

Калинчак В.В.¹, Зинченко Ю.А.², Черненко А.С.¹, Куземко Р.Д.³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

²ПАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь

³Зриазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

E-mail: chernalex@ukr.net

Влияние диаметра и температуры пористых углеродных частиц на высокотемпературную кинетику образования оксида углерода и углекислого газа.

С учётом стефановского потока и внутреннего реагирования проводится анализ скоростей параллельных химических реакций углерода с кислородом $C + O_2 = CO_2$, $2C + O_2 = 2CO$ и последовательной реакции углерода с диоксидом углерода $C + CO_2 = 2CO$ при различных температурах и диаметрах пористых углеродных частиц. Показана роль каждой из реакций и состав газообразных продуктов при различных температурах и диаметрах частицы на ее внешней поверхности и внутри пор.

Внедрение технологии вдувания пылеугольного топлива (ПУТ) в горн доменных печей в настоящее время стало наиболее приоритетным направлением в современной металлургии. Крайне важным является не только разработка теории транспорта пылеугольного топлива в высокоплотном потоке, но и построение теории горения пылеугольного топлива в специфических условиях фурменного очага доменной печи. Целевым продуктом в фурменном очаге является угарный газ, образование которого необходимо для восстановления железа из руды.

В работе [1] обращается внимание на существующие две проблемы в теории горения углерода. Первая из них касается определения скорости горения частицы в зависимости от условий окружающей среды. Вторая – определение состава продуктов гетерогенной реакции углерода с кислородом, которыми могут быть монооксид и диоксид углерода.

Согласно классическим представлениям образование монооксида и диоксида углерода происходит в результате параллельных химических реакций углерода с кислородом



и последовательной реакции газификации углерода диоксидом углерода (реакция восстановления углекислого газа)



Именно реакция (III) становится основной в образовании газов в фурменном очаге после израсходования кислорода в дутье.

Согласно адсорбционно-ударному механизму [2, 3] скорости данных реакций должны быть прямо пропорциональны концентрациям газообразных компонентов, вступающих в реакцию. Это подтверждается экспериментальными данными по зависимости скорости выгорания углерода от температуры частицы при высоких температурах [4]. Несмотря на это, ряд исследователей принимают дробный порядок реакций для удовлетворительного описания экспериментальных данных [1, 3].

Диаметр и температура частицы определяют роль каждой из гетерогенных реакций, где в процессах массообмена и химических реакций пористых углеродных частиц с газами. Для этого вводятся числа Семенова:

$$Se_i = d \frac{k_{0i} \exp(-E_i / RT)}{D \cdot Nu}$$

С увеличением температуры и диаметра частицы число Семенова увеличивается. Для чисел Семенова $Se_i > 10$ скорость химической реакции лимитируется процессами массопереноса компонент, т.е. реакции протекают в диффузионной области.

Роль гомогенной реакции $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ (IV) определяется также числом Семенова $Se_4 = d \frac{\sqrt{k_4 D}}{D \cdot Nu}$. При характерных температурах топочных процессов число Семенова $Se_4 < 0.4$. Это говорит о негорящем пограничном слое, и гомогенной реакцией (IV) можно пренебречь при анализе скорости горения частиц и соотношения оксида углерода и углекислого газа.

Поэтому целью данной работы является анализ скоростей выгорания углеродных частиц, скоростей образования угарного и углекислого газов и определение роли гетерогенных реакций при различных температурах и диаметрах углеродной частицы с учетом протекания реакции восстановления диоксида углерода внутри пор.

1. Кинетика химических реакций на поверхности частицы углерода.

При определении суммарной скорости химического преобразования углеродной частицы в результате химических реакций $C + O_2 = CO_2$ (I), $2C + O_2 = 2CO$ (II) и $C + CO_2 = 2CO$ (III), и плотности химического тепловыделения необходимо рассмотреть процессы массопереноса, которые происходят на поверхности углеродной частицы и внутри нее на поверхности пор.

По определению скорость химической реакции по исходному компоненту (i) или продукту реакции (j) – это скорость уменьшения или увеличения, соответственно, массы исходного вещества или продукта реакции, приходящейся на единицу внешней поверхности частицы:

$$W_i = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_i}{\partial t}, \quad W_j = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_j}{\partial t}.$$

В частности, скорости реагирования углеродной частицы по кислороду, угарному газу, двуокиси углероду и углероду определяются выражениями:

$$W_{O_2} = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{O_2}}{\partial t}, \quad W_{CO} = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{CO}}{\partial t}, \quad W_{CO_2} = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{CO_2}}{\partial t}, \quad W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_C}{\partial t}.$$

Связь между соответствующими скоростями по другим газообразным компонентам определяют из уравнений химических реакций на основе закона сохранения массы:

$$(W_C)_I = \frac{M_C}{M_{O_2}} (W_{O_2})_I, \quad (W_C)_{II} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} (W_{O_2})_{II}, \quad (W_{CO_2})_I = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} (W_{O_2})_I,$$

$$(W_{CO})_{II} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} (W_{O_2})_{II}, \quad (W_C)_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III}, \quad (W_{CO})_{III} = \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III}.$$

Здесь M_C , M_{O_2} , M_{CO_2} , M_{CO} – молярные массы углерода, кислорода, углекислого и угарного газов.

