

О КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В КИСЛОРОДЕ

В.М. Гремячкин¹, А.С. Ефимов²

¹Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, 119526, Москва, проспект. Вернадского 101, корп. 1

²Московский Физико-Технический Институт, 141700, МО, г. Долгопрудный, Институтский пер., д.9

Аннотация

Рассмотрена модель горения частицы углерода большой пористости в кислороде, которая учитывает протекание гетерогенных и гомогенных химических реакций внутри частицы и теплообмен излучением. Определены границы области, которой принадлежит зависимость горения от температуры частицы. Показана возможность существования двух режимов горения: высокоскоростного, в котором реакция углерода с кислородом протекает в слое у поверхности частицы, и низкоскоростного, в котором реакция идет во всем объеме частицы. При высокоскоростном режиме горения в результате реакции углерода с кислородом образуется в основном моноокись углерода, а при низкоскоростном режиме возможно образование как монооксида, так и двуоксида углерода. Определено кинетическое уравнение гетерогенной реакции $2C + O_2 = 2CO$.

SCHOOL-SEMINAR "AEROPHYSICS AND PHYSICAL MECHANICS"

The model of porous particle combustion is developed. The equations of heat and mass transfer are considered both inside and outside the particle. The model takes into account the heterogeneous reactions inside the porous and homogeneous reaction outside the particle. Heat losses by radiation are taken into account also. The boundary of domain, where the dependence of the rate of the particle combustion rate on particle temperature is existed, is determined.

Two regime of the particle are possible: high-rate regime for the porous particle with high internal surface and low regime for the particle with low internal surface. In high-rate regime the reaction of carbon with oxygen is occurred in layer at the particle exterior. Carbon monoxide is formed in the heterogeneous reaction of carbon with oxygen in high-rate regime. In low-rate regime the heterogeneous reaction of carbon with oxygen is occurred in whole volume of the particle. Both carbon monoxide and carbon dioxide are formed in low-rate regime of the particle combustion.

Analysis of the model gives the possibility to determine the kinetic equations of the heterogeneous reactions $2C + O_2 = 2CO$ if the kinetic equations of the reaction $C + CO_2 = 2CO$ is known.

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на многолетние интенсивные исследования явлений горения и газификации углей [1-8], в настоящее время остается множество нерешенных проблем.

Экспериментальные данные по горению частиц углерода [5-7] обычно представляются в виде зависимости скорости горения от температуры поверхности частицы, так как установлено, что горение углерода является кинетическим процессом вплоть до очень высоких температур. При этом необходимо отметить, что экспериментальные результаты часто плохо совпадают друг с другом, что, по-видимому, является следствием разных условий экспериментов, а также различием во внутренней структуре исследуемых частиц.

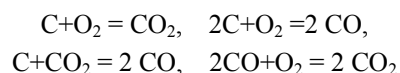
Теоретические модели, разработанные для описания горения частиц углерода, содержат ряд существенных предположений, связанных с рассмотрением «замороженных» или равновесных реакций [8-10], а также с использованием зависимости скорости горения частицы углерода от температуры ее поверхности в качестве кинетики гетерогенной реакции углерода с кислородом [11]. Использование таких моделей горения, хотя и дает некоторую информацию о процессе горения, тем не менее, приводит к ряду ограничений, так как теоретическая модель горения пористых частиц углерода должна включать кинетику химических реакции, как существенную часть [12-13]. Отсутствие

информации о кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом является основным препятствием для развития модели горения частиц углерода.

Имеется две проблемы в теории горения частиц углерода: определение скорости горения в зависимости от условий окружающей среды, размера частиц и их пористой структуры, а также определение состава продуктов гетерогенной реакции углерода с кислородом, которыми могут быть моноокись или двуокись углерода.

2. МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА

Основными реакциями, протекающими при горении частицы углерода в кислороде, являются



Первые три реакции гетерогенные и могут протекать внутри пористой частицы углерода. Четвертая реакция – гомогенная и может иметь место как внутри пористой частицы, так и в газе над поверхностью частицы.

Рассмотрим пористую частицу углерода радиуса a , которая горит в чистом кислороде в печи с температурой стенок и газа T_w . Уравнениями, описывающими горение такой частицы, являются, прежде всего, уравнения сохранения атомов углерода и кислорода, а также тепла

$$\operatorname{div} \sum \frac{m_j I_j}{\mu_j} = \frac{W s}{\mu_c} \quad (1)$$

$$\operatorname{div} \sum \frac{n_j I_j}{\mu_j} = 0 \quad (2)$$

$$\operatorname{div} (\sum I_j h_j + I_h) = s W h_c - I_R \delta(r-a) \quad (3)$$

где $j=1, 2$ и 3 соответствуют CO_2 , CO и O_2 , $I_R = \sigma(T_0^4 - T_w^4)$ – тепловой поток излучением от частицы к стенкам печи, $\delta(r-a)$ – дельта функция; m_j и n_j – числа атомов углерода и кислорода в молекуле рассматриваемого вещества.

