

ПРОБЛЕМЫ РЕВЕРС – ПРОЦЕССА С ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Бабкин В.С., Бунев В.А., Какуткина Н.А., Лаевский Ю.М.*, Намятов И.Г.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Институтская 3, 630090, Новосибирск, Россия

*Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия

Аннотация

Возможна реализация двух технологий реверс – процесса. Одна – с гетерогенно-каталитической, другая – с газофазной реакциями. Обе технологии имеют общий принцип работы, некоторые общие черты и специфические особенности. Каталитический реверс–процесс функционирует в низкотемпературной (приблизительно до 1000 К), а газофазный – в высокотемпературной (свыше 1000 К) областях. С целью анализа и сравнения двух технологий развита теория бегущей тепловой волны с параллельно протекающими каталитической и газофазной реакциями. Показано, что при увеличении скорости фильтрации может происходить переход доминирующей роли в тепловыделении от каталитической к газофазной реакции. Получено выражение для параметров глобальной кинетики окисления метана в ультрабедных воздушных смесях. Показано, что рекомендуемая формула выражает не только кинетическую зависимость, но и влияние большого числа осложняющих факторов. Рассмотрены аспекты гидродинамической, диффузионно–тепловой и структурной устойчивости спутных тепловых волн. Сделан вывод, что вблизи кризиса горения возможна инверсия структуры тепловой волны. Технология реверс–процесса – многофункциональная технология, отвечающая концепции устойчивого развития.

Введение

Сегодня к новым промышленным технологиям предъявляются высокие концептуальные, экономические, экологические и другие требования. Этот подход предполагает всесторонний анализ функциональных возможностей, преимуществ и недостатков, перспективности и безопасности новых процессов и аппаратов. Настоящая статья содержит анализ некоторых проблем реверс–процесса (РП) с газофазной химической реакцией применительно к окислению метана, содержащегося в вентиляционном воздухе угольных шахт.

Проблема вентиляционного воздуха – многоаспектна. Она связана с жизнеобеспечением, в том числе безопасностью работы горняков при добыче каменного угля, одного из основных энергетических источников. Во–вторых, метан

вентиляционного воздуха, содержащийся в концентрациях 0,5-1%, является тепличным газом и крайне нежелательным загрязнителем атмосферы Земли. С другой стороны, метан в вентиляционном воздухе содержит достаточно большое количество химической энергии, и его утилизация полезна на фоне уменьшения экономических ресурсов. Наконец, сжигание ультрабедных метано–воздушных смесей представляет собственную техническую проблему, для решения которой требуются принципиально новые решения.

Такие решения найдены и реализованы в реверс–процессах с бегущими волнами химического превращения в спутном режиме фильтрационного горения [1,2]. Принципиальная особенность реверс–процессов этого типа состоит в эффективной естественной концентрации тепловой энергии в зоне химического превращения, обеспечивающей высокую температуру и скорость химической реакции при малом тепловом эффекте. Поскольку теория и практика РП

Контактный автор: babkin@ns.kinetics.nsc.ru

находятся в стадии исследования и развития необходимы исследования различных аспектов этих процессов, включая разновидности РП, параметрические зависимости целевых функций, особенности, преимущества и недостатки, области приложений, диапазоны рабочих параметров РП и другие. Тем не менее, уже сейчас несомненно, что РП перспективны для широкого спектра приложений. В этой связи утилизацию шахтного метана можно рассматривать как модельный пример.

Два типа реверс-процесса с бегущей волной в режиме спутной фильтрации.

Основным элементом РП является симметричный относительно входа и выхода химический реактор. В центральной его части в пористой среде происходит химическая реакция в бегущей тепловой волне в режиме спутной фильтрации. Возможны две схемы реверс-процесса. В первом случае в рабочей части реактора расположена активная пористая среда, в которой происходит гетерогенно-каталитическая реакция (рис. 1). Во втором случае в

центральной части реактора располагается инертная пористая среда, в которой происходит газофазная объемная реакция. Теоретические аспекты бегущей волны в режиме спутной фильтрации с гетерогенной реакцией исследованы в [3-5], с гомогенной реакцией – в [6-8]. Идея использования авторекуперации в бегущих волнах была реализована первоначально в каталитическом, а затем и в газофазном РП. Аналогия в уравнениях баланса тепла, описывающих поведение газофазных и каталитических бегущих волн в режиме сильного теплового межфазного взаимодействия, особенно в случае мелко-дисперсных пористых сред (однотемпературное приближение), предопределяет существование некоторых общих закономерностей и родственных связей. Обе схемы РП объединяются единым механизмом эффективной авторекуперации тепла в зону химического превращения, создающим эффект «сверхадиабатики». Этот механизм осуществляется только в бегущих тепловых волнах. Поэтому для удержания этих волн в ограниченном объеме реактора используется процедура обратимости газового потока. Поясним эту процедуру (рис.1). После инициирования волны

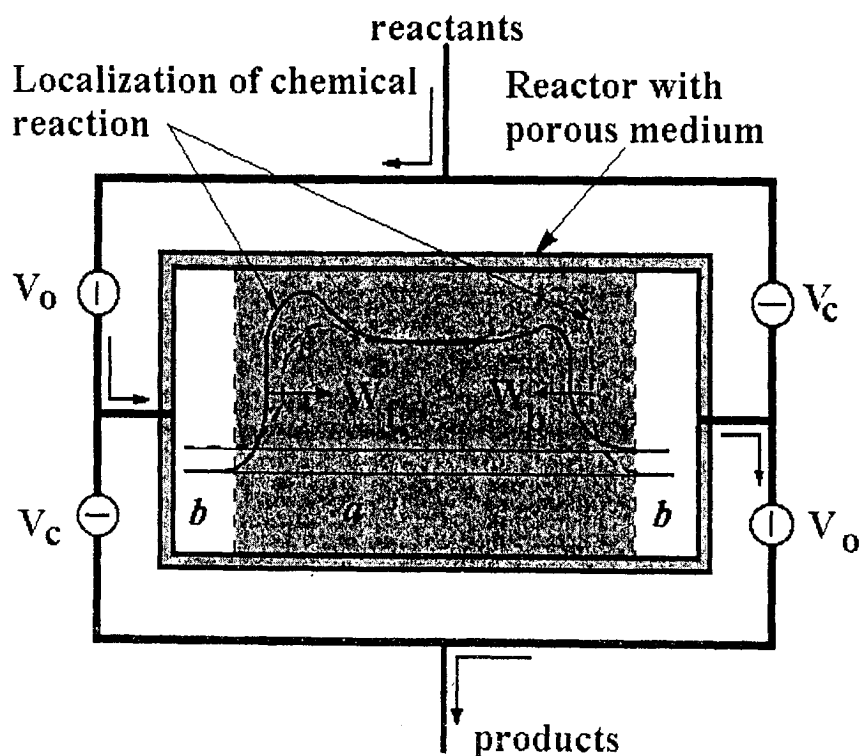


Рис. 1. Схема реверс-процесса: (а) пористый каталитический слой; (б) слой инертной пористой среды; W_b , W_0 - волны, движущиеся в прямом и обратном направлении; V_0 , V_c – вентили в открытом и закрытом положении.

