

Область существования стационарной волны фильтрационного горения в шихте с малым содержанием углерода

И. И. Амелин,^a Е. А. Салганский,^b Н. Н. Волкова,^{b} А. Ф. Жолудев,^b
А. П. Алексеев,^b Е. В. Полианчик,^b Г. Б. Манелис^b*

^a*Институт вычислительной математики и математической геофизики
Сибирского отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 6.
Факс: (383) 330 8783*

^b*Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1.
Факс: (496) 522 3507. E-mail: nvolkova@icp.ac.ru*

Экспериментально и теоретически исследованы зависимости температуры и скорости фильтрационного горения (ФГ) углерода от основных параметров, управляющих процессом: доли горючего в шихте, скорости подачи окислителя, реакционной способности углеродного материала и уровня тепловых потерь в стенке реактора. Переход от условий стационарного устойчивого распространения волны горения к затуханию происходит критически, при малом изменении управляющих параметров. Определена область существования волны ФГ. Для описания стационарных режимов ФГ твердых топлив предложена упрощенная одномерная однотемпературная математическая модель, учитывающая теплопотери, которая качественно характеризует зависимость режима горения от основных управляющих параметров и позволяет выявить критические условия существования стационарных режимов горения.

Ключевые слова: горение, макрокинетика, моделирование, углерод, окисление, кинетика, фильтрация, шихта, теплопотери.

Под фильтрационным горением (ФГ) твердого топлива понимают распространение волн экзотермического превращения горючего в пористой среде при фильтрации газа-окислителя¹. Макрокинетические характеристики ФГ (температура и скорость распространения волны) зависят от множества факторов, в том числе от химической природы и доли горючего в шихте, скорости фильтрации окислителя и теплообмена. При определенных условиях ФГ протекает в стационарном режиме. В этом случае фронт волны горения движется с постоянной скоростью и температурой, а выделяющееся тепло концентрируется в довольно узкой зоне, создавая условия для так называемого сверхадиабатического разогрева¹.

Исследование характеристик ФГ важно для выявления закономерностей волновых процессов и особенностей протекания разнообразных химических превращений. Оно также помогает определить области оптимальных условий, обеспечивающих преимущества ФГ в технологических процессах. Разработаны теоретические модели, позволяющие для простых кинетических схем определить зависимости макрокинетических характеристик в волне горения от скорости подачи окислителя и его состава^{1–3}.

Расчет макрокинетических характеристик внутрипластового горения слоя угля в горном массиве показал, что при наличии теплопотерь существует мини-

мальная концентрация окислителя в газе, ниже которой распространение стационарной волны ФГ становится невозможным (нижний концентрационный предел)⁴. В результате численных расчетов получена область существования волны ФГ, определяемая уровнем теплопотерь, скоростью подачи окислителя и долей окислителя в газе.

Для смесей углеродного материала и инертного наполнителя выявлены^{5,6} экспериментальные зависимости характеристик волны фильтрационного горения от расхода газообразного реагента и содержания углерода в шихте при доле горючего менее 7 мас.%. Установлено наличие нижнего предела концентрации горючего для ФГ и показано, что при фиксированном уровне теплопотерь полученные величины зависят от реакционной способности углеродного материала и скорости подачи окислителя.

В настоящей работе экспериментально и теоретически исследовано влияние скорости подачи воздуха и тепловых потерь на значения нижнего концентрационного предела существования стационарной волны фильтрационного горения для трех углеродных материалов, различающихся структурой и реакционной способностью.

Экспериментальная часть

Фильтрационное горение углеродных образцов проводили в цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 250 мм

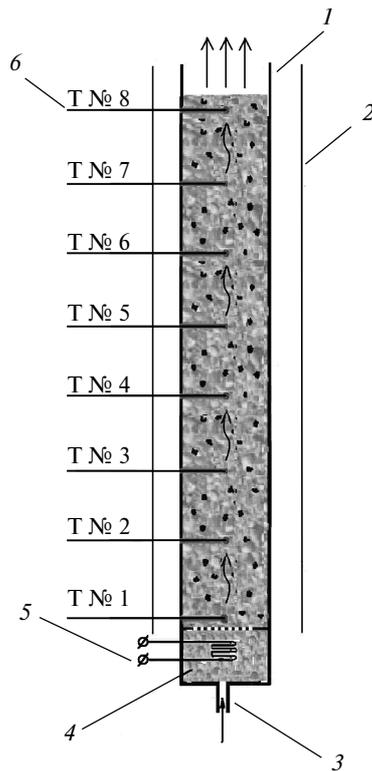


Рис. 1. Реактор фильтрационного горения: 1 — кварцевая трубка, заполненная шихтой; 2 — алюминиевый экран; 3 — трубка для подвода окислителя; 4 — засыпка инертного материала; 5 — электроспираль; 6 — термомпары (Т) № 1—8.

