с какой энтальпия реакции не зависит от температуры. Отметим также, что, хотя в общем случае эффективный коэффициент теплопроводности λ различен во всех зонах теплообмена, в дальнейшем, не теряя качественных особенностей физической задачи, для простоты полагаем его постоянным.

Решение уравнения (7) имеет вид

$$T = A \exp(m_1 z) + B \exp(m_2 z) + T_0,$$

где собственные числа

$$m_{1,2} = -(S - F) \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4\alpha\lambda/(S - F)^2}}{2\lambda}. \quad (8)$$

Инверсная структура волны горения реализуется при условии $F - S > 0$, а нормальная — при $F - S < 0$. Согласно граничному условию для зоны I $z = (-\infty; 0)$, $T = (T_0, T_b)$ зависимость температуры T от координаты z волны фильтрационного горения принимает вид

$$T_I = T_0 + (T_b - T_0) \exp(m_1 z). \quad (9)$$

Аналогично из граничного условия $z = (0; L)$, $T = (T_b, T_p)$ и общего решения уравнения (7) имеем выражение для температуры в зоне II:

$$T_{II} = T_0 + \{[T_b - T_0][\exp(m_2 L) \exp(m_1 z) - \exp(m_1 L) \exp(m_2 z)] + (T_p - T_0)[\exp(m_2 z) - \exp(m_1 z)]\} / [\exp(m_2 L) - \exp(m_1 L)]. \quad (10)$$

Для зоны III граничные условия $z = (L; +\infty)$, $T = (T_p, T_0)$ приводят к выражению

$$T_{III} = T_0 + \frac{T_p - T_0}{\exp(m_2 L)} \exp(m_2 z). \quad (11)$$

Зона горения (зона окисления углерода)

В зоне горения (в малой окрестности $z = 0$) происходит окисление углерода кислородом воздуха согласно реакции $C + (1/2)O_2 = CO$. Здесь выделяется основная часть тепла реакции окисления коксового остатка, температура максимальна и скорость реакции велика. Реакция протекает в узком интервале температур, примыкающем к температуре горения T_b . Из зоны реакции тепло передается теплопроводностью в зоны прогрева. В узкой зоне реакции производная температуры изменяется от конечного положительного значения со стороны твердых продуктов реакции до конечного отрицательного значения (стремящегося к нулю при уменьшении уровня теплопотерь) с обратной стороны. Быстрое изменение производной температуры на коротком пространственном промежутке означает большой вклад теплопроводности в перенос тепла. Благодаря этому в зоне горения в уравнении (1) можно пренебречь вкладом конвективного потока тепла (в зоне реакции перепад температур мал) и членом, отвечающим за теплопотери (ввиду малой

ширины зоны реакции), по сравнению с вкладом теплопроводности. Таким образом, в зоне горения уравнение (1) принимает вид

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + Q_c W_c = 0 \quad (12)$$

($W_t = 0$, так как пиролизных смол в этой зоне нет).

В случае окисления углерода кислородом воздуха согласно реакции $C + (1/2)O_2 = CO$ уравнение баланса массы углерода (3) имеет вид

$$\frac{d\rho_x v}{dz} + \frac{1}{2} W_c = 0.$$

Подставляя в (12) значение W_c из последнего уравнения и интегрируя его по узкой зоне от $z = -\delta$ до $z = +\delta$, запишем

$$\lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=+\delta} - \lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=-\delta} = 2Q_c G_x \Big|_{z=+\delta} - 2Q_c G_x \Big|_{z=-\delta}. \quad (13)$$

Первое слагаемое в левой части выражения (13) получаем, дифференцируя выражение (10), второе — дифференцируя (9) по координате и устремляя δ к нулю. С учетом граничных условий для инверсной волны горения и непрерывности температуры в зоне горения (т. е. $T|_{z=-\delta} = T|_{z=+\delta}$) находим

$$T_b = T_0 + \frac{T_p - T_0}{\exp(m_1 L)} + \frac{2Q_c G_x^0 [\exp((m_2 - m_1)L) - 1]}{\lambda(m_2 - m_1)}. \quad (14)$$

В отсутствие теплопотерь ($\alpha \rightarrow 0$, $L \rightarrow \infty$) выражение (14) переходит в известное выражение для температуры горения в адиабатическом реакторе [1]

$$T_b = T_0 + \frac{2Q_c G_x^0}{F - S}.$$

Зона пиролиза

Рассмотрим зону пиролиза ($z = L$). Здесь пиролиз исходного топлива протекает в интервале температур, близких к T_p , с образованием коксового остатка и газообразных продуктов (пиролизная смола). Фронт пиролиза фиксируется на расстоянии L от фронта горения, и

его ширина в силу резкой температурной зависимости реакции много меньше ширины зоны прогрева. При достаточно большом тепловом эффекте пиролиза топлива можно пренебречь в уравнении (1) вкладом изменения конвективного потока тепла по сравнению с членом, описывающим тепловой источник. Тогда уравнение сохранения энергии системы для зоны пиролиза будет аналогично (12):

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + Q_p W_p = 0. \quad (15)$$

Подставляя из уравнения (4) значение W_p и интегрируя уравнение (15) по бесконечно узкой зоне от $z = L - \delta$ до $z = L + \delta$, с учетом граничных условий для инверсной волны горения получаем

$$T_p = T_0 + (T_b - T_0) \exp(m_2 L) + \frac{Q_p \rho_t^0 u [\exp((m_2 - m_1)L) - 1]}{\lambda(m_2 - m_1)}. \quad (16)$$