Согласно теории столкновений и закону действующих масс скорости гетерогенных химических реакций (I) – (III) по активному компоненту (газообразному веществу, находящемуся в недостатке) пропорциональны концентрации активного компонента и увеличиваются с ростом температуры по закону Аррениуса

$$(W_{O_2})_{I,s} = k_1 \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \quad (W_{O_2})_{II,s} = k_2 \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \quad (W_{CO_2})_{III,s} = k_3 \rho_{gs} Z_{CO_2,s}, \quad (1)$$

$$k_i = k_{0i} \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right], \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0},$$

где $(W_{O_2})_{I,s}$, $(W_{O_2})_{II,s}$, $(W_{CO_2})_{III,s}$ – скорости химических реакций по кислороду и углекислому газу в реакциях (I) – (III) на поверхности частицы, кг/(м²с); ρ_{gs} – плотность газа на поверхности частицы, кг/м³; k_1, k_2, k_3 – константы скоростей химических реакции (I) – (III), м/с; k_{0i} – предэкспоненты констант скоростей химических реакции (I) – (III), м/с; E_i – энергии активации скоростей химических реакции (I) – (III), Дж/моль; T – температура частицы, К; $Z_{O_2,s}$, $Z_{CO_2,s}$ – относительные массовые концентрации кислорода и углекислого газа на поверхности частицы, P – давление газа, Па; ($P_0 = 0.1$ МПа), R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Обработка экспериментальных данных по кинетике взаимодействия углерода с газами в полулогарифмических координатах Аррениуса показывает, что линии зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры по мере роста температуры сходятся в одной точке, которая получила название полюса [3]. Введение полюса, в котором сходятся линии констант скорости реакций, позволило связать между собой энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 .

$$k_{0i} = k_* \exp\left[\frac{E_i}{RT_*}\right].$$

Это дает возможность выразить константу скорости реакции, зная только энергию активации, через координаты полюса k_* и T_* по формуле

$$k_i = k_* \exp \left[-\frac{E_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_*} \right) \right].$$

Одним из вариантов такого полюса может быть полюс, предложенный Шестаковым [3] с координатами: $k_* = 100$ м/с и $T_* = 2600$ К.

Исследования Вулиса и Померанцева [3] показывают, что между значениями энергии активации разных реакций углерода с O_2 и CO_2 для одного и того же кокса существует определенная связь. На основании анализа многочисленных данных можно принять следующие соотношения между значениями энергии активации разных реакций:

$$\frac{E_{2C+O_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 1.1, \quad \frac{E_{C+CO_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 2.2.$$

Таким образом, зная энергию активации химической реакции углерода с кислородом, идущей с образованием углекислого газа, можно легко получить константы других реакций.

Химическая реакция (III) из-за большой энергии активации и относительно малой концентрации CO_2 на поверхности частицы может вносить существенный вклад только при довольно высоких температурах.

Суммарную скорость химического реагирования углеродной частицы по кислороду, углекислому газу и угарному газу, соответственно, представим как сумму скоростей реакций на внешней поверхности частицы и пор внутри нее:

$$\begin{aligned} W_{O_2} &= (W_{O_2})_{I,s} + (W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,s} + (W_{O_2})_{II,v}, \\ W_{CO_2} &= (W_{CO_2})_{I,s} + (W_{CO_2})_{I,v} - (W_{CO_2})_{III,s} - (W_{CO_2})_{III,v}, \\ W_{CO} &= (W_{CO})_{II,s} + (W_{CO})_{II,v} + (W_{CO})_{III,s} + (W_{CO})_{III,v}. \end{aligned}$$

Кинетика реакций внутри частицы определяется удельной поверхностью пор и средней концентрацией кислорода и углекислого газа по частице

$$\begin{aligned} (W_{O_2})_{I,v} &= \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (W_{O_2})_{II,v} &= \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (2) \\ (W_{CO_2})_{I,v} &= \frac{M_{CO_2} F_v d}{M_{O_2} 6} k_1 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (W_{CO_2})_{III,v} &= \frac{F_v d}{6} k_3 \rho_{gs} \langle Z_{CO_2} \rangle_v, \\ (W_{CO})_{II,v} &= \frac{2M_{CO} F_v d}{M_{O_2} 6} k_2 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (W_{CO})_{III,v} &= \frac{2M_{CO} F_v d}{M_{CO_2} 6} k_3 \rho_{gs} \langle Z_{CO_2} \rangle_v, & (3) \end{aligned}$$

где $\frac{F_v d}{6} = \frac{\sum_i N_i S_i}{S}$ – отношение поверхности всех пор к внешней поверхности частицы, N_i – число пор с поверхностью S_i , F_v – удельная поверхность пор, то есть общая поверхность пор в единице объема частицы, $\langle Z_{O_2} \rangle_v$, $\langle Z_{CO_2} \rangle_v$ – среднее значение концентрации кислорода и углекислого газа по объему частицы.

Зависимость концентрации кислорода внутри частицы от радиальной координаты несложно найти из решения задачи диффузии при наличии химических реакций (I) и (II) внутри частицы:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial Z_{O_2}}{\partial r} \right) - (k_1 + k_2) \rho_{gs} F_v Z_{O_2} = 0,$$

с граничными условиями $Z_{O_2}(r=r_s) = Z_{O_2,s}$: $r^2 \frac{\partial Z_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$.