Полная скорость потребления углерода внутри пористой частицы при протекании гетерогенных реакций равна произведению скорости W на величину удельной внутренней поверхности S .

Если обозначить величину массового потока газа через единицу поверхности $U = \varepsilon \rho u$, то для потоков веществ и тепла может быть записаны выражения

$$I_j = U z_j - \varepsilon \rho D \operatorname{grad} z_j, \\ I_h = U c T - [\varepsilon \lambda_g + (1-\varepsilon) \lambda_c] \operatorname{grad} T \quad (4)$$

где λ_g и λ_c – коэффициенты теплопроводности по газу и твердому углероду, соответственно.

Уравнение неразрывности для газа запишется в виде

$$\operatorname{div} U = s W \quad (5)$$

Уравнение для изменения давления внутри частицы, которое существует из-за наличия потока продуктов горения внутри пористой среды, описывается законом Дарси

$$\varepsilon u = -\frac{k}{\mu} \operatorname{grad} P \quad (6)$$

В общем случае пористость частицы ε , коэффициент проницаемости k и внутренняя поверхность пористой среды частицы s меняются в процессе горения из-за потребления углерода при протекании гетерогенных реакций. В этой работе ограничимся предположением, что внутри пористой частицы осуществляется молекулярный режим течения газа, и параметры пористой среды не меняются в процессе горения частицы.

Уравнение, включающее кинетику химических реакций, также должно быть рассмотрено. Таким уравнением может быть уравнение диффузии кислорода

$$\operatorname{div} I_3 = -\left(\frac{\mu_3}{\mu_c} W_{o1} s + \frac{\mu_3}{2\mu_c} W_{o2} s + \frac{\mu_3}{2\mu_1} \varepsilon W_g\right) \quad (7)$$

Здесь W_{o1} и W_{o2} – скорости реакций углерода с кислородом, в которых, соответственно, образуются двуокись и одноокись углерода, а W_g – скорость гомогенной реакции.

Граничные условия для уравнений (1)–(7) имеют вид:

$$r=0, \quad U=0, \quad I_j=0, \quad I_h=0, \quad \frac{dP}{dr}=0 \quad (8)$$

$$r=\infty, \quad z_j = z_j^\infty, \quad T = T_w, \quad P = P_0 \quad (9)$$

Уравнения (1)–(3) могут быть проинтегрированы по координате. Исключая функцию скорости потребления углерода W из уравнений (1) и (5) и интегрируя уравнения с граничными условиями при $r=0$, получим соотношения между потоками веществ:

$$\sum \frac{n_j I_j}{\mu_j} = 0 \quad (11)$$

$$\sum \frac{m_j I_j}{\mu_j} = \frac{U}{\mu_c} \quad (10)$$

$$\sum I_j h_j + I_h = U h_c - I_R \frac{a^2}{r^2} \theta(r-a) \quad (12)$$

где $\theta(r-a)$ – функция, равная нулю внутри частицы ($r < a$) и единице вне частицы ($r > a$).

Левая часть уравнения (12) включает в себя сумму потока полной энтальпии в газе:

$$U \sum z_j (h_j + c_j T) - \varepsilon (\rho D \operatorname{grad} \sum z_j h_j + \lambda_g \operatorname{grad} T)$$

и потока тепла в твердом углероде $(1-\varepsilon) \lambda_c \operatorname{grad} T$. В

том случае, если тепловые эффекты реакций, входящие в $\sum z_j h_j$, велики и величина пористости частицы ε достаточно большая, то тепловой поток по твердому углероду будет меньше потока полной энтальпии в газе. Можно отметить также, что кондуктивный поток тепла по газу не будет играть заметной роли, так как градиенты концентраций, умноженные на большие величины энтальпий образования веществ, существенно больше градиента температуры, умноженной на теплоемкость газа. Уравнения (10)–(11) могут быть проинтегрированы по координате с граничными условиями при $r=\infty$. Уравнение (12) также может быть проинтегрировано по координате, если учесть, что энтальпия твердого углерода равна нулю [14], и предположить, что поток энтальпии по твердому углероду пренебрежимо мал по сравнению с полным потоком энтальпии в газе, а также считать, что критерий Льюиса равен единице. В результате интегрирования с учетом, что теплоемкость смеси газов $c = \sum c_j z_j$, получим соотношения

$$\sum \frac{m_j z_j}{\mu_j} = e^{-\eta} \left(\sum \frac{m_j z_j^\infty}{\mu_j} - \frac{1}{\mu_c} \right) + \frac{1}{\mu_c} \quad (13)$$