Связь концентраций компонентов

Поскольку в принятой нами модели потоки компонентов, участвующих в реакции, связаны одним стехиометрическим уравнением, можно через поток одного компонента выразить потоки остальных. Следовательно, для зоны горения, где проходит реакция окисления коксового остатка $C + (1/2)O_2 = CO$, можно выразить поток коксового остатка $u\rho_c$ через поток кислорода $v\rho_x$. Для этого в уравнение (3) подставим уравнение (2), полагая в последнем $W_p = 0$ (пиролиз топлива прошел полностью), а в уравнении (3) — $W_t = 0$ (в случае инверсной волны кислород полностью расходуется в зоне горения кокса и окисления пиролизных смол не происходит). В результате имеем уравнение

$$\frac{d\rho_x v}{dz} = -\frac{u}{2} \frac{d\rho_c}{dz}.$$

Его граничные условия

$$z = -\infty: \rho_x = \rho_x^0, \quad \rho_c = \rho_c^*$$

(в общем случае в инверсной волне за фронтом горения может оставаться недогоревший кокс);

$$0 < z < L: \rho_x = 0, \quad \rho_c = \rho_c^0$$

(в случае инверсной волны кислород во фронте горения расходуется полностью). Интегрируя уравнение с учетом граничных условий, получаем выражение

$$\rho_c^* = \rho_c^0 - 2G_x^0/u, \quad (17)$$

которое определяет связь концентрации непрореагировавшего углерода, начальной концентрации кислорода в газовом потоке и скорости распространения волны u (которая нами еще не определена).

Связь температуры и концентрации реагентов в зоне горения

Как отмечалось ранее, в узкой зоне горения заметный вклад в уравнение (1) вносят только члены, отвечающие за теплопроводность и тепловыделение. То есть уравнение (1) в зоне горения согласно (12) можно записать в виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + Q_c W_c = 0.$$

Уравнение неразрывности для расхода кислорода (3) в зоне горения в случае инверсной волны выглядит следующим образом:

$$\frac{d\rho_x v}{dz} + \frac{W_c}{2} = 0. \quad (18)$$

Граничные условия для зоны горения: $z = (-\delta, 0)$, $T = (T_*, T_b)$, $\rho_x = (\rho_x^0, \rho_x^*)$, где T_* — температура, при которой начинается заметное тепловыделение, ρ_x^* — концентрация окислителя при $z = 0$ ($\rho_x^* \neq 0$ вследствие наличия теплопотерь).

Исключая W_c из уравнений (12) и (18), получаем

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} - 2Q_c \frac{d\rho_x v}{dz} = 0,$$

а после интегрирования его по координате имеем

$$\lambda \frac{dT}{dz} = 2Q_c G_x + C_1. \quad (19)$$

Константу C_1 находим из условия $\lambda \frac{dT_{II}}{dz} \Big|_{z=+\delta} = C_1$ при $z = +\delta$ ($\rho_x = 0$), принимая во внимание уравнение (13):

$$C_1 = (T_b - T_0)\lambda m_1 - 2Q_c G_x^0.$$

Разделим (19) на (18):

$$\frac{dT}{d\rho_x v} = -2 \frac{2Q_c G_x + C_1}{\lambda W_c}.$$

В этом уравнении переменные разделяются, и его можно проинтегрировать с учетом граничных условий:

$$\int_{T_0}^{T_b} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) dT = - \int_{G_x^0}^{G_x^*} \frac{4Q_c G_x + 2C_1}{\lambda k_0^c \rho_x \rho_c} d\rho_x v.$$

Интегрирование в первом интеграле можно продлить до T_0 , так как подынтегральная функция при температурах, меньших T_* , быстро стремится к нулю. Воспользуемся преобразованием Франк-Каменецкого (разложение показателя экспоненциальной функции в ряд Тейлора вблизи максимума) [11] для приближенного вычисления левого интеграла. Для нахождения правого интеграла подставим ρ_c из (17). В итоге получаем

$$\frac{RT_b^2}{E_c} \exp\left(-\frac{E_c}{RT_b}\right) = \frac{2Q_c u v}{\lambda k_0^c} \ln\left(\frac{\rho_c^0 - 2\rho_x^* v/u}{\rho_c^*}\right) + \quad (20)$$

$$+ \frac{[(T_b - T_0)\lambda m_1 - 2Q_c G_x^0]v}{\lambda k_0^c \rho_c^0} \ln\left(\frac{\rho_c^0 - 2\rho_x^* v/u}{\rho_x^*} \frac{\rho_x^0}{\rho_c^*}\right).$$

Уравнение (20) дает связь между температурой горения и кинетическими характеристиками реакции окисления коксового остатка. В уравнении осталась неопределенной концентрация кислорода ρ_x^* при $z = 0$. Определим ее из уравнения (19), используя условие $dT/dz = 0$, $\rho_x = \rho_x^*$ при $z = 0$:

$$\rho_x^* = \rho_x^0 - \frac{(T_b - T_0)\lambda m_1}{2vQ_c}. \quad (21)$$

Связь температуры и концентрации реагентов в зоне пиролиза

Уравнение сохранения энергии (1) для зоны пиролиза перепишем аналогично (15):

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + Q_p W_p = 0.$$

В этой области проходит только одна реакция — пиролиз исходного топлива с образованием коксового остатка и газообразных продуктов. Пиролизующаяся часть топлива превращается в пиролизную смолу, которая уносится с газообразными продуктами, и в коксовый остаток. Уравнение неразрывности для пиролизующейся части топлива имеет вид (4). Запишем граничные условия для зоны пиролиза: $z = (L, L + \delta)$, $T = (T_p, T_*)$, $\rho_{ts} = (\rho_{ts}^*, \rho_{ts}^0)$, где T_* — температура, при которой начинается заметное превращение топлива.

Исключим W_p из уравнений:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} = -Q_p u \frac{d\rho_{ts}}{dz}.$$

Проинтегрировав это соотношение по координате, будем иметь

$$\lambda \frac{dT}{dz} = -Q_p u \rho_{ts} + C_2. \quad (22)$$

Константу C_2 находим из условия $\rho_{ts} = 0$: $\lambda \frac{dT_{II}}{dz} \Big|_{z=L-\delta} = C_2$ при $z = (L - \delta)$, используя, аналогично (13), связь производных температуры для зоны пиролиза:

$$C_2 = (T_p - T_0)m_2 + Q_p \rho_{ts}^0 u.$$

Разделим (22) на (4):

$$\frac{dT}{ud\rho_{ts}} = -\frac{C_2 - Q_p u \rho_{ts}}{\lambda W_p}.$$

Разделяя переменные и расставляя пределы интегрирования, запишем

$$\int_{T_p}^{T_0} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) dT = -\frac{u}{\lambda k_p^0} \int_{\rho_{ts}^*}^{\rho_{ts}^0} \frac{C_2 - Q_p u \rho_{ts}}{\rho_{ts}} d\rho_{ts}.$$

Выполнив выкладки, аналогичные (20), получаем уравнение

$$\frac{RT_p^2}{E_p} \exp\left(-\frac{E_p}{RT_p}\right) = \frac{u}{\lambda k_p^0} \left[(T_p - T_0)m_2 \ln \frac{\rho_{ts}^0}{\rho_{ts}^*} + Q_p \rho_{ts}^0 u \left(\ln \frac{\rho_{ts}^0}{\rho_{ts}^*} - 1 \right) + Q_p \rho_{ts}^* u \right], \quad (23)$$

которое отражает связь между температурой пиролиза и кинетическими характеристиками реакции пиролиза исходного топлива.

