

аналогичный (4). Это значение дает критическую траекторию, которая отделяет переходную область от области медленных режимов, т. е. режимов, для которых характерно замедление реакции при незначительных степенях превращения реагирующего вещества.

Промежутку (α^* , α^{**}) соответствует область медленных переходных режимов. Для них характерно сравнительно быстрое (но не взрывное) течение реакции до значительных степеней превращения реагирующего вещества, а затем резкое падение степени разогрева и переход к медленному течению реакции (см. рис. 2).

Важно отметить, что поскольку точка (0, 0) соответствует положению равновесия системы (2), то реакция может начинаться только в том случае, когда начальная точка лежит в окрестности положения равновесия [7]. Критическая траектория, соответствующая значению $\alpha = \alpha^*$, делит область начальных условий $\eta = \eta(0)$, $\Theta = \Theta(0)$ на две части, соответствующие взрывным и невзрывным режимам (рис. 3).

В заключение авторы выражают признательность В. С. Бабкину и В. И. Бабушоку за помощь в постановке задачи и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушок В. И., Гольдштейн В. М., Романов А. С. и др. Тепловое воспламенение в инертной пористой среде // ФГВ.— 1992.— 28, № 4.— С. 3—10.
2. Мищенко Е. Ф., Розов И. Х. Дифференциальные уравнения с малым параметром и релаксационные колебания.— М.: Наука, 1975.
3. Гольдштейн В. М., Соболев В. А. Качественный анализ сингулярно возмущенных систем.— Новосибирск: Ин-т математики АН СССР. Сиб. отд-ние, 1988.
4. Бабушок В. И., Гольдштейн В. М. Предел самовоспламенения: переходные режимы реакции.— Новосибирск, 1985.— 51 с.— (Препринт АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т математики, № 10).
5. Babushok V. I., Goldshtein V. M., Sobolev V. A. Critical conditions for thermal explosion with reactant consumption // Combust. Sci. and Technol.— 1990.— 70.— P. 81—89.
6. Звонкин А. К., Шубин М. А. Нестандартный анализ и сингулярные возмущения обыкновенных дифференциальных уравнений // Успехи матем. наук.— 1984.— 39, вып. 2.— С. 77—127.
7. Gray B. F. Critical behaviour in chemical reacting systems: II. An exactly soluble model // Combust. Flame.— 1973.— 21.— P. 317—325.
8. Gorelov G. N., Sobolev V. A. Duck-trajectories in a thermal explosion problem // Appl. Math. Lett., 1992.

г. Самара

УДК 536.46

Е. М. Тонкопий, Г. Б. Манелис, С. В. Куликов

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С УЧЕТОМ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Предложена математическая модель фильтрационного горения, позволяющая более подробно учесть кинетику химических превращений. Расчеты, проведенные для многокомпонентной системы с усложненной кинетикой, продемонстрировали существенное влияние кинетики на основные параметры процесса. Варьирование водовоздушного соотношения для случая «влажного» горения показало, что с увеличением начальной концентрации воды возрастают полнота превращения горючего, скорость продвижения фронта и температура горения.

Интерес к явлению распространения фронта горения в пористой среде обусловлен разнообразием технологических процессов, для которых существенен механизм фильтрационного горения (ФГ). Это, например, подземная газификация угля, интенсификация добычи нефти с помощью

© Е. М. Тонкопий, Г. Б. Манелис, С. В. Куликов, 1993.

внутрипластового горения и др. Теория ФГ далека от завершения, однако возможно построение приближенных математических моделей, учитывающих основные физические и химические механизмы [1, 2]. Предложенная в данной работе модель [3, 4] позволяет учесть более подробно кинетику химических превращений.

Рассматриваем спутное фильтрационное горение, т. е. направления фильтрации окислителя и движения фронта горения совпадают. Система уравнений, описывающих процесс, включает уравнения непрерывности химических компонентов, закон сохранения энергии и уравнение состояния газа. В движущейся системе координат, связанной с фронтом, стационарные уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} d\psi(u^*, \mathbf{C}, T)/dx &= \mathbf{A}\mathbf{F}(\mathbf{C}, T), \\ dy/dx &= \varphi(u^*, \mathbf{C}, T)y - \mathbf{H}\mathbf{F}(\mathbf{C}, T) + \alpha(T - T_c), \\ dT/dx &= y, \quad \varphi p = RT \left(\sum_{i=1}^{M_r} C_{ir} + C_{Nv_0}^0/v \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Граничные условия

$$\begin{aligned} x = +\infty: T &= T_c, y = 0, C_{ir} = C_{ir}^1, dC_{ir}/dx = 0, \\ x = -\infty: T &= T_c, y = 0, C_{ir} = C^0, v = v_0, dC_{ir}/dx = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь \mathbf{A} — стехиометрическая матрица; \mathbf{H}, \mathbf{F} — вектора тепловыделений и скоростей реакций; \mathbf{C} — вектор концентраций компонентов; $\varphi(u^*, \mathbf{C}, T)y$ — конвективный член уравнения теплопроводности; под $\psi(u^*, \mathbf{C}, T)$ подразумеваются функции вида vC_{ir} и u^*C_{ir} , где C_{ir}, C_{ir} — молярная концентрация газового и твердого компонентов соответственно; v — скорость газового потока; u^* — скорость продвижения фронта; α — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; T_c — температура окружающей среды; φ — пористость среды; p — давление; R — универсальная газовая постоянная; скорость j -й реакции:

