

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

В. М. Гремячкин

Институт проблем механики РАН, 119526 Москва, grema@ipmnet.ru

Рассмотрена модель горения в кислороде частицы углерода большой пористости, которая учитывает протекание гетерогенных и гомогенных химических реакций внутри частицы и теплообмен излучением. Определены границы области, которой принадлежит зависимость скорости 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 монооксид углерода, а при низкоскоростном режиме возможно образование как монооксида, так и диоксида углерода. Определены кинетические уравнения гетерогенных реакций  $C + O_2 = CO_2$  и  $2C + O_2 = 2CO$ , которые показывают тормозящее влияние моно- и диоксида углерода на скорость этих реакций.

Ключевые слова: горение, пористые частицы углерода, кинетика.

Несмотря на многолетние интенсивные исследования 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, по-видимому, вследствие разных условий экспериментов, а также различий во внутренних структурах исследуемых частиц.

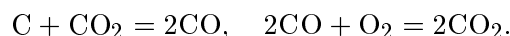
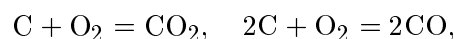
Теоретические модели, разработанные для описания горения частиц углерода, содержат ряд существенных предположений, связанных с рассмотрением «замороженных» или равновесных реакций [8–10], а также с использованием зависимости скорости горения частицы углерода от температуры ее поверхности в качестве кинетики гетерогенной реакции углерода с кислородом [11]. Использование таких моделей 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 реакций как существенную часть [12, 13]. Отсутствие информации о

кинетики гетерогенных реакций углерода с кислородом является основным препятствием для развития модели горения частиц углерода.

Существует 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 монооксид и диоксид углерода.

### МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА

Основными реакциями при горении частицы углерода в кислороде являются



Первые три реакции гетерогенные и могут протекать внутри пористой частицы углерода. Четвертая реакция гомогенная и может проходить как внутри пористой частицы, так и в газе.

Рассмотрим пористую частицу углерода радиуса  $a$ , которая горит в чистом кислороде в печи с температурой стенок и газа  $T_w$ . Горение такой частицы описывается, прежде всего, уравнениями сохранения атомов углерода и кислорода, а также тепла:

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

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

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

где  $j = 1, 2$  и  $3$  соответствуют  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ ;  $m_j, n_j$  — числа атомов углерода и кислорода в молекуле рассматриваемого вещества  $C m_j O n_j$ ;  $I_j$  — поток вещества  $j$ ,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $I_h$  — поток тепла,  $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $\mu_j$  — молекулярная масса газообразного вещества  $j$ ,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $\mu_C$  — молекулярная масса углерода,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $h_j$  — энтальпия образования вещества  $j$  из элементов,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $h_C$  — энтальпия образования твердого углерода,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $I_R = \sigma(T_0^4 - T_w^4)$  — тепловой поток излучением от частицы к стенкам печи;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана;  $T_0$  — температура поверхности частицы,  $\text{К}$ ;  $\delta(r - a)$  — дельта-функция;  $r$  — радиальная координата,  $\text{м}$ . Полная скорость потребления углерода внутри пористой частицы при протекании гетерогенных реакций равна произведению скорости  $W$  на величину удельной внутренней поверхности  $s$ .

Если обозначить массовый поток газа через единицу поверхности  $U = \varepsilon \rho u$ , то для потоков веществ и тепла можно записать выражения

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

где  $\varepsilon$  — пористость,  $\rho$  — плотность газа,  $u$  — стефановский поток,  $z_j$  — относительная массовая концентрация  $j$ -го вещества,  $D$  — коэффициент диффузии,  $c$  — удельная теплоемкость (на  $1 \text{ кг}$  вещества),  $\lambda_g$  и  $\lambda_C$  — коэффициенты теплопроводности газа и твердого углерода соответственно.

Уравнение неразрывности для газа запишется в виде

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

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

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

где  $k$  — коэффициент проницаемости пористой частицы,  $p$  — давление,  $\text{атм}$ ,  $\mu$  — вязкость газа. В общем случае пористость частицы, коэффициент проницаемости и удельная внутренняя поверхность пористой среды частицы меняются в процессе горения из-за потребления углерода при протекании гетерогенных реакций. Кроме этого возможны молекулярный или кнудсоновский режимы течения газа внутри пористой среды частицы, что влияет на коэффициент диффузии. Однако в этой работе ограничимся предположением, что внутри пористой частицы осуществляется молекулярный режим течения газа и параметры пористой среды не меняются в процессе горения частицы.