с внутренним диаметром 25 мм (рис. 1). Условия внешнего теплообмена, обеспечивающие разный уровень теплопотерь, варьировали, используя съемный алюминиевый экран, отражающий излучение нагретого реактора; эффективный коэффициент теплоотдачи (α) реактора с экраном составлял $6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, без экрана $\alpha = 12 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ (методика определения величины α описана ниже).

Шихта состояла из частиц углеродного материала и инертного наполнителя. В качестве инертного материала использовали технический сапфир. Размер частиц инертного наполнителя составлял 2—3 мм, масса — 20—60 мг. Частицы имели форму неправильных многогранников с нерегулярными гранями и выступами, что при малой концентрации углерода в шихте в ходе выгорания горючего приводило к образованию неподвижного каркаса.

В качестве горючего использовали березовый активированный уголь БАУ-А (ГОСТ 6214-74; плотность (ρ) $0.4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) $400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), дре-

весный березовый уголь БУ (ГОСТ 7657-84; $\rho = 0.38 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $S_{\text{уд}} = 1.1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), композитный материал углерод-углеродное волокно КМУУ ($\rho = 1.42 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $S_{\text{уд}} = 0.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) (см. лит.⁷). Размер частиц горючего составлял 1—2 мм, масса — 1—3 мг (березовые угли); 5—15 мг (композит). Свойства углеродных образцов, в том числе кинетические параметры окисления в изотермическом режиме, приведены в таблице 1. Из данных этой таблицы видно, что перечисленные выше разновидности углерода обладают разной реакционной способностью: наиболее активен при окислении березовый уголь, наименее — углеродный композит.

Окислителем служил сухой воздух (влажность менее 1%). Скорость подачи воздуха (V — объемный расход воздуха на единицу сечения реактора) определяли по падению давления на капилляре, откалиброванном с помощью водного ротаметра. Диапазон изменения V составлял $(2\text{—}15) \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, абсолютная погрешность измерений не превышала $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для измерения температуры в волне ФГ использовали хромель-алюмелевые термопары диаметром 0.2 мм. Спаи термопар помещали на осевой линии реактора (см. рис. 1).

Линейную скорость распространения волны ФГ принимали равной $U = L_{ij}/(t_i - t_j)$, где L_{ij} — расстояние между i -й и j -й термопарами в реакторе; t_i, t_j — времена прохождения фронтом волны ФГ соответствующих термопар, определяемые как точки перегиба зависимостей $T_i(t)$ на участке нагревания шихты перед фронтом (рис. 2, а).

Поскольку условия воспламенения зависят от реакционной способности горючего, осуществляли либо низко-, либо высокотемпературное иницирование волны горения. При низкотемпературном иницировании патрон на входе в реактор нагревали электроспиралью до $\sim 800 \text{ К}$, после чего засыпали шихту и подавали окислитель. Максимальная температура конвективной тепловой волны у входа в реактор, регистрируемая термопарой № 1, в этом случае доходила до 773 К.

Для того чтобы получить более высокую температуру иницирования, на дно реактора насыпали слой иницирующей шихты с большим содержанием (8%) березового угля толщиной 3—5 см. Далее засыпали исследуемую шихту. Иницирующий слой воспламеняли при скорости подачи воздуха $0.2\text{—}0.3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. После сгорания иницирующей смеси устанавливали необходимый расход газа. При таком способе иницирования максимальная температура волны при переходе из зоны иницирования в исследуемую смесь достигала 1473 К.

На рисунках 2, а, б представлены экспериментальные температурные профили волны ФГ в шихте, содержащей 5 мас.% активированного угля, при скорости подачи воздуха $V = 0.09$ (см. рис. 2, а) и $0.07 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. рис. 2, б).

Из рисунка 2, а видно, что температурные профили на последовательных термопарах повторяют друг друга со сдвигом по времени; в таком случае режим ФГ принято

Таблица 1. Предэкспоненциальные множители и энергия активации мономолекулярной и формально автокаталитической реакций окисления углерода⁶

Образец	$\lg(k_1/\text{с}^{-1})$ [$E_{a_1}/\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$]	$\lg(k_2/\text{с}^{-1})$, [$E_{a_2}/\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$]	Температура окисления/К
Березовый уголь (ГОСТ 7657-84)	2.92 [77]	—	523—623
Активированный березовый уголь (ГОСТ 6214-74)	3.15 [98]	5.13 [100]	573—673
Углеродный композит	1.72 [113]	—	823—1073

