

Институт тепло- и массообмена  
им. А.В.Лыкова

Национальной академии наук Беларуси

## ***Тепло- и массоперенос – 2003***

**Сборник научных трудов**

**Минск 2003**

**УДК 536.2:532/533**

Представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований по проблемам переноса энергии и вещества, гидrogазодинамики, энергетики, энергосбережения, моделирования и диагностики процессов в средах сложного состава при наличии фазовых и химических превращений, разнообразных внешних воздействиях, завершенных в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси в 2002 г.

Изложены методология исследования, методика и техника экспериментов и расчетов, а также вопросы создания и внедрения высокоэффективных технологий, техники и приборов.

Издание рассчитано на научных работников, аспирантов и студентов старших курсов вузов, инженеров, конструкторов и технологов, специализирующихся в области теплофизики, теплотехники, механики жидкостей, газов и плазмы.

**Редакция:** доктор техн. наук В.Л. Драгун  
доктор техн. наук З.П. Шульман

**Рецензенты:** чл.-корр. НАНБ Н.В. Павлюкевич  
доктор физ.-мат. наук Н.П. Мигун

ISBN 985-6456-33-9



Институт тепло- и массообмена  
им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
2003

С.И. Футько, К.В. Доброго, Е.С. Шмелев, А.В. Суворов, С.А. Жданок

## ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНЬЕ ПРИ ДЕСОРБЦИИ ОРГАНИКИ ИЗ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЦЕОЛИТОВ

В настоящее время одной из важнейших технологических задач является решение проблемы переработки и вторичного использования промышленных отходов. В числе прочих разработаны методы регенерации сорбентов из цеолита от технических масел.

Традиционно для восстановления сорбционных свойств цеолита используется термовакуумный метод [1]. Данный метод не позволяет полностью очистить цеолит, так как испарение органических веществ происходит только с поверхностного слоя цеолита и значительная часть сорбента остается загрязненной. Применение метода фильтрационного горения (ФГ) в режиме встречной волны представляется весьма перспективным, поскольку позволяет использовать теплосодержание адсорбированных веществ (значительно снижает энергозатраты) и достаточно полно дожигать испаряемые в процессе органические соединения [2].

Согласно общей теории фильтрационного горения газов (ФГГ) [3], волна ФГ с топливом в жидкой фазе представляет собой достаточно новый и малоизученный процесс фильтрационного горения. Работы в этой области сосредоточены, с одной стороны, на горении аэрозоля [4-6], а с другой - на экзотермической декомпозиции жидкости как монотоплива [7,8]. Дополнительные возможности по управлению процессом, появляющиеся при использовании горючих смесей низкой калорийности в системах ФГ с жидкой фазой, изучены недостаточно. Проведенное исследование направлено на выявление ключевых особенностей данной разновидности ФГ и экспериментальную реализацию этого процесса, имеющего важное практическое применение как перспективный способ термической очистки сорбентов от органических загрязнений.

В случае спутной волны горения пары органических соединений беспрепятственно выходили бы в атмосферу, что недопустимо и привело бы к необходимости включения в систему дополнительного устройства дожигания отходящих газов, тем самым усложняя установку и увеличивая себестоимость процесса. Поэтому отжиг цеолита проводился во встречной волне горения. В этом случае пары масла проходят через фронт волны и сгорают там, являясь при этом дополнительным горючим. Так снижаются энергозатраты на организацию процесса очистки.

В экспериментах использовалась установка, состоящая из реактора в виде кварцевого цилиндра

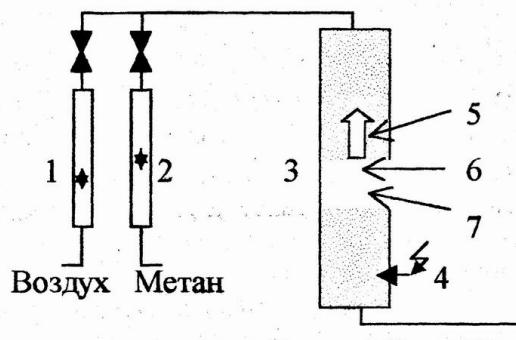


Рис. 1. Схема установки очистки цеолита в режиме встречной волны ФГ: 1,2 - ротаметры с регулировочными вентилями; 3 - реактор; 4 - искровой поджиг; 5 - направление движения фронта горения; 6 - фронт испарения масла; 7 - зона горения