В случае положительного значения теплового эффекта пиролиза в точке $z = L$ производная температуры по координате может обращаться в нуль ($\rho_{ts}^* \neq 0$ вследствие теплопотерь). Концентрацию пиролизных смол в этой точке находим из уравнения (20): $dT/dz = 0$, $\rho_{ts} = \rho_{ts}^*$, откуда получаем

$$\rho_{ts}^* = \rho_{ts}^0 + \frac{(T_p - T_0)m_2}{uQ_p}, \quad Q_p > 0. \quad (24)$$

В случае отрицательного или малого положительного значения теплового эффекта пиролиза производная температуры по координате не обращается в нуль в точке $z = L$. Для нахождения L и концентрации смол в этой точке воспользуемся тем, что концентрация пиролизных смол заметно изменяется в очень узком интервале вблизи координаты $z = L$. Поэтому для оценки величины L будем полагать, что реакция пиролиза топлива заканчивается при $\rho_{ts}^* = \varepsilon \rho_{ts}^0$, где $\varepsilon \ll 1$. В нижеследующих примерах полагаем $\varepsilon = 0.01$:

$$\rho_{ts}^* = 0.01\rho_{ts}^0, \quad Q_p < 0. \quad (25)$$

В случае инверсной волны решаем систему уравнений (8), (14), (16), (17), (20) и (22)–(25). Решение позволяет однозначно определить температуру в зоне горения T_b , температуру в зоне пиролиза T_p , скорость волны горения u , расстояние между фронтами горения и пиролиза L в случае инверсной волны горения. Полученные аналитические выражения связывают постоянные теплофизические параметры смеси, кинетические характеристики химических реакций и управляющие параметры (расход газа, состав твердой и газовой фаз, уровень боковых теплопотерь) с характерными температурами и скоростью волны горения.

Температурные профили инверсной волны горения определяются выражением (9) при $z \in (-\infty; 0)$, выражением (10) при $z \in (0; L)$ и выражением (11) при $z \in (L; +\infty)$.

ИНВЕРСНАЯ ТЕПЛОВАЯ СТРУКТУРА ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ. СЛУЧАЙ НУЛЕВОГО ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ПИРОЛИЗА

Как правило, тепловой эффект пиролиза твердых органических топлив на порядок меньше теплового эффекта окисления топлив.

Поэтому случай близкого к нулевому значению теплового эффекта пиролиза твердого топлива при фильтрационном горении является важным частным случаем инверсной тепловой структуры волны, рассмотренной выше. Так же, как и в случае ненулевого теплового эффекта пиролиза, имеет место разделение зон горения коксового остатка и пиролиза исходного топлива. Однако отсутствует излом температурного профиля в точке $z = L$, $T = T_p$, характеризующийся тепловым эффектом пиролиза. Поэтому в структуре волны горения можно выделить только две области прогрева: теплообмена между твердыми продуктами и газом-окислителем (I) и теплообмена между газообразными продуктами и твердыми реагентами (последняя объединяет зоны (II) и (III), представленные на рис. 2).

Зоны прогрева

Аналогично случаю инверсной волны с ненулевым эффектом пиролиза, для первой зоны прогрева с граничными условиями $z = (-\infty; 0)$, $T = (T_0, T_b)$ зависимость температуры от координаты определяется выражением (9). Для второй зоны прогрева с учетом граничных условий $z = (0; +\infty)$, $T = (T_b, T_0)$ получаем выражение

$$T_{II} = T_0 + (T_b - T_0) \exp(m_2 z). \quad (26)$$

Зона горения

В уравнении (13) первое слагаемое находим, дифференцируя выражение (26), второе — дифференцируя выражение (9) по координате, при $z = \pm\delta \rightarrow 0$. Подставляя эти производные в (13) с учетом граничных условий для инверсной волны получаем

$$T_b = T_0 + \frac{2Q_c G_x^0}{\lambda(m_1 - m_2)}. \quad (27)$$

Связь температуры и концентрации реагентов в зоне горения

Уравнение, связывающее температуру и концентрации реагентов в зоне горения, выводится аналогично случаю ненулевого эффекта пиролиза. Иным будет только выражение для константы

$$C_1 = \lambda \frac{dT_{II}}{dz} \Big|_{z=+\delta} = \lambda(T_b - T_0)m_2.$$

Следовательно,

$$\rho_x^* = -\frac{C_1}{2\nu Q_c} = -\frac{(T_b - T_0)\lambda m_2}{2\nu Q_c}. \quad (28)$$

В итоге

$$\frac{RT_b^2}{E_c} \exp\left(-\frac{E_c}{RT_b}\right) = \frac{2Q_c u v}{\lambda k_0^c} \ln\left(\frac{\rho_c^0 - 2\rho_x^* v/u}{\rho_c^*}\right) + \frac{(T_b - T_0)m_2 v}{k_0^c \rho_c^0} \ln\left(\frac{\rho_c^0 - 2\rho_x^* v/u}{\rho_x^*} \frac{\rho_x^0}{\rho_c^*}\right). \quad (29)$$

Связь температуры и концентрации реагентов в зоне пиролиза

Запишем граничные условия для зоны пиролиза: $z = (L, +\infty)$, $T = (T_p, T_0)$, $\rho_{ts} = (\rho_{ts}^*, \rho_{ts}^0)$. Здесь правую границу распространили до $z = +\infty$ и $T = T_0$, так как при температурах, меньших T_p , скорость реакции пиролиза исходного топлива пренебрежимо мала. Переменная ρ_{ts} представляет концентрацию пиролизующейся части исходного топлива.