Решение представим в виде:

$$Z_{O_2} = Z_{O_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{sh \left(Se_v \frac{r}{r_s} \right)}{sh Se_v}, \quad Se_v = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2) r_s^2 F_v}{D_v}} = \frac{r_s}{h}, \quad h = \sqrt{\frac{D_v}{(k_1 + k_2) F_v}}.$$

Среднее значение концентрации кислорода в объеме пор найдем из условия полного реагирования кислорода, который проник вглубь частицы:

$$(W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,v} = D_v \rho_{gs} \frac{\partial Z_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r_s=0} = (k_1 + k_2) \rho_{gs} \frac{F_v d}{6} \langle Z_{O_2} \rangle_v.$$

Отсюда

$$\langle Z_{O_2} \rangle_v = Z_{O_2,s} \frac{k_v}{(k_1 + k_2) F_v d} \frac{6}{r_s}, \quad k_v = \frac{D_v}{r_s} (Se_v cth Se_v - 1), \quad (4)$$

где k_v – эффективная константа внутреннего реагирования кислорода с углеродом; м/с, r , r_s – радиальная координата и радиус внешней поверхности частицы, м; Se_v – внутренний критерий Семенова, определяющий отношение скорости реагирования кислорода внутри пор к его массопереносу; D_v – коэффициент внутренней диффузии, м²/с, h – глубина реакционной зоны внутреннего реагирования, м, F_v – удельная поверхность пор, м⁻¹.

Аналогичным образом найдём среднюю по объёму относительную концентрацию углекислого газа из решения уравнения диффузии при наличии химических реакций (I) и (III) внутри частицы:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial Z_{CO_2}}{\partial r} \right) + \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} F_v k_1 \rho_{gs} Z_{O_2} - F_v k_3 \rho_{gs} Z_{CO_2} = 0$$

с граничными условиями: $r^2 \frac{\partial Z_{CO_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$, $Z_{CO_2}(r=r_s) = Z_{CO_2,s}$.

Решение данной задачи позволяет определить профиль концентрации углекислого газа внутри частицы:

$$Z_{CO_2} = Z_{CO_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{sh(Se_{v3} r/r_s)}{sh(Se_{v3})} + \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 r_s^2 F_v r_s}{D_v r} \left(\frac{sh(Se_v r/r_s)}{sh Se_v} - \frac{sh(Se_{v3} r/r_s)}{sh(Se_{v3})} \right) \frac{Z_{O_2,s}}{(Se_{v3}^2 - Se_v^2)},$$

$$Se_{v3} = \sqrt{\frac{k_3 r_s^2 F_v}{D_v}}, \quad h_3 = \sqrt{\frac{D_v}{k_3 F_v}}.$$

Среднее значение концентрации углекислого газа в объеме пор найдем как:

$$\langle Z_{CO_2} \rangle_v = \frac{3 \int_0^{r_s} Z_{CO_2}(r) 4\pi r^2 dr}{4\pi r_s^3}.$$

В результате получим

$$\langle Z_{CO_2} \rangle_v = Z_{CO_2,s} \frac{k_{v3}}{k_3} \frac{6}{F_v d} + \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} a_{v3} \frac{6}{F_v d} Z_{O_2,s}, \quad (5)$$

$$k_{v3} = \frac{D_v}{r_s} (Se_{v3} cth Se_{v3} - 1), \quad a_{v3} = \frac{k_1 d^2 F_v}{4D_v} \frac{1}{(Se_{v3}^2 - Se_v^2)} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} - \frac{k_{v3}}{k_3} \right).$$

Первое слагаемое в (5) определяет его потребление в реакции (III), второе – появление в качестве продукта реакции (I).

Таким образом, с учетом (1), (2) и (4) суммарная скорость реагирования по кислороду приобретает вид:

$$W_{O_2} = (k_1 + k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s}.$$

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы по углероду на основе формул (1) – (5):

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \left(1 + \frac{k_{v3}}{k_3} \right) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{M_C}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}. \quad (6)$$

Суммарная скорость химического реагирования углеродной частицы определяется суммой скоростей химического реагирования на внешней поверхности и внутри пор:

$$W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \pi d^3}{6} \right) = -\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} - \frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = W_{C,s} + W_{C,v}. \quad (7)$$

Первое слагаемое (7) учитывает реагирование на внешней поверхности углеродной частицы, которое приводит к уменьшению ее диаметра. Второе слагаемое (7) учитывает внутреннее реагирование на поверхности пор, которое приводит к уменьшению плотности частицы.