(диаметр 0.07 м, высота 0.4 м), двух ротаметров и двух регулировочных вентиляй (рис. 1). Засыпка реактора формировалась из трех чередующихся слоев: шарики  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - цеолит - шарики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что обеспечивало равномерность отжига всего объема цеолита. Шарики алюмины выбраны таким образом, чтобы пористость слоя была примерно равной пористости засыпки из цеолита ( $\varepsilon \approx 0.4$ ). Метан и воздух подавались отдельно через ротаметры и регулировались с помощью вентиляй. Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Массовые доли масла и воды (от насыпной массы цеолита) оценивались соответственно как  $\chi \approx 0.1$  и  $\psi \approx 0.054$ .

Таблица 1

Экспериментальные данные (расход воздуха 1000 л/ч)

Номер опыта	Расход метана, л/ч	$\Phi$	$u_w$ , м/с	$T_{s,m}$ , К
1	75	0.73	$-2.8 \cdot 10^{-5}$	1300
2	50	0.45	$-3.3 \cdot 10^{-5}$	1380
3	23	0.18	$-5.0 \cdot 10^{-5}$	1400
4	80	0.75	$-2.8 \cdot 10^{-5}$	1220

Уравнения, описывающие распространение волны  $\Phi\Gamma$  в пористой среде с наличием жидкой фазы, упрощенно можно записать в виде

$$\rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + c_{p,g} G \frac{\partial T_g}{\partial x} = \varepsilon \rho_g H_i K A_i \exp(-E/(RT_g)) + \frac{\partial}{\partial t} Q_2 + \frac{\partial}{\partial t} Q_3 + \alpha_v (T_s - T_g), \quad (1)$$

$$(1-\varepsilon)c_s \rho_s \frac{dT_s}{dt} = (1-\varepsilon) \frac{d}{dx} \lambda_s \frac{dT_s}{dx} - \alpha_v (T_s - T_g), \quad (2)$$

$$G \frac{dA_i}{dx} = \varepsilon \rho_g K A_i \exp(-E/(RT_g)), \quad i=1,2. \quad (3)$$

Здесь используются уравнения для ФГГ из [3,9,10] с источниками членами вида  $\partial Q_k / \partial t$ ,  $k = 2, 3$ , обусловленными присутствием жидкой фазы и соответствующими теплу, выделяющемуся при сгорании масляного пара ( $Q_2$ ) или поглощаемому при испарении воды ( $Q_3$ ). Будем считать, что при подходе фронта горения волны вся имеющаяся в пористой среде жидкость испаряется и далее горение осуществляется в газофазных реакциях. Такое упрощенное представление процесса исключает возможность протекания циклов испарение  $\rightarrow$  конденсация  $\rightarrow$  испарение и т. д. Предполагается также, что присутствующая в пористой среде вода всегда испаряется полностью и не участвует в реакциях (является химически инертной).

Аналогично [3,9,10] сделав переход в уравнениях (1) - (3) в систему координат, движущуюся вместе с фронтом волны с постоянной скоростью  $u_w$ , используя граничные условия

$$T_s|_{-\infty} = T_g|_{-\infty} = T_o, \quad T_g|_{-0} = T_{g,i}, \quad T_s|_{-0} = T_s|_{+0}, \quad (4)$$

$$T_g|_{+0} - T_g|_{-0} = \Delta \tilde{T}_a, \quad \partial T_g / \partial x|_{\pm\infty} = \partial T_g / \partial x|_{\pm\infty} = 0, \quad \partial T_g / \partial x|_{-0} = \partial T_g / \partial x|_{+0}$$

