

УДК 536.46:662.612

В. В. Калинин, О. Н. Гулеватая, А. И. Калинин, С. Г. Орловская
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

Высокотемпературный тепломассообмен и кинетика химических реакций пористого углерода с воздухом с учетом стефановского течения

Анализируется роль стефановского течения и внутреннего реагирования в процессах высокотемпературного тепломассообмена и кинетики химических реакций ($C+O_2=CO_2$ (I), $2C+O_2=2CO$ (II), $C+CO_2=2CO$ (III)) пористой углеродной частицы с воздухом. Установлено, что внутреннее реагирование оказывает влияние при относительно низких температурах частицы. При высоких температурах суммарная скорость превращения углерода и, соответственно, скорость стефановского течения на поверхности частицы определяется кинетикой химической реакции (II), протекающей в диффузионной области.

Введение

Тепломассообмен (ТМО) твердого или жидкого тела с газами протекает взаимосвязанно с химическими реакциями и фазовыми превращениями (испарение, конденсация), которые являются источниками (стоками) энергии и новых масс газов (продуктов реакции). Появление или исчезновение газовых масс на поверхности твердого тела является причиной появления стефановского течения, направленного в первом случае от поверхности тела, а во втором к поверхности, дополнительно участвующего в переносе тепла и газообразных компонент [1 — 4]. В целом ряде случаев необходимо учитывать пористую структуру твердого тела и, следовательно, внутреннюю диффузию и кинетику химических реакций на поверхностях пор. Так же необходимо учитывать, что при определенных условиях возможно протекание гомогенных химических реакций в пространстве около частицы. Наилучшим примером является реагирование углерода (графит, электродный уголь, коксы различных топлив) с газами. Известно [1, 5], что на поверхности углерода протекают параллельно экзотермические химические реакции



а так же последовательная эндотермическая химическая реакция



где $Q_{1\mu}$, $Q_{2\mu}$, $Q_{3\mu}$ — тепловые эффекты химических реакций (I), (II), (III), Дж/моль.

В газовой фазе возможно протекание экзотермической гомогенной химической реакции



где $Q_{4\mu}$ — тепловой эффект химической реакции (IV), Дж/моль.

Если скорость гомогенной реакции (IV) меньше скорости массопереноса (критерий Дамкелера (Damkohler) или критерий Семенова) $Se_g < 0.4$, то ее влиянием на тепломассообмен твердого тела можно пренебречь [1]

$$Se_g = \sqrt{\frac{d^2 k_{04}}{D_{CO} (Nu)^2} \exp\left(-\frac{E_4}{RT_g}\right)},$$

где d — диаметр углеродной частицы, м; k_{04} — предэкспоненциальный множитель, 1/с; E_4 — энергия активации реакции (IV), Дж/моль; T_g — температура газовой смеси, К; D_{CO} — коэффициент диффузии окиси углерода, м²/с; Nu — критерий Нуссельта. Малое значение критерия Семенова определяется экспериментальными условиями, когда частица дополнительно разогревается током высокой частоты или в результате поглощения лазерного излучения и обдувается холодным газом [5-7]. Так в [5] частица электродного угля $d=1.2 - 1.5$ см, нагреваемая током высокой частоты, обдувалась воздухом комнатной температуры ($T_g=293$ К) со скоростью $V=0.6$ м/с. В [6-7] приведены экспериментальные и теоретические результаты временных зависимостей температуры и диаметра углеродной частицы, горение которой в воздухе комнатной температуры поддерживается лазерным излучением.

Проведенный анализ тепломассообмена и кинетики химических реакций (I), (II), (III) углеродной частицы с газами показал на необходимость учета стефановского течения и позволил получить аналитические выражения качественно верно описывающие влияние условий и свойств на газовый состав продуктов реакции, скорость химического превращения углерода, плотности тепловых и массовых потоков на поверхности частицы [3]. Однако, пренебрежение внутренним реагированием привело к несовпадению экспериментальных и расчетных результатов по скорости химического превращения углеродной частицы при различных ее температурах и диаметрах.

Поэтому задачей настоящей работы является выявление роли внутреннего реагирования и стефановского течения в процессах ТМО и химической реакции пористой углеродной частицы с газами с учетом вынужденной и естественной конвекции в зависимости от температуры частицы.

Постановка задачи

Скорость химического превращения углерода в газообразные компоненты определяется скоростью химических реакций на внешней поверхности частицы и внутри частицы на поверхностях пор

$$W_C = W_{C,s} + W_{C,v},$$

где W_C , $W_{C,s}$, $W_{C,v}$ — соответственно, суммарная скорость химического превращения, скорость химического превращения на поверхности углеродной частицы и внутри, на поверхностях пор, кг/(м² с).