Должно быть рассмотрено также и уравнение, включающее кинетику химических реакций, каковым может быть уравнение диффузии кислорода

$$\operatorname{div} I_3 = - \left( \frac{\mu_3}{\mu_C} W_{\text{O}_1 s} + \frac{\mu_3}{2\mu_C} W_{\text{O}_2 s} + \frac{\mu_3}{2\mu_1} \varepsilon W_g \right). \quad (7)$$

Здесь  $W_{\text{O}_1}$  и  $W_{\text{O}_2}$  — скорости реакций углерода с кислородом,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , в которых образуются соответственно диоксид и монооксид углерода,  $W_g$  — скорость гомогенной реакции,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ .

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

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

$$r = \infty: \quad z_j = z_j^\infty, \quad T = T_w, \quad p = p_0 \quad (9)$$

( $z_j^\infty$  — относительная массовая концентрация вещества  $j$  в окружающей среде).

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  $r = 0$ , получаем соотношения между потоками веществ:

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

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

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

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  $U \sum z_j(h_j + c_j T) - \varepsilon(\rho D \text{grad} \sum z_j h_j + \lambda_g \text{grad} T)$  и потока тепла в твердом углероде  $(1 - \varepsilon) \times \lambda_C \text{grad} T$ . Если тепловые эффекты реакций, входящие в сумму  $\sum z_j h_j$ , велики и пористость частицы  $\varepsilon$  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 значения энтальпий образования веществ, существенно больше градиента температуры, умноженного на удельную теплоемкость газа.

Уравнения (10), (11) могут быть проинтегрированы по координате с граничными условиями при  $r = \infty$ . Уравнение (12) также можно проинтегрировать 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 число Льюиса равно единице. В результате интегрирования с учетом того, что теплоемкость смеси газов  $c = \sum c_j z_j$ , получаем соотношения:

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

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

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

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

где

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

Уравнение (6) также можно проинтегрировать по координате, если предположить, что величина  $\rho/p$  слабо меняется внутри пористой частицы при следующих граничных условиях:

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

где  $\varkappa = k\rho_0/2\mu\varepsilon\rho D p_0$  — параметр, определяющий увеличение давления внутри пористой части частицы, связанное с наличием потока продуктов горения, а  $\eta = \eta_0$  при  $r = a$ .

### ПРОЦЕССЫ В ГАЗЕ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ЧАСТИЦЫ

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

Уравнение диффузии (7) в газе принимает вид

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

Известно, что реакция монооксида углерода с кислородом идет с очень низкой скоростью при отсутствии паров воды, так как его основная часть реагирует по механизму  $\text{CO} + \text{OH}$ . Однако в данном случае анализируется горение частицы углерода в чистом кислороде ( $z_3^\infty = 1$ ) и, следовательно, влияние паров воды на скорость реакции не рассматривается.

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

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

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

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

$$\sum \frac{z_j^0}{\mu_j} (H_j + C_j T_0) = e^{-\eta_0} \times$$

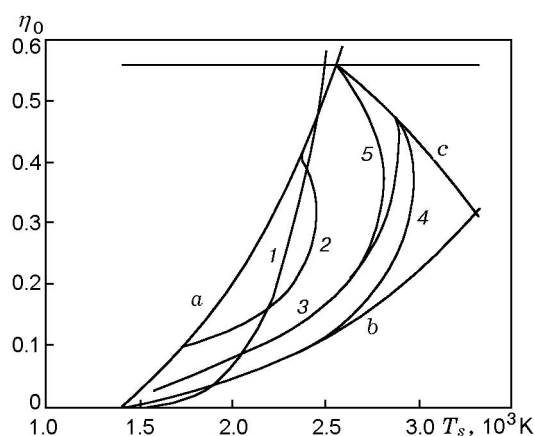


Рис. 1. Область существования решения, ограниченная кривыми  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , при температуре печи  $T_w = 1400$  К и размере частицы, соответствующем равенству  $a/\rho D = 1$  м<sup>2</sup>·с/кг:

1 — экспериментальные данные [6]; 2 — равенство нулю потока кислорода, 3 — равенство нулю потока диоксида углерода, 4 — равновесие гомогенной реакции, 5 — равенство скоростей гомогенной реакции и реакции  $C + CO_2 = 2CO$  внутри пористой частицы углерода

$$\times \left[ \sum \frac{z_j^\infty}{\mu_j} \left( H_j + C_j T_w + \frac{I_R}{U_0} \right) \right] - \frac{I_R}{U_0}, \quad (22)$$

где  $z_j^0$  — относительная массовая концентрация  $j$ -го вещества у поверхности частицы;  $H_j$  — энтальпия образования  $j$ -го вещества из элементов, кДж/(кмоль·К);  $C_j$  — удельная теплоемкость (на 1 кмоль вещества).