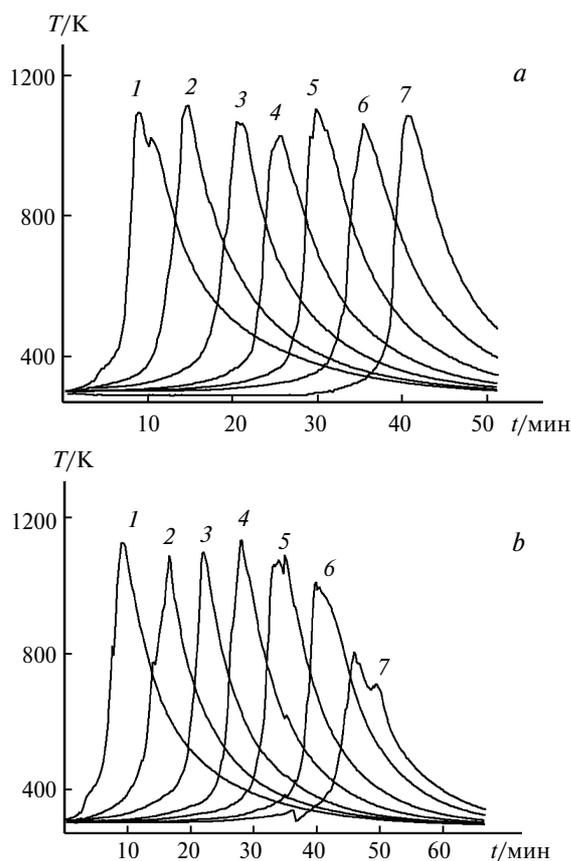


Рис. 2. Температурные профили волны ФГ в шихте, содержащей 5 мас.% активированного угля, на расстоянии $z = 30$ (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4), 150 (5), 180 (6) и 210 мм (7) от входа в реактор (без экрана). Скорость подачи воздуха $V = 0.09$ (a), $0.07 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (b).

считать стационарным. На рисунке 2, b проиллюстрировано распространение волны, затухающей на длине данного реактора. Во всех случаях установившейся стационарной волны горения макрокинетические параметры ФГ не зависели от режима инициирования (низко- или высокотемпературного).

Для отбора газообразных продуктов горения использовали стеклянные газовые бюретки объемом $80\text{--}100 \text{ см}^3$, которые предварительно вакуумировали до остаточного давления ~ 1 Па. Отбор проводили непосредственно из слоя шихты через капилляр, конец которого для предотвращения попадания воздуха из атмосферы располагали в $5\text{--}9 \text{ см}$ от поверхности. Анализ продуктов горения выполняли с помощью масс-спектрометра MX-1302.

Теоретическая модель

Для описания стационарных режимов фильтрационного горения углерода использована упрощенная одномерная однотемпературная математическая модель, учитывающая боковые теплопотери.

Модель построена со следующими допущениями:

1. Волна горения распространяется в достаточно длинном трубчатом реакторе, где распределение температур и концентраций в слое шихты одномерно и зависит только от координаты вдоль оси реактора (одномерность).

2. Окисление углерода до CO_2 протекает по единственному маршруту реакции. Как показывают при-

веденные ниже экспериментальные результаты, это предположение оправдано при малых концентрациях горючего в исходной шихте; при этом скорость окисления пропорциональна концентрациям углерода и кислорода.

3. Температуры газовой и твердой фаз в каждом сечении реактора совпадают (однотемпературность).

4. Диффузионный теплоперенос в газе пренебрежимо мал по сравнению с конвективным переносом тепла и массы.

5. Теплопроводность в слое материала описывается линейным законом с постоянным коэффициентом, а теплопотери в окружающую среду — эффективным коэффициентом теплоотдачи, который не зависит от температуры.

Дополнительно полагаем, что перепад давления в реакторе мал: давление в каждой точке реактора считается постоянным. При этом задан фиксированный массовый расход газа, поступающего в реактор.

При установившемся стационарном режиме горение углерода в реакторе с учетом сделанных предположений можно описать приведенными ниже уравнениями (в системе координат, связанных с фронтом горения).

Уравнение баланса энергии:

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

где $S = U \sum_j \rho_{sj} C_{sj}$ — теплоемкость потока твердой фазы (сумма по всем компонентам); $F = V \sum_j \rho_{gj} C_{gj}$ — теплоемкость потока газовой фазы (сумма по всем компонентам).