Скорость химического превращения углерода на поверхности частицы определяется кинетикой реакций (I), (II) и (III)

$$W_{C,s} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{g,s} C_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}, \quad (1)$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

$$k_3 = k_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right), \quad \rho_{g,s} = \rho_{g,0} \left(\frac{T_0}{T}\right),$$

где M_C , M_{O_2} , M_{CO_2} , M_{CO} — молярные массы углерода, кислорода, углекислого и угарного газов, кг/моль; $C_{O_2,s}$, $C_{CO_2,s}$ — относительные массовые концентрации O_2 и CO_2 на поверхности частицы; $\rho_{g,s}$, $\rho_{g,0}$ — плотность газа при температуре частицы и при $T_0=273.15$ К; k_1 , k_2 , k_3 — константы скоростей химических реакций (I), (II), (III), м/с; k_{01} , k_{02} , k_{03} — предэкспоненциальные множители, м/с; E_1 , E_2 , E_3 — энергии активации (I), (II) и (III) реакций, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К); T — температура частицы, К.

Энергии активации и предэкспоненциальные множители реакций (I), (II) и (III) связаны между собой [1]:

$$E_2 = 1.1E_1; \quad E_3 = 2.2E_1; \quad \lg k_{0i} = 0.2 \cdot 10^{-4} E_i + 2,$$

где $i=1$ для реакции (I), 2 — для реакции (II) и 3 — для реакции (III).

При определении скорости химического превращения углерода в результате химических реакций на поверхностях пор внутри объёма частицы можно пренебречь влиянием реакции (III) вследствие высокой энергии активации. В этом случае $W_{C,v}$ можно выразить через эффективную константу

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) P_v \rho_{g,s} C_{O_2,s}, \quad P_v = \frac{k_v}{k_1 + k_2}, \quad (2)$$

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v \cosh Se_v - 1), \quad (3)$$

$$Se_v = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2) F_v d^2}{4D_v}} = \frac{d}{2h}, \quad h = \sqrt{\frac{D_v}{(k_1 + k_2) F_v}}, \quad (4)$$

где k_v — эффективная константа внутреннего реагирования, м/с; Se_v — критерий Семенова, определяющий соотношение констант скоростей химических превращений на поверхностях пор и диффузии [8, 9] или отношение радиуса частицы к глубине реакционной зоны, D_v — коэффициент внутренней диффузии, м²/с; h — глубина реакционной зоны внутреннего реагирования, м.

Коэффициент внутренней диффузии выражается через порозность частицы [1, 5], а коэффициент диффузии в газовой фазе взят при температуре частицы

$$D_v = m^2 \cdot D_{g,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.75}, \quad (5)$$

где $D_{g,0}$ — коэффициент диффузии при температуре T_0 , м²/с; m — порозность частицы.

Суммарная скорость химического превращения углеродной частицы и плотность химического тепловыделения

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) (1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}, \quad (6)$$

$$q_{ch} = q_{ch,s} + q_{ch,v},$$

$$q_{ch} = (k_1 Q_1 + k_2 Q_2) (1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s} - k_3 Q_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}, \quad (7)$$

где Q_1, Q_2 — тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кг; Q_3 — тепловой эффект реакции (III), рассчитанный на единицу массы углекислого газа, Дж/кг; $q_{ch}, q_{ch,s}, q_{ch,v}$ — суммарная плотность химического тепловыделения, на поверхности и внутри частицы, соответственно, Вт/м².

Влияние относительной скорости движения частицы на кинетику химических реакций и тепломассообмен учитывается радиусом приведенной пленки r_f , на поверхности которой задаются параметры невозмущенного потока [1, 2]. Для случая отсутствия вынужденной и естественной конвекций (частица неподвижна относительно газа, $Nu=2$) радиус приведенной пленки r_f равен бесконечности. Радиус приведенной пленки уменьшается с увеличением интенсивности естественной и вынужденной конвекций, приближаясь к радиусу частицы r_s . Зависимость r_f/r_s от критерия Нуссельта имеет вид:

$$\frac{r_f}{r_s} = \left(1 - \frac{2}{Nu}\right)^{-1}, \quad (8)$$

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda_g} = \frac{\beta \cdot d}{D_g}, \quad (9)$$

$$Nu = 2 + A Re^{1/2} Pr^{1/3}, \quad A = 0.6, [5, 10]$$

$$Re = Re_v + Re_G, \quad Re_v = \frac{Vd}{\nu_g}, \quad Re_G = B\sqrt{Gr}, \quad B = 2.5,$$

$$Gr = \frac{gd^3(T - T_{g,\infty})}{T_0 \cdot \nu_g^2}, \quad \nu_g = Pr \cdot a_g, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \quad D_g = D_{g,0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^{1.75},$$

$$\lambda_g = \lambda_{g,0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n, \quad \rho_g = \rho_{g,0} \left(\frac{T_0}{T_*}\right), \quad T_* = \frac{T + T_{g,\infty}}{2}, \quad n = 0.75,$$

где Re, Re_v, Re_G — критерии Рейнольдса, определяющие суммарную, вынужденную и естественную конвекции; Gr, Pr — критерии Грасгофа и Прандтля; V — относительная скорость частицы, м/с; ν_g — кинематичес-

кая вязкость газа, м²/с; g — ускорение свободного падения, м/с²; a_g — температуропроводность газовой смеси, м²/с; λ_g — коэффициент теплопроводности газовой смеси, Вт/(м К); β — коэффициент массообмена, м/с; c_g — удельная теплоемкость газовой смеси, Дж/(кг К); $T_{g,s}$, $T_{g,\infty}$ — температура газовой смеси на поверхности частицы и в газовой фазе, К.