химического превращения в слое катализатора она в форме П-образного импульса движется в направлении газового потока (W_f). При этом химическая реакция локализована не на переднем фронте волны (фронт нагрева), а на заднем фронте (фронт охлаждения). Спустя полпериода работы реактора направление потока реакционной смеси изменяется и волна движется в обратном направлении (W_b). Причем химическая реакция локализована, как и раньше, на заднем фронте П-образной волны. Интересно отметить, что процедура обратимости газового потока приводит принципиально к аналогичному результату – концентрации энергии в зоне горения, также в случае реверс-регенераторов со стабилизированными пламенами, в которых отсутствует явление авто-рекуперации тепла [9].

С другой стороны, обсуждаемые РП имеют и существенные различия. Газофазный РП – высокотемпературный процесс с нижней границей около 1000 К и верхней, определяемой термостойкостью пористой среды. Каталитический РП – низкотемпературный с нижней границей, определяемой активностью катализатора и верхней, определяемой дезактивацией катализатора. По температурным условиям оба процесса могут выполнять разные технологические задачи и, таким образом, дополняют друг друга.

Приведенные схемы РП – в определенном смысле идеализация действительности. Иногда трудно провести границу между режимами. Более того, оптимальная температура окисления метана может оказаться в зависимости от выбранных рабочих параметров в переходной температурной области. В этом случае необходимо принимать во внимание как каталитически-гетерогенную, так и газофазную кинетику химических реакций.

Реактор РП, кроме основных центральных слоев пористых сред, обычно содержит периферийные слои активных или инертных пористых сред, выполняющих вспомогательные функции. В каталитическом РП обычно используется два пористых слоя инертных пористых сред, выполняющих роль аккумуляторов тепла (рис. 1). В газофазном РП, вероятно, будут полезными периферийные каталитические слои, выполняющие роль аккумуляторов тепла и низкотемпературных инициаторов химической реакции. В последнем случае размещение катализатора более логично, чем в каталитическом РП, поскольку катализатор будет работать в низко-

температурной области. Именно так размещаются катализаторы в стационарных каталитических горелках для газовых турбин [10].

Наличие двух принципиально разных схем РП придает гибкость в решении оптимизационных проблем. Поэтому концепция сравнения двух схем РП и дальнейший анализ их аналогий и различий представляются полезной и информативной.

Параметры глобальной кинетики окисления метана.

Важным элементом технологии утилизации шахтного метана методом РП является инженерная модель, позволяющая оптимизировать процесс, управлять им, прогнозировать нештатные ситуации. Модель РП базируется на теории фильтрационного горения с гомогенной и каталитически-гетерогенной химическими реакциями. Если детальная кинетика газофазного окисления метана достаточно хорошо известна, то кинетика каталитической реакции исследована существенно в меньшей степени. В этой ситуации особое значение приобретает глобальная кинетика химических реакций для этих двух крайних случаев.

Анализ имеющихся в литературе данных по окислению метана показывает, что, несмотря на многочисленные попытки, получить согласующиеся параметры глобальной кинетики на основании литературных данных не удастся. Формально это обычно объясняется различием используемых методов и осложняющими факторами, такими, как влияние диффузии, турбулентности, размерных параметров реакционного сосуда и т.д. Однако, по мнению авторов, разброс параметров имеет принципиальный характер: период индукции и время химического превращения, кроме упомянутых осложняющих факторов, зависят также от предистории процесса, температурного пути химической реакции.

Для аргументации этого заключения было проведено сравнение характеристик окисления метана в изотермических и неизотермических условиях. При этом механизм реакции (участники и константы скоростей элементарных стадий) оставались одинаковыми в обоих случаях.

Изотермические условия. При окислении метана в супербедных метано – воздушных смесях можно выделить три характерные стадии химического превращения: период индукции τ_i ,

стадия конверсии метана τ_c и заключительная стадия окисления CO (рис. 2). Основное тепловыделение (до 70%) происходит на второй стадии в результате образования воды (рис. 3).

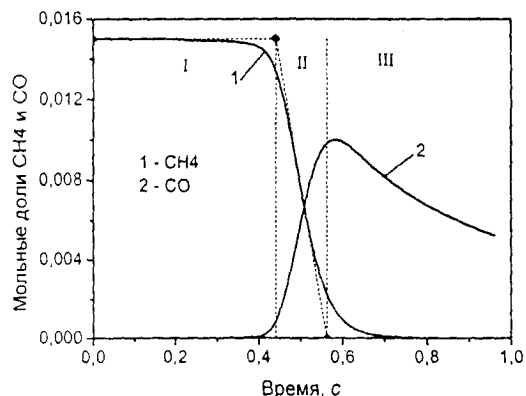


Рис. 2. Три стадии процесса окисления метана в изотермических условиях.

I – период индукции, II – стадия конверсии метана, III – стадия окисления CO.

Смесь 1.5% CH₄+воздух, $T_0=1000$ K, $P_0=0.1$ МПа.



Рис. 3. Зависимость тепловыделения от степени превращения метана в изотермических (1) и неизомермических (2) условиях. Смесь 1.5% CH₄+воздух, 1 - $P_0=0.1$ МПа, $T_0=300$ K, $\varphi=100$ K/с, $v=10$ см/с, 2 - $T=1000$ K.

Для определения периода индукции и времени конверсии метана в супербедных смесях метана с воздухом в изотермических условиях ($T=const$) были использованы код CHEMKIN [11] и механизм окисления метана GRI – Mech3, включающий 223 элементарные реакции с 53 частицами [12]. Схема определения этих величин приведена на рис. 2. Кривая убыли метана аппроксимировалась прямой линией. Для диа-

пазона температур 800-1400 K и концентраций метана 1-3% (объем.) было найдено для периода индукции

$$\tau_i = 1.82 \times 10^{-9} \times \exp(38300/RT), \quad (1)$$

для времени убыли метана

$$\tau_c = 1.68 \times 10^{-11} \times \exp(45500/RT). \quad (2)$$

Здесь величины τ_i и τ_c , T , E , выражены в сек., K, кал/моль, соответственно. $R=1,98$ кал/(моль×K). Скорость конверсии метана хорошо аппроксимируется первым порядком по $[CH_4]$ и нулевым – по $[O_2]$.

Неизотермические условия. Некоторой моделью температурных условий при воспламенении метано-воздушной смеси в реакторе РП с П-образным температурным профилем, может служить температурное поле $T(x)=T_0+\varphi x$, где φ – величина температурного градиента $\varphi=dT/dx$. Используя код CHEMKIN и механизм окисления метана GRI-Mech3, были определены температура T_{ig} и время воспламенения для метано-воздушной смеси при ее движении со скоростью v в вышеупомянутом градиентном температурном поле. На рис. 4 и 5 представлены зависимости T_{ig} и τ_{ig} от величины градиента температуры $\varphi=dT/dx$. Видно, что градиент температуры существенно влияет на эти величины. Чем больше φ , тем выше T_{ig} и меньше τ_{ig} . Время воспламенения при $\varphi=100-200$ K/см и $v=10-20$ см/сек можно выразить формулой $\tau_{ig}=400/(\varphi v)$, где τ , a и v выражены в сек, K/см и см/сек, соответственно.