Уменьшение диаметра частицы обусловлено химическими реакциями (I), (II) и (III) на ее внешней поверхности:

$$-\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} = W_{C,s}, \quad d(t=0) = d_b; \quad (8)$$

$$W_{C,s} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,s} + 2(W_{O_2})_{II,s} \right] + \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III,s};$$

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{gs} Z_{CO_2,s}.$$

Скорость химического преобразования углерода на поверхности пор в газообразные компоненты определяется как:

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,v} + 2(W_{O_2})_{II,v} \right] + \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III,v},$$

Используя (2) – (5), получим

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Z_{CO_2,s}.$$

Таким образом, уменьшение плотности частицы со временем происходит согласно закону

$$-\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = W_{C,v}, \quad \rho(t=0) = \rho_b. \quad (9)$$

Коэффициент внутренней диффузии и удельная поверхность пор выражается через порозность частицы

$$D_v = m^2 \cdot D_g, \quad D_g = D_{g0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \frac{P_0}{P}, \quad m = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

$$\frac{F_v}{F_{v0}} = \frac{m(1-m)}{m_b(1-m_b)} = \left(\frac{1-\rho/\rho_{real}}{1-\rho_b/\rho_{real}} \right) \cdot \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

где D_{g0} – коэффициент диффузии кислорода в воздухе при температуре T_0 , m^2/c ; m – порозность частицы, F_{v0} и m_0 – начальная удельная поверхность пор и порозность; ρ_{real} – плотность сплошного вещества частицы.

Для определения значений концентраций у поверхности (индекс s) через соответствующие значения концентраций вдали от частицы (индекс 0) необходимо рассмотреть задачу диффузии в газовой фазе.

2. Массоперенос в газе у поверхности частицы углерода. С появлением на поверхности частицы новых масс газообразных продуктов химических реакций (I) – (III), возникает стефановское течение – дополнительные массовый и тепловой потоки, направленные от поверхности частицы. При этом суммарный поток инертного компонента (азота) в любой точке равен нулю. Теплообмен и химическое преобразование углеродных частиц в воздухе нужно рассматривать с учетом стефановского течения на их поверхностях. При химических реакциях на поверхности частицы потоки исходных веществ к поверхности и потоки продуктов реакций от поверхности связаны стехиометрическим соотношением. Сумма относительных концентраций газообразных компонентов в газовой смеси равна единице.

Для определения массовой скорости стефановского течения используются законы сохранения массы отдельного газообразного компонента у поверхности частицы:

кислорода

$$\beta_{O_2} \rho_g (Z_{O_2,0} - Z_{O_2,s}) - U_s \rho_g Z_{O_2,s} = W_{O_2(I)} + W_{O_2(II)} = (k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs} Z_{O_2,s},$$

углекислого газа

$$\begin{aligned} & \beta_{CO_2} \rho_g (Z_{CO_2,s} - Z_{CO_2,0}) + U_s \rho_g Z_{CO_2,s} = W_{CO_2(I)} - W_{CO_2(III)} = \\ & = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Z_{O_2,s} - (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} - \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \end{aligned}$$

угарного газа

$$\begin{aligned} & \beta_{CO} \rho_g (Z_{CO,s} - Z_{CO,0}) + U_s \rho_g Z_{CO,s} = W_{CO(II)} + W_{CO(III)} = \\ & = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \end{aligned}$$

азота

$$\beta_{N_2} \rho_g (Z_{N_2,s} - Z_{N_2,0}) + U_s \rho_g Z_{N_2,s} = 0.$$

Предположим, что коэффициенты концентрационной диффузии компонент газовой смеси равны между собой

$$D_g = D_{O_2} = D_{CO_2} = D_{CO} = D_{N_2},$$

что приводит к равенству коэффициентов переноса

$$\beta = \beta_{O_2} = \beta_{CO_2} = \beta_{CO} = \beta_{N_2},$$

где $\beta = \frac{D_g Nu}{d_c}$ – коэффициент массопереноса кислорода к поверхности. Ис-

пользуем условие постоянства давления на поверхности частицы, которое эквивалентно $Z_{O_2} + Z_{CO_2} + Z_{CO} + Z_{N_2} = 1$. В результате получим, что массовая скорость стефановского течения (скорость переноса единицы массы газа) на поверхности частицы определяется химическим преобразованием твердой частицы в газообразные компоненты [6]:

$$\begin{aligned} U_s \rho_g = W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \\ + \frac{M_C}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{M_C}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}. \end{aligned} \quad (10)$$

Стефановское течение направлено от частицы и определяется суммарной скоростью реагирования углерода.

Подстановка скорости стефановского течения в законы сохранения массы газообразных компонентов позволяет определить концентрации компонентов газа у поверхности частицы [6]:

кислорода O_2

$$Z_{O_2,s} = \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})} Z_{O_2,0}, \quad (11)$$

углекислого газа CO_2

$$Z_{CO_2,s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \left(\frac{k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - a_{v3} k_3}{\beta + U_{s0} + k_3 + k_{v3}} \right) Z_{O_2,s} + \frac{\beta}{(\beta + U_{s0} + k_3 + k_{v3})} Z_{CO_2,0}, \quad (12)$$

угарного газа CO

$$Z_{CO,s} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{k_2}{(\beta + U_{s0})} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Z_{O_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} \left(\frac{k_3 + k_{v3}}{\beta + U_{s0}} \right) Z_{CO_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{k_3 a_{v3}}{(\beta + U_{s0})} Z_{O_2,s} + \frac{\beta}{\beta + U_{s0}} Z_{CO,0}, \quad (13)$$

азота N_2

$$Z_{N_2,s} = \frac{\beta}{\beta + U_{s0}} (1 - Z_{O_2,0} - Z_{CO_2,0} - Z_{CO,0}). \quad (14)$$