Зависимости $T_g(r)$, $C_{O_2}(r)$, $C_{CO_2}(r)$, $C_{CO}(r)$, $C_{N_2}(r)$ для $r_s < r < r_f$ находятся из решения уравнений теплопроводности, диффузии и неразрывности

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r}) &= \frac{\partial}{\partial r}(c_g T_g \rho_g U r^2), \\ \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \rho_g D_g \frac{\partial C_j}{\partial r}) &= \frac{\partial}{\partial r}(C_j \rho_g U r^2), \\ \rho_g U r^2 &= \rho_{g,s} U_s r_s^2\end{aligned}\tag{10}$$

при граничных условиях

$$\begin{aligned}T_g(r=r_s) &= T_{g,s} = T, \quad C_j(r=r_s) = C_{j,s}, \\ T_g(r=r_f) &= T_{g,\infty}, \quad C_j(r=r_f) = C_{j,\infty},\end{aligned}$$

где U , U_s — скорость стефановского течения текущая и на поверхности частицы, м/с; j — 1 для O_2 , 2 — CO_2 , 3 — CO , 4 — N_2 .

Введем безразмерные переменные

$$\theta = \frac{C_j - C_{j,s}}{C_{j,\infty} - C_{j,s}} = \frac{T_g - T_{g,s}}{T_{g,\infty} - T_{g,s}}, \quad \xi = \frac{U_s \rho_{g,s} r_s}{D_g \rho_g} \left(1 - \frac{r_s}{r}\right)$$

и безразмерную скорость стефановского течения

$$\xi_f = \frac{U_s \rho_{g,s} r_s}{D_g \rho_g} \left(1 - \frac{r_s}{r_f}\right), \quad \xi_f = \frac{U_s r_s \rho_{g,s}}{\beta \rho_g}.$$

Это дает возможность свести систему уравнений (10) к одному уравнению относительно θ

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \theta(\xi = \xi_s) = 0, \quad \theta(\xi = \xi_f) = 1.$$

Решение этого уравнения представим в виде

$$\theta = \frac{C_j - C_{j,s}}{C_{j,\infty} - C_{j,s}} = \frac{T_g - T_{g,s}}{T_{g,\infty} - T_{g,s}} = \frac{\exp(\xi) - 1}{\exp(\xi_f) - 1}. \quad (11)$$

Для $\xi \ll 1$ и $\xi_f \ll 1$, полагая, что $\exp(\xi) = 1 + \xi$, $\exp(\xi_f) = 1 + \xi_f$, имеем

$$\theta = \frac{\xi}{\xi_f} = \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_s}}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} = \frac{T_g - T_{g,s}}{T_{g,\infty} - T_{g,s}}.$$

На поверхности частицы перенос тепла и масс газообразных компонент осуществляется теплопроводностью, концентрационной диффузией и стефановским течением, которые определяются химическим превращением твердого углерода в газообразные компоненты в результате реакций (I), (II), (III). Поскольку молярные массы газообразных компонент близки, то переносом тепла, диффузионной теплопроводностью, и масс, термодиффузией, можно пренебречь [1, 2]. Выражения для плотностей теплового и массовых потоков на поверхности сферической частицы с учетом стефановского течения имеют вид

$$q_g = -\lambda_g \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_s + c_g (\rho_g U)_s T_{g,s}, T_{g,s} \rangle T_{g,\infty}, \quad (12)$$

$$j_{j,s} = -D_g \rho_g \left. \frac{\partial C_j}{\partial r} \right|_s + (\rho_g U)_s C_{j,s}, C_{j,s} \rangle C_{j,\infty}, \quad (13)$$

где r — радиальная координата, м; $C_{j,s}$, $C_{j,\infty}$ — относительные массовые концентрации компонент газовой смеси на поверхности частицы и приведенной пленки; D_g , D_{O_2} , D_{CO_2} , D_{CO} , D_{N_2} — коэффициенты диффузии компонент газовой смеси, м²/с.

Плотности тепловых и массовых потоков, коэффициенты тепломассообмена в явном виде не зависят от времени, так как характерное время установления стационарных полей концентраций и температур в газовой фазе меньше времени изменения температуры частицы.