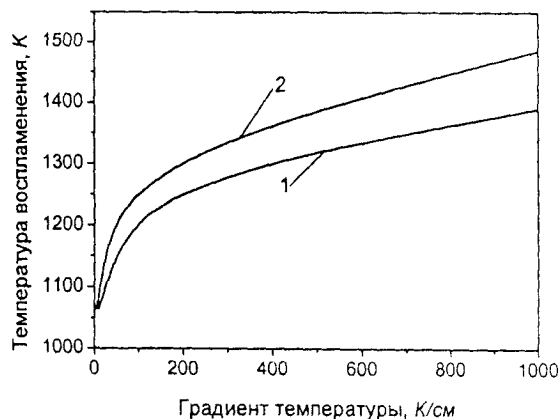


Рис. 4. Зависимость температуры воспламенения от температурного градиента при различных скоростях газового потока: 1 – $v=10$ см/с; 2 – $v=10$ см/с. Смесь 1.5% CH₄+воздух, $T_0=300$ K, $P_0=0.1$ МПа.

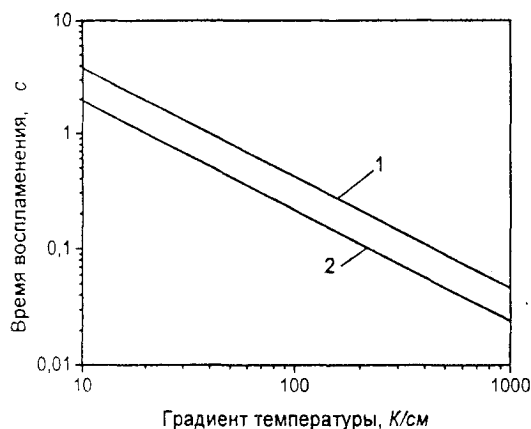


Рис. 5. Зависимость времени воспламенения от температурного градиента при различных скоростях газового потока: 1 – $v=10$ см/с; 2 – $v=10$ см/с. Смесь 1.5% CH_4 +воздух, $T_0=300$ К, $P_0=0.1$ МПа.

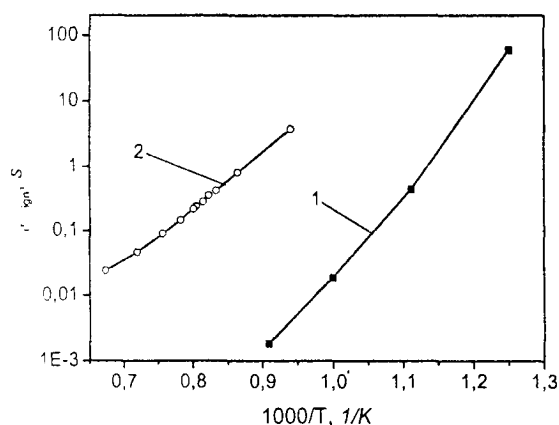


Рис. 6. Зависимость периода индукции τ_i и времени воспламенения τ_{ig} от обратной температуры. Смесь 1.5% CH_4 +воздух, $P_0=0.1$ МПа; 1 – изотермические условия; 2 – неизотермические условия $T_0=300$ К, $\varphi=10 \div 1000$ К/см.

На рис. 6 приведены зависимости периода индукции τ_i и времени воспламенения τ_{ig} от обратной температуры для изотермического (1) и неизотермического (2) случаев. Здесь под температурой T понимается температура изотермического самовоспламенения и температура воспламенения T_{ig} в градиентном поле. Видно, что в градиентном поле $\tau_{ig} \gg \tau_i$ при одинаковых температурах воспламенения. Учитывая это обстоятельство, скорость конверсии метана можно выразить формулой одностадийного процесса

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 10^{13} \exp\left(-\frac{60000}{RT}\right)[\text{CH}_4] \quad (3)$$

На рис.7. приведены времена конверсии метана τ_c в зависимости от обратной температуры. Как и на рис.6, под температурой T понимаются T_i и T_{ig} . Из-за большой энергии активации изменение T за время τ_c невелико, порядка $RT_{ig}^2/E \approx 30^\circ$ и им можно пренебречь. На рис. 7 видно, что в отличие от τ_i и τ_{ig} времена конверсии метана практически одинаковы. Таким образом, можно заключить, что градиентное поле влияет главным образом на период воспламенения. Поэтому большая энергия активации в (3), отражающая сильную температурную нелинейность, повидимому, связана с продолжительным временем воспламенения.

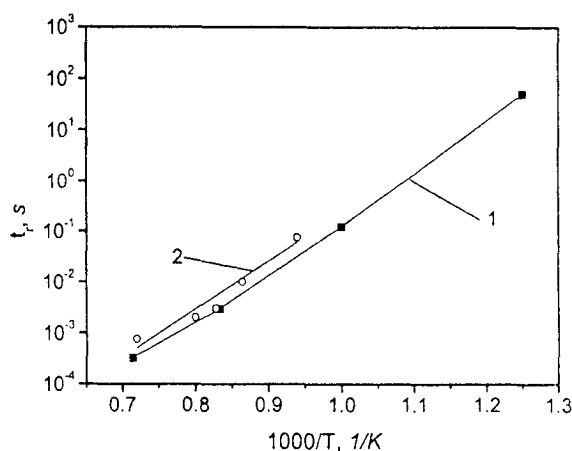


Рис. 7. Характерное время превращения метана в изотермических (1) и неизотермических (2) условиях от обратной температуры. Смесь 1.5% CH_4 +воздух, $P_0=0.1$ МПа, $T_0=300$ К, $\varphi=10 \div 1000$ К/см.

На рис. 8. приведены зависимости скорости конверсии метана от обратной температуры, полученные разными авторами и методами для разных экспериментальных условий (таблица 1.). Видно, что разброс в параметрах глобальной кинетики значительный. Этот разброс, по нашему мнению, не результат или, более корректно, результат не только определения параметров, а отражение зависимости глобальных параметров от температурного пути реакции, наличия диффузии в градиентных полях, интенсивности турбулентности, влияния гетерогенных реакций в мелкодисперсной среде и многих других факторов. Так, более высокую скорость химической реакции следует ожидать в ламинарных и турбулентных пламенах. Существует мнение [20],

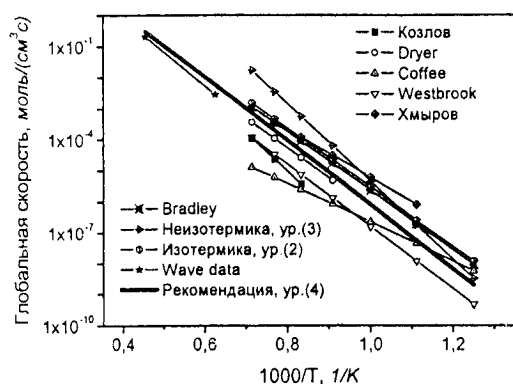


Рис. 8. Зависимости скорости окисления метана от обратной температуры, полученный различными экспериментальными и расчетными методами.