$$\sum \frac{n_j z_j}{\mu_j} = e^{-\eta} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \quad (14)$$

$$r < a: \quad \sum z_j (h_j + c_j T) = \\ = e^{-\eta} \left(\sum z_j^\infty (h_j + c_j T_w) + (1 - e^{-\eta_0}) \frac{I_R}{U_0} \right) \quad (15)$$

$$r > a: \quad \sum z_j (h_j + c_j T) = \\ = e^{-\eta} \left(\sum z_j^\infty (h_j + c_j T_w) + \frac{I_R}{U_0} \right) - \frac{I_R}{U_0} \quad (16)$$

$$\text{где} \quad \eta = \int_r^\infty \frac{U}{\varepsilon \rho D} dr \quad (17)$$

Уравнение (6) также может быть проинтегрировано по координате, если предположить, что величина ρ/P слабо меняется внутри пористой частицы,

$$\begin{aligned} r < a: & \quad p^2 = p_0^2 + \frac{\eta - \eta_0}{\kappa}; \\ r > a: & \quad P = P_0 \end{aligned} \quad (18)$$

где $\kappa = k\rho_0/2\mu\epsilon\rho DP_0$ – параметр, определяющий увеличение давления внутри пористой частицы, связанное с наличием потока продуктов горения, а $\eta = \eta_0$, когда $r = a$.

3. ПРОЦЕССЫ В ГАЗЕ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ЧАСТИЦЫ

В газе, вне частицы, уравнения (1)–(7) более простые, так как гетерогенные реакции здесь отсутствуют и пористость $\epsilon = 1$. Массовый поток газа здесь $U = U_0 a^2/r^2$ и функция $\eta = \eta_0 a/r$. Функция $\eta_0 = U_0 a/\rho D$ является, таким образом, безразмерной скоростью горения частицы.

Уравнение диффузии (7) в газе принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (U_0 a^2 z_3 - r^2 \rho D \frac{dz_3}{dr}) = -\frac{\mu_3}{2\mu_1} W_g \quad (19)$$

Граничные условия для уравнения (19) известны в газовой фазе, но неизвестны на поверхности частицы.

Уравнения (13)–(16) справедливы как в газе, так и внутри пористой частицы и, следовательно, на поверхности частицы

$$\sum \frac{m_j z_j^0}{\mu_j} = e^{-\eta_0} (\sum \frac{m_j z_j^\infty}{\mu_j} - \frac{1}{\mu_c}) + \frac{1}{\mu_c} \quad (20)$$

$$\sum \frac{n_j z_j^0}{\mu_j} = e^{-\eta_0} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \sum \frac{z_j^0}{\mu_j} (H_j + C_j T_0) &= \\ &= e^{-\eta_0} [\sum \frac{z_j^\infty}{\mu_j} (H_j + C_j T_w + \frac{I_R}{U_0})] - \frac{I_R}{U_0} \end{aligned} \quad (22)$$

Следуя [16], выражение для скорости гомогенной реакции запишем в виде

$$W_g = 1.05710^{10} \frac{a^2}{\rho D} \rho \frac{\mu_1}{\mu_2} e^{-14293/T} z_2 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_3}} z_3 \quad (23)$$

где ρD не зависит от давления.

Решение уравнений (20)–(22) имеет смысл, если концентрации всех веществ принимают положительные значения. Это условие определяет область существования решения, которая изображена на рис.1. Данная область ограничена кривыми a, b и c , на которых концентрации CO_2, CO и O_2 равны нулю, соответственно. Расчеты были выполнены для температуры печи 1400 К и размера частиц, соответствующего величине параметра $a/\rho D = 1 \text{ м}^2/\text{с}/\text{кг}$. Такие величины этих параметров находятся в диапазоне, обычно встречающемся в опытах.

Протекание химических реакций возможно, если концентрации веществ отличаются от величин равно-

весных концентраций при заданной температуре и давлении. Равновесные концентрации могут быть определены из уравнений (20)–(22) и условий равновесия химических реакций. Условие равновесия гомогенной реакции изображено на рис.1 кривой 4. Кривые равновесия для реакций углерода с двуокисью углерода и углерода с кислородом практически совпадают с кривыми a и c .

Уравнение диффузии (19) может быть решено, если известен поток какого-либо из веществ на поверхности частицы. Кривые 2 и 3 на рис.1 соответствуют условиям равенства нулю потоков кислорода и двуокиси углерода на поверхности частицы, соответственно.