Баланс массы углерода:

$$-U \frac{d\rho_c}{dz} = -W. \quad (2)$$

Баланс массы окислителя (кислорода):

$$V \frac{d\rho_x}{dz} = -W. \quad (3)$$

Выражение для расхода инертного компонента газа (азота):

$$G_n^0 = V\rho_n. \quad (4)$$

Выражение для скорости химической реакции:

$$W = k_0 \rho_x \rho_c \exp[-E/(RT)]. \quad (5)$$

Реактор можно считать бесконечным, поскольку высота столба шихты превышает протяженность зон прогрева и остывания; следовательно, система уравнений замыкается следующими граничными условиями (рис. 3):

при $z = -\infty$ (на входе в реактор): $T = T_0$, $\rho_x = \rho_x^0$, $\rho_c = 0$;

при $z = +\infty$ (на выходе из реактора): $T = T_0$, $\rho_x = \rho_x^*$, $\rho_c = \rho_c^0$.

В уравнениях (1)–(5) и далее использованы следующие обозначения: $V/\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ — скорость газа;

$U/\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$ — скорость твердой фазы (значение которой совпадает со скоростью распространения фронта горения по слою шихты в лабораторной системе координат); $T/\text{К}$ — температура; $z/\text{м}$ — координата, начало координат совпадает с фронтом горения (где температура горения максимальна); $\rho/\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (моль $\cdot \text{м}^{-3}$) — плотность (концентрация) вещества; $C/\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) — удельная теплоемкость; $Q/\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ — тепловой эффект химической реакции; $r/\text{м}$ — радиус реактора; $W/\text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ — скорость химической реакции; $G/\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ — расход газообразного компонента; $\alpha/\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ — эффективный коэффициент теплоотдачи; $\lambda/\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — эффективный коэффициент теплопроводности шихты. Индексы: s — твердая фаза; g — газ; x — кислород; c — углерод; n — азот воздуха; b — значение в зоне горения; 0 — начальное значение; звездочкой (*) показана неизменная величина, подлежащая определению.

При малом содержании горючего в исходной смеси реализуется нормальная тепловая структура волны горения¹, в которой можно выделить две зоны инертного теплообмена (см. рис. 3). Первая зона (I) — зона остывания — находится до фронта горения в потоке газа. Там происходит остывание твердых продуктов реакции. Вторая зона (II) — зона прогрева — располагается за фронтом горения, там происходит остывание газообразных продуктов реакции. Между зонами теплообмена находится относительно узкая зона горения, в которой в результате протекания химических реакций происходит основное тепловыделение.

Как видно из рисунка 3, в зонах теплообмена, где скорость химической реакции мала, концентрации активных компонентов остаются постоянными, поэтому уравнения баланса массы можно не рассматривать. В зонах теплообмена уравнения (1)–(3) примут вид

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

$$\rho_c = 0, \rho_x = \rho_x^0, -\infty < z < R_1;$$

$$\rho_c = \rho_c^0, \rho_x = \rho_x^*, R_2 < z < +\infty,$$
(6)

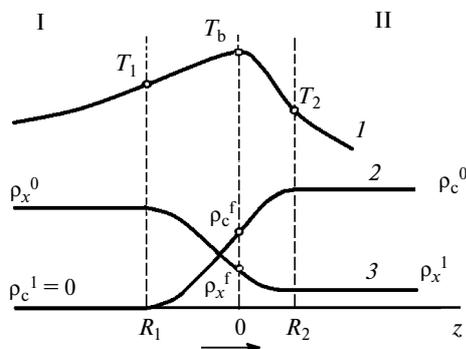


Рис. 3. Температурный (1) и концентрационные (2, 3) профили активных компонентов в случае нормальной тепловой структуры волны ФГ: 2 — ρ_c , 3 — ρ_x (ρ_c^f и ρ_x^f — значения плотности кислорода и углерода во фронте волны горения).

где R_1 и R_2 — координаты начала и конца зоны окисления углерода соответственно.

Решения уравнения теплопроводности в выражении (6) описывают температурные профили в зонах остывания (I) и прогрева (II):

$$T_I = T_0 + (T_b - T_0) \exp(m_1 z), -\infty < z < 0;$$

$$T_{II} = T_0 + (T_b - T_0) \exp(m_2 z), 0 < z < +\infty,$$

где $m_{1,2} = -(S - F) \frac{1 \pm \sqrt{1 + 8\alpha\lambda / [r(S - F)^2]}}{2\lambda}$ — два корня характеристического уравнения.