Здесь U_{s0} – скорость стефановского течения, найденная приближенно при подстановке в (10) выражений для концентраций кислорода и углекислого газа без учета стефановского течения:

$$U_{s0} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left((k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) + k_3 a_{v3} \right) \left(\frac{\beta}{\beta + k_1 + k_2 + k_v} \right) Z_{O_2,0} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \left(\frac{M_{CO_2}}{M_{C_2}} \frac{k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - k_3 a_{v3}}{\beta + k_3 + k_{v3}} \left(\frac{\beta}{\beta + k_1 + k_2 + k_v} \right) Z_{O_2,0} + \left(\frac{\beta}{\beta + k_3 + k_{v3}} \right) Z_{CO_2,0} \right).$$

Уравнение (9) можно также записать в виде

$$Z_{O_2,s} = Z_{O_2,0} (1 + Se)^{-1},$$

$$Se = Se_1 + Se_2 + Se_{sv} + Se_{sf}, \quad Se_1 = \frac{k_1}{\beta}, \quad Se_2 = \frac{k_2}{\beta}, \quad Se_{sv} = \frac{k_v}{\beta}, \quad Se_{sf} = \frac{U_{s0}}{\beta}.$$

Здесь Se – общий критерий Семенова, который показывает роль кинетики реакций на поверхности и внутри углеродной частицы, стефановского течения относительно массопереноса окислителя в газе.

При $Se \ll 1$ концентрация кислорода на поверхности протекает в кинетической области. При $Se \gg 1$ концентрация кислорода на поверхности частицы зависит от диаметра $Z_{O_2,s} = Z_{O_2,0}/Se$, реакции протекают в диффузионной области. Число Нуссельта определяет интенсивность массообмена частицы с окружающим газом внутри приведенной пленки. Число Нуссельта является функцией числа Рейнольдса (по частице):

$$Nu = 2 + 0.16 Re_c^{2/3}, \quad Re_c = \frac{|w_c - w_g| d}{v_{gm}}.$$

Здесь w_c , w_g – скорости частицы и потока, м/с.

3. Анализ поверхностных концентраций газовых компонент при различных температурах и диаметрах частицы.

Рассмотрим влияние температуры частицы на поверхностные концентрации газообразных компонент и скорости реагирования углерода и кислорода, а также образования угарного и углекислого газов.

Качественное поведение температурных зависимостей поверхностных концентраций сходно для различных диаметров. С увеличением температуры концентрации кислорода монотонно уменьшаются и приближаются к нулевым значениям.

Расчеты проводились для антрацита АШ при следующих параметрах: $E_1 = 140.3 \cdot \text{кДж/моль}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $m = 0.1$. Для графита ЭГ-14: $E_1 = 167 \cdot \text{кДж/моль}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $m = 0.2$. Постоянные величины $D_{g0} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $\rho_{g0} = 0.277 \text{ кг/м}^3$; $\lambda_{g0} = 0.0819 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ определялись для $T_0 = 1273 \text{ К}$. $n = 0.75$. Давление газовой смеси $P = 1 \text{ атм}$.

При низких температурах преимущественно протекают основные реакции (I) - (II) (рис. 1). Поэтому с ростом температуры на поверхности частицы растут практически в равных пропорциях концентрации продуктов этих реакций: CO и CO₂. При некоторой температуре частицы, которая зависит от диаметра, становится существенной эндотермическая гетерогенная химическая реакция восстановления углекислого газа. Концентрация углекислого газа с ростом температуры начинает резко уменьшаться, а концентрация угарного газа возрастать. Угарный газ начинает преобладать в продуктах реакции и при высоких температурах углекислый газ практически отсутствует у поверхности частицы.

Температура, при которой становится существенной третья реакция, монотонно уменьшается с ростом диаметра (табл.1). На нее слабо влияют начальные концентрации кислорода, углекислого и угарного газов.

Таким образом, уже при температурах выше 2000 К для широкого диапазона размеров неподвижных частиц (в том числе и при движении в ламинарном потоке), применяемого в качестве пылеугольного топлива при подаче в фурменный очаг ($d > 10 \text{ мкм}$), требуется учет эндотермической гетерогенной реакции (III).

С ростом диаметра при заданной температуре частицы поверхностная концентрация кислорода падает. Концентрация углекислого газа возрастает быстрее, чем концентрация угарного газа. При увеличении температуры за счет эндотермической реакции (III) на зависимости поверхностной концентрации двуокиси углерода от диаметра частицы $Z_{CO_2,s}(d)$, как и на зависимости $Z_{CO_2,s}(T)$, наблюдается максимум, который смещается в область меньших диаметров с ростом температуры.

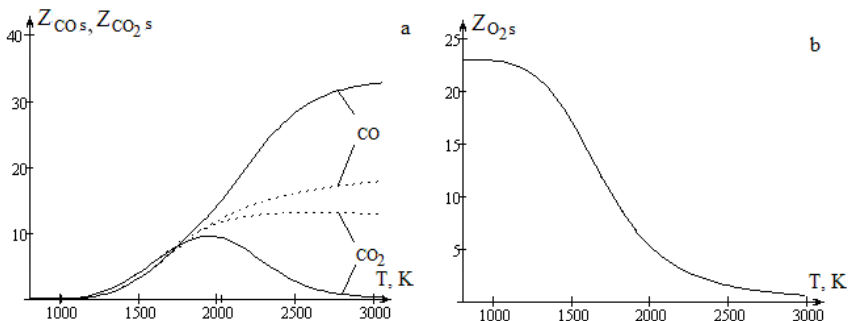


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностных концентраций газообразных веществ для частицы кокса антрацита АШ диаметром 100 мкм.