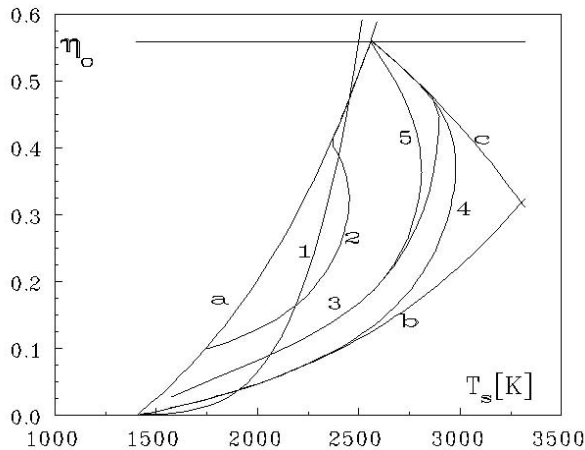


Рис. 1. Область существования решения, ограниченная кривыми a, b, c , при температуре печи $T_w = 1400$ К и размере частицы, соответствующей равенству $a/\rho D = 1 \text{ м}^2/\text{с}/\text{кг}$, а также кривые: 1 – экспериментальные данные [6], равенство нулю 2 - потока кислорода, и 3 - потока двуокиси углерода, 4 - равновесие гомогенной реакции, 5 – равенство скоростей гомогенной реакции и реакции $C + CO_2 = 2CO$ внутри пористой частицы углерода

При температуре около 2500 К скорость горения частицы достигает максимально возможную величину $\eta_0 = 0.56$, которая соответствует скорости горения частицы в диффузионном режиме. Существование такого высокотемпературного режима горения частицы связано с тем, что кислород почти полностью потребляется в гомогенной реакции над поверхностью частицы, а внутри частицы осуществляется эндотермическая реакция углерода с двуокисью углерода. В этом случае температура частицы будет уменьшаться при увеличении скорости ее горения.

Таким образом, кривая, описывающая зависимость скорости горения от температуры частицы, должна принадлежать области, ограниченной на рис.1 кривыми 2, a и 4.

Нужно подчеркнуть, что результаты, представленные на рис.1, получены из решения уравнения диффузии в газовой фазе над поверхностью частицы и предположения относительно внутренней структуры частицы, которая обычно является неизвестной, не использовались.

4. РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В КИСЛОРОДЕ

Внутри пористой частицы осуществляются как гомогенная, так и гетерогенные реакции, поэтому для решения задачи необходимо привлекать кинетические уравнения всех химических реакций.

Введем в рассмотрение безразмерную функцию $\beta = aU / \varepsilon \rho D$, которая определяет скорость массового потока газа внутри пористой частицы. Тогда уравнения потребления углерода внутри частицы и уравнение диффузии кислорода могут быть записаны в следующем безразмерном виде

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta}{d\xi} = (\Phi_{o1} + \Phi_{o2} + \Phi_c) S \quad (24)$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\frac{\beta}{\xi^2} \quad (25)$$

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{dJ_3}{d\xi} = -\frac{\mu_3}{\mu_c} \left[(\Phi_{o1} + \frac{1}{2}\Phi_{o2}) S + \frac{\mu_c}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g \right] \quad (26)$$

$$\xi^2 \frac{dz_3}{d\xi} = \beta z_3 - J_3, \quad (27)$$

где $\Phi_{o1} = aW_{o1} / \varepsilon \rho D$ и $\Phi_{o2} = aW_{o2} / \varepsilon \rho D$ - безразмерные скорости гетерогенных реакций углерода с кислородом, в которых образуется CO_2 и CO соответственно. $\Phi_g = a^2 W_g / \varepsilon \rho D$ - безразмерная скорость гомогенной реакции и $\Phi_c = aW_c / \varepsilon \rho D$ - безразмерная скорость реакции $2C + CO_2 = 2CO$, $J_3 = aI_3 / \varepsilon \rho D$ - безразмерный поток кислорода, $S = as / \varepsilon$ - безразмерная внутренняя поверхности частицы и $\xi = r / a$ - безразмерная радиальная координата.

Граничными условиями для решения уравнений (24)-(27) являются заданные величины функций на поверхности частицы:

$$\xi = 1, \quad \beta = \beta_0, \quad \eta = \eta_0, \quad z_3 = z_3^0,$$

которые определяются из решения уравнений в газовой фазе, а также непрерывность потока кислорода и функции η на поверхности частицы. Функция β на поверхности частицы может, вообще говоря, испытывать скачкообразное изменение, связанное с изменением величины пористости. В центре частицы поток кислорода, а также функция β , определяющая скорость газового потока в частице, должны быть равны нулю из условия симметрии.