Подставив (11) в (12), учитывая (9), найдем плотность теплового потока, характеризующий теплообмен поверхности частицы с газом

$$q_g = \alpha \left[(T - T_{g,\infty}) \frac{\xi_f}{\exp(\xi_f) - 1} + \xi_f T \right]. \quad (14)$$

Подставляя $\exp(\xi_f) = 1 + \xi_f + \frac{1}{2} \xi_f^2$ в (14), получим, что в первом приближении q_g определяется суммой плотностей тепловых потоков за счет простого теплообмена и стефановского течения

$$q_g = \alpha \left[(T - T_{g,\infty}) + \frac{\xi_f}{2} (T + T_{g,\infty}) \right]. \quad (15)$$

Относительные массовые концентрации кислорода $C_{O_2,s}$, диоксида углерода $C_{CO_2,s}$, оксида углерода $C_{CO,s}$ и азота $C_{N_2,s}$, а так же скорость стефановского течения U_s находятся из равенств плотностей массовых потоков O_2 , CO_2 , CO и N_2 , записанных с учетом стефановского течения (13), скоростям химических реакций по соответствующим компонентам.

$$\begin{aligned} j_{O_2,s} &= D_g \rho_g \left. \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right|_s - (\rho_g U)_s C_{O_2,s} = (k_1 + k_2)(1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s}, \\ j_{CO_2,s} &= D_g \rho_g \left. \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \right|_s + (\rho_g U)_s C_{CO_2,s} = \\ &= \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 (1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s} - k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}, \\ j_{CO,s} &= D_g \rho_g \left. \frac{\partial C_{CO}}{\partial r} \right|_s + (\rho_g U)_s C_{CO,s} = \\ &= \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 (1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}, \\ j_{N_2,s} &= D_g \rho_g \left. \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} \right|_s - (\rho_g U)_s C_{N_2,s} = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Предполагается, что коэффициенты диффузии компонент газовой смеси равны $D_g = D_{O_2} = D_{CO_2} = D_{CO} = D_{N_2}$. Применяя условие, $C_{O_2} + C_{CO_2} + C_{CO} + C_{N_2} = 1$, из (16) получим, что безразмерная массовая скорость стефановского течения на поверхности частицы определяется алгебраической суммой плотностей массовых потоков компонент газовой смеси

$$\begin{aligned}\xi_f &= (\rho_g U)_s / \beta \rho_g = (j_{CO_2,s} + j_{CO,s} - j_{N_2,s} - j_{O_2,s}) / (\beta \rho_g) = \\ &= \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{(k_1 + 2k_2)(1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s}}{\beta \rho_g} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} \frac{k_3 \rho_{g,s}}{\beta \rho_g} C_{CO_2,s}.\end{aligned}\quad (17)$$

Сравнивая (17) с выражением (6) для W_C , видим, что массовая скорость стефановского течения на поверхности углеродной частицы равна скорости ее химического превращения в газообразные компоненты

$$(\rho_g U)_s = W_C.$$

Подставив (11) в левые части уравнений (16), получим систему уравнений, которая совместно с (18) позволяет найти $C_{O_2,s}$, $C_{CO_2,s}$, $C_{CO,s}$, $C_{N_2,s}$ и ξ_f

$$\begin{aligned}\beta \rho_g \frac{[C_{O_2,\infty} \exp(-\xi_f) - C_{O_2,s}] \xi_f}{1 - \exp(-\xi_f)} &= (k_1 + k_2)(1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s}, \\ \beta \rho_g \frac{[C_{CO_2,s} - C_{CO_2,\infty} \exp(-\xi_f)] \xi_f}{1 - \exp(-\xi_f)} &= \\ &= \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 (1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s} - k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}, \\ \beta \rho_g \frac{[C_{CO,s} - C_{CO,\infty} \exp(-\xi_f)] \xi_f}{1 - \exp(-\xi_f)} &= \\ &= \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 (1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}, \\ \beta \rho_g \frac{[C_{N_2,\infty} \exp(-\xi_f) - C_{N_2,s}] \xi_f}{1 - \exp(-\xi_f)} &= 0.\end{aligned}\quad (19)$$

Обозначив $F_\xi = (1 - \exp(-\xi_f)) / \xi_f$, из (19) выразим поверхностные концентрации компонент через ξ_f

$$C_{O_2,s} = C_{O_2,\infty} \frac{\beta \rho_g (1 - \xi_f F_\xi)}{\beta \rho_g + (k_1 + k_2)(1 + P_v) \rho_{g,s} F_\xi}, \quad (20)$$

$$C_{CO_2,s} = C_{CO_2,\infty} \frac{\beta \rho_g (1 - \xi_f F_\xi)}{\beta \rho_g + k_3 \rho_{g,s} F_\xi} + C_{O_2,s} \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 \rho_{g,s} F_\xi (1 + P_v)}{(\beta \rho_g + k_3 \rho_{g,s} F_\xi)}, \quad (21)$$