а) угарного газа (13) и углекислого газа (12), б) кислорода (11).

Сплошная – учет реакций (I) - (III), пунктирная – учет реакций (I) - (II).

Табл.1 Температура активации химической реакции (III) при окислении частицы кокса антрацита АШ в воздухе.

d , мм	0.01	0.1	0.2	0.5	1	5	10
T , К для неподвижной частицы	2075	1725	1625	1525	1475	1325	1250

Табл. 2 Влияние температуры частицы T на ее диаметр d , соответствующий максимальной удельной скорости выгорания частицы W в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с).

T , К	d , мкм	$W_c \cdot 10^2$, кг/(м ² с)
1000	1560	0.16
1100	600	0.37
1200	270	0.79
1300	130	1.58
1400	65	3.02

4. Анализ скоростей гетерогенных реакций при различных температурах и диаметрах углеродной частицы. Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы определяется формулой (6) Скорости убыли углеродного материала в каждой из реакций(I) и (III):

$$(W_C)_I = \frac{M_C}{M_{O_2}} (W_{O_2})_I = \frac{M_C}{M_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s},$$

$$(W_C)_{II} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} (W_{O_2})_{II} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s},$$

$$(W_C)_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{M_C}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}.$$

Суммарная скорость образования **угарного газа** в реакциях (I) и (III):

$$W_{CO} = (W_{CO})_{II} + (W_{CO})_{III} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} +$$

$$+ \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s},$$

Суммарная скорость образования **углекислого газа** в реакции (I) и его поглощения в реакции (III)

$$W_{CO_2} = (W_{CO_2})_I - (W_{CO_2})_{III} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} -$$

$$- (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} - \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}.$$

Проведем анализ скоростей реакций при различных температурах и диаметрах. Рассмотрим два предельных случая [5].

Кинетическая область. При невысоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова малы ($Se_v < 1$, $Se \ll 1$, $Se_3 \ll 1$) реализуется кинетическая область протекания химических реакций.

При этом константу внутреннего реагирования приближенно можно написать в виде (для $Se_v < 0.55$)

$$k_v = \frac{D_v}{r_s} (Se_v \text{cth} Se_v - 1) \approx \frac{D_v}{r_s} \left(\frac{1 + \frac{Se_v^2}{2}}{1 + \frac{Se_v^2}{6}} - 1 \right) \approx \frac{D_v}{r_s} \frac{Se_v^2}{3} = (k_1 + k_2) \frac{F_v d}{6}.$$

Т.е. константа внутреннего реагирования линейно возрастает при увеличении диаметра.

Малость числа Семенова Se приводит к практически постоянной по координате концентрации кислорода $\langle Z_{O_2} \rangle_v \approx Z_{O_2,s} \approx Z_{O_2,0}$ и, следовательно

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{F_v d}{6} \right) \rho_{gs} Z_{O_2,0} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \left(1 + \frac{F_v d}{6} \right) \rho_{gs} Z_{CO_2,0},$$

$$Z_{O_2,s} = Z_{O_2,0}, \quad Z_{CO_2,s} = Z_{CO_2,0}, \quad Z_{CO,s} = Z_{CO,0}, \quad Z_{N_2,s} = 1 - Z_{O_2,0} - Z_{CO_2,0} - Z_{CO,0}.$$

Видно, что при протекании реакций в кинетической области суммарная скорость W_C определяется внутренними реакциями и с ростом температуры увеличивается по аррениусовской зависимости, а с ростом диаметра частицы – по линейному закону, а также не зависит от относительной скорости движения частицы.

Диффузионная область. При высоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова имеют значительную величину ($Se_v \gg 1$, $Se \gg 1$, $Se_3 = \frac{k_3}{\beta} \gg 1$).

Для $Se_v > 5$ имеем $\text{cth} Se_v \approx 1$. Итак, константа внутреннего реагирования в этом случае не зависит от диаметра частицы:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} Se_v = \frac{2D_v}{d} \sqrt{\frac{(k_1 + k_2) F_v d^2}{4D_v}} = \sqrt{(k_1 + k_2) D_v F_v}.$$

Большое значение числа Семенова Se приводит к резкому понижению концентрации кислорода

$$Z_{O_2,s} = \frac{\beta}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} Z_{O_2,0},$$

и углекислого газа

$$Z_{CO_2,s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \left(\frac{k_1}{k_3} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - a_{v3} \right) \frac{\beta}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} Z_{O_2,0} + \frac{\beta}{k_3} Z_{CO_2,0}.$$

В результате простых преобразований суммарную скорость газификации углерода в диффузионной области можно описать следующим выражением

$$W_{Cd} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} \beta \rho_g Z_{O_2,0} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} \beta \rho_g Z_{CO_2,0}.$$

Таким образом, в диффузионной области скорость W_{Cd} не зависит от внутреннего реагирования. Это объясняется тем, что молекулы кислорода и углекислого газа, которые диффундируют к внешней поверхности частицы, там практически сразу реагируют с углеродом. Вглубь частицы кислород и углекислый газ фактически не проникают. Скорость убыли углерода уменьшается обратно пропорционально диаметру частицы.

