

УДК 536.46

*А. Н. Мигун, А. П. Чернухо, С. А. Жданок***ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСИОННЫХ ЭФФЕКТОВ  
НА СВОЙСТВА ВОЛН ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ  
СО СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКОЙ**

*Разработана одномерная двухтемпературная стационарная модель фильтрационного горения со сложной химической кинетикой. Исследовано влияние явлений газовой диффузии и теплопроводности на свойства волны фильтрационного горения.*

В течение последних десятилетий горение газов в условиях фильтрации через пористую среду исследовалось очень интенсивно, что обусловлено высокой эффективностью процесса фильтрационного горения (ФГ) по сравнению с горением в свободном объеме. Большая часть опубликованных работ основана на одно- и двухтемпературном приближении и одно- или двухстадийной химической кинетике [1–6]. При моделировании ФГ газов с упрощенной химической кинетикой авторы часто пренебрегают явлениями газовой диффузии и теплопроводности и исключают соответствующие члены из уравнений на основании того, что коэффициент теплопроводности твердой фазы, как правило, значительно превышает коэффициент газовой теплопроводности, а диффузионный поток пренебрежимо мал по сравнению с конвективным потоком и не оказывает большого влияния на моделирование брутто кинетики (см., например, [6]). В то же время известно, что при определенных условиях фильтрации газа через пористую среду могут возникать дисперсионные эффекты, влияющие на тепло- и массообмен в системе газ—пористая среда, которые невозможно учесть при отсутствии в математической модели явлений диффузии и теплопроводности. В настоящей работе проводится исследование влияния дисперсионных эффектов на свойства волн ФГ с помощью разработанной математической модели, содержащей детальное описание химической кинетики окисления метана.

Рассмотрим одномерную стационарную двухтемпературную модель, определяемую следующей системой дифференциальных уравнений:

$$(c_p \rho)_g (U - u_w) \frac{dT_g}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \lambda_g^* \frac{dT_g}{dx} \right) - \frac{\alpha}{\varepsilon} (T_g - T_s) - \sum_i \omega_i h_i \mu_i, \quad (1)$$

$$- (c_p \rho)_s u_w \frac{dT_s}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \lambda_s \frac{dT_s}{dx} \right) - \frac{\alpha}{1 - \varepsilon} (T_s - T_g) - \frac{\beta}{1 - \varepsilon} (T_s - T_{env}), \quad (2)$$

$$\rho_g (U - u_w) \frac{dY_i}{dx} = \frac{d}{dx} (\rho_g Y_i V_i^*) + \omega_i \mu_i, \quad (3)$$

$$\rho_g = \frac{p \mu}{RT_g}. \quad (4)$$

Здесь (1) и (2) — уравнения сохранения энергии газовой и твердой фаз соответственно, уравнение (3) описывает закон неразрывности массовой компоненты, замыкает систему уравнение состояния идеального газа (4). Уравнения (1)–(4) записаны в системе координат, связанной с волной. Граничные и начальные условия определены следующим образом:

на левой границе (вход)

$$T_g = T_0, \quad \frac{dT_s}{dx} = 0, \quad Y_i = Y_i^0; \quad (5)$$

на правой границе (выход)

$$\frac{dT_g}{dx} = \frac{dT_s}{dx} = \frac{dY_i}{dx} = 0; \quad (6)$$

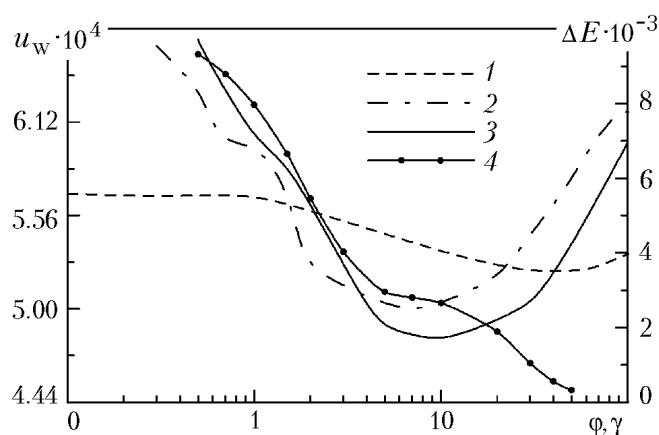


Рис. 1. Зависимость скорости волны горения (1–3) и изменения энтальпии реакционной смеси (4) от масштабирующих коэффициентов: 1 –  $\phi = 1.0$ ; 2 –  $\gamma = 1.0$ ; 3 –  $\gamma = \phi$ ; 4 –  $\gamma = 1.0 = \text{const. } u_w, \text{ м/с; } \Delta E, \text{ Дж/моль}$

в начальный момент времени

$$T_g^0(x) = T_s^0(x) = T_0(x), \quad Y_i(x) = Y_i^0(x). \quad (7)$$

Давление по всей расчетной области считается постоянным и равным начальному.