В уравнениях (24) и (26) скорость гомогенной реакции определяется уравнением (23), а скорость гетерогенной реакции углерода с двуокисью углерода на единицу внутренней поверхности частицы может быть определена из [17]

$$W_c = 760 \cdot p r \cdot (z_1 / \mu_1) \exp(-30205 / T) \quad (28)$$

Однако кинетические уравнения для гетерогенных реакций углерода с кислородом следует считать неизвестными.

Вводя в рассмотрение функцию

$$G = -\frac{\mu_c J_3}{\mu_3 \beta} \quad (29)$$

можно найти выражение для скоростей гетерогенных реакций углерода с кислородом из уравнений (24) и (26)

$$\Phi_{o1} S = -\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta(0.5-G)}{d\xi} - \frac{\mu_c}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g + 0.5\Phi_c S \geq 0 \quad (30)$$

$$\Phi_{o2} S = \frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta(1-G)}{d\xi} + \frac{\mu_c}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g - \Phi_c S \geq 0 \quad (31)$$

Или в общем случае можно записать уравнение

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta(f-G)}{d\xi} = f\Phi_c S - \frac{\mu_c}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g \quad (32)$$

В этом уравнении введен параметр f , который определяет соотношение CO_2 и CO в продуктах реакции углерода с кислородом. Этот параметр изменяется в диапазоне от 0.5 до 1, так что, если образуется только CO_2 то $f=1$, а если образуется только CO , то $f=0.5$. Так же можно определить скорости гетерогенных реакций Φ_{o1} и Φ_{o2} через полную скорость потребления углерода в реакции с кислородом Φ_o :

$$\Phi_{o1} = \Phi_o(2f-1) \quad \text{и} \quad \Phi_{o2} = 2\Phi_o(1-f).$$

Из уравнений (24) и (32) можно найти также выражение для скорости гетерогенной реакции углерода с кислородом

$$\Phi_o S = \frac{G\Phi_c S + \frac{\beta}{\xi^2} \frac{dG}{d\xi} - \frac{\mu_c}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g}{f-G} \quad (33)$$

Выражения для потоков веществ определяются через функции G и β

$$\frac{\mu_c J_1}{\mu_1 \beta} = 2G-1; \quad \frac{\mu_c J_2}{\mu_2 \beta} = 2(1-G); \quad \frac{\mu_c J_3}{\mu_3 \beta} = -G \quad (34)$$

На рис.1 кривая b , соответствует условию $G=1$, где поток одноокси углерода равен нулю, и кривая 3, соответствует условию $G=0.5$, где поток двуокси углерода на поверхности частицы равен нулю. Это возможно в случае, когда в реакции углерода с кислородом образуется в основном одноокись углерода и образование двуокси углерода в гомогенной реакции компенсируется ее потреблением в гетерогенной реакции $2C + CO_2 = 2CO$. Выше кривой 3 двуокись углерода потребляется внутри частицы, а ниже кривой 3 двуокись углерода внутри частицы образуется. Можно сделать вывод, что кривая 3 (рис.1) разделяет два различных режима горения частицы углерода. В первом, высокотемпературном, высокоскоростном режиме горения, который имеет место при условиях выше кривой 3, при протекании реакции углерода с кислородом образуется в основном одноокись углерода, а двуокись углерода потребляется в центре частицы при протекании реакции $2C + CO_2 = 2CO$.

Во втором, низкоскоростном режиме горения, который осуществляется при условиях ниже кривой 3, в реакции углерода с кислородом возможно образование, как одноокси, так и двуокси углерода.

Для решения системы уравнений (24)-(27) необходимо знать кинетические уравнения всех химических реакций. Однако отсутствие данных по кинетике гетерогенных реакций кислорода с углеродом не позволяет провести решения этих уравнений непосредственно. Поэтому проведем исследования этих уравнений, используя различные упрощающие предположения.

Одним из таких предположений, позволяющим исследовать поставленную задачу, является предположение о том, что реакция $C + CO_2 = 2CO$ и гомогенная реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$ частично компенсируют друг друга, так что протекание этих реакций не влияет существенно на потоки одноокси и двуокси углерода внутри частицы. Такое предположение справедливо на кривой 3 (рис.1). Так как в гомогенной реакции двуокись углерода образуется, а в реакции $C + CO_2 = 2CO$ – потребляется, то поток двуокси углерода в зоне реакции углерода с кислородом не меняется.

Таким образом, если частица горит при условиях, соответствующих области выше кривой 3 (рис.1), то реакция углерода с кислородом протекает в некотором слое у поверхности частицы, а в центре частицы протекает реакция $C + CO_2 = 2CO$. В этом случае в реакции углерода с кислородом образуется в основном одноокись углерода.

Ситуация, при которой гомогенная реакция и реакция $C + CO_2 = 2CO$ взаимно компенсируют друг друга, имеет место на кривой 3 (рис.1), так как на этой кривой поток двуокси углерода равен нулю на поверхности частицы. Можно ожидать, что примерное равенство скоростей этих реакций будет иметь место не только на поверхности частицы, но и во всем объеме частицы.