На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости химической реакции по углероду. Сравнение с экспериментальными данными окисления крупных сферических ($d = 15$ мм) частиц графита ЭГ-14 в воздухе при скорости потока 0.6 м/с (рис. 3), при которой наблюдалось равномерное их обтекание, позволяет судить об адекватности данной модели [4]. Качественное поведение слабо зависит от концентраций газообразных компонентов при наличии кислорода в газе.

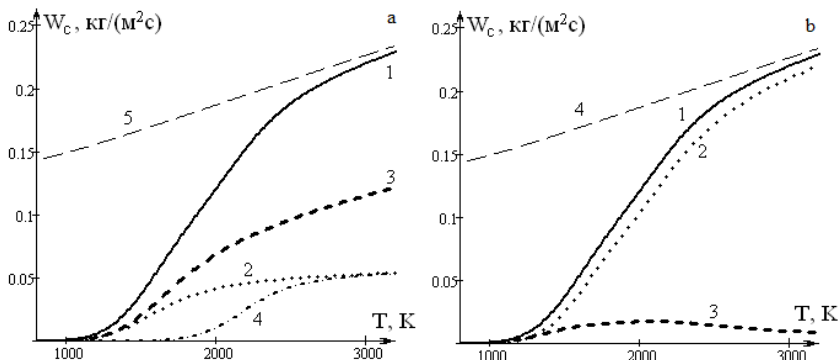


Рис. 2. Температурные зависимости скоростей реакции W_C для пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ ($d = 100$ мкм) в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с): а) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_I$, 3 – $(W_C)_{II}$, 4 – $(W_C)_{III}$, 5 – W_{Cd} ; б) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_v$, 3 – $(W_C)_s$, 4 – W_{Cd} .

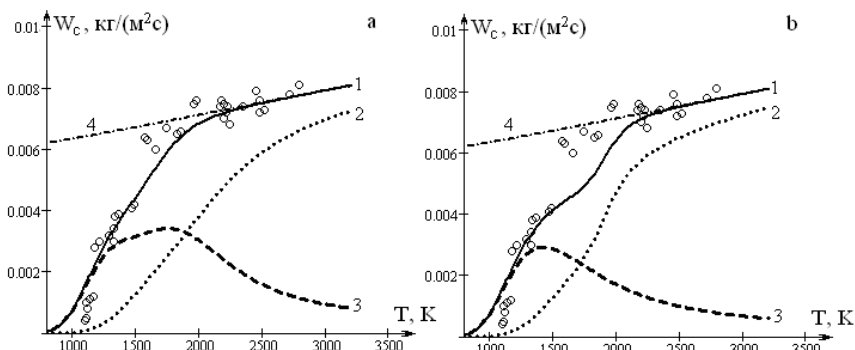


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей химических реакций (1 – W_C , 2 – $W_{C,s}$, 3 – $W_{C,v}$, 4 – W_{Cd}) пористой частицы графита ЭГ-14 ($d = 15$ мкм) в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с): а) учет и б) без учета эндотермической реакции (III) внутри пор. о – эксперимент Головиной [4].

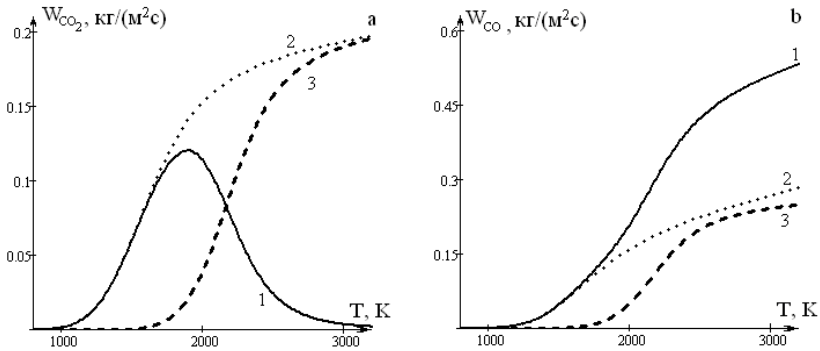


Рис. 4. Температурные зависимости скоростей реакции W_{CO_2} и W_{CO} для пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ ($d = 100$ мкм) в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с): а) 1 – W_{CO_2} , 2 – $(W_{CO_2})_I$, 3 – $(W_{CO_2})_{III}$; б) 1 – W_{CO} , 2 – $(W_{CO})_{II}$, 3 – $(W_{CO})_{III}$.

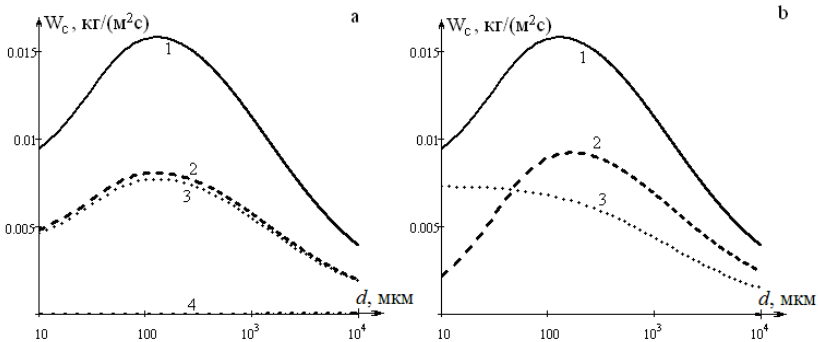


Рис. 5. Зависимости скоростей химических реакций W_C пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ от ее диаметра в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с), температура частицы $T = 1300$ К.

а) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_I$, 3 – $(W_C)_{II}$, 4 – $(W_C)_{III}$; б) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_V$, 3 – $(W_C)_S$.

Для реакции углерода с кислородом в диапазоне температур 1500 – 1900 К наблюдается небольшое уменьшение скорости взаимодействия O_2 с углеродом (рис. 3). При дальнейшем увеличении температуры скорость снова растет, а при $T > 1900$ К она слабо зависит от температуры: следовательно, существует четко выраженная диффузионная область в широком температурном интервале.

В кинетической области (рис. 2а) газификация углерода происходит практически с равными скоростями в основных гетерогенных реакциях (I) и (II). Причем, естественно, основная доля углерода преобразуется в порах. В переходной области скорость реакции (I) замедляется вследствие перехода в диффузионную область и начинает медленно уменьшаться с ростом температуры. При этом возрастает роль реакции (III) в газификации углерода. Основным газообразным продуктом реакций становится угарный газ. Роль реагирования внутри пор с ростом температуры частиц маленьких размеров становится несущественной (рис. 2b).

Для крупных частиц за счет повышения роли эндотермической реакции скорость реагирования углерода внутри пор слабо возрастает при повышении температуры в области от 1500 до 2000 К, что позволяет более точно объяснить экспериментальные данные (рис. 3).

Дополнительный анализ скоростей по газообразным компонентам показал, что при активации третьей реакции (при высоких температурах) скорости расходования кислорода в реакциях (I) и (II) становятся соизмеримыми. Аналогично, скорости образования угарного газа в реакциях (II) и (III) также становятся соизмеримыми (рис. 4).

Ранее указывалось, что в кинетической области (при низких температурах) скорость газификации углерода W_C возрастает с ростом диаметра за счет реагирования в порах. В диффузионной области протекания химических реакций (при высоких температурах) скорость W_C убывает с ростом диаметра. В промежуточной области для определенного диапазона размеров частиц иногда появляется максимум на зависимости $W_C(d)$ (рис.5) [5]. При увеличении температуры максимум сдвигается в область малых диаметров, при этом увеличивается роль химических реакций на внешней поверхности частицы (табл. 2).

Выводы:

Показано, что с уменьшением размера частицы и увеличением интенсивности массообмена, увеличивается значение температуры, выше которой необходимо учитывать реакцию восстановления углекислого газа в кислородной зоне фурменного очага.

При характерных температурах высокотемпературного окисления частиц пылеугольного топлива определяющую роль играет именно реакция окисления углерода до угарного газа. В результате основным газообразным компонентом у поверхности частицы становится угарный газ.

Реагирование углерода с углекислым газом внутри пор позволяет объяснить расхождение с экспериментальными данными по окислению графитовой частицы в интервале температур от 1500 до 2000 К.

Максимум на зависимости удельной скорости выгорания углеродной частицы от диаметра объясняется переходом режима реакций из кинетической во внешнюю диффузионную область.

Литература:

1. *Гремячкин В.М.* О кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т.42, № 3. – С.11- 22.
2. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
3. Основы практической теории горения: [учебное пособие для вузов] / под. ред. *В. В. Померанцева*. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986.– 312 с.
4. Высокотемпературное горение и газификация углерода / под ред. *Е.С. Головиной*. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 176 с.
5. *Калинчак В.В., Зуй О.Н., Орловская С.Г.* Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и тепломассообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т.43, №5. – С.780-788.
6. *Калинчак В.В.* Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмена углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. – 2001.– Т. 74. № 2. – С. 51.

Калинчак В.В., Зинченко Ю.А., Черненко А.С., Куземко Р.Д.

Вплив діаметра і температури поруватих вуглецевих частинок на вискотемпературну кінетику утворення оксиду вуглецю і вуглекислого газу.

АНОТАЦІЯ

З урахуванням стефанівської течії і внутрішнього реагування проаналізовано швидкості паралельних хімічних реакцій вуглецю з киснем $C + O_2 = CO_2$, $2C + O_2 = 2CO$, і послідовної реакції вуглецю з діоксидом вуглецю $C + CO_2 = 2CO$. Показано роль кожної із реакцій і склад газових продуктів при різних температурах і діаметрах частинки.

Kalinchak V.V., Zinchenko Y.A., Chernenko A.S., Kuzemko R.D.

Influence of diameter and temperature of porous carbon particles on high temperature kinetics of carbon oxide and dioxide formation

SUMMARY

Effect of particle diameter, gas temperature and intensity of mass exchange on gasification rate with account of the parallel chemical reactions of an oxygen with carbon following by reaction of carbon dioxide with carbon on the surface and in the pores is fulfilled considering the Stefan's flow. The effect of each reaction on the gaseous products at different temperatures and carbon particle diameters are clarified.