Пористой средой считаем плотную упаковку шаров двуокиси алюминия со средним диаметром  $d = 5 \cdot 10^{-3}$ . Длина расчетной области  $L = 0.4$ , начальная скорость газа 1 м/с. Удельная теплоемкость и теплопроводность двуокиси алюминия определялись как  $c_{ps} \approx 0.92 + 3.0 \cdot 10^{-7} \cdot T_s$ ,  $\lambda_s \approx 1.4 \cdot 10^{-4} \cdot T_s^{-1.07}$ . Коэффициент пористости для плотной упаковки шаров  $\epsilon = 0.4$ , плотность материала шаров засыпки  $\rho_s = 3.9 \cdot 10^3$ . Коэффициент объемного межфазного теплообмена рассчитывался по формуле, представленной в [7]:

$$\alpha \approx \frac{3.0}{d^2} \pi \lambda_g (2 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Pr}^{1/3}).$$

Коэффициент объемных теплотерь оценен из экспериментальных данных:  $\beta = 3 \cdot 10^4$ . Состав и параметры входной смеси:  $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2:1:4$  при  $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ . Для вычисления теплофизических и транспортных свойств газовой смеси был разработан набор подпрограмм, аналогичных утилитам пакета CHEMKIN II [8].

В качестве кинетического механизма для расчетов был использован GRI-Mech версии 3.0 [9]. Данный кинетический механизм содержит 53 химических компонентов и 325 элементарных химических реакций.

Очевидно, что решение системы (1)–(4) является комбинацией краевой задачи и задачи нахождения собственного значения системы  $u_w$ . Для решения описанной системы дифференциальных уравнений разработана программа, использующая алгоритм, реализованный в программе PREMIX пакета CHEMKIN II [10] и основанный на модифицированном методе Ньютона. В отличие от [10] данная программа позволяет решать дополнительное уравнение сохранения энергии для пористой среды.

Для изменения масштаба газовой диффузии и теплопроводности в системе уравнений (1)–(4) коэффициент  $\lambda_g^*$  и скорость диффузии  $V_i^*$  определены в виде

$$\lambda_g^* = \phi \lambda_g, \quad (8)$$

$$V_i^* = \gamma V_i, \quad i = 1 \dots N, \quad (9)$$

где  $\lambda_g$  и  $V_i$  – реальный коэффициент теплопроводности и скорость диффузии газа;  $\phi, \gamma$  – масштабирующие коэффициенты, принимавшиеся для конкретного расчета постоянными. При выборе диапазона варьирования параметров  $\phi$  и  $\gamma$  руководствовались следующими соображениями. Для эмуляции отсутствия явлений диффузии и теплопроводности в газе необходимо, чтобы масштабирующие коэффициенты были равны нулю. Однако в таком случае уравнения (1) и (3) становятся уравнениями первого порядка и приводят к сингулярному якобиану в методе Ньютона, делая невозможным нахождение решения системы. Как показал опыт расчетов с использованием разработанной модели, уже при значениях масштабирующих коэффициентов менее 0.1 конвективные члены в уравнениях (1) и (3) начинают доминировать и сильно затрудняют решение