и интегрируя (1) – (3) от  $-\infty$  до  $+\infty$ , можно получить балансовое соотношение в волне ФГ

$$T_{s,m} = T_0 + \frac{\Delta T_{a,1} + |u|\Delta T_{a,2}}{1-u}, \quad (5)$$

где  $\Delta T_{a,1}$  – адиабатический разогрев метановоздушной смеси,  $\Delta T_{a,1} = H_1 / c_{p,g}$ ;  $|u|\Delta T_{a,2}$  – адиабатический разогрев паров масла;  $u$  – безразмерная скорость распространения фронта волны,  $u = u_w / u_{th}$ ;  $u_{th}$  – скорость тепловой волны,  $u_{th} = \frac{c_{p,g}G}{(1-\varepsilon)c_s\rho_s}$ ;  $T_0$  – температура окружающей среды.

Важным элементом модели является учет потребления кислорода в системе. В зависимости от наличия окислителя возможны два режима: полного выгорания (ПВ) и неполного выгорания (НВ). В последнем случае неокисленные органические соединения могут приводить к нежелательным выбросам углеводородов из системы в атмосферу. Вводя массовый расход масляного пара

$$G_2 \equiv |u_w|\rho_s(1-\varepsilon)\chi = |u|c_{p,g}G\chi/c_s, \quad (6)$$

условие недостатка кислорода для окисления масла можно представить как условие превышения некоторого критического расхода масляного пара  $G_2^*$ :

$$G_2 > G_2^*, \quad G_2^* = \frac{GC_2(1-\Phi)}{v_n\rho_{g,0}} \left( \frac{F}{A} \right)_{st,2}, \quad (7)$$

где  $(F/A)_{st,2}$  – стехиометрическое соотношение масляного пара,  $\Phi$  – эквивалентное соотношение для метановоздушной смеси,  $C_2$  – молярная масса конденсированных органических соединений,  $v_n$  – молярный объем газа при нормальных условиях. Соотношение (7) определяет границу между режимами ПВ и НВ для волны ФГ. Введем степень выгорания конденсированных органических соединений

$$\chi' \equiv \frac{G_2^*}{|u_w|\rho_s(1-\varepsilon)\chi}. \quad (8)$$

Так, режиму ПВ соответствует  $\chi' = 1$ , в случае неполного выгорания  $\chi' < 1$ . Суммарный адиабатический разогрев системы  $\Delta \tilde{T}_a(u) = \Delta T_{a,1} + |u|\Delta T_{a,2}$  будет определяться соответственно как

$$\Delta \tilde{T}_a(u) \approx \Delta T_{a,1} + \frac{|u|}{c_s} (\chi H_2 - \psi H_3) \quad (9)$$

в режиме ПВ ( $G_2 \leq G_2^*$ ) и

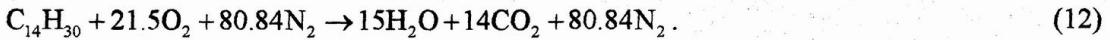
$$\Delta \tilde{T}_a(u) \cong \Delta T_{a,1} + \frac{C_2 H_2 (1 - \Phi)}{v_n \rho_{g,0} c_{p,g}} \left( \frac{F}{A} \right)_{st,2} - |u| \frac{\psi H_3}{c_s} \quad (10)$$

в режиме НВ ( $G_2 > G_2^*$ ).

В рамках данной модели и указанных выше предположений для определения характеристик волны ФГ можно применить известные решения для волн ФГГ. В частности, будем использовать аналитическое решение из [11], полученное в приближении узкой зоны реакции:

$$T_{s,m} \cong \frac{\Delta \tilde{T}_a}{1+a} + \frac{E}{R \ln \frac{\varepsilon c_{p,g} \rho_{g,0} T_0 K (1+a)}{\alpha_v \Delta \tilde{T}_a}}, \quad a = \frac{(1-\varepsilon) \lambda_s \alpha_v}{(c_{p,g} G)^2}. \quad (11)$$