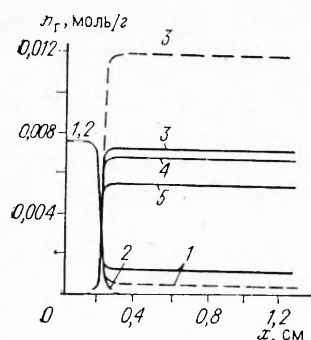
$$f_j = k_j(T)w_j(C), \quad k_j(T) = k_{0j} \exp(-E_j/RT), \quad w_j(C) = \prod_{n=1}^M C_n^{v_{jn}},$$

где k_{0j} — предэкспоненциальный множитель; E_j — энергия активации; v_{jn} — порядок j -й реакции по компоненту n . Индекс N относится к инертной газовой составляющей.

В средах с достаточным большим значением пористости при вынужденной подаче окислителя перепад давления на протяжении зоны горения незначителен, поэтому можно пренебречь законом Дарси для фильтрации газа. Диффузионную составляющую газового потока не учитываем, полагая, что диффузионное число Пекле много больше единицы ($Pe_D = uL/D \gg 1$). Систему считаем однородной в тепловом отношении, так как скорость теплопереноса значительно выше скорости тепловыделения. Теплопроводностью газа пренебрегаем по сравнению с теплопроводностью твердой фазы, теплоемкости компонентов и теплопроводность системы считаем постоянными.

Рассматриваемая задача сводится к решению системы дифференциальных уравнений (1) относительно $C(x), T(x), y(x)$; неизвестная скорость волны u^* является собственным числом задачи. Краевую задачу (1), (2) решаем специализированным методом пристрелки [5], варьируя концентрации твердых компонентов $C_{ir}(-\infty)$ и скорость фронта u^* так, чтобы минимизировать отклонения $C_{ir}(+\infty)$ и $T(+\infty)$ от краевого условия при $x = +\infty$. В основе такого подхода лежит решение задачи Коши для системы (1) с начальными условиями: $C_i(-\infty) = C, T(-\infty) = T_c$. Предложенная разностная схема дает точное решение в области, где выполняется условие $k_j(T) = 0$ (принцип обрезки), и воспроизводит ряд свойств неявной схемы Эйлера:

$$\begin{aligned} [\psi(u^*, \mathbf{C}, T)C - \psi(u^*, \mathbf{C}^0, T_0)C^0]/\tau &= \mathbf{A}\mathbf{F}(\mathbf{C}, T), \\ K_0(T) + K_1(T)T + \mathbf{H}\mathbf{F}(\mathbf{C}, T) &= 0. \end{aligned}$$



Профили массовых концентраций газовых компонентов для «влажного» (сплошные линии) и «сухого» горения (штриховые).
1 — O₂; 2 — H₂O; 3 — CO; 4 — H₂; 5 — CO₂.

Решение полученной системы уравнений сводится к модификации алгоритма и программы метода медленных комбинаций [6]. Использование этого метода позволяет достичь хорошей аппроксимации (~1%) решения при небольшом числе (~100) шагов интегрирования на адаптирующейся пространственной сетке узлов.

Рассматривались следующие химические реакции:

1. $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, $k_{01} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_1 = 75 \text{ ккал/моль}$;
2. $C + O_2 \rightarrow CO_2$, $k_{02} = 10^{15} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_2 = 64 \text{ ккал/моль}$;
3. $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, $k_{03} = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_3 = 85 \text{ ккал/моль}$;
4. $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$, $k_{04} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$, $E_4 = 49 \text{ ккал/моль}$;
5. $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$, $k_{05} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_5 = 58 \text{ ккал/моль}$;
6. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, $k_{06} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_6 = 80 \text{ ккал/моль}$;
7. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$, $k_{07} = 1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_7 = 25 \text{ ккал/моль}$;
8. $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$, $k_{08} = 1,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$, $E_8 = 35 \text{ ккал/моль}$.

Вследствие специфики модели гетерогенные реакции формально считались гомогенными с соответствующими константами скоростей. В качестве кинетических констант для реакций 1—3, 6 использовались опубликованные данные; аррениусовские константы для брутто-реакций 4, 5, 7, 8 рассчитывались исходя из полной кинетической схемы, включающей элементарные стадии.