что в ламинарных пламенах можно пренебречь скоростью зарождения радикалов в низкотемпературной области из-за большого потока их из высокотемпературной области. В турбулентных пламенах при высокой степени турбулентности и, соответственно, высокой степени смешения свежей смеси с продуктами более высокая скорость обусловлена ее более сильной экспоненциальной температурной зависимостью по сравнению со степенной концентрационной. Учесть все осложняющие факторы невозможно.

Логично рекомендовать для определения параметров глобальной кинетики использовать модельные процессы того же типа, в каких эти параметры будут использоваться. Примером такого подхода, правда для более высокого температурного диапазона, являются данные «wave data» (рис. 8), полученные авторами из опытов газофазного фильтрационного горения в спутном режиме. Таким образом, приведенная на рис. 8 зависимость скорости конверсии метана

$$-\frac{d[CH_4]}{dt} = 1.2 \cdot 10^{10} [CH_4] \exp(-50000/RT), \text{ моль/см}^2, \quad (4)$$

рекомендуемая для математических моделей описания супербедных метано-воздушных смесей методом РП, по сути выражает не только кинетическую зависимость, но и влияние большего числа осложняющих факторов, которые имеют место на практике.

Бежущие волны фильтрационного горения с гомогенно-гетерогенными реакциями.

Возможность протекания в РП параллельно гомогенной газофазной и гетерогенно-каталитической реакций стимулировала исследования

Таблица 1.

Источник	A	a	b	c	E, ккал	Условия	Метод
Козлов	$7 \cdot 10^8$	-1	-0.5	1.5	60	$1203 < T < 1393$ $0.1 < \phi < 1$	Узкие трубки [13]
Dryer and Glassman	$10^{13.2}$	0	0.7	0.8	48.4	$1100 < T < 1400$, $0.05 < \phi < 0.5$	Турбулентный поточный реактор [14]
Coffee	$3.37 \cdot 10^{18}$	0	1	2	35.1	$\phi = 0.65$	Расчеты S_u [15]
Померанцев	$5.6 \cdot 10^{12}$	0	1	0	24.8	$1600 < T < 2200$	Эксперимент, S_u [16]
Westbrook and Dryer	$1.3 \cdot 10^9$	0	-0.3	1.3	48.4	$0.5 < \phi < 1.6$	Расчеты S_u [17]
Хмыров и Физак	$2.2 \cdot 10^9$	0	1	0	38	$0.03 < \phi < 0.1$	Турбулентный поточный реактор [18]
Bradley	$10^{13.477}$	0	0.7	0.8	47	$p=1$	[19]
Изотермические условия	$5.9 \cdot 10^{10}$	0	1	0	45.5	$900 < T < 1400$ $0.1 < \phi < 0.3$	*Расчеты в изотермических условиях
Неизотермические условия	10^{13}	0	1	0	60	$300 < T < 1400$ $0.1 < \phi < 0.3$	**Расчеты в неизотермических условиях
Волновые данные	$2 \cdot 10^{11}$	0	1	0	54	$1700 < T < 2200$ $0.4 < \phi < 0.7$	***Эксперимент в пористой среде

Данная работа: *) ур. (2); **) ур. (3); ***) ур. (4).

свойств гибридных волн. Авторами недавно была развита качественная теория гибридных волн [21], проведены экспериментальные исследования и сравнение теоретических и экспериментальных результатов [22].

Теоретическое изучение распространения гибридных волн основывается на системе одномерных уравнений переноса тепла и массы. Система включает уравнения переноса тепла в газе и в каталитическом слое, уравнение переноса массы недостающего компонента газовой смеси в газовой фазе и на поверхности катализатора, уравнение сохранения полной массы газа и уравнение газового состояния. Градиентами давления в газовом потоке пренебрегается. Предполагается также, что доля вещества, реагирующего на поверхности катализатора, входит в зону реакции только благодаря эффективному массообмену с потоком. Особенность этой системы состоит в том, что уравнения переноса тепла для газовой и твердой фаз содержат независимые источники тепловыделения в результате газофазной и каталитической реакций соответственно.

Проводилось экспериментальное изучение характеристик гибридных волн: стационарной скорости волны, тепловой структуры, устойчивости, инициирования и гашения гибридных волн, пределов распространения, поведения волн на границе раздела соприкасающихся пористых сред в широком диапазоне определяющих параметров и для смесей с различными топливами (метан, водород, пропан), в диапазоне концентраций $\phi = 0.39-4.42$, при скоростях фильтрации $v = 10-300$ см/с, в активных (каталитических) и инертных пористых средах с различной дисперсностью и теплофизическими свойствами. Эксперименты проводились в вертикальной кварцевой трубе 40 мм. Верхняя половина трубы высотой 250 мм заполнялась гранулированным оксидным Al-Cu-Cr катализатором, а нижняя часть – гранулами носителя катализатора. Катализатор представлял собой хромит меди CuCr_2O_4 , нанесенный на сферические гранулы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Установлены особенности гибридных волн. Как и газофазные волны, они имеют U-образную форму зависимости скорости волны от скорости фильтрации с экстремумом, сдвинутым в область низких значений v . Эти волны распространяются быстрее газофазных, хотя максимальная и

равновесная температуры этих волн ниже газофазных. Различие в скоростях двух типов волн особенно заметно при низких скоростях фильтрации (рис. 9). С увеличением скорости фильтрации разница максимальных температур фаз $T_m - \theta_m$ в гибридных волнах возрастает. И, наоборот, при низких v максимальные температуры фаз равны $T_m = \theta_m$ (рис. 10). Гибридные и газофазные волны имеют нижний предел распространения по скорости фильтрации. При этом гибридные волны могут существовать при более низких U и с более низкими температурами в зоне горения, чем газофазные (рис. 10).

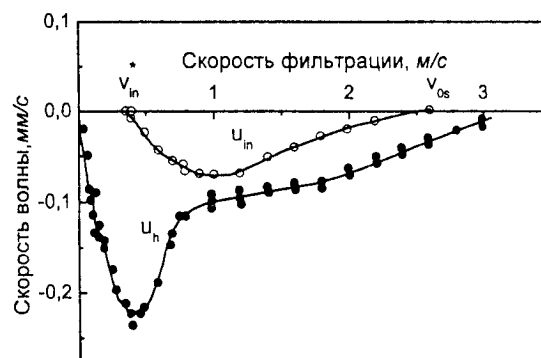


Рис. 9. Зависимости скорости волны в инертной (u_m) и каталитической (u_h) пористых средах от скорости фильтрации реагирующего газа. Реагирующий газ: 65% H_2 +воздух. v_{in}^* – критическая скорость реагирующего газа, v_{os} – скорость реагирующего газа, соответствующая стабилизированному состоянию волны горения.