Проинтегрируем уравнение неразрывности (4) для пиролизующейся части топлива с учетом граничных условий:

$$\int_{\rho_{ts}^*}^{\rho_{ts}^0} u d\rho_{ts} = \int_L^{+\infty} W_p dz.$$

Подставляя в это уравнение выражение для скорости химической реакции и разделяя переменные, будем иметь

$$\int_{\rho_{ts}^*}^{\rho_{ts}^0} \frac{d\rho_{ts}}{\rho_{ts}} = \frac{k_p^0}{u} \int_L^{+\infty} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) dz.$$

Интеграл в левой части уравнения при малых значениях концентрации расходится, поэтому аналогично случаю отрицательного значения эффекта пиролиза используем процедуру его искусственного обрезания при малой остаточной концентрации непиролизованного топлива. Для того чтобы вычислить интеграл в правой

части, необходимо подставить в него температуру как функцию координаты. При этом воспользуемся разложением в ряд Тейлора показателя экспоненты в уравнении (26) в окрестности $z = L$ и ограничимся первым членом, содержащим координату z . В итоге получаем уравнение

$$-\exp\left(-\frac{E_p}{RT_p}\right) \frac{RT_p^2 k_p^0}{E_p(T_p - T_0)u m_2} = 5, \quad (30)$$

выражающее связь между температурой пиролиза и кинетическими характеристиками реакции пиролиза исходного топлива.

В случае инверсной волны горения с нулевым тепловым эффектом пиролиза объединяем в систему уравнения (8), (17), (27)–(30) и решаем эту задачу.

Температурные профили инверсной волны горения с нулевым тепловым эффектом пиролиза определяются выражением (9) при $z \in (-\infty; 0)$ и выражением (26) при $z \in (0; +\infty)$.

НОРМАЛЬНАЯ ТЕПЛОВАЯ СТРУКТУРА ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

В случае нормальной структуры волны большую часть тепла из зоны горения выносят твердые продукты. В результате зоны горения и пиролиза находятся в одной пространственной области, и химические реакции пиролиза топлива и окисления коксового остатка и пиролизных смол могут протекать параллельно (см. рис. 1, а). Так как тепловой эффект пиролиза органических топлив, как минимум, на порядок меньше теплового эффекта окисления топлива и учитывая, что эти реакции протекают в одной пространственной области, для упрощения задачи далее будем пренебрегать тепловым эффектом пиролиза по сравнению с тепловым эффектом реакций окисления.

Зоны прогрета

В случае нормальной тепловой структуры волны фильтрационного горения можно выделить две зоны инертного теплообмена: I — между твердыми продуктами и входящим газом, II — между газообразными продуктами и исходной смесью твердого топлива и инертного материала. Аналогично случаю инверсной волны горения, для зоны I, используя общее решение уравнения теплопроводности (7) с граничными условиями $z = (-\infty; 0)$, $T = (T_0, T_b)$ и

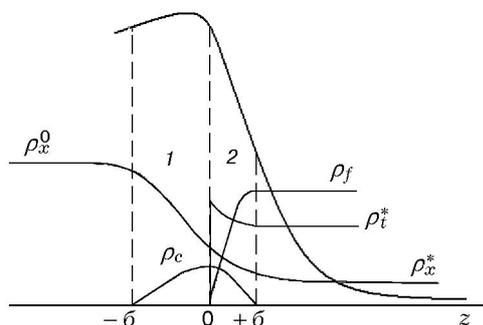


Рис. 3. Зона горения в волне нормальной тепловой структуры (схема)

учитывая, что в случае нормальной волны горения $S - F > 0$, получаем зависимость температуры от координаты:

$$T_I = T_0 + (T_b - T_0) \exp(m_2 z). \quad (31)$$

Для зоны II с граничными условиями $z = (0; +\infty)$, $T = (T_b, T_0)$ профиль температуры имеет вид

$$T_{II} = T_0 + (T_b - T_0) \exp(m_1 z). \quad (32)$$

Зона горения

Рассмотрим более подробно зону горения (при $z = 0$), в которой происходит окисление углерода кислородом воздуха (рис. 3). В случае нормальной волны окисление протекает в основном при избытке кислорода в зоне горения, поэтому полагаем, что горение идет по реакции $C + O_2 = CO_2$. Так как реакционная способность пиролизных смол в реакции окисления кислородом, как правило, выше таковой коксового остатка, зону горения можно разделить на две подзоны. В подзоне 1 $z = (-\delta, 0)$ уже нет исходного топлива и происходит только окисление кокса. В общем случае здесь кислород частично расходуется в реакции окисления коксового остатка. Углерод расходуется полностью, поскольку во фронт горения постоянно поступает при высокой температуре газообразный окислитель, содержащий кислород. В подзоне 2 $z = (0, +\delta)$ происходят пиролиз исходного топлива и частичное окисление пиролизных смол. Здесь скоростью реакции окисления коксового остатка пренебрегаем по сравнению со скоростью реакции окисления пиролизных смол из-за меньшей реакционной способности кокса. Вследствие резкого снижения

температуры газового потока кислород может не успеть израсходоваться полностью и в газообразных продуктах в общем случае возможно присутствие кислорода.