На рисунке представлены концентрации газовых компонентов для случаев «сухого» горения (рассматривается одна реакция горения угля) и «влажного» (реакции 1—8), т. е. горения в присутствии паров воды, когда начальные концентрации воды и кислорода совпадают (21%). В таблице даны основные характеристики процесса при различных значениях водовоздушного соотношения. Как видно из таблицы, «влажное» горение протекает при более низкой температуре (сказывается как влияние эндотермических реакций, так и то, что вода является лучшим теплоносителем, чем воздух), причем с ростом начальной концентрации воды отмечается интенсификация процесса. Однако при дальнейшем увеличении водовоздушного соотношения происходит срыв горения: выделяющегося в экзотермических реакциях тепла становится недостаточно. Эффект усиления окислительных процессов при увеличении доли воды в закачиваемом реагенте отмечался и в лабораторных экспериментах [7] по фильтрационному горению, что объясняется, прежде всего, влиянием кинетики химических превращений.

C _{H₂O} , %	u*, см/с	η	T _г , К	C _{O₂} , %
0	0,0952	0,994	1631	6
11	0,0831	0,857	1544	26
21	0,0849	0,876	1551	24
25	0,0891	0,921	1562	22
31	0,0927	0,949	1576	21

Примечание. C_{H₂O} — начальная концентрация воды, u* — скорость фронта пламени, η — полнота превращения, T_г — температура горения, C_{O₂} — остаток кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Norbury J., Stuart A. W. A Model for porous-medium combustion // Q. J. Mech. Appl. Math.— 1989.— 42, Pt 1.— P. 159—178.
2. Gottfried B. S. A mathematical model of thermal oil recovery in linear systems // SPEJ.— 1965.— 5.— P. 196—210.
3. Тонкопий Е. М., Манелис Г. Б., Полнанич Е. В. и др. Численная модель внутрипластового горения с учетом кинетики химического превращения // Материалы 9-го Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Суздаль, 1989.— С. 93—96.
4. Tonkopiĭ E. M., Manelis G. B., Kulikov S. V. Numerical model of carbonaceous fuel burning in porous medium // 13th Int. Coll. on Dynamics of Explosions and Reactive Systems.— Nagoya (Japan), 1991.— P. 222.
5. Уайлд Д. Дж. Методы поиска экстремума.— М.: Наука, 1967.
6. Дубовицкий А. Я., Дубовицкий В. А. Численное интегрирование обыкновенных дифференциальных уравнений неізотермической кинетики с использованием медленных комбинаций // ЖВМиМФ.— 1983.— 23, № 5.— С. 1062—1072.
7. Выжол Ю. А., Манелис Г. Б. Сверхдиабатический режим газификации твердых топлив // Тез. докл. Всесоюз. конф. по созданию высокоэффективных процессов переработки и использованию твердых горючих ископаемых, получению альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля.— Донецк, 1989.— С. 206.

п. Черноголовка

УДК 66.011

Г. В. Ванин, А. С. Носков, Е. С. Борисова, Ю. Ш. Матрос

ВЛИЯНИЕ ВИДА КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Представлены аналитические оценки и результаты численных расчетов окисления газообразных органических примесей в неподвижном слое катализатора при периодическом реверсе потока фильтрующегося газа при протекании необратимой реакции различного порядка.

Один из путей очистки отходящих газов — дожигание в режиме движения по слою катализатора тепловой волны при периодическом изменении направления подачи холодного очищаемого газа (реверс-процесс) [1]. В случае протекания необратимой реакции первого порядка движение тепловой волны изучено в [1, 2], а результаты параметрического анализа реверс-процесса, в том числе влияния кинетических параметров (энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0), представлены в [2—4].

Цель настоящей работы — исследование влияния порядка необратимой каталитической реакции на структуру тепловой волны и показатели реверс-процесса в слое катализатора.

Ранее показано теоретически и подтверждено экспериментально [1], что при изучении нестационарных промышленных процессов обезвреживания, протекающих в слое катализатора с зернами небольшого размера, и при давлениях, близких к атмосферному, без ущерба для точности описания можно пользоваться предположениями о квазистационарности состояния катализатора относительно процессов в газовой фазе, отсутствии теплопотерь в окружающую среду через стенки реактора, изотермичности зерен катализатора и пренебречь вкладом диффузионного переноса тепла и массы в газовой фазе. Тогда уравнения балансов массы реагента и тепла в слое катализатора приводят к одномерной двухфазной модели, учитывающей конвективный тепло- и массоперенос в газовой фазе, эффективную теплопроводность по каркасу слоя, межфазный тепло- и массообмен, тепловую инерционность слоя катализатора и химиче-