$$C_{CO,s} = C_{CO,\infty} (1 - \xi_f F_\xi) + \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} C_{O_2,s} \frac{\rho_{g,s} F_\xi}{\beta \rho_g} \left(k_2 (1 + P_v) + k_3 \frac{M_{O_2}}{M_{CO_2}} \frac{C_{CO_2,s}}{C_{O_2,s}} \right), \quad (22)$$

$$C_{N_2,s} = C_{N_2,\infty} \exp(-\xi_f). \quad (23)$$

Подставляя (20) и (21) в первое выражение системы (16), получим трансцендентное уравнение для определения безразмерной скорости стефановского течения на поверхности частицы

$$\begin{aligned} \xi_f = C_{O_2,\infty} \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{(1 - \xi_f F_\xi)(1 + P_v) \rho_{g,s}}{\beta \rho_g + (k_1 + k_2) \rho_{g,s} (1 + P_v) F_\xi} \times \\ \times \left[k_1 + 2k_2 + \frac{k_1 k_3 \rho_{g,s} F_\xi}{\beta \rho_g + k_3 \rho_{g,s} F_\xi} \right] + \frac{M_C}{M_{CO_2}} C_{CO_2,\infty} \frac{k_3 \rho_{g,s} (1 - \xi_f F_\xi)}{\beta \rho_g + k_3 \rho_{g,s} F_\xi}. \end{aligned} \quad (24)$$

Численные расчеты показывают, что $\xi_f \ll 1$. С учетом приближения $\exp(-\xi_f) = 1 - \xi_f$ и, полагая, что $C_{CO_2,\infty} = 0$, из (24) получим, что безразмерная скорость стефановского течения и, следовательно, скорость химического превращения углеродной частицы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \xi_f &= \frac{U_{s,k}}{\beta} \frac{\rho_{g,s}}{\rho_g} [Se_s + 1]^{-1}, \\ W_c &= \xi_f \beta \rho_g, \\ Se_s &= \frac{(k_1 + k_2)(1 + P_v) + U_{s,k} \frac{\rho_{g,s}}{\rho_g}}{\beta}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$U_{s,k} = C_{O_2,\infty} \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[k_1 + 2k_2 + \frac{k_1 k_3 \rho_{g,s}}{k_3 \rho_{g,s} + \beta \rho_g} \right] (1 + P_v), \quad (26)$$

где $U_{s,k}$ — скорость стефановского течения при протекании химической реакции в кинетической области

Подставляя (25) в (20) при $F_\xi = 1$, получим связь $C_{O_2,s}$ с $C_{O_2,\infty}$ в явном виде

$$C_{O_2,s} = C_{O_2,\infty} [Se_s + 1]^{-1}. \quad (27)$$

В предположении, что $C_{CO_2,\infty} = 0$, $C_{CO,\infty} = 0$, $C_{N_2,\infty} = 1 - C_{O_2,\infty}$, аналогичным образом из (21), (22), (23) находим поверхностные концентрации CO , CO_2 и N_2

$$C_{CO_2,s} = C_{O_2,s} \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 \rho_{g,s} (1 + P_v)}{(\beta \rho_g + k_3 \rho_{g,s})},$$

$$C_{CO,s} = C_{O_2,s} \frac{2M_{CO}}{M_{O_2} \beta} \frac{\rho_{g,s}}{\rho_g} \left(k_2 + \frac{k_1 k_3 \rho_{g,s}}{\beta \rho_g + k_3 \rho_{g,s}} \right) (1 + P_v), \quad (28)$$

$$C_{N_2,s} = (1 - C_{O_2,\infty}) (1 - \xi_f).$$

Используя формулы (27) и (28), проведем анализ влияния температуры на $C_{O_2,s}$, $C_{CO_2,s}$, $C_{CO,s}$, $C_{N_2,s}$ и, следовательно, на W_C и q_{ch} . Из рис.1 видно, что при невысоких температурах химические реакции протекают в кинетической области, для которой

$$\frac{k_1 + k_2 + k_v + U_{s,k}}{\beta} \ll 1, \quad \frac{k_3}{\beta} \ll 1.$$

Из (6) с учетом (27), (28) следует, что при этих условиях

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) (1 + P_v) \rho_{g,s} C_{O_2,\infty},$$

$$C_{O_2,s} = C_{O_2,\infty}, \quad C_{CO_2,s} = C_{O_2,\infty} \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 \rho_{g,s}}{\beta \rho_g} (1 + P_v),$$

$$C_{CO,s} = C_{O_2,\infty} \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{k_2 \rho_{g,s}}{\beta \rho_g} (1 + P_v),$$

$$C_{N_2,s} = (1 - C_{O_2,\infty}) \left(1 - \frac{U_{s,k}}{\beta} \frac{\rho_{g,s}}{\rho_g} \right),$$

$$q_{ch} = (k_1 Q_1 + k_2 Q_2) \rho_{g,s} (1 + P_v) C_{O_2,\infty}.$$

Т.е. q_{ch} и W_C определяются внутренним реагированием и увеличиваются с ростом температуры по аррениусовской зависимости и не зависят от диаметра и относительной скорости движения частицы. При этом химической реакцией (III) можно пренебречь (рис. 1, 2).