Величина внутренней поверхности пористой частицы определяется из условия равенства скоростей гомогенной реакции и гетерогенной реакции углерода с двуокисью углерода на поверхности частицы. Расчеты показывают, что величина внутренней поверхности частицы вдоль кривой 5 убывает с ростом скорости горения, принимая на границе раздела двух режимов горения (кривая 3) величину $S \approx 10^4$.

Зависимость скорости горения от величины внутренней поверхности пористой частицы, определяемая кривой 5 (рис.1), не может быть верной, так как увеличение скорости горения частицы связано, прежде всего, с увеличением внутренней поверхности пористой частицы. Поэтому кривая 5 (рис.1) может рассматриваться только как предельная кривая, а реальная зависимость скорости горения от температуры частицы должна проходить между кривыми 4 и 5 (рис.1).

5. ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ

В данной работе рассматривался высокоскоростной режим горения частицы углерода. Этот режим характеризуется интенсивным протеканием реакций как в газе над поверхностью частицы, вследствие высокой концентрации одноокси углерода и высоких температур горения, так и внутри частицы, вследствие большой величины внутренней поверхности, при которой данный режим горения реализуется. В этом режиме горения частицы реакция углерода с кислородом протекает в некотором слое у поверхности частицы, а внутри частицы имеет место реакция углерода с двуокисью углерода, так что $f \approx 0.5$.

Для решения уравнений (25), (27) и (32), описывающих процесс горения внутри пористой частицы, требуется дополнительное условие, так как число неизвестных превышает число уравнений. Можно полагать, что кривая зависимости скорости горения от тем-

пературы частицы при наивысших скоростях горения будет проходить вблизи кривой 4 (Рис.1), которая соответствует условию равновесия гомогенной реакции. Если использовать это условие равновесия, то зависимость состава и температуры газа внутри частицы определяются из уравнений (13)–(15), в зависимости от функции η . В этом случае и зависимость функции G от η также будет известна. При этом скорость гомогенной реакции должна определяться, вообще говоря, из уравнения (32). Однако высокоскоростной режим горения частицы углерода реализуется при больших величинах внутренней поверхности частицы и для достаточно крупных частиц. При равновесном режиме протекания гомогенной реакции ее скорость будет меньше величины максимальной скорости реакции, которая определяется уравнением (23). Тем не менее, в данной работе учитывалась скорость гомогенной реакции. Однако расчет показал, что её вклад оказался незначительным.

Таким образом, задача сводится к решению следующих уравнений:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta(1-2G)}{d\xi} = \Phi_c S - \frac{\mu_c}{2\mu_1} \Phi_g \quad (35)$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\frac{\beta}{\xi^2} \quad (36)$$

$$G = -\frac{\mu_3}{\mu_c} \left(z_3 + \frac{dz_3}{d\eta} \right) \quad (37)$$

с граничными условиями

$$\xi = 1, \quad \eta = \eta_0, \quad \beta = \beta_0; \quad \xi = 0, \quad \beta = 0 \quad (38)$$

Отметим также, что зависимость состава и температуры газа внутри частицы известна из решения уравнений (13)–(15) и условия равновесия гомогенной реакции, так что зависимость функций Φ_c и G от функции η определена.

Из решения уравнений (35)–(38) может быть определена не только зависимость функций β и η от координаты ξ , но и величина внутренней поверхности S , так как число граничных условий (38) превышает число уравнений.

На рис.2 представлены распределения по координате температуры и состава газа внутри пористой частицы для случая высокоскоростного режима горения ($\eta_0 = 0.5$, $T_0 = 2783$ К, $z_1^0 = 0.223$, $z_2^0 = 0.776$, $z_3^0 = 7.64 \times 10^{-4}$). При этом определено, что такая скорость горения соответствует величине внутренней поверхности частицы $S = 3.18 \times 10^4$.

Как видно из рисунка, в рассматриваемом случае высокоскоростного режима горения частицы гетерогенная реакция кислорода с углеродом протекает только в узком слое у поверхности частицы, а внутри частицы имеет место только реакция углерода с двуокисью углерода. При увеличении величины внутренней поверхности частицы и, соответственно, скорости ее горения зона реакции углерода с кислородом у поверхности частицы становится более узкой. Реакция углерода с двуокисью углерода может заканчиваться на некотором расстоянии от центра частицы, когда функция η достигает своего максимального значения, соответствующее диффузионному режиму горения η_d , при котором концентрация двуокси углерода

равна нулю и заканчиваются все химические реакции. В этом случае реакции в центре частицы вообще отсутствуют.