Для расчета максимальной температуры и скорости распространения фронта волны ФГ система уравнений (5), (9) - (11) решалась совместно со следующими значениями параметров:  $\varepsilon = 0.49$ ,  $c_s = 794 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $\rho_s = 3.15 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $c_{p,g} = 1.3 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ,  $\lambda_{s,0} = 1.0 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ,  $d = 6 \text{ мм}$ ,  $(F/A)_{st,1} = 0.11$ ,  $E = 1.3 \cdot 10^5 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ ,  $K = 2.6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  [12]. Коэффициенты теплопроводности и межфазного теплообмена определялись в соответствии с [10] и [13]. Предполагается, что машинное масло (в жидкой фазе) состоит из легких фракций и представлено в основном н-тетрадеканом ( $C_{14}H_{30}$ ), для которого брутто-реакция полного окисления имеет вид



Для моделирования окисления н-тетрадекана использовались следующие значения параметров:  $(F/A)_{st,2} = 1.0 \cdot 10^2$ ,  $H_2 = 5.1 \cdot 10^7 \text{ Дж/кг}$ ,  $C_2 = 198 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}$ . Темпера-  
тира испарения воды (с учетом нагрева от температуры окружающей среды до  $100^0 \text{ С}$ ) оцени-  
валась как  $H_3 \cong 2.55 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ . Темпой десорбции масла из цеолита  $H_{2,\delta}$  пренебрега-  
лось ( $H_{2,\delta} \ll H_2$ ), так как, согласно оценкам [14],  $H_{2,\delta}/H_2 \cong 0.024$ .

Проанализируем влияние трех наиболее важных параметров процесса: концентраций метана, масла и воды – на характеристики волны ФГ (рис. 2).

Рассмотрим поведение системы при снижении расхода газа, начиная с момента перехода волны от спутного режима распространения к встречному. По мере поступления масляного пара в зону реакции волны (рис. 2) скорость движения фронта и его температура резко возрастают, что проявляется в характерном «изломе» зависимости  $u_w(G)$ , искажающем свойственную волнам ФГГ [3] U-образную зависимость скорости распространения фронта от расхода. Наличие таких «изломов» и соответствующей им области немонотонности (т.е. уменьшения максимальной температуры каркаса с увеличением расхода) зависимости  $T_{s,m}(G)$  является отличительным свойством фильтрационных волн с испарением и горением жидкой фазы по сравнению с волнами ФГГ. Отметим нетривиальный факт совпадения отрезка увеличения  $T_{s,m}(G)$  зависимости со снижением расхода газа с участком «излома» кривой  $u_w(G)$  и

соответствия области режима ПВ, что может быть полезным для практики «индикатором» выбора оптимальных (для очистки сорбента) параметров системы. Степень выгорания  $\chi'$  имеет максимум и быстро спадает с уменьшением расхода газа (рис. 2).