В зоне горения выделяется основная часть тепла реакций окисления коксового остатка и пиролизных смол, температура максимальна и велики скорости реакций. Химические реакции протекают в узком интервале температур, прилегающем к температуре горения T_b . Из зоны химической реакции тепло теплопроводностью передается в зоны прогрева. В уравнении сохранения энергии системы (1) пренебрегаем членами, отвечающими за конвективный перенос тепла и теплопотери:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + Q_c W_c + Q_t W_t = 0.$$

Подставляя в него из уравнения (3) значение W_c в подзоне 1 ($W_t = 0$, так как нет пиролизных смол) и W_t в подзоне 2 ($W_c = 0$, т. е. пренебрегаем скоростью реакции окисления коксового остатка по сравнению с реакцией окисления пиролизных смол) и интегрируя уравнение по бесконечно узкой зоне от $z = -\delta$ до $z = +\delta$, получаем

$$\begin{aligned} \lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=+\delta} - \lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=-\delta} &= \\ &= Q_c G_x \Big|_{z=0} - Q_c G_x \Big|_{z=-\delta} + Q_t G_x \Big|_{z=+\delta} - \\ &\quad - Q_t G_x \Big|_{z=0}. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в левой части находим, дифференцируя выражение (32), второе — дифференцируя выражение (31) по координате, при $z = \pm\delta \rightarrow 0$.

В зоне горения газообразные продукты обогащаются пиролизными смолами, и общий расход газа изменяется. Расход газа, обогащенного пиролизными смолами, определяется по формуле

$$G_g^+ = G_g^- + G_t = G_g^- + \rho_t^0 u,$$

где G_t — массовый поток пиролизных смол, индексы «-» и «+» обозначают значения потока газа в подзонах 1 и 2. В итоге с учетом граничных условий для нормальной волны выражение для температуры горения принимает вид

$$T_b = T_0 + \frac{Q_c(G_x^0 - G_x^-) + Q_t(G_x^+ - G_x^*)}{\lambda(m_2 - m_1)}. \quad (33)$$

Оно описывает связь между температурой горения T_b , теплоемкостями потоков фаз ($S-F$) и концентрацией непрореагировавшего кислорода в газообразных продуктах ρ_x^* для нормальной волны горения.

Связь концентраций компонентов

Рассмотрим подзону 1 (см. рис. 3), в которой протекает реакция окисления коксового остатка. Здесь коксовый остаток расходуется полностью, а кислород — частично. Поэтому граничные условия запишем в виде

$$z = (-\delta, 0), \quad \rho_x = (\rho_x^0, \rho_x^-), \quad \rho_c = (0, \rho_c^0).$$

Используя уравнения сохранения массы коксового остатка (2) и кислорода (3) в первой подзоне и проводя аналогичные случаю инверсной волны выкладки (17), с учетом граничных условий получаем

$$\rho_x^- = \rho_x^0 - \rho_c^0 u/v. \quad (34)$$

Это уравнение позволяет определить долю кислорода, израсходованного на окисление коксового остатка.

В подзоне 2 протекают реакции пиролиза исходного твердого топлива и окисления пиролизных смол. Полагаем, что при $z = 0$ реакция пиролиза топлива проходит мгновенно, и пиролизные смолы переходят из конденсированного состояния (ρ_{ts}) в газообразное (ρ_{tg}). В этой области расходуется часть пиролизных смол и, в общем случае, частично кислород. Поэтому граничные условия запишем в виде

$$z = (0, +\delta), \quad \rho_x = (\rho_x^+, \rho_x^*), \quad \rho_{tg} = (\rho_{tg}^0, \rho_{tg}^*).$$

Используя уравнения сохранения массы пиролизных смол в газообразном потоке и кислорода (3) в подзоне 2 и проводя выкладки, аналогичные предыдущему случаю, с учетом граничных условий имеем

$$\rho_x^* = \rho_x^+ + \rho_{tg}^* - \rho_{tg}^0. \quad (35)$$

Это уравнение позволяет определить концентрацию кислорода в газообразных продуктах для случая нормальной волны горения.

Связь температуры и концентрации реагентов в зоне горения

Уравнение сохранения энергии системы в зоне горения в подзоне 1, где происходит реакция окисления коксового остатка, имеет вид (12). Уравнение сохранения массы коксового остатка (2) в этой области выглядит следующим образом:

$$-u \frac{d\rho_c}{dz} + W_c = 0,$$

граничные условия $z = (-\delta/2, 0)$, $T = (T_b, T_*)$, $\rho_c = (\rho_c^*, \rho_c^0)$, где T_* — температура при которой начинается заметное тепловыделение реакции окисления углерода, ρ_c^* — концентрация коксового остатка в точке максимального значения температуры ($\rho_c^* \neq 0$ вследствие теплопотерь).

Подставим уравнение (2) в уравнение (12) и проинтегрируем его:

$$\lambda \frac{dT}{dz} + Q_c u \rho_c = C_1. \quad (36)$$

Константу C_1 находим из условия $\lambda \frac{dT_1}{dz} \Big|_{z=-\delta} = C_1$ при $z = -\delta$ ($\rho_c = 0$). Дифференцируя выражение (28) по координате, при $z = -\delta \rightarrow 0$ получаем

$$C_1 = \lambda(T_b - T_0)m_2.$$

Разделив (36) на (2), запишем

$$\frac{dT}{d\rho_c} = \frac{u C_1 - Q_c u \rho_c}{\lambda W_c}.$$

Разделим переменные и расставим пределы интегрирования:

$$\int_{T_b}^{T_0} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) dT = \frac{u}{\lambda k_0^c} \int_{\rho_c^*}^{\rho_c^0} \frac{C_1 - Q_c u \rho_c}{\rho_x \rho_c} d\rho_c.$$

Для вычисления интеграла в правой части подставим ρ_x из (34). Тогда

$$\begin{aligned} \frac{RT_b^2}{E_c} \exp\left(-\frac{E_c}{RT_b}\right) &= \\ &= \frac{u(T_b - T_0)m_2}{k_0^c \rho_x^0} \ln \left[\frac{\rho_c^* \rho_x^-}{\rho_c^0 (\rho_x^0 - u \rho_c^*/v)} \right] - \end{aligned}$$

$$-\frac{uQ_c v}{\lambda k_0^c} \ln \left(\frac{\rho_x^-}{\rho_x^0 - u\rho_c^*/v} \right). \quad (37)$$