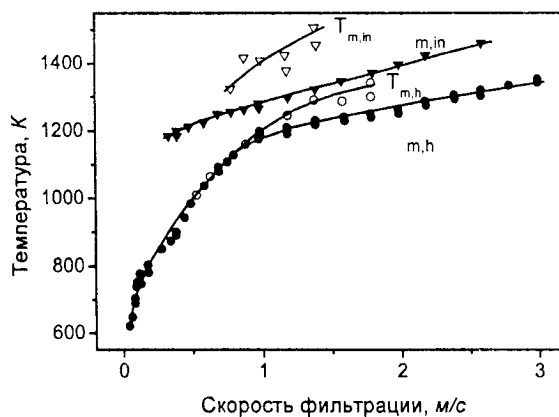


Рис. 10. Зависимости максимальной температуры газа (T_m) и пористой среды (θ_m) в тепловой волне с гомогенно-гетерогенной (круги) и гомогенной (треугольники) реакцией от скорости фильтрации. Реагирующий газ: 65% H_2 +воздух.

Предложенная качественная математическая модель хорошо описывает основные закономерности гибридных волн, наблюдаемые экспериментально. Для количественного описания необходима детализация модели, учет ряда дополнительных факторов, таких, как детальная кинетика химических реакций, температурная зависимость параметров тепло- и массообмена, многомерность и т.д.

Наконец, явление бегущих гибридных волн по ряду параметров и многообразию свойств более сложное, чем родственные ему явления каталитических волн и волн фильтрационного горения газа. Последние могут рассматриваться как частные случаи гибридных волн с доминирующей каталитической и гомогенной реакцией соответственно. Гибридные волны, проявляя свойства каталитических волн и волн фильтрационного горения газа, обладают рядом специфических свойств. Наиболее интересным из них является возможность трансформации в каталитическую волну или волну газофазного горения в инертной пористой среде. Изучение гибридных волн позволяет понять роль гомогенных реакций в каталитических процессах и роль поверхностных реакций в процессах фильтрационного горения газа. С практической точки зрения изучение гибридных волн позволяет диагностировать аварийные случаи, вызванные неконтролируемыми взрывами в каталитических процессах и позволяет развить новые методы управления процессом фильтрационного горения газа.

Трансформация тепловой волны при изменении параметров пористой среды и газовой смеси.

Реактор реверс-процесса обычно представляет собой поперечно-слоистую систему инертных и каталитически активных пористых сред. Слои примыкают друг к другу, имеют разные характеристики и выполняют разные функции. Движущаяся тепловая волна в принципе может переходить из слоя в слой, изменяя свою структуру, скорость, температуру фаз. Кроме того, по ходу процесса могут изменяться скорость газа и состав смеси, что также приведет к соответствующему изменению характеристик волн. При этом важно знать поведение волн при переходе, закономерности изменения скорости распространения, появление специфических

эффектов. Применительно к РП представляют интерес следующие аспекты: типы возможных переходов, возможность стабилизации волны на границе сред, изменения равновесных температур при переходе волны из каталитически активной пористой среды в инертную и наоборот, сопутствующие нестационарные режимы и эффекты, появление опасных режимов работы и др.

Исследование трансформации встречных гибридных волн показали, что возможна трансформация гибридной волны в волну, в которой доминирует либо каталитическая, либо гомогенная реакция в зависимости от того, увеличивается или уменьшается скорость фильтрации газа. Было показано также, что при снятии каталитической активности пористой среды гибридная волна трансформируется в волну с доминирующей гомогенной реакцией. При переходе от каталитической к инертной среде существуют две возможности. Первая – это изменение скорости, а вторая – стабилизация волны на границе сред. В случае стабилизации волны, как следует из теории и эксперимента, равновесная температура за фронтом волны стремится к адиабатической температуре данной смеси. При переходе из каталитической среды в инертную, стационарная скорость волны уменьшается, а равновесная температура растет. Этот парадоксальный факт обусловлен увеличением скорости горения газовой смеси. Именно это является причиной высокой температуры в пористой среде, наблюдавшейся в [23], а не стимуляция химической реакции радикалами, генерируемыми гетерогенной реакцией.

Исследование трансформации спутных волн в инертных пористых средах при горении бедных метано-воздушных смесей показали возможность реализации следующих типов переходных процессов:

- а) трансформация волны из одного стационарного состояния в другое без изменения направления движения волны (рис. 11);
- б) трансформация волны из одного стационарного состояния в другое с изменением направления движения волны;
- в) трансформация волны из стационарного состояния распространения в состояние стоячей волны (стабилизация волны) (рис. 12);
- г) трансформация волны со срывом горения (гашение химической реакции) (рис. 13).

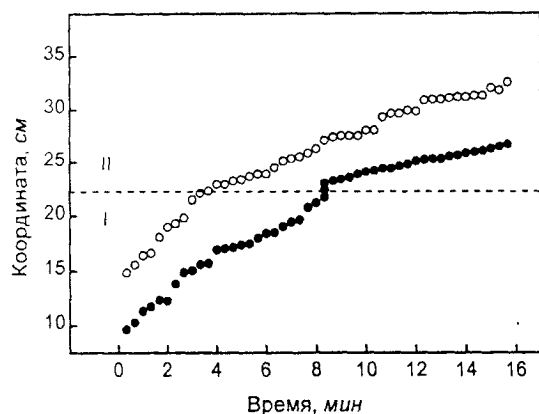


Рис. 11. Динамика трансформации тепловой волны при изменении параметров пористой среды. Газовая смесь: 4%CH₄+воздух, скорость потока 0.62 л/с. Пористые среды: I – керамические шары, $d=6.5$ мм; II – фракция SiC, $d=2-3$ мм.

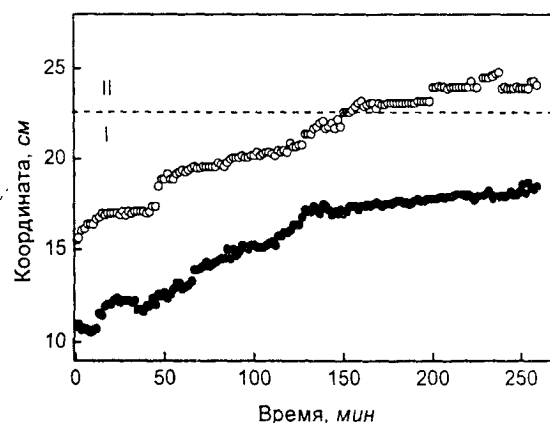


Рис. 12. Динамика трансформации тепловой волны при изменении параметров пористой среды. Газовая смесь: 6%CH₄+воздух, скорость потока 0.48 л/с. Пористые среды: I – керамические шары, $d=6.5$ мм; II – фракция SiC, $d=2-3$ мм.