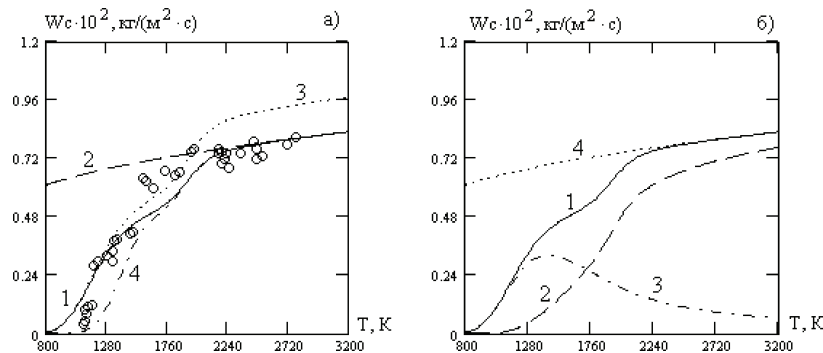


Рис. 1. Температурные зависимости скоростей химических реакций пористой углеродной частицы в воздухе с учетом стефановского течения и внутреннего реагирования а) 1 — W_C , 2 — протекание реакции $2C + O_2 = 2CO$ в диффузионном режиме, 3 — W_C без учета стефановского течения, 4 — W_C без учета внутреннего реагирования, $\circ \circ \circ \circ$ — эксперимент Головиной [5], ($d = 1.5 \cdot 10^{-2}$ м, $V = 0.6$ м/с, $T_g = 293$ К).. б) 1 — W_C , 2 — $W_{C,s}$, 3 — $W_{C,v}$, 4 — расчет по формуле (36), ($d = 1.5 \cdot 10^{-2}$ м, $V = 0.6$ м/с, $T_g = 293$ К).

В области промежуточных температур ($1200\text{K} < T < 2400\text{K}$) повышение температуры приводит к подключению процессов массопереноса и эндотермической реакции (III), что сдвигает кинетику химических реакций в переходную область

$$\frac{(k_1 + k_2)(1 + P_v) + U_{s,k}}{\beta} \approx 1, \quad \frac{k_3}{\beta} \approx 1.$$

В этой области температур, в результате действия эндотермической реакции (III), в определенном диапазоне размеров частицы, с ростом температуры происходит понижение q_{ch} (рис. 2).

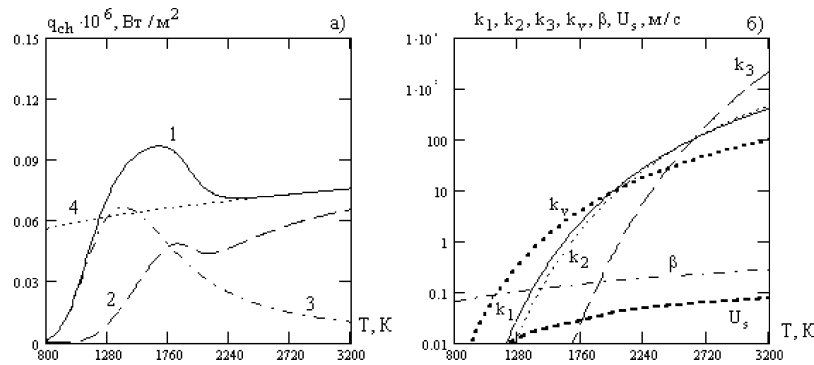


Рис. 2. а). Температурные зависимости плотностей химического тепловыделения пористой углеродной частицы от температуры с учетом стефановского течения и внутреннего реагирования ($d = 1.5 \cdot 10^{-2}$ м). 1 — q_{ch} , 2 — $q_{ch,s}$, 3 — $q_{ch,v}$, 4 — протекание реакции $2C + O_2 = 2CO$ в диффузионном режиме, пунктирная линия — расчет по формуле (35). б). Температурные зависимости констант скоростей химических реакций k_1 , k_2 и k_3 , коэффициента массообмена β , эффективной константы внутреннего реагирования k_v и скорости стефановского течения U_s пористой углеродной частицы от температуры ($d = 1.5 \cdot 10^{-2}$ м)

Дальнейшее повышение температуры $T > 2400$ К приводит к смещению кинетики химических реакций в диффузионную область, в которой выполняются условия

$$\frac{(k_1 + k_2)(1 + P_v) + U_{s,k}}{\beta} \gg 1, \quad \frac{k_3}{\beta} \gg 1.$$