Уравнение (37) описывает связь между кинетическими характеристиками реакции окисления коксового остатка и долей кислорода в газе на выходе из подзоны 1. В уравнении осталась неопределенной концентрация коксового остатка ρ_c^* в точке $T = T_b$. Определим ее из уравнения (36), используя условие $\frac{dT}{dz} = 0$, $\rho_c = \rho_c^*$ при $z = 0$, откуда

$$\rho_c^* = \frac{\lambda(T_b - T_0)m_2}{Q_c u}. \quad (38)$$

В подзоне 2 протекают две реакции: пиролиз исходного топлива и окисление пиролизных смол. Так как тепловым эффектом пиролиза топлива можно пренебречь по сравнению с тепловым эффектом окисления пиролизных смол, то уравнение сохранения энергии системы (1) для подзоны 2 запишем в виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + Q_t W_t = 0,$$

граничные условия:

$$z = (0, +\delta):$$

$$T = (T_b, T_*), \quad \rho_x = (\rho_x^+, \rho_x^*), \quad \rho_{tg} = (\rho_{tg}^0, \rho_{tg}^*),$$

где ρ_x^* и ρ_{tg}^* — концентрации кислорода и пиролизных смол в газообразных продуктах на выходе из реактора.

Уравнение сохранения массы кислорода (3) в подзоне 2 принимает вид

$$\frac{d\rho_x v}{dz} + W_t = 0.$$

Исключив из последних двух уравнений величину W_t и проинтегрировав, приходим к уравнению

$$\lambda \frac{dT}{dz} = Q_t v \rho_x + C_2. \quad (39)$$

Константу интегрирования находим из условия $\rho_x = \rho_x^*$ при $z = +\delta$:

$$C_2 = \lambda(T_b - T_0)m_1 - Q_t G_x^*.$$

Разделим (39) на (3), тогда

$$\lambda \frac{dT}{d\rho_x v} = -\frac{Q_t G_x + C_2}{W_t}.$$

Подставляя в это уравнение выражение для скорости химической реакции окисления пиролизных смол, разделяя переменные, расставляя пределы интегрирования, согласно граничным условиям подзоны 2, получаем

$$\int_{T_b}^{T_0} \exp \left(-\frac{E_t}{RT} \right) dT = -\frac{1}{\lambda k_t^0} \int_{\rho_x^+}^{\rho_x^*} \frac{Q_t G_x + C_2}{\rho_x \rho_{tg}} d\rho_x v.$$

При нахождении интеграла в правой части используем выражение (35). В итоге получаем

$$\frac{RT_b^2}{E_t} \exp \left(-\frac{E_t}{RT_b} \right) = \frac{v}{\lambda k_t^0} \left[Q_t v \ln \frac{\rho_{tg}^*}{\rho_{tg}^0} - \frac{\lambda(T_b - T_0)m_1 - Q_t G_x^*}{\rho_{tg}^0 - \rho_x^+} \ln \left(\frac{\rho_{tg}^* \rho_x^+}{\rho_x^* \rho_{tg}^0} \right) \right]. \quad (40)$$

Уравнение (40) дает связь между кинетическими характеристиками реакции окисления пиролизных смол и долей пиролизных смол на выходе из реактора.

В случае нормальной волны горения решаем систему уравнений (8), (33)–(35), (37), (38), (40). Решение позволяет однозначно определить температуру в зоне горения T_b , скорость волны горения u , концентрацию непрореагировавшего кислорода ρ_x^* и концентрацию пиролизных смол ρ_{tg}^* на выходе из реактора в случае нормальной волны горения. Полученные аналитические выражения связывают постоянные теплофизические параметры смеси, кинетические характеристики химических реакций и управляющие параметры с температурой горения и скоростью волны.

Температурные профили нормальной волны горения определяются выражением (31) при $z \in (-\infty; 0)$ и выражением (32) при $z \in (0; +\infty)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Используя асимптотический подход бесконечно узких зон превращения твердого топлива, решение исходной системы дифференциальных уравнений (1)–(6) можно представить в виде системы алгебраических трансцендентных уравнений для случаев инверсной и нормальной тепловых структур волны фильтрационного горения. Однако при этом не удастся явно выразить зависимости основных характери-

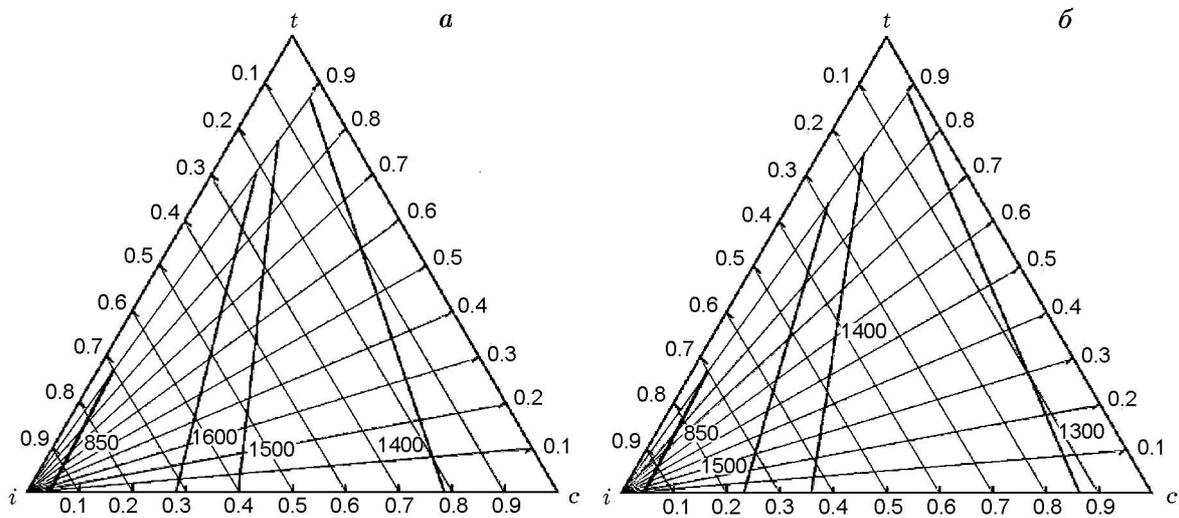


Рис. 4. Зависимость температуры горения ($^{\circ}\text{C}$) от состава смеси в координатах доля пиролизных смол топлива (t), доля инертного компонента (i), доля кокса топлива (c) при коэффициенте теплопотерь $\alpha = 2$ (a), $20 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ (b)

стик процесса (температуры горения и пиролиза, скорость фронта горения, расстояние между фронтами горения и пиролиза) от управляющих параметров (количество и состав горючей части, уровень боковых теплопотерь, расход и состав окислителя) и материальных характеристик (кинетических и теплофизических констант). Для их нахождения систему алгебраических трансцендентных уравнений решали численно методом Ньютона.