На рис.11-13 две серии точек (темные и светлые) обозначают передний и задний фронты «тепловой пробки», отвечающие одинаковой интенсивности теплового излучения на уровне около 1000 К. Положительному значению скорости соответствует спутное, а отрицательному – встречное движение волны горения. Отметим, что стабилизация волны горения, показанная на рис.12, происходит при существовании стационарного состояния волны горения вдали от границы перехода. Это – следствие граничных условий, приводящих к

появлению специфических условий стабилизации. Аналогичная ситуация и с гашением пламени при переходе (рис.13). Параметры процесса до и после перехода находятся в области стационарного распространения волн горения. Однако граничные условия так изменяют скорость и структуру волн горения, что происходит гашение. Требуются дополнительные исследования нестационарных переходных процессов, вносящих подобные непрогнозируемые эффекты в работу РП – реакторов.

Устойчивость спутной бегущей волны

При штатной работе реверс-процесса предполагается, что спутная тепловая волна устойчива к флуктуациям определяющих параметров. Однако это – идеализация реальности. Поэтому важно знать, какова природа и при каких условиях возможно появление неустойчивости, какова физическая картина проявления неустойчивости, ее характерные черты и особенности. Сегодня проблема имеет постановочный характер, и мы ограничимся только некоторыми замечаниями на эту тему.

Гидродинамическая неустойчивость. Исследования авторов показали, что в режиме низких скоростей (РНС), который реализуется в газофазном РП, при распространении спутной волны часто наблюдается неустойчивость, выражающаяся в отклонении плоскости фронта от плоскости, перпендикулярной направлению

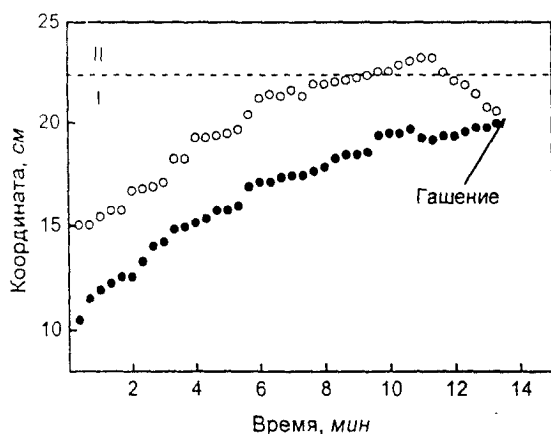
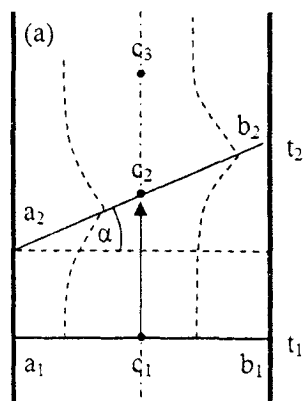


Рис. 13. Динамика трансформации тепловой волны при изменении параметров пористой среды. Газовая смесь: 4%CH₄+воздух, скорость потока 0.59 л/с. Пористые среды: I – керамические шары, $d=6.5$ мм; II – фракция SiC, $d=2-3$ мм.

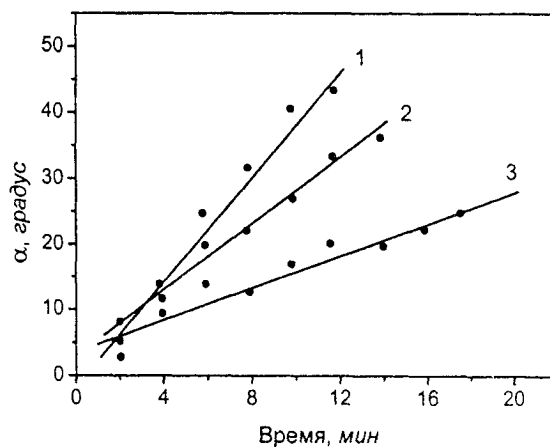
потока исследуемой смеси (рис. 14,А). Появляется разница в светимости разных участков фронта, частичное или полное гашение пламени [24]. В этой связи были выполнены опыты в кварцевой трубке диаметром 40 мм, заполненной зернистым карборундом (SiC) фракции 2.0 – 2.5 мм. Исследовалась динамика наклона пламени $\alpha(t)$ при различных скоростях фильтрации v и составах горючих смесей. Установлено, что увеличение скорости фильтрации смеси приводит к росту скорости развития неустойчивости фронта волны горения (рис. 14,В). Так, для смеси 2.3 % пропана с воздухом и скорости фильтрации 2.5 м/с развитие неустойчивости фронта до одинакового значения α происходит примерно в два раза быстрее, чем при $v = 1.5$ м/с. В обедненных смесях неустойчивость развивается быстрее. Из физических соображений можно ожидать, что деформация фронта пламени вызовет изменение всех остальных характеристик волны горения, включая равновесную температуру. Для выяснения этого вопроса измерялась равновесная температура в трех точках реактора, расположенных на оси трубки на расстоянии 50 – 60 мм между термопарами (рис. 14,А, точки c_1, c_2, c_3). Опыты показали, что по мере распространения волны и увеличения наклона фронта равновесная температура уменьшается. Физический смысл полученных результатов очевиден: увеличение площади поверхности пламени означает уменьшение средней нормальной составляющей скорости фильтрации, а, следовательно, согласно

теории фильтрационного горения газа [7], и равновесной температуры горения. Вместе с тем, опыты показали, что максимальное свечение пламени наблюдается в области, прилегающих к точкам b_2 на рис. 14,А, а минимальное свечение – прилегающей к точке a_2 . По мнению авторов эти факты объясняются изменением линий тока свежего газа при подходе к фронту пламени, как показано на рис. 14,А. В нашем случае, область продуктов сгорания можно рассматривать как полупроницаемое тело. В результате поток газа стремится к области, прилегающей к b_2 , где скорость v , а, следовательно, и равновесная температура пламени выше, чем в областях вблизи a_2 .

Диффузионно – тепловая неустойчивость проявляется в появлении ячеистых структур в зоне горения и в распаде сплошного фронта на отдельные очаги при изменении параметров системы. В этой связи обратимся к работе [25], где наблюдалось спутное горение водородо-воздушной смеси в кварцевой трубке диаметром 76 мм, заполненной случайно упакованными частицами Al_2O_3 . В данных условиях бедный предел при скорости потока $v = 1.3$ м/с наблюдается вблизи 4% H_2 . При увеличении концентрации H_2 волна горения устойчиво распространяется вплоть до $\approx 6\%$ H_2 . Дальнейшее увеличение концентрации водорода дает в результате ячеистую структуру зоны горения. Большое пространство трубы вверх по потоку от распространяющейся волны заполняется хаотически



(а)



(б)

Рис. 14. (а) Схематическое изображение динамики спутной волны фильтрационного горения газа; (б) Зависимость $\alpha(t)$, газовая смесь 2.3 % C_3H_8 + воздух, 1 – $v=2.5$ м/с, 2 – $v=2.0$ м/с, 3 – $v=1.5$ м/с.