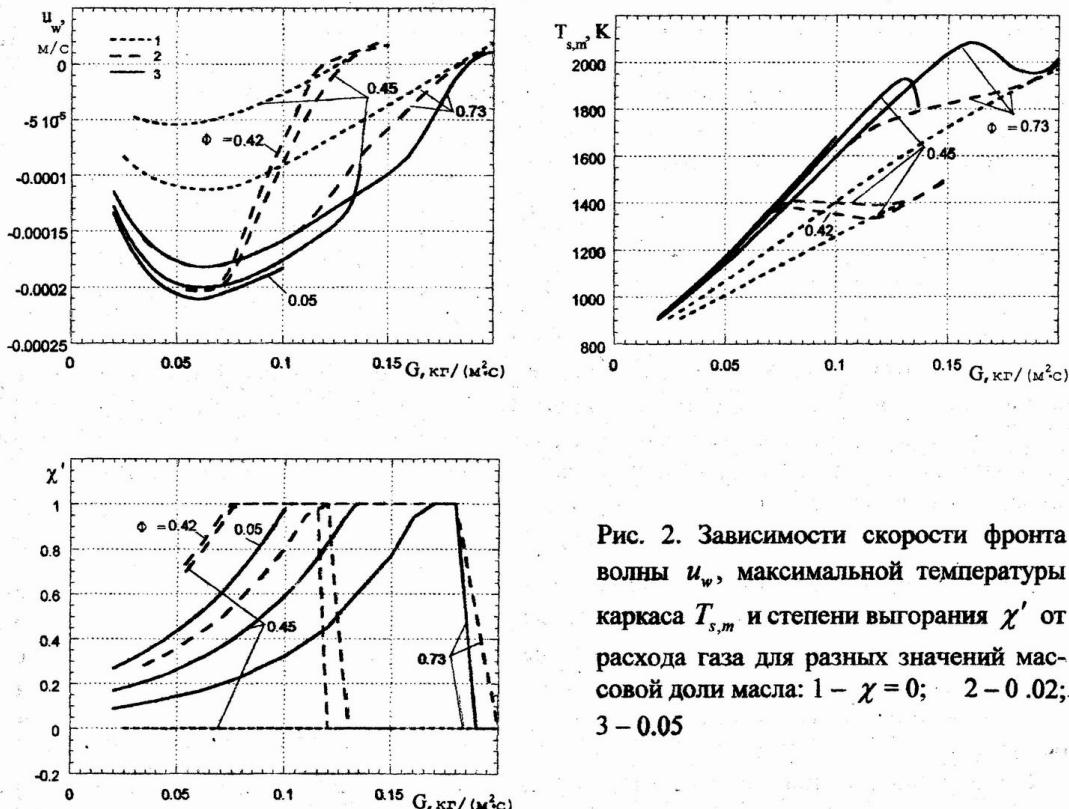


Рис. 2. Зависимости скорости фронта волны  $u_w$ , максимальной температуры каркаса  $T_{s,m}$  и степени выгорания  $\chi'$  от расхода газа для разных значений массовой доли масла: 1 –  $\chi = 0$ ; 2 – 0.02; 3 – 0.05

Режим полного выгорания наблюдается в достаточно узком диапазоне параметров, и для системы характерно неполное выгорание органических соединений. Величина расхода газа, соответствующая переходу от режима ПВ к НВ, сильно зависит от концентрации метана и сдвигается в сторону меньших значений при снижении  $\Phi$ .

На практике даже в режиме НВ значительных выбросов органических загрязнений может не произойти, так как последние проходят через область цеолита с восстановленными адсорбционными свойствами и с большой вероятностью реадсорбируются. Такой «запас прочности» рассматриваемого процесса является важным дополнительным преимуществом данной технологии очистки с экологической точки зрения.

Учитывая, что на пределе появления такой немонотонности функция  $T_{s,m}(G) \equiv \text{const}$ , и варьируя (5), получим условие, необходимое для существования максимума в зависимости  $T_{s,m}(G)$ :

$$\Delta T_{a,1} < \Delta T_{a,2} \equiv \frac{\chi H_2 - \psi H_3}{c_s}. \quad (13)$$

Нетривиальная особенность системы в режиме ПВ заключается в практически линейной зависимости скорости фронта волны от расхода газа (рис. 2). Действительно, из условия  $T_{s,m}(G) \cong \text{const}$  с учетом баланса (5) можно получить соотношения

$$u_w \cong \frac{\Delta T_{s,m} - \Delta T_{a,1}}{\Delta T_{a,2} - \Delta T_{s,m}} u_{th} \sim G, \quad \frac{\partial u_w}{\partial \Delta T_{a,1}} \cong -u_{th}/(\Delta T_{a,2} - \Delta T_{s,m}), \quad (14)$$

откуда, в частности, следует вывод об увеличении наклона «излома» в зависимости  $u_w(G)$  при уменьшении концентрации метана (рис. 2). В пределе очень малых концентраций метана ( $\Phi \rightarrow 0$ ), когда  $\Delta T_{a,1} \ll \Delta T_{a,2}$ , наклон «излома» стремится к  $\pi/2$ , а область режима ПВ – к нулю ( $\Phi < 0.18$ , рис. 2). И наоборот, когда калорийности метановоздушной смеси и масляного пара сравниваются ( $\Delta T_{a,1} \sim \Delta T_{a,2}$ ), «излом» в зависимости  $u_w(G)$  становится «пологим», а область расходов, соответствующих режиму полного выгорания, растягивается и делается сопоставимой по величине с областью неполного выгорания ( $\Phi = 0.73$ , рис. 2).