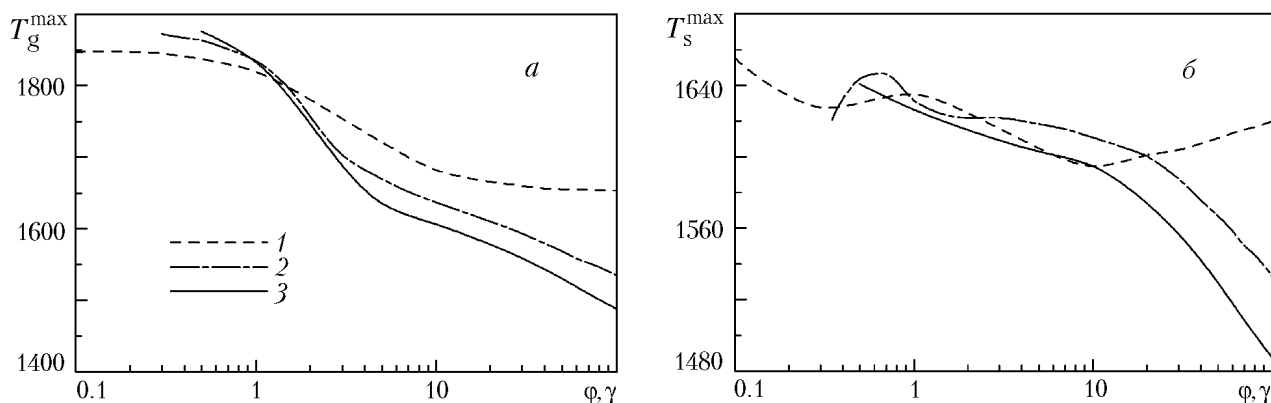


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры газа (а) и максимальной температуры пористой засыпки (б) от масштабирующих коэффициентов. Обозначения 1–3 те же, что на рис. 1.  $T_g^{\max}$ ,  $T_s^{\max}$ , К

задачи реализованным математическим методом. Вследствие этого нижняя граница диапазона варьирования коэффициентов принята равной 0.1. Как показано в [11], при скоростях фильтрации газа, превышающих некоторую величину ( $\sim 0.5$  для рассматриваемых условий), определяемую преимущественно геометрическими параметрами элементов засыпки и их взаиморасположением, на тепло- и массоперенос в газе начинают влиять дополнительные эффекты, связанные с перемешиванием макрообъемов, называемые дисперсионными. При дальнейшем увеличении скорости фильтрации дисперсионные явления могут приводить к такой интенсификации процессов тепло- и массопереноса, при которой эффективные коэффициенты теплопроводности и диффузии увеличиваются на один-два порядка [11]. Исходя из этого, верхнюю границу диапазона варьирования масштабирующих коэффициентов принимаем равной 100.

На рис. 1–4 приведены результаты моделирования волны фильтрационного горения при различных значениях масштабирующих коэффициентов. При  $\phi = 1.0 = \text{const}$  масштабирование проводится по  $\gamma$  и только для коэффициентов диффузии, когда  $\gamma = 1.0 = \text{const}$ , — по  $\phi$  и только для коэффициента теплопроводности, а при  $\phi = \gamma$  — при одновременном варьировании масштабирующих коэффициентов.

На рис. 1 показана зависимость скорости волны горения от масштабирующих коэффициентов. Обнаружено, что скорость волны ФГ более чувствительна к изменению скоростей диффузии химических компонентов, чем к изменению коэффициента газовой теплопроводности. Для объяснения наличия экстремума у функции  $u_w(\phi)$  на рисунке приведена также зависимость изменения энтальпии  $\Delta E$  реакционной смеси, которое рассчитывалось как разность энтальпии остывшей после реакционной зоны до 1100 К смеси и энтальпии начальной смеси, от масштабирующего коэффициента  $\phi$ . При изменении  $\phi$  от 1 до 40 увеличение диссипации тепла приводит к уменьшению температуры газа (см. рис. 2), снижению скоростей химических реакций и, следовательно, к снижению тепловыделения  $\Delta E$  в системе. Однако это частично компенсируется увеличением теплового эффекта реакций за счет предварительного подогрева газовой смеси перед реакционной зоной, который также обуславливает более раннее зажигание смеси и уменьшение скорости волны ФГ. Дальнейшее увеличение  $\phi$  ведет к такому снижению температуры газа и тепловыделения, что тепловой поток навстречу газовому потоку становится недостаточным для компенсации уменьшения тепловыделения, что влечет за собой увеличение скорости волны. При  $\phi < 1$  скорость волны ФГ не изменяется.

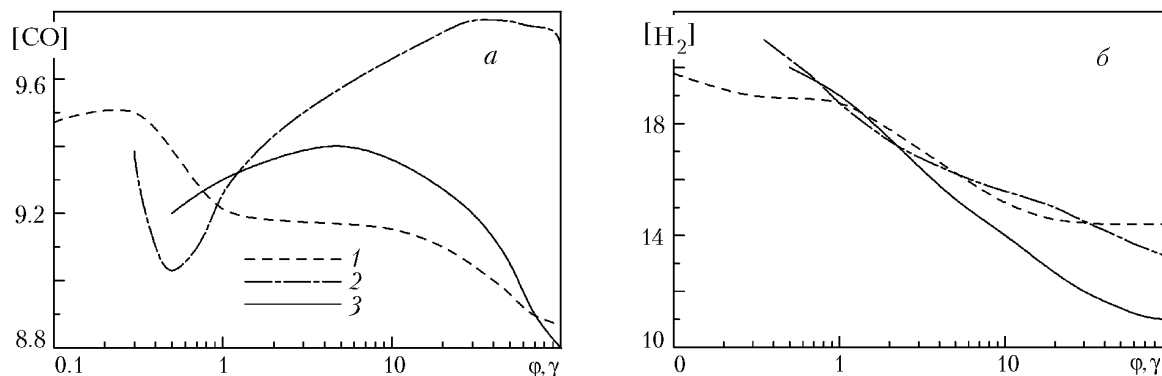


Рис. 3. Зависимость концентрации СО (а) и Н<sub>2</sub> (б) на выходе от масштабирующих коэффициентов. Обозначения 1–3 те же, что на рис. 1. [СО], [Н<sub>2</sub>], %