В зоне горения температура максимальна и скорость химической реакции резко возрастает, поэтому в систему необходимо включить уравнения, описывающие превращения реагентов. Поскольку мы полагаем, что зона горения достаточно узкая, члены, отвечающие за конвекцию и теплопотери в уравнении баланса энергии, можно не учитывать. В этом случае при $R_1 < z < R_2$ имеем

$$\begin{cases} \lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + QW = 0 \\ -U \frac{d\rho_c}{dz} = -W \\ V \frac{d\rho_x}{dz} = -W \\ W = k_0 \exp[-E/(RT)] \rho_x \rho_c \end{cases} \quad (7)$$

с граничными условиями

$$\begin{cases} \rho_c(R_1) = 0 \\ \rho_c(R_2) = \rho_c^0 \\ \rho_x(R_1) = \rho_x^0 \\ \rho_x(R_2) = \rho_x^* \end{cases}$$

Граничные условия отражают полное расходование углерода в волне ФГ, поскольку при нормальной структуре волны ФГ реализуется протяженная зона остывания, где остаточный углерод находится при высокой температуре в токе свежеподаваемого воздуха. Отметим, что во всех экспериментах, в которых наблюдали устойчивое распространение волны ФГ, следов недогоревшего углерода в шихте после прохождения волны не фиксировали. Остаточная концентрация кислорода в газообразных продуктах, напротив, может быть ненулевой вследствие «закалки» состава продуктов при быстром охлаждении газа в относительно узкой зоне прогрева шихты.

Исключая из уравнений баланса энергии системы и массы кислорода (7) значение W и интегри-

руя полученное выражение по узкой зоне реакции, имеем

$$\lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=R_2} - \lambda \frac{dT}{dz} \Big|_{z=R_1} = QG_x \Big|_{z=R_2} - QG_x \Big|_{z=R_1}.$$

Первое и второе слагаемые в левой части этого равенства получаем, продифференцировав по координате выражения для температуры в зоне прогрева (T_{11}) и в зоне остывания (T_1) и переходя к пределу при $z \rightarrow 0$. С учетом граничных условий для зоны горения и в предположении непрерывности значений температуры в зоне горения (т.е. $T|_{z=R_1 \rightarrow 0} = T|_{z=R_2 \rightarrow 0}$), получаем

$$T_b = T_0 + \frac{Q(G_x^0 - G_x^*)}{\lambda(m_2 - m_1)}. \tag{8}$$

Поскольку концентрации компонентов, участвующих в реакции, связаны одним стехиометрическим уравнением, через концентрацию одного компонента можно выразить концентрацию другого. Для этого исключим из уравнений баланса массы углерода и кислорода системы (7) значение W , вычитая второе уравнение из третьего и интегрируя с учетом граничных условий. Получим

$$\rho_x^* = \rho_x^0 - \frac{U\rho_c^0}{V}. \tag{9}$$

Подобным образом, исключая W из уравнений баланса энергии и массы углерода системы (7), имеем

$$\lambda \frac{dT}{dz} + QU\rho_c = C_1. \tag{10}$$

Константу C_1 находим из граничного условия при $z = R_1$ ($\rho_c = 0$):

$$\lambda \frac{dT_1}{dz} \Big|_{z=R_1 \rightarrow 0} = C_1.$$

Принимая во внимание уравнение для температуры в зоне остывания, получим выражение для константы C_1 :

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

Делим выражение (10) на уравнение баланса массы углерода, разделяем переменные и проводим интегрирование:

$$\int_{T_0}^{T_b} \exp[-E/(RT)] dT = \frac{U}{\lambda k_0} \int_{\rho_c^0}^{\rho_c^*} \frac{C_1 - QU\rho_c}{\rho_x \rho_c} d\rho_c.$$

Запишем граничные условия для зоны горения: $z = (0, R_2)$, $T = (T_b, T^*)$, $\rho_c = (\rho_c^*, \rho_c^0)$, где T^* — температура, при которой начинается заметное тепловыделение; ρ_c^* — концентрация углерода при $z = 0$ ($\rho_c^* \neq 0$ вследствие наличия теплового потока из зоны горения

в зону остывания). Пределы интегрирования в первом интеграле можно продлить до T_0 , так как подынтегральная функция при температурах, меньших T^* , быстро стремится к нулю. Для нахождения интеграла в левой части уравнения разложим показатель экспоненциальной функции в ряд Тейлора в окрестности максимального значения температуры (аналогично преобразованию Франк-Каменецкого⁸). Вычислим интеграл в правой части, подставим ρ_x из уравнения (9). В результате получим

$$\frac{RT_b^2}{E} \exp[-E/(RT_b)] = \frac{U}{\lambda k_0} \left\{ VQ \ln \left[\frac{G_x^0 - U\rho_c^*}{G_x^*} \right] - \frac{\lambda m_2 (T_b - T_0)}{\rho_x^0} \ln \left[\frac{G_x^0 - U\rho_c^*}{G_x^0} \cdot \frac{\rho_c^0}{\rho_x^*} \right] \right\}. \tag{11}$$