Важной для практики является зависимость характеристик волны от массового содержания воды, так как добавление последней позволяет существенно снизить температуру в зоне реакции волны и таким образом сохранить цеолит. Согласно расчетам, добавка воды ведет к снижению  $T_{s,m}$  на  $70 \div 150$  К, существенному уменьшению скорости распространения фронта в зависимости от расхода и концентрации метана (рис. 3), что объясняется значительным уменьшением суммарного тепловыделения в системе в результате затрат тепла на испарение воды. Интересная особенность процесса при добавлении воды заключается в заметном увеличении полноты выгорания масла в этом случае, тем самым повышая производительность процесса очистки сорбента.

Выбор параметров процесса термической регенерации цеолита направлен на оптимальную комбинацию следующих основных факторов: увеличение  $\chi'$  и  $u_w$  (повышает производительность процесса очистки), снижение  $T_{s,m}$  (сохраняет цеолит) и  $\Phi$  (снижает себестоимость процесса), увеличение области существования режима ПВ (облегчает реализацию высоких степеней очистки сорбента при изменении других параметров системы).

Из рис. 2, 3 видно, что типичным является выбор: скорости или чистоты очистки; ширины области ПВ или скорости очистки и т. п. Так, снижение концентрации метана энергетически выгодно и увеличивает скорость очистки цеолита, но одновременно резко сужает область режима ПВ и, следовательно, затрудняет обеспечение

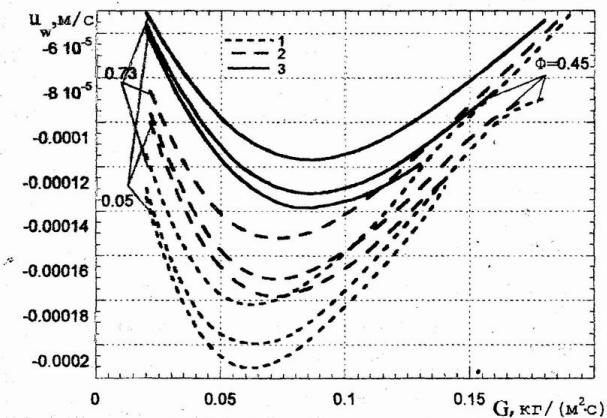


Рис. 3. Зависимости скорости фронта волны  $u_w$  от расхода газа для разных концентраций метана и массовых долей воды ( $\chi = 0.1$ ): 1 –  $\psi = 0$ ; 2 – 0.1; 3 – 0.3

стабильности характеристик процесса. Например, добавление воды в целом весьма желательно, поскольку в данном случае снижается температура каркаса, увеличивается степень выгорания и расширяется область режима ПВ, но в то же время заметно снижается скорость очистки. Последнее уменьшает общую производительность процесса. Поэтому оптимальный выбор параметров системы должен осуществляться на основе конкретных технологических ограничений процесса и свойств сорбента.

В заключение подчеркнем, что развитая выше модель имеет достаточно широкую область применений и может быть использована для качественного описания свойств трехфазных систем с различным состоянием органики в пористой среде (в жидкой или в твердой фазе): в виде связующего компонента композиционных материалов, газифицирующихся твердотопливных добавок и т. д.

## Обозначения

$T$  - температура;  $c$  - удельная теплоемкость;  $u_w$  - скорость фронта волны;  $u_g$  - скорость фильтрации;  $\rho$  - плотность;  $\varepsilon$  - пористость;  $E$  - энергия активации;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $K$  - предэкспоненциальный множитель;  $A$  - безразмерная концентрация топлива;  $\lambda_s$  - коэффициент теплопроводности;  $d$  - диаметр зерна засыпки;  $\alpha_v$  - коэффициент межфазного теплообмена;  $\chi$ ,  $\psi$  - массовые доли адсорбированной органики и воды;  $\chi'$  - степень выгорания. Индексы:  $g$  - газ;  $s$  - каркас;  $o$  - окружающая среда; 1 - метан; 2 - масло; 3 - вода.