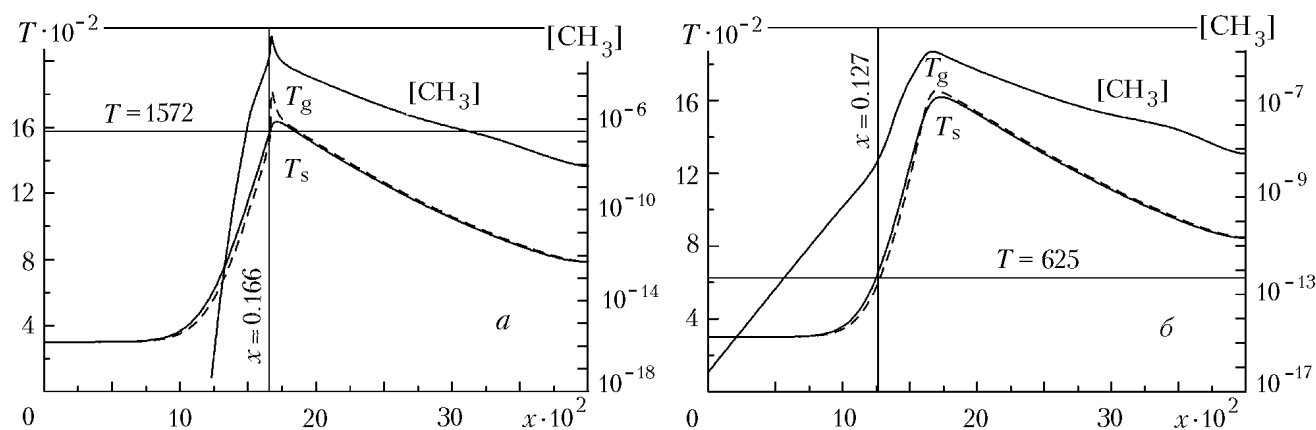


Рис. 4. Влияние масштабирующего коэффициента на время индукции газовой смеси при коэффициенте диффузии: а —  $\gamma = 1.0$ ; б —  $100.0$ .  $T$ , К;  $[\text{CH}_3]$ , %;  $x$ , м

Зависимость максимальной температуры пористой засыпки и максимальной температуры газа от масштабирующих коэффициентов показана на рис. 2. Как видно, изменение максимальной температуры газа достигает  $\pm 12\%$ , а максимальной температуры засыпки —  $\pm 5\%$ . На рис. 3 приведена зависимость концентрации окиси углерода (а) и водорода (б) на выходе от масштабирующих коэффициентов. Волна фильтрационного горения может применяться в химических реакторах для конвертации углеводородных топлив в водород. Из рисунка 3, б видно, что концентрация водорода на выходе меняется почти в два раза. Проведенный анализ показал, что понижение температуры в пике приводит к проскоку метана и, следовательно, к снижению степени конверсии метана в водород. Становится очевидным, что в случае пренебрежения эффектами диффузии и теплопроводности в газе, а также при некорректном их описании, результаты моделирования могут существенно отличаться от реальных.

При анализе времени индукции (зажигания) смеси, оцененного как момент 10%-го распада исходного топлива, обнаружен значительно более ранний поджог исходной смеси при наличии дисперсии (рис. 4). Это обусловлено интенсивной диффузией радикалов, наиболее важными из которых являются  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  и  $\text{OH}$ , из зоны реакции навстречу потоку газа.

Таким образом, при моделировании волн фильтрационного горения со сложной химической кинетикой желательно учитывать явления диффузии и теплопроводности в газе. Это имеет особое значение при больших скоростях фильтрации, когда появляются дисперсионные эффекты, которые следует принимать во внимание и включать в виде соответствующих поправок в коэффициенты диффузии и теплопроводности по газу.

Работа выполнена при поддержке INTAS, проект INTAS-03-51-4736.