Из (26) — (28) имеем

$$U_{s,k}^* = \frac{2M_c}{M_{O_2}} (1 + P_v) (k_1 + k_2) C_{O_2, \infty}, \quad (29)$$

$$P_{sf}^* = \frac{U_{s,k}^*}{(1+P_v)(k_1+k_2)} = \frac{2M_c}{M_{O_2}} C_{O_2,\infty}, \quad (30)$$

$$C_{O_2,s} = C_{O_2,\infty} \frac{\rho_g}{\rho_{g,s}} \frac{\beta}{(k_1+k_2)(1+P_v)+U_{s,k}^*}, \quad (31)$$

$$C_{CO_2,s} = C_{O_2,s} \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1}{k_3} (1+P_v), \quad (32)$$

$$C_{CO,s} = C_{O_2,s} \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{(k_1+k_2)}{\beta} \frac{\rho_{g,s}}{\rho_g}, \quad (33)$$

$$C_{N_2,s} = (1-C_{O_2,\infty}) \frac{1}{1+P_{sf}^*}. \quad (34)$$

Подставляя (31) и (32) в (7) получим, что плотность химического тепло-выделения равна

$$q_{ch} = \left[\left(Q_1 - Q_3 \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \right) k_1 + Q_2 k_2 \right] \frac{\beta}{(k_1+k_2)(1+P_{sf}^*)} \rho_g C_{O_2,\infty}.$$

Тепловые эффекты реакций (I) — (III) связаны между собой по следствию из закона Гесса. Нетрудно показать, что

$$Q_2 = Q_1 - Q_3 \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}},$$

тогда плотность химического тепловыделения в диффузионной области можно представить в виде

$$q_{ch} = Q_2 \beta \rho_g \frac{1}{1+P_{sf}^*} C_{O_2,\infty}. \quad (35)$$

Скорости химического превращения углеродной частицы $W_{C,s}$ и $W_{C,v}$ при протекании химических реакций в диффузионном режиме, получаются в результате подстановки (31), (32) в (1) и (2)

$$W_{C,s} = \frac{M_c}{M_{O_2}} \beta \rho_g C_{O_2,\infty} \frac{2(k_1 + k_2) + k_1 P_v}{(k_1 + k_2)(1 + P_v) + U_{s,k}^*},$$

$$W_{C,v} = \frac{M_c}{M_{O_2}} \beta \rho_g C_{O_2,\infty} \frac{(k_1 + 2k_2) P_v}{(k_1 + k_2)(1 + P_v) + U_{s,k}^*}.$$

Тогда с учетом (29) и (30) получим, что суммарная скорость химического превращения углерода при высокой температуре определяется скоростью химической реакции $2C + O_2 = 2CO$ (II), протекающей в диффузионной области

$$W_C = \frac{2M_c}{M_{O_2}} \beta \rho_g C_{O_2,\infty} \frac{1}{1 + P_{sf}^*}. \quad (36)$$

При высоких температурах W_C увеличивается с уменьшением диаметра почти по обратно пропорциональной зависимости, поскольку Nu слабо зависит от диаметра частицы. Рост относительной скорости движения газа приводит к слабому увеличению критерия Нуссельта и, следовательно, q_{ch} и W_C .

Расчеты проводились при следующих параметрах: $Q_1 = 1,234 \cdot 10^7$, $Q_2 = 6,859 \cdot 10^6$, $Q_3 = 3,989 \cdot 10^6$ Дж/кг O_2 ; $k_{01} = 2,188 \cdot 10^5$, $k_{02} = 4,721 \cdot 10^5$, $k_{03} = 2,228 \cdot 10^5$ м/с; $E_1 = 1,67 \cdot 10^5$, $E_2 = 1,837 \cdot 10^5$, $E_3 = 3,674 \cdot 10^5$ Дж/моль; $R = 8,31$ Дж/(моль·К); $F_v = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹; постоянные величины: $D_{g,0} = 0,178 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $\rho_{g,0} = 1,293$ кг/м³; $\lambda_{g,0} = 0,0244$ Вт·м/К определены для $T_0 = 273,15$ К; $\varepsilon = 0,78$; $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴), $m = 0.2$ и соответствуют графиту марки ЭГ-14.

Из рис. 1-3 видно, что при невысоких температурах ($T < 1200$ К) скорость химических реакций и плотность химического тепловыделения определяются внутренним реагированием. В области температур ($1200 \text{ К} < T < 2400 \text{ К}$) увеличение температуры приводит к подключению последовательной эндотермической реакции (III). При высоких температурах ($T > 2400$ К) стефановское течение и, следовательно, кинетика химических превращений и тепло-массообмен пористой углеродной частицы, определяются кинетикой химической реакции $2C + O_2 = 2CO$, протекающей в диффузионном режиме. Температурные зависимости относительных массовых концентраций компонент газовой смеси на поверхности пористой углеродной частицы от температуры (рис. 3) полностью подтверждают данное предположение. С учетом тормозящего действия стефановского течения расчеты по предложенной модели удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами Е.С. Головиной [5].