Уравнение (11) представляет связь между температурой горения, скоростью распространения волны и кинетическими характеристиками реакции окисления углерода. В уравнении осталась неопределенной величина ρ_c^* — плотность углерода при $z = 0$, которую можно найти из уравнения (10), используя граничное условие при $z = 0$: $dT/dz = 0$, $\rho_c = \rho_c^*$,

$$\rho_c^* = \frac{(T_b - T_0)\lambda m_2}{UQ}.$$

В конечном виде решение выглядит следующим образом:

$$\left\{ \begin{aligned} T_b &= T_0 + \frac{Q(G_x^0 - G_x^*)}{\lambda(m_2 - m_1)} \\ \rho_x^* &= \rho_x^0 - \frac{U\rho_c^0}{V} \\ \frac{RT_b^2}{E} \exp[-E/(RT_b)] &= \frac{U}{\lambda k_0} \left\{ VQ \ln \left[\frac{G_x^0 - U\rho_c^*}{G_x^*} \right] - \frac{\lambda m_2 (T_b - T_0)}{\rho_x^0} \ln \left[\frac{G_x^0 - U\rho_c^*}{G_x^0} \cdot \frac{\rho_c^0}{\rho_x^*} \right] \right\} \\ \rho_c^* &= \frac{(T_b - T_0)\lambda m_2}{UQ} \\ m_1 &= -(S - F) \frac{1 + \sqrt{1 + 8\alpha\lambda/[r(S - F)^2]}}{2\lambda} \\ m_2 &= -(S - F) \frac{1 - \sqrt{1 + 8\alpha\lambda/[r(S - F)^2]}}{2\lambda} \end{aligned} \right. \tag{12}$$

Система конечных выражений (12) дает зависимость температуры горения (T_b), скорости распространения

волны (U), концентраций углерода и кислорода при $z = 0$ (ρ_c^* и ρ_x^* соответственно) и показателей m_1 , m_2 от параметров, управляющих процессом (скорости подачи газа и начальных концентраций реагентов), кинетических и теплофизических характеристик. Характеристики волны ФГ из уравнения (12) явно аналитически не выражаются, поэтому зависимости найдены, проводя численное решение системы.

Обсуждение полученных результатов

Расчеты проводили при значениях параметров, соответствующих характеристикам реактора и шихты, использованных в эксперименте. Значения k_0 , E выбирали на основе независимых экспериментов по кинетике окисления исследованных образцов⁹; $T_0 = 300$ К — температура окружающей среды; $C_g = 29.27$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $\rho_g = 34.5$ моль·м⁻³ — удельная теплоемкость и плотность газа соответственно; $C_s = 77.62$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ — удельная теплоемкость твердой фазы.

Решение уравнения (6) позволяет найти эффективные коэффициенты теплопроводности и теплоотдачи для исследуемой системы. Значения λ и α определяли таким образом, чтобы описать массив экспериментальных данных. Для этого полученные в эксперименте зависимости $T(t)$ (см. рис. 2, а) приводили к виду

$$T(z) = T[U(t_b - t)],$$

где t_b — момент времени, соответствующий максимальному значению температуры. Зависимости температуры от времени в зоне прогрева и остывания удовлетворительно описываются экспоненциальными функциями. Для наибольшей точности вычислений из массива данных отбирали эксперименты с максимальными значениями $(S - F)$. Коэффициенты λ и α определяли как подгоночные параметры, обеспечивающие наилучшее приближение экспериментальных профилей температуры экспоненциальными зависимостями.

Область существования стационарной волны ФГ определяли следующим образом. Решение системы (12) строили, последовательно уменьшая концентрацию углерода в шихте и скорость подачи воздуха. Если при уменьшении одного из варьируемых параметров на величину шага (0.1 мас.% и 0.005 м·с⁻¹ соответственно) решение системы (12) перестает существовать, это можно объяснить затуханием волны ФГ в данных условиях.

На рисунке 4 представлены экспериментальные и рассчитанные зависимости нижнего концентрационного предела существования волны от скорости подачи окислителя при различных уровнях тепловых потерь для ФГ смесей, содержащих активированный уголь БАУ-А. При увеличении скорости подачи окислителя область существования стационарной волны ФГ расширяется в сторону низких значений долей горючего в исходной смеси. При уменьшении скоро-

сти подачи окислителя доля углерода, при которой возможно стационарное распространение волны горения, несколько возрастает, и по достижении некоторого значения расхода окислителя происходит резкий рост критических концентраций углерода. Это означает, что для устойчивого ФГ необходимо обогащать смеси углеродом. При увеличении уровня боковых теплопотерь область существования стационарной волны горения сдвигается в сторону больших значений расхода окислителя и больших концентраций углерода. Как видно из рисунка 4, рассчитанные зависимости нижнего концентрационного предела от скорости подачи воздуха и тепловых потерь близки по форме к экспериментальным зависимостям. Лучшее совпадение границы области существования стационарной волны ФГ наблюдается при низких скоростях подачи воздуха и относительно высокой массовой доле горючего, когда окислитель полностью расходуется в зоне горения.