### Обозначения

$c_p$  — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);  $d$  — средний диаметр шаров, м;  $\Delta E$  — изменение энтальпии газовой смеси, Дж/моль;  $h_i$  — энтальпия  $i$ -го компонента, Дж/моль;  $L$  — длина расчетной области, м;  $N$  — число химических компонентов в системе;  $p$  — давление, атм;  $\text{Pr}$  — число Прандтля;  $\text{Re}$  — число Рейнольдса;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_{\text{env}}$  — температура внешней среды, К;  $T$  — температура, К;  $T_s$  — температура пористой среды, К;  $U$  — скорость газа, м/с;  $u_w$  — скорость волны горения, м/с;  $V_i, V_i^*$  — скорости диффузии  $i$ -го компонента, м/с;  $x$  — пространственная координата, м;  $Y_i$  — массовая доля  $i$ -го компонента;  $\alpha$  — коэффициент межфазного теплообмена, Вт/(м<sup>3</sup>·К);  $\beta$  — коэффициент теплообмена с внешней средой, Вт/(м<sup>3</sup>·К);  $\varepsilon$  — пористость;  $\gamma$  — масштабирующий коэффициент для скорости диффузии;  $\phi$  — масштабирующий коэффициент для коэффициента теплопроводности;  $\lambda_g, \lambda_g^*$  — коэффициенты газовой теплопроводности, Вт/(м·К);  $\lambda_s$  — коэффициент теплопроводности каркаса, Вт/(м·К);  $\mu_i$  — молярная масса  $i$ -го компонента, кг/моль;  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $\omega_i$  — скорость производства  $i$ -го компонента, моль/(м<sup>3</sup>·с); Индексы: s — твердая фаза; g — газ;  $i$  — индекс рассматриваемого химического элемента; 0 — начальное значение; w — волна фильтрационного горения; env — окружающая среда; max — максимальный.

### Литература

1. Babkin V. S. Filtrational combustion of gases//Pure Appl. Chem. 1993. Vol. 65. Pp. 335–344.
2. Laevskii Yu. M. and Babkin V. S. Thermal wave propagation in heterogeneous media/Ed. Yu. S. Matros. Novosibirsk: Nauka, 1988. P. 108.

3. **Zhdanok S. A., Kennedy L. A., and Koester G.** Superadiabatic combustion of methane–air mixtures under filtration in a packed bed// *Combustion. Flame*. 1995. Vol. 100. Pp. 221–231.
4. **Migoun A. N., Porshnev P. I., and Chernukho A. P.** Influence of gas diffusion on filtration combustion wave properties// *Proc. Int. School-Seminar "Modern Problems of Combustion and Its Applications"*. HMTI, Minsk, Belarus. 1999. Pp. 8–12.
5. **Migoun A. N., Chernukho A. P., Porshnev P. I., and Zhdanok S. A.** Numerical investigation of gas transport coefficients influence on filtration combustion wave properties// *Proc. Int. School-Seminar "Nonequilibrium Processes and Their Applications"*. HMTI, Minsk, Belarus, 2000. Pp. 131–135.
6. **Foutko S. I., Shabunia S. I., Zhdanok S. A., and Kennedy L. A.** Superadiabatic combustion wave in a diluted methane–air mixture under filtration in a packed bed// *The 26th Symp. (Int.) on Combustion*. Pittsburgh, PA. 1997. Pp. 3377–3382.
7. **Wakao N. and Kaguei S.**// *Heat and Mass Transfer in Packed Bed*. New York: Gordon & Breach Science Publishers, 1982.
8. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., Coltrin M. E., Grear J. F., Meeks E., Moffat H. K., Lutz A. E., Dixon-Lewis G., Smooke M. D., Warnatz J., Evans G. H., Larson R. S., Mitchell R. E., Petzold L. R., Reynolds W. C., Caracotsios M., Stewart W. E., Glarborg P., Wang C., and Adigun O.**// *CHEMKIN Collection, Release 3.6*. Reaction Design, Inc., San Diego, CA. 2000.
9. **Frenclach M., Wang H., Yu C.-L., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Chang E. J., Smith G. P., Golden D. M., Gardiner W. C., and Lissianski V.** *GRI-Mech – An Optimized Detailed Chemical Reaction Mechanism for Methane Combustion*// *Gas Research Institute Report No. GRI-95/0058*, Nov. 1. 1995.
10. **Kee R. J., Grear J. F., Smooke M. D., and Miller J. A.** *A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames*// *Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240*, 1985.
11. **Rabinovich O. S. and Gurevich I. G.** The effects of dispersion of gas transfer coefficients on parameters of filtration gas combustion// *Superadiabatic Combustion and Its Applications*. Minsk, Belarus, 1995. P. 54.