локализованными очагами. Наличие очагов приводит на участке в несколько диаметров трубы к постепенному подъему температуры перед волной. При концентрации H_2 свыше 7% ячеистая структура качественно меняется. Очаги двигаются вверх по потоку вплоть до края пористого тела, где формируется плоский ячеистый светящийся фронт горения. Следом за ним вниз по потоку находится второй светящийся фронт горения, который медленно движется вверх по потоку. При концентрации выше 11% H_2 наблюдается встречное распространение волны горения.

По мнению авторов [25] наблюдаемые явления объясняются диффузионно-тепловой неустойчивостью. Очаги появляются в результате нарушения баланса диффузионного и теплового потоков на очаге, определяемого числом Льюиса (Le). Соответствующий критерий развития неустойчивости дается соотношением $(\Delta T_d / \Delta T_b) Le^{2/3} \geq 1$. Здесь ΔT_d и ΔT_b — адиабатический и сверхадиабатический прирост температуры горения соответственно.

Согласно этому критерию в метано-воздушных смесях, где $Le = 1$, следует ожидать стабильных пламен. Однако, в наших опытах по спутному горению бедных метано-воздушных смесей в пористых средах также наблюдается дробление сплошной зоны горения на отдельные очаги и перенос зоны основного тепловыделения с переднего фронта тепловой пробки на задний фронт вниз по потоку. На рис. 15 видно, что при изменении концентрации метана и скорости фильтрации очаг тепловыделения делится на две части. Очаг, расположенный вверх по потоку со временем затухает. Вниз по потоку появляется и успешно развивается второй очаг. Явление смены локализаций фронтов химической реакции и охлаждения на тепловой пробке при спутном горении называется инверсией структуры тепловой волны [3]. Она должна происходить, если параметр $\delta = u c_s \rho_s / (v c_g \rho_g)$ в уравнении равновесной температуры $\Delta T_b / \Delta T_a = 1 / (1 - \delta)$ стремится к единице. Наши оценки подтверждают этот вывод как для водородо-воздушных [25], так и метано-воздушных смесей. Таким образом, в действительности место локализации зон тепловыделения в тепловой пробке [рис. 1] зависит от параметров РП. Следует признать, что инверсия структуры тепловой волны и эффекты числа Льюиса являются важными

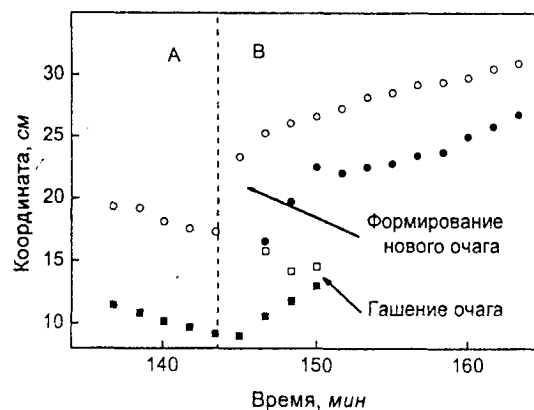


Рис. 15. Динамика трансформации тепловой волны при изменении параметров газового потока. Пористая среда: фракция SiC , $d=2-3$ мм. Газовая смесь: А — 9% CH_4 +воздух, В — 4% CH_4 +воздух. Скорость потока: А — 41.2 см/с; В — 70.8 см/с.

факторами неустойчивости спутной волны при $Le < 1$ вблизи кризиса фильтрационного горения газов ($\delta = 1$).

Некоторые другие аспекты горелочных устройств на основе реверс-процесса

При разработке таких оригинальных, нацеленных в будущее процессов, как реверс-процесс, должны быть рассмотрены все возможные аспекты. В частности важны не только технико-экономические аспекты, но и сопутствующие экологические, социальные аспекты, аспекты пожаровзрывобезопасности.

В [26] мы проанализировали явление, используемое в качестве основного рабочего принципа в устройствах типа реверс-процесса, а именно явление концентрации энергии в волне горения. Были показаны преимущества таких устройств в сравнении с их аналогами, также основанными на явлении концентрации энергии, но использующими стабилизированные волны горения. Конвективная рекуперация тепла, присущая спутным бегущим волнам, дает не только “сверхадиабатический” эффект, но также наиболее эффективный способ увеличения скорости химической реакции и получения высококачественного тепла в волне горения.

Хотя утилизация метана вентиляционного газа угольных шахт для получения тепла — одна из основных задач данного проекта, важны также аспекты экологии и пожаровзрывобезопасности угольных шахт.

Метан – тепличный газ, и его дальнейшее накопление в земной атмосфере экологически опасно. Реверс-процесс частично решает эту сложную проблему. С другой стороны, получение тепла в реверс-процессе уменьшает стоимость вентиляционного метода обеспечения пожаровзрывобезопасности угольных шахт. Это особенно важно, так как реверс-процесс в этом случае является не только компонентом пожаровзрывобезопасности, но и выполняет важные функции энергосберегающей и экологически чистой технологии. В этом случае реверс-процесс является хорошим примером multifunctional технологий, удовлетворяющих требованиям устойчивого развития [27].

Наконец, существуют и другие аспекты реверс-процесса, требующие детального обсуждения. Они включают устойчивость стационарных волн с газовой и гетерофазной реакциями, эффекты числа Льюиса в условиях фильтрационного горения, эффекты свободной конвекции, оптимальное сочетание активной и инертной пористых сред в реакторе реверс-процесса и др.

Заключение

1. Развита качественная теория гибридной волны с параллельно протекающими гетерогенно-каталитической и газофазной реакциями. Получены аналитические решения для скорости и структуры бегущей волны. Теория позволяет анализировать влияние определяющих параметров на характеристики волны, в частности, влияние реакционной способности катализатора и газовой фазы, изучать эффекты конкуренции гетерогенной и газофазной реакций. Теория гибридной волны позволяет исследовать динамическое поведение на границе двух пористых сред, изменение скорости и структуры волны, процессы стабилизации и затухания. Теория гибридной волны позволяет прогнозировать появление режимных переходов, аномально высоких температур, критических явлений, опасных ситуаций в реакторе. Теория гибридной волны может рассматриваться как основа построения и развития инженерной модели, предназначенной для детального описания штатных и нештатных режимов реверс-процессов.

2. Для математического описания процесса сжигания супербедных метано-воздушных смесей с содержанием метана 0,5-3% в диапазоне

температур 800-1400 К рекомендовано выражение для скорости газофазной конверсии метана

$$-d[\text{CH}_4]/dt = 1,2 \cdot 10^{10} [\text{CH}_4] \exp(-50000/RT), \text{ моль/см}^3$$

Знание кинетических параметров газофазной и гетерогенно-каталитической реакций окисления метана позволяет определить температурную границу между режимами с разными доминирующими химическими реакциями, вклад каждой из реакций в суммарное тепловыделение в переходных режимах.