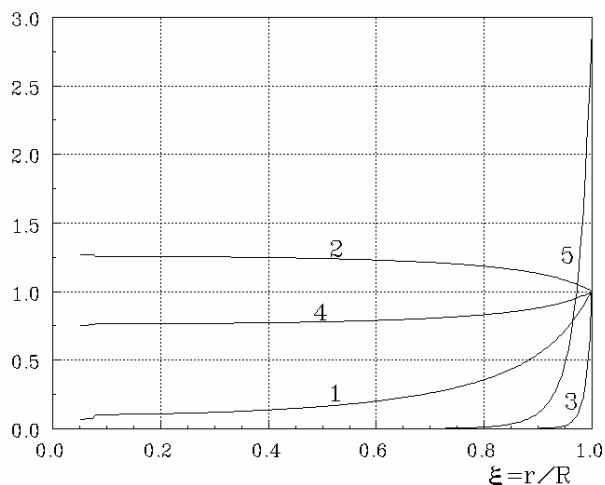


Рис.2. Распределения по координате внутри пористой частицы для высокоскоростного режима горения: концентрации (z_j/z_j^0) 1 - , 2 - CO, 3 - O₂, 4 - температуры (T/T_0) и 5 - удельной, на единицу внутренней поверхности скорости реакции $2C + O_2 = 2CO$ - Φ_{O_2} .

Для высокоскоростного режима горения частицы, когда в реакции углерода с кислородом образуется в основном монооксид углерода, из уравнения (33) можно найти выражение для скорости гетерогенной реакции $C + O_2 = 2CO$, если пренебречь величиной скорости гомогенной реакции по сравнению со скоростью гетерогенной реакции $C + CO_2 = 2CO$.

Из решения задачи (35)–(38) зависимости функций G, β , а также скорости Φ_c от координаты ξ известны, поэтому может быть определена и зависимость скорости гетерогенной реакции $2C + O_2 = 2CO$ от координаты ξ . Такая зависимость показана на рис.2.

Если известны распределения скорости реакции $2C + O_2 = 2CO$, температуры и концентрации по координате внутри частицы, то можно определить и зависимость скорости реакции от температуры и концентраций. Зависимость скорости реакции на единицу внутренней поверхности от температуры представлена на рис.3

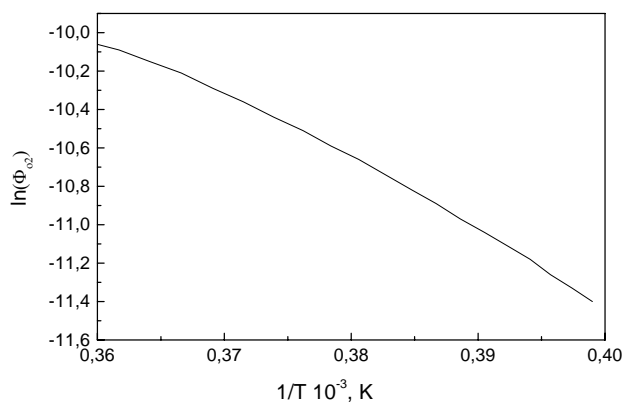


Рис.3. Зависимость логарифма удельной скорости реакции $2C + O_2 = 2CO$ от обратной температуры для высокоскоростного режима горения, вычисленная при $\kappa = 3 \times 10^{-3}$

Если предположить, что в начальной зоне реакции, у поверхности частицы, зависимость скорости реакции от температуры соответствует аррениусовскому виду, то можно определить величину энергии активации реакции для разных величин порядка скорости реакции по кислороду и по давлению.

Таким образом, кинетическое уравнение реакции $2C + O_2 = 2CO$ следует записать в виде

$$\Phi_{O_2} = 2.5 z_3^{0.1} P^{3.7} e^{-34700/T} \quad (39)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования установили, что существует достаточно узкая область в координатах: скорость горения частицы – температура ее поверхности, которой принадлежит зависимость скорости горения частицы от ее температуры. Существуют два режима горения частицы: высокоскоростной, в котором гетерогенная реакция углерода с кислородом протекает в некотором слое у поверхности частицы, и низкоскоростной, в котором гетерогенная реакция углерода с кислородом протекает во всем объеме пористой частицы. При высокоскоростном режиме горения в результате гетерогенной реакции углерода с кислородом образуется в основном монооксид углерода, а при низкоскоростном режиме горения в центре частицы существует область образования монооксида углерода в гетерогенной реакции углерода с кислородом, а двуоксид углерода образуется в слое вблизи поверхности частицы.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a – радиус частицы, м
- C_j – теплоемкость на кмоль
- c_j – теплоемкость на кг
- D – коэффициент диффузии, м²/с
- I_j – потоки веществ, кг/м²с
- I_h – поток тепла, кДж/м²с
- H_j – энтальпии образования веществ из элементов, кДж/кмоль К
- h_j – энтальпии образования веществ из элементов, кДж/кг К
- h_c – энтальпия твердого углерода, кДж/кг К
- k – коэффициент проницаемости пористой частицы, м²
- m_j – числа атомов углерода в молекуле вещества
- n_j – числа атомов кислорода в молекуле вещества
- W_g – скорость гомогенной реакции, кг/м³с
- W_c – скорость реакции углерода с двуокисью углерода, кг/м²с
- W – скорость потребления углерода в гетерогенных реакциях, кг/м²с
- W_{O1} – скорость потребления углерода в реакции $C + O_2 = CO_2$, кг/м²с
- W_{O2} – скорость потребления углерода в реакции $2C + O_2 = 2CO$, кг/м²с
- P – давление в единицах атмосферы
- r – радиальная координата, м
- s – внутренняя поверхность пористой частицы, м⁻¹
- T – температура, К
- T_w – температура стенок печи, К