## Литература

1. <http://user.bdn.odessa.ua/alliance/ceolit.htm>, <http://www.etma.com.ua/products/ps-1.html>.
2. Шмелев Е. С., Суворов А. В., Доброго К. В. Принципиальная возможность использования процесса фильтрационного горения для отжига отработанного цеолита // Материалы конф. «Рециклинг – 2002». Минск, Концерн «Белресурсы». 2002. С. 10 – 15.
3. Лаевский Ю. М., Бабкин В. С. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Ю. Матроса. Новосибирск: Наука. 1988. С. 108 – 145.
4. Martynenko V. V., Echigo R., Yoshida H. Combustion of gaseous mixture with simultaneous evaporation of fuel droplet spray in inert porous medium // Int. J. Heat Mass Transfer. 1993. Vol. 36, N 13. P. 3201 – 3209.
5. Kaplan M., Hall M. J. The Combustion of Liquid Fuels Within a Porous Media Radiant Burner // Exp. Thermal and Fluid Sci. 1995. Vol. 11, N 1. P. 13 – 20.
6. Tseng C. J., Howell J. R. Experimental Stability Limits and CO / NO<sub>x</sub> Emissions of Pentane Combustion within Porous Ceramic Burners // ASME / AIChE National Heat Transfer Conf. Portland, 1995. P. 112 – 118.
7. Koshkin B. Yu., Bunev V. A., Babkin V. S., Laevsky Yu. M. The decomposition flame of hydrozine in inert porous media // Combust. Flame. 1995. Vol. 103. P. 143 – 150.
8. Kakutkina N. A., Bunev V. A., Babkin V. S. Filtration combustion of liquid monofuels // Modern Problems of Combustion and its Applications. Minsk, 1995. P. 17 – 20.
9. Zhdanok S. A., Kennedy L. A., Koester G. Superadiabatic Combustion of Methane Air Mixtures under Filtration in a Packed Bed // Combust. Flame. 1995. Vol. 100. P. 221 – 231.

10. Foutko S. I., Shabunya S. I., Zhdanok S. A., Kennedy L. A. Superadiabatic Combustion Wave in a Diluted Methane-Air Mixture Under Filtration in a Packed Bed // 26<sup>th</sup> (Int.) Sympos. on Combustion. Pittsburgh. PA. 1997. P. 3377 – 3382.
11. Доброго К. В., Жданок С. А. Физика фильтрационного горения газов. Минск: ИТМО НАН Беларуси. 2002. 204 с.
12. Yoshizawa Y., Echigo R., Sasaki K. Analytical study on the structure of radiation controlled flame // Int. J. Heat Mass Transfer. 1988. Vol. 31. P. 311 – 319.
13. Wakao N., Kaguei S., Funazkri T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds. Correlation of Nusselt numbers // Chem. Eng. Sci. 1979. Vol. 34. P. 325 – 336.
14. Природные цеолиты России // Тез. докл. Респ. совещ. / Ред. И. А. Белинский, Б. А. Фурсенко. Новосибирск: Наука. 1992. С. 42.

Научное издание

**ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОС – 2003**

Сборник научных трудов

Редактор В.И.Царькова. Корректор Т.Г.Михалева.

---

Подписано в печать 23.10.2003 г.  
Формат 60x84 1/8. Бумага офисная.  
Усл. печ. л. 31,0. Уч.-изд. л. 22,9.  
Тираж 100. Заказ 92.

---

Налоговая льгота – Общегосударственный классификатор  
Республики Беларусь ОКРБ 007-98, ч.1; 22.11.20.500.

---

Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАН Беларуси.  
220072, Минск, П.Бровки, 15. ЛИ №212 от 11 февраля 2003 г.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена им.  
А.В. Лыкова НАН Беларуси.  
220072, Минск, П.Бровки, 15. ЛП №117 от 29 декабря 2002 г.