3. Применительно к реверс-процессу изучены трансформационные явления при пересечении тепловой волной границы двух разных пористых сред, при пороговом изменении скорости реакционного потока и состава смеси. При исследовании встречных гибридных волн показана возможность трансформации каталитической волны в волну с доминирующей газофазной реакцией. При переходе тепловой волны из одной пористой среды в другую возможны стабилизация волны, установление нового стационарного режима или срыв горения. Сведения о характере, закономерностях и особенностях трансформации тепловой волны при пороговом изменении параметров пористой среды и реакционной смеси важны для развития технологии реверс-процесса, для выбора концептуальной схемы, при оптимизации целевых функций, при конструировании и обеспечении пожаровзрывобезопасных условий работы химического реактора.

4. Исследована гидродинамическая неустойчивость газофазной бегущей волны в инертной пористой среде. Показано, что в случае спутного движения волны, характерного для реверс-процесса, наблюдается гидродинамическая неустойчивость. Определены некоторые характеристики гидродинамической неустойчивости. Развитие гидродинамической и других видов неустойчивости рассматривается как осложняющий фактор при построении одномерной инженерной модели реверс-процесса.

5. Реверс-процесс – технология будущего. Во-первых, реверс-процесс – эффективная энергосберегающая технология. Показаны ее преимущества по сравнению с аналогами. Во-вторых, реверс-процесс – технология сжигания низкокалорийного топлива, которое, по существу, в настоящее время еще не используется в широких масштабах. Вентиляционный воздух угольных шахт с содержанием метана 0,5-1%,

сжигаемый в реверс-процессе без дополнительных затрат энергии, имеет уникально низкий адиабатический разогрев всего 100-200°C. В-третьих, метан – тепличный газ и его дальнейшее накопление в атмосфере Земли экологически опасно. Реверс-процесс частично решает эту проблему, конвертируя CH_4 в менее опасный газ CO_2 . Наконец, получение тепла в реверс-процессе уменьшает стоимость методов обеспечения пожаровзрывобезопасности угольных шахт и является по существу ее важным компонентом. Реверс-процесс является хорошим примером многофункциональной технологии, удовлетворяющей требованию устойчивого развития.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы Коперникус-2 Евросоюза (контракт ICA-2-СТ-2000-10035).

Список используемой литературы

1. О.В. Киселев, Ю.Ш. Матрос и др. Реализация каталитического процесса в режиме образования и распространения теплового фронта в каталитическом слое. В: Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Наука, Новосибирск, 1988, С. 203-233.
2. V.S. Babkin, I. Wierzbza, G.A. Karim. The Phenomenon of Energy Concentration in Combustion Waves and Its Applications. Chemical Engineering Journal, 91, 2003, P. 279-285.
3. А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов. Теория фильтрационного горения: Общая концепция и состояние исследований. //В: Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Наука, Новосибирск, 1988, С. 9-52.
4. О.В. Киселев, Ю.Ш. Матрос, Н.А. Чумакова. Явление распространения теплового фронта в каталитическом слое. //В: Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Наука, Новосибирск, 1988, С. 145-203.
5. Г.Б. Манелис. // Природа, 1996, № 3-4, С. 43.
6. V.S. Babkin, V.I. Drobyshovich, Yu.M. Laevsky, S.I. Potytnyakov. Filtration Combustion of Gases. // Combust. Explos. and Shock Waves, 1983, No. 2, P. 147-155.
7. Yu.M. Laevsky, V.S. Babkin, V.I. Drobyshovich, S.I. Potytnyakov. Theory of Filtration Combustion of Gases. // Combust. Explos. and Shock Waves, 1984, No. 6, P. 591-600.
8. Ю.М. Лаевский, В.С. Бабкин. Фильтрационное горение газов. //В: Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Наука, Новосибирск, 1988, С. 108-145.
9. Regeneration for Industry. In: R&D Digest. British Gas. 1985/1986, Issue No. 8. P. 16-17.
10. G. Groppi, E. Tronconi, P. Forzatti. Mathematical Models of Catalytic Combustors. // Catal. Rev.-Sci. Eng., 1999, V. 41, No. 2, P. 227-254.
11. R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller. CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. // Sandia National Laboratories SAND 89-8009B.
12. G. P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Str. Gardineer, V.V. Lissianski, and Z. Qin. GRI Mech 3.0., 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
13. G.I. Kozlov. On High-Temperature Oxidation of Methane. // In: Seventh Symp. (Int.) on Comb., London, 1959, P. 142-149.
14. F.L. Dryer, I. Glassman. High-temperature Oxidation of CO and CH_4 . // In: 14 Symp. (Int) on Combustion, The Combustion Institute, 1972, P. 987-1003.
15. Terence Coffee. The Overall Reaction Concept in Premixed Laminar, Steady-State Flames. I. Stoichiometries. // Comb. and Flame, 1983, V. 54, P. 155-169.
16. В.В. Померанцев. Основы практической теории горения. Ленинград, Энергия, 1973, 3. 132-134.
17. C.K. Westbrook, F.L. Dryer. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames. // Comb. Sci. And Tech., 1981, V. 27, P. 31-43.
18. В.И. Хмыров, В.И. Физак. Тепловая нейтрализация промышленных газовых загрязнений. Наука Каз. ССР, Алма-Ата, 1978.
19. D. Bradley, S.B. Chin, M.S. Draper, Hankinson. // Sixteenth Symp. (Int.) on Comb., Pittsburgh, 1977, P. 1571.
20. А.С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. Москва, 1960.
21. Yu. M. Laevsky and V.S. Babkin, On the Theory of Travelling Hybrid Wave. // Combust. Sci. and Technol. 2001, 164, P. 129 – 144.
22. V.S. Babkin, Yu.M. Laevsky, Z.R. Ismagilov. Travelling Waves of Filtration Combustion with Homogeneous-Heterogeneous Reactions. // Proceedings of APM2002 the 1st International

- Conference on Applications of Porous Media, 2002, Jerba, Tunisia, P. 643-654.
23. P.G. Tsyrlnikov, V.S. Sal'nikov, V.A. Drozdov, A.S. Noskov, N.A. Chumakova, V.K. Ermolaev, I.V. Malakhova. Deep Oxidation of Methane on Alumina-Manganese and Pt-Containing Catalysts. // J. of Catalysis, 2001, 198, P. 164-171.
24. S.S. Minaev, S.I. Potytnyakov, V.S. Babkin. Combustion Wave Instability in the Filtration Combustion of Gases. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 1994, No 3, P. 306-311.
25. A.V. Saveliev, Lawrence A. Kennedy, A.A. Fridman and I.K. Puri, Structures of Multiple Combustion Waves Formed Under Filtration of Lean Hydrogen–Air Mixtures in a Packed Bed. // Twenty-Sixth (Intern) Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 1996, P. 3369-3375.
26. V.S. Babkin, I. Wierzbza and G.A. Karim, The Phenomenon of Energy Concentration in Combustion Waves and Its Applications. // Chemical Engineering Journal, 2003 V. 91, P. 279-285.
27. V.S. Babkin, V.A. Bunev, and V.I. Gritzian. Problems of Fire and Explosion Safety in Context of Sustainable Development. // J. Phys. IV. France, 2002, No. 12, P. 413 - 421.
- Дата поступления 14 Мая 2003*