На положение области существования стационарной волны ФГ влияет также реакционная способность горючего. Как в расчете, так и экспериментально наблюдали изменение границ области при изменении кинетических параметров окисления углерода (рис. 5). Наименьшие скорости подачи окислителя и концентрации горючего, при которых существует стационарная волна ФГ, отмечены для шихты с наиболее реакционноспособным березовым углем, а наибольшие значения (сужение параметрической области существования стационарной волны) — для наименее реакционноспособного углеродного композита.

При разбавлении углерода инертным материалом в шихте с концентрацией горючего, соответствующей нормальной тепловой структуре волны, наблюдается снижение температуры горения по мере уменьшения доли углерода. Такое падение температуры приводит к неполноте расходования кислорода в волне горения, что, в свою очередь, вызывает снижение массовой скорости расходования углерода.

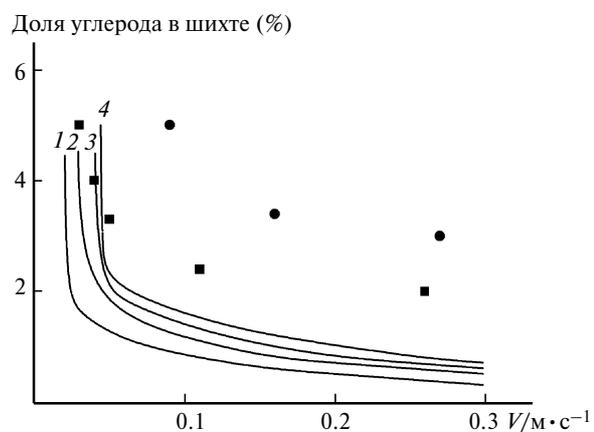


Рис. 4. Границы области существования волны ФГ в шихте с активированным углем. Кривые — расчет для $\alpha = 5$ (1), 10 (2), 15 (3), 20 Вт·м⁻²·К⁻¹ (4); точки — граничные значения управляющих параметров, при которых еще наблюдается стационарное ФГ: $\alpha = 6$ (квадраты) и 12 Вт·м⁻²·К⁻¹ (кружки).

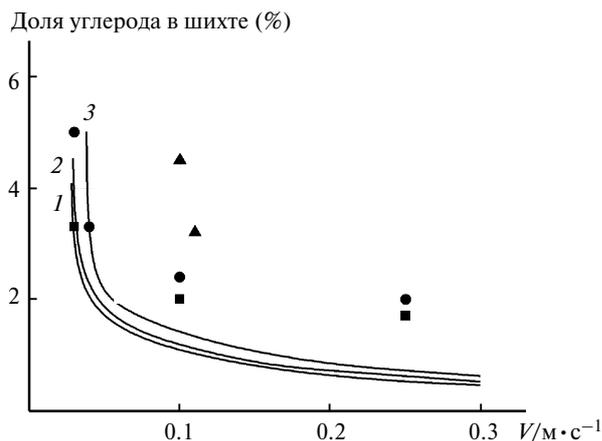


Рис. 5. Границы области существования волны ФГ в шихте с березовым углем БУ (1, квадраты), активированным углем БАУ-А (2, кружки); углеродным композитом (3, треугольники): кривые — расчет; точки — граничные значения управляющих параметров, при которых еще наблюдается стационарное ФГ; $\alpha = 12 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

На рисунке 6 представлены рассчитанная и экспериментальная зависимости объемной доли кислорода в продуктах горения шихты, содержащей 3.4 мас.% активированного угля, от скорости подачи воздуха. В эксперименте скорость подачи воздуха (V), равная $0.03 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, соответствует критической; при меньших значениях наблюдали затухание волны горения. Из результатов, представленных на рисунке 6, видно, что вблизи предела при уменьшении значения V от 0.04 до $0.03 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ доля кислорода в продуктах возрастает с 3 до 8 об.%. При $V > 0.04 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ зависимость меняется на противоположную. При увеличении скорости подачи воздуха наблюдается некоторое повышение температуры процесса, однако вследствие уменьшения времени пребывания кислорода в зоне горения возрастает доля непрореагировавшего кислорода в газообразных продуктах.