Скорость гомогенной реакции пропорциональна концентрации монооксида углерода и концентрации кислорода в степени 0.5 [15, 16]. Таким образом, следуя [16], выражение для скорости гомогенной реакции запишем в виде

$$W_g = 1.057 \cdot 10^{10} \frac{a^2}{\rho D} \rho \frac{\mu_1}{\mu_2} e^{-14293/T} z_2 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_3}} z_3, \quad (23)$$

где  $\rho D$  не зависит от давления.

Решение уравнений (20)–(22) имеет смысл, если концентрации всех веществ положительные. Это условие определяет область существования решения, которая изображена на рис. 1. Данная область ограничена кривыми  $a$ ,  $b$  и  $c$ , на которых концентрации соответственно  $CO_2$ ,  $CO$  и  $O_2$  равны нулю. Расчеты выполнены для температуры печи 1400 К и размера частиц, соответствующего параметру  $a/\rho D = 1$  м<sup>2</sup>·с/кг. Такие значения этих

параметров находятся в диапазоне, обычно встречающемся в опытах.

Протекание химических реакций возможно, если концентрации веществ отличаются от равновесных значений при заданных 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 диоксидом 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 диоксида углерода на поверхности частицы.

Экспериментальные исследования [6, 7] (кривая 1 на рис. 1) показывают, что скорость горения частицы углерода весьма сильно зависит от температуры ее поверхности. При температуре около 2500 К скорость горения частицы достигает максимально возможного значения  $\eta_0 = 0.56$ , которое соответствует скорости горения частицы в диффузионном режиме. Ряд экспериментальных исследований [2–4] обнаруживает уменьшение скорости горения частицы при увеличении ее температуры выше 2500 К. Существование такого высокотемпературного режима горения частицы связано с тем, что кислород почти полностью потребляется в гомогенной реакции над поверхностью частицы, а внутри частицы протекает эндотермическая реакция углерода с диоксидом 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, при этом предположения относительно внутренней структуры частицы, которая обычно неизвестна, не использовались. Экспериментальные данные [2–4] лишь частично принадлежат области существования решения на рис. 1. Однако следует отметить, что эти данные не являются прямыми изме-

рениями скорости горения, а представляют собой результаты расчетов, которые основаны на определенных предположениях.

Надо отметить, что характер распределений концентраций и температуры в газовой фазе существенно зависит от скорости горения частицы. Так, при высоких скоростях горения частицы реакция кислорода с монооксидом углерода протекает весьма интенсивно. Кислород в значительной мере потребляется в гомогенной реакции, профиль температуры имеет максимум, и вокруг частицы существует газофазное пламя.

При низких скоростях горения частицы кислород потребляется в гомогенной реакции в меньшей степени, его концентрация у поверхности частицы весьма высока, так что газофазное пламя вокруг частицы практически отсутствует.

### РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В КИСЛОРОДЕ

Внутри пористой частицы идут 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 массовый поток газа внутри пористой частицы. Тогда уравнение для скорости потребления углерода внутри пористой частицы (5) и уравнение диффузии кислорода (7) можно записать в следующем безразмерном виде:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta}{d\xi} = (\Phi_{O_1} + \Phi_{O_2} + \Phi_C)S, \quad (24)$$

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

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{dJ_3}{d\xi} = -\frac{\mu_3}{\mu_C} \left[ \left( \Phi_{O_1} + \frac{1}{2}\Phi_{O_2} \right) S + \frac{\mu_C}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g \right], \quad (26)$$

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

где  $\Phi_{O_1} = aW_{O_1}/\varepsilon\rho D$  и  $\Phi_{O_2} = aW_{O_2}/\varepsilon\rho D$  — безразмерные скорости гетерогенных реакций углерода с кислородом, в которых образуется  $CO_2$  и  $CO$  соответственно;  $\Phi_g = a^2W_g/\varepsilon\rho D$ ,  $\Phi_C = aW_C/\varepsilon\rho D$  — безразмерные скорости гомогенной реакции и реакции  $C + CO_2 = 2CO$

соответственно;  $J_3 = aI_{O_1}/\varepsilon\rho D$  — безразмерный поток кислорода;  $S = as/\varepsilon$  — безразмерная внутренняя поверхности частицы;  $\xi = r/a$  — безразмерная радиальная координата.