T_0 температура поверхности частицы, К
 U массовый поток газа, кг/м²с
 u стефановский поток, м/с
 z_j – относительные массовые концентрации
 z_j^∞ – относительные массовые концентрации в окружающей среде
 z_j^0 – относительные массовые концентрации у поверхности частицы

Греческие символы

k параметр, определяющий проницаемость частицы углерода
 λ коэффициент теплопроводности газа, Вт/м с град
 μ_j – молекулярные массы газообразных веществ, кг/моль
 μ_c – молекулярная масса углерода, кг/моль
 μ вязкость газа
 ε пористость частицы
 ρ плотность газа, кг/м³
 σ постоянная Стефана – Больцмана
 β безразмерный массовый поток газа внутри частицы
 Φ_g безразмерная скорость гомогенной реакции
 Φ_c безразмерная скорость реакции углерода с двуокисью углерода
 Φ безразмерная скорость потребления углерода в гетерогенных реакциях
 Φ_{O_1} безразмерная скорость потребления углерода в реакции
 $C + O_2 = CO_2$
 Φ_{O_2} безразмерная скорость потребления углерода в реакции
 $2C + O_2 = 2CO$
 Индексы j : 1 – CO₂; 2 – CO; 3 – O₂

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предводителей А.С., Хитрин Л.Н., Цуханова О.А. и др. Горение углерода. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1949.
2. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. – М.: Энергоатомиздат, 1983.
3. Бабий В.И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
4. Field, M.A. Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K. \Combust. & Flame, 1969, V.13, P.237
5. Essenhigh, R.H. Fundamentals of Coal Combustion, Ch. 19 \Chemistry of Coal Utilization: 2nd Supplementary Volume", (M.A.Elliot, Ed.), 1981 P. 1153
6. Smith I. W. The combustion rates of coal chars: a review \Nineteenth Symposium (International) on combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh, 1982, P. 1045.
7. Levendis Y.A., Flagan R.C., Gavalas G.R. Oxidation kinetics of monodisperse spherical carbonaceous particles of variable properties. \Combust. & Flame, 1989, V. 76, P. 221.
8. Bews I.M., Hayhurst A.N., Richardson S.M., Taylor S.G. The order, arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. \Combust. & Flame, 2001, V. 124, P. 231-245.
9. Libby P.A., Blake T.R. Theoretical study of burning carbon particle. \Combust.& Flame, 1979, V. 36, P.139
10. Makino A. An approximation explicit expression for the combustion rate of a small carbon particle. \Combust.& Flame, 1992, V. 90, P.143
11. Caram H.S., Amundson N.R. Diffusion and reaction in stagnant boundary layer about a carbon particle. \Ind. Eng. Chem. Fundamen. 1977, V.16, P.171.
12. Гремячкин В.М. О горении пористых частиц углерода в кислороде. \ Теоретические основы химической технологии 2000, V.34, p.424
13. Gremyachkin V.M., Fortsch D., Schnell U., Hein K.R.G. A model of the combustion of a porous carbon particle in oxygen \Combust. & Flame, 2002, V. 130, P. 161.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
15. Лавров Н.В. Основы теории горения газов. М.: Наука, 1971, 272 с.
16. Лавров Н.В., Розенфельд Е.И., Хаустович Г.Н. Процессы горения топлив и защита окружающей среды. М.: Metallurgia, 1981.
17. Lee S., Angus J.C., Edwards R.V., Gardrer N.C. Noncatalytic coal char gasification //AICHE J., 1981, V. 30, P.583
18. Laurendau N.M. Heterogeneous kinetics of coal gasification and combustion //Progress in Energy and Combust. Sci., 1978, V. 4, № 4, P. 221-270.