Расчеты проведены для случая воздушной газификации смеси древесины с инертным материалом. Теплофизические характеристики исходного топлива полагались равными характеристикам березовой древесины, коксового остатка — характеристикам древесного угля, инертного материала — характеристикам шамотного кирпича, окислителя — характеристикам воздуха. Кинетические константы химических реакций задавались следующими: $E_c = 77\,000 \text{ Дж/моль}$, $k_0^c = 1500 \text{ с}^{-1}$ [12]; $E_t = 77\,000 \text{ Дж/моль}$, $k_0^t = 5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$; $E_p = 121\,000 \text{ Дж/моль}$, $k_0^p = 10\,800\,000 \text{ с}^{-1}$ [8]. Удельная боковая поверхность реактора 160 м^{-1} . Удельный расход воздуха $700 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$.

На рис. 4 представлена зависимость температуры горения от состава смеси в координатах «доля пиролизных смол топлива (t) — доля инертного компонента (i) — выход кокса топлива (c)» при различных значениях теплопотерь (коэффициента теплоотдачи α). До-

ля пиролизных смол в сумме с долей кокса представляет собой долю исходного горючего в смеси с инертным материалом. При фиксированном выходе кокса уменьшение доли топлива приводит к увеличению температуры, а затем к уменьшению в области нормальных волн (прямые, параллельные оси $i-c$). Ось $i-c$ соответствует горению системы углерод — инертный компонент. Увеличение коэффициента теплоотдачи приводит к снижению температуры горения. Так, при наибольшем исследованном значении коэффициента теплоотдачи $\alpha = 20 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ для системы углерод — инертный материал (ось $i-c$) при доле углерода в исходной смеси 0.36 температура горения равна $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а при минимальном значении $\alpha = 2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ — $1540 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рис. 5, a представлена зависимость расстояния между фронтами горения и пиролиза от уровня теплопотерь. Зависимость рассчитана для случая нулевого теплового эффекта пиролиза при значении доли топлива в исходной смеси 0.9 и выхода коксового остатка 0.2. Видно, что увеличение коэффициента теплоотдачи от 2 до $15 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ приводит к резкому уменьшению расстояния между фронтами горения и пиролиза, от 0.82 до 0.12 м, т. е. фронт пиролиза прижимается к фронту горения. При дальнейшем увеличении уровня теплопотерь уменьшение расстояния между фронтами происходит не так быстро. Сокращение расстояния между фронтами горения и пироли-

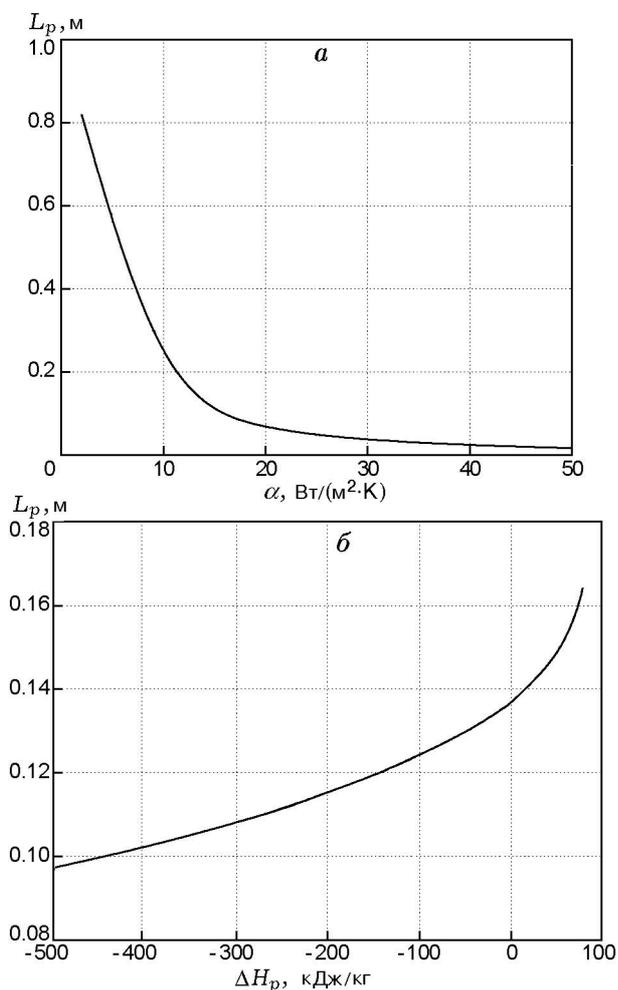


Рис. 5. Зависимость расстояния между фронтами горения и пиролиза от уровня теплопотерь (а), от теплового эффекта пиролиза (б)

за с увеличением уровня теплопотерь вызвано уменьшением общей ширины тепловой волны.

Тепловой эффект пиролиза различных топлив может быть как отрицательным, так и положительным. На рис. 5, б представлена зависимость расстояния между фронтами горения и пиролиза от теплового эффекта пиролиза. Рост теплового эффекта пиролиза приводит к увеличению расстояния между фронтами пиролиза и горения. Существуют максимальное и минимальное значения теплового эффекта пиролиза, для которых еще возможно стационарное решение. При большом положительном значении эффекта пиролиза происходит отрыв фронта пиролиза от зоны горения и он распространяется по реактору со скоростью, большей скорости фронта горения. В этом слу-