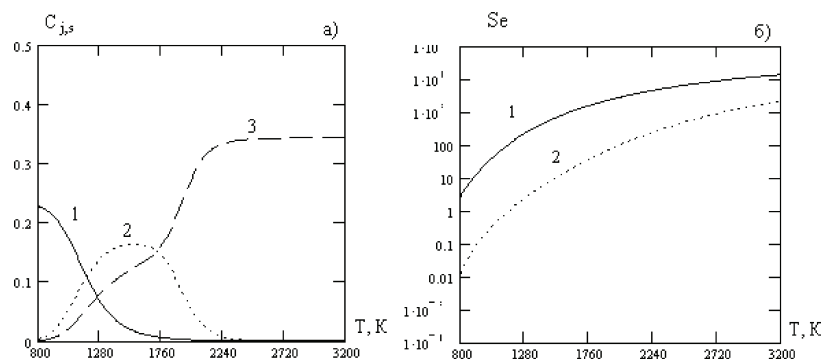


Рис. 3. Температурные зависимости относительных массовых концентраций компонент газовой смеси на поверхности пористой углеродной частицы от температуры ($d=1.5 \cdot 10^{-2}$ м). 1 — $C_{O_2,s}$, 2 — $C_{CO_2,s}$, 3 — $C_{CO,s}$; б) Температурные зависимости критерия Семенова 1 — Se_v внутри частицы, 2 — Se_s на поверхности частицы.

Литература

1. Основы практической теории горения / Под ред. В.В. Померанцева. — Л.: Энергоатомиздат, 1986. — 312 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М., 1987. — 502 с.
3. Калинин В. В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций теплообмена углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. — 2001. — Т. 74, № 2. — С. 51-56.
4. Калинин В.В., Орловская С.Г., Калинин А.И., Дубинский А.В. Высоко- и низкотемпературный теплообмен углеродной частицы с воздухом при учете стефановского течения и теплопотерь излучением // Теплофизика высоких температур. — 1996. — Т.34, № 1. — С. 83-91.
5. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. — М., 1986. — 176 с.
6. Букатый В.И., Суторихин И.А. Высокотемпературное горение углеродных частиц в поле лазерного излучения // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, №3. — С. 9-11.
7. Калинин В.В., Орловская С.Г., Мандель А.В. Устойчивые и критические режимы тепло- и массообмена частицы, находящейся в поле лазерного излучения // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т. 35, №6. — С. 1-6.
8. Калинин В. В., Орловская С. Г., Гулеватая О. Н. Высокотемпературный

- тепломассообмен нагреваемой лазерным излучением углеродной частицы с учетом стефановского течения на ее поверхности // Физика аэродисперсных систем. — 2001. — Т. 38. — С. 158-169.
9. Kalinchak V. V., Sadkovskii V. I., Kharlampieva N. A.. The effect of internal diffusion on the critical conditions and characteristics of the high- and low temperature states of carbon particles // High Temperature. — 1997. — V. 35, №1. — P. 70-76.
 10. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Часть первая. — М.: Наука, 1987. — 464 с.

В. В. Калінчак, О. М. Гулевата, А. І. Калінчак, С. Г. Орловська

Високотемпературний тепломасообмін і кінетики хімічних реакцій пористого вуглецю з повітрям з урахуванням стефанівської течії

АНОТАЦІЯ

Аналізується роль стефанівської течії та внутрішнього реагування в процесах високотемпературного тепломасообміну і кінетики хімічних реакцій ($C+O_2=CO_2$ (I), $2C+O_2=2CO$ (II), $C+CO_2=2CO$ (III)) пористої вуглицевої частинки з повітрям. Встановлено, що внутрішнє реагування оказує вплив при відносно низьких температурах частинки. При високих температурах сумарна швидкість перетворення вуглецю і відповідно швидкість стефанівської течії на поверхні частинки визначається кінетикою хімічної реакції (II), яка протікає в дифузійній області.

Kalinchak V. V., Gulevataya O. N., Kalinchak A. I., Orlovskaya S. G.

High-temperature heat- and mass- exchange and kinetics of chemical reaction porous carbon particle in air with account Stefan flow

SUMMARY

The role of Stefan flow and interior reaction in process of high-temperature heat- and mass- exchange and kinetics of chemical reactions ($C+O_2=CO_2$ (I), $2C+O_2=2CO$ (II), $C+CO_2=2CO$ (III)) porous carbon particle in air has been analyzed. It has been established that interporous of reacting maces influence relatively low temperatures of particle. At high temperature the total velocity of transformation of carbonic particle and accordingly velocity of Stefan flow at the surfase of particle has been determine of kinetics of chemscal reaction (II) which flow in diffusion area.