Таким образом, для фиксированного уровня теплотеря нижний концентрационный предел существования волны фильтрационного горения твердого топлива зависит от расхода газообразного окислителя и реакционной способности горючего материала. При увеличении расхода окислителя и реакционной способности горючего область существования волны горения расширяется в сторону низких значений содержания горючего в исходной смеси.

Волна фильтрационного горения может оставаться устойчивой даже при очень малом содержании горючего в шихте.

Количественные различия рассчитанных и экспериментальных значений нижнего концентрационного предела неизбежны в связи с несовершенством кинетической и теплофизической модели. Вместе с тем результаты моделирования качественно согласуются с экспериментом, что свидетельствует о том, что пред-

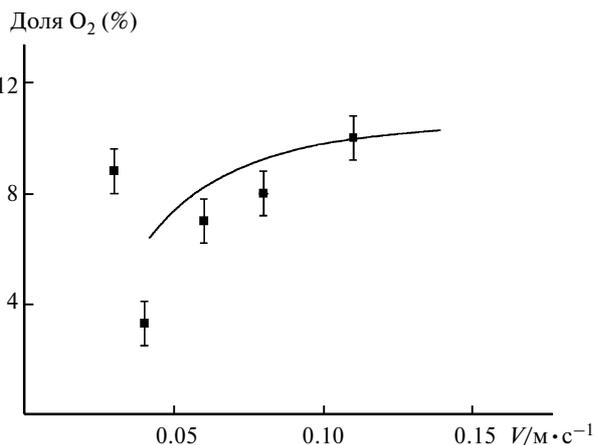


Рис. 6. Зависимость объемной доли кислорода в продуктах ФГ шихты, содержащей 3.4 мас.% активированного угля, от скорости подачи воздуха: кривая — расчет, точки — эксперимент; $\alpha = 12 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

ложенная модель позволяет выявить механизм затухания волны ФГ и определить характер зависимости параметров, при которых возможно стационарное горение, от условий проведения процесса.

В заключение отметим, что в опубликованной ранее работе¹⁰ рассмотрена устойчивость распространения стационарной волны горения в рамках систем, горящих по механизму Зельдовича, в соответствии с которым скорость распространения волны определяется скоростями химической реакции и передачи тепла. В режимах ФГ гетерогенных систем скорость распространения волны горения определяется скоростью подвода окислителя. Такой подход можно было бы попытаться применить для исследуемых в настоящей работе систем, хотя он должен быть основан на других механизмах горения, которые учитывали бы разницу в лимитирующих стадиях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00623а) и Президиума Российской академии наук (программа № 3 «Химические аспекты энергетики»).

Список литературы

1. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, в кн. *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах*, под ред. Ю. Ш. Матроса, Наука, Новосибирск, 1988, с. 9.
2. D. A. Schult, V. J. Matkowsky, V. A. Volpert, A. C. Fernandez-Pello, *Combustion and Flame*, 1996, **104**, 1.
3. Е. А. Салганский, В. М. Кислов, С. В. Глазов, А. Ф. Жолудев, Г. Б. Манелис, *Физика горения и взрыва*, 2008, **44**, 30 [*Combust., Explos., Shock Waves (Engl. Transl.)*, 2008, **44**, 273].
4. I. Y. Akkutlu, Y. C. Yortsos, *Combustion and Flame*, 2003, **134**, 229.
5. И. И. Амелин, Н. Н. Волкова, А. А. Жирнов, А. П. Алексеев, Е. В. Полианчик, Г. Б. Манелис, *Докл. АН*, 2008, **421**, 65 [*Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 2008, **421**, 159].
6. И. И. Амелин, Н. Н. Волкова, А. А. Жирнов, А. П. Алексеев, А. Ф. Жолудев, Е. В. Полианчик, Г. Б. Манелис,

- Хим. физика*, 2010, **29**, 76 [*Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.)*, 2010, **4**, 265].
7. А. С. Фиалков, *Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе*, Аспект Пресс, Москва, 1997, 718 с.
8. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе, *Математическая теория горения и взрыва*, Наука, Москва, 1980, 478 с. [Ya. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich, G. M. Makhviladze, *Mathematical Theory of Combustion and Explosions*, Publisher Consultants Bureau, New York, 1985, 618 pp].
9. Н. Н. Волкова, Е. А. Салганский, А. А. Жирнов, Г. Б. Манелис, *Хим. физика*, 2007, **26**, 53.
10. А. П. Алдушин, В. Д. Луговой, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, *Докл. АН СССР*, 1978, **243**, 1434 [*Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)*, 1978, **243**, 914].

Поступила в редакцию 4 марта 2011