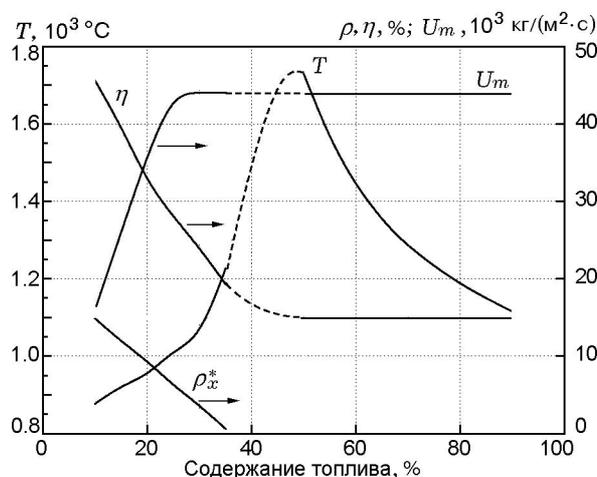


Рис. 6. Зависимость температуры горения (T), содержания кислорода в продукт-газе (ρ_x^*), массовой скорости горения (U_m) и доли окисляющегося в зоне горения топлива (η) от содержания исходного топлива

чае собственного тепловыделения от пиролиза хватает для протекания реакции пиролиза в собственном автоволновом режиме. При большом отрицательном значении теплового эффекта происходит слияние фронтов пиролиза и горения. То есть в этом случае для прохождения пиролиза требуется довольно много энергии и топливо не успевает полностью пиролизироваться. Аналогичные режимы исследовали при стадийном горении нелетучих легкодиспергирующих веществ. В работе [13] было показано, что в случае, когда в системе имеют место последовательные реакции, в зависимости от соотношения их скоростей и тепловых эффектов наблюдаются режимы горения, получившие названия режимов слияния, управления и отрыва.

На рис. 6 представлена зависимость температуры горения, содержания кислорода в продукт-газе, массовой скорости горения и доли окисляющегося в зоне горения топлива от содержания исходного топлива. Расчет проводился при следующих значениях параметров: выход кокса 15 %, коэффициент теплоотдачи $10 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Штриховыми линиями представлены значения параметров в области переходной волны горения, где расчет не проводился. Зависимость температуры горения от содержания топлива в исходной смеси носит немонотонный характер, с максимальным значением в области содержания топлива

45 ÷ 50 %. При увеличении содержания топлива от 10 до 35 % содержание кислорода в газообразных продуктах линейно снижается с 15 % до нуля. При увеличении содержания топлива от 10 до 30 % массовая скорость горения возрастает от 0.016 до 0.044 кг/(м²·с) и остается постоянной при дальнейшем увеличении содержания топлива.

При содержании топлива более 50 % доля топлива, окисляющегося в зоне горения, остается постоянной, равной 0.15. В этом случае пиролиз топлива проходит полностью и в зону горения попадает только коксовая часть топлива, а пиролизные смолы уносятся из реактора газовым потоком и не участвуют в реакции окисления. При содержании топлива в исходной смеси менее 50 % тепловая структура волны горения становится «нормальной» и пиролиз топлива не успевает пройти полностью. В зоне горения помимо коксовой части топлива окисляется и часть пиролизных смол. Причем при уменьшении содержания топлива от 50 до 10 % количество окисляющихся смол увеличивается и соответственно увеличивается от 15 до 45 % полнота сгорания топлива в зоне горения.

Увеличение массовой скорости горения топлива при повышении доли горючего в смеси в области нормальной волны объясняется более полным расходом кислорода, а постоянство скорости горения в области инверсной волны — полным расходом реагентов и постоянством стехиометрии процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для типичных тепловых структур (инверсная и нормальная) получено аналитическое решение задачи фильтрационного горения твердого топлива с учетом стадии пиролиза в неадиабатическом реакторе в предположении фиксированного выхода коксового остатка.

Показано, что с ростом уровня теплопотерь температура горения снижается. Ширина тепловой волны уменьшается, что приводит к сокращению расстояния между фронтами горения и пиролиза. При малом содержании инертного негорючего компонента в параметрической области инверсных волн реализуется структура с полным протеканием пиролиза в зоне, отстоящей от фронта горения. Уменьшение теплового эффекта пиролиза также приводит к сокращению расстояния между фронтами. В области нормальных волн наблюдает-

ся более полное сгорание топлива, что обеспечивается окислением части пиролизных смол. Показано, что существуют максимальное и минимальные значения теплового эффекта пиролиза, для которых наблюдается стационарный режим распространения волны.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г.** Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 9–52.
2. **Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б.** Фильтрационное горение смеси углерод — инертный материал в режиме со сверхадиабатическим разогревом // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 30–38.
3. **Выжол Ю. А.** Сверхадиабатический режим фильтрационного горения гетерогенных систем: дис. канд. физ.-мат. наук. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1990.
4. **Leach S. V., Rein G., Ellzey J. L., Ezekoye O. A., Torero J. L.** Kinetic and fuel property effects on forward smoldering combustion // Combust. Flame. — 2000. — V. 120. — P. 346–358.
5. **Aldushin A. P., Bayliss A., Matkowsky B. J.** On the transition from smoldering to flaming // Combust. Flame. — 2006. — V. 145. — P. 579–606.
6. **Torero J. L., Fernandez-Pello A. C.** Forward smolder of polyurethane foam in a forced air flow // Combust. Flame. — 1996. — V. 106. — P. 89–109.
7. **Салганский Е. А., Фурсов В. П., Глазов С. В., Салганская М. В., Манелис Г. Б.** Модель воздушной газификации твердого горючего в фильтрационном режиме // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 44–50.
8. **Larfeldt J., Leckner B., Melaen M. C.** Modeling and measurements of the pyrolysis of large wood particles // Fuel. — 2000. — N 79. — P. 1637–1643.
9. **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. 1278–1294.
10. **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.
11. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.

-
12. Волкова Н. Н., Салганский Е. А., Жирнов А. А., Манелис Г. Б. Кинетические закономерности окисления углерода воздухом, водяным паром и CO_2 в условиях фильтрации газообразного реагента // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 2. — С. 53–59.
13. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И., Мартемьянова Т. М. Стадийное горение нелетучих легкодиспергирующих веществ // Физика горения и взрыва. — 1973. — Т. 9, № 2. — С. 169–185.

*Поступила в редакцию 10/IX 2010 г.,
в окончательном варианте — 30/I 2012 г.*