Граничными условиями для решения уравнений (24)–(27) являются заданные параметры на поверхности частицы ( $\xi = 1$ ,  $\beta = \beta_0$ ,  $\eta = \eta_0$ ,  $z_3 = z_3^0$ ), которые определяются из решения уравнений в газовой фазе, а также условия непрерывности потока кислорода и функции  $\eta$  на поверхности частицы. Функция  $\beta$  на поверхности частицы может, вообще говоря, испытывать скачкообразное изменение, связанное с изменением пористости. В центре частицы ( $\xi = 0$ ) поток кислорода, а также функция  $\beta$ , 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 диоксидом углерода на единицу внутренней поверхности частицы — из работы [17]:

$$W_C = 760 \exp(-30205/T)z_1. \quad (28)$$

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

Введя функцию

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

находим выражения для скоростей гетерогенных реакций углерода с кислородом из уравнений (24) и (26):

$$\Phi_{O_1}S = -\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta(0.5 - G)}{d\xi} - \frac{\mu_C}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g + 0.5\Phi_C S \geq 0, \quad (30)$$

$$\Phi_{O_2}S = \frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta(1 - G)}{d\xi} + \frac{\mu_C}{2\mu_1} \varepsilon \Phi_g - \Phi_C S \geq 0. \quad (31)$$

Если в результате гетерогенной реакции углерода с кислородом образуется только  $CO_2$ , то справедливо равенство в уравнении (31), а если образуется  $CO$  — то в уравнении (30). Следовательно, в общем случае можно записать

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

В этом уравнении параметр  $f$  определяет соотношение  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в продуктах реакции углерода с кислородом. Этот параметр изменяется в диапазоне  $0.5 \div 1$ , так что если образуется только  $\text{CO}_2$ , то  $f = 1$ , а если образуется только  $\text{CO}$ , то  $f = 0.5$ . Введя в рассмотрение полную скорость потребления углерода в реакции с кислородом  $\Phi_{\text{O}}$ , можно определить  $\Phi_{\text{O}_1} = \Phi_{\text{O}}(2f - 1)$  и  $\Phi_{\text{O}_2} = 2\Phi_{\text{O}}(1 - f)$ .

Выражения для потоков веществ определяются через функции  $G$  и  $\beta$ :

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{\text{C}}J_1}{\mu_1\beta} &= 2G - 1, & \frac{\mu_{\text{C}}J_2}{\mu_2\beta} &= 2(1 - G), \\ \frac{\mu_{\text{C}}J_3}{\mu_3\beta} &= -G. \end{aligned} \quad (33)$$

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

$$\Phi_{\text{O}}S = \left( G\Phi_{\text{CS}} + \frac{\beta}{\xi^2} \frac{dG}{d\xi} - \frac{\mu_{\text{C}}}{2\mu_1}\Phi_g \right) / (f - G). \quad (34)$$

Значение функции  $G$  на поверхности частицы может быть определено во всех точках области существования решения уравнений. На рис. 1 кривая  $b$ , на которой поток монооксида углерода равен нулю, соответствует условию  $G = 1$ , а кривая  $3$ , где поток диоксида углерода равен нулю, — условию  $G = 0.5$ . Выше кривой  $3$  функция  $G$  меньше 0.5 и меняется от 0.5 до 1.0 в области между кривыми  $3$  и  $b$ .

На кривой  $3$  (см. рис. 1) поток диоксида углерода равен нулю на поверхности частицы. Это возможно в том случае, если в реакции углерода с кислородом образуется в основном монооксид углерода и образование диоксида углерода в гомогенной реакции компенсируется его потреблением в гетерогенной реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ . Выше кривой  $3$  диоксид углерода потребляется внутри частицы, а ниже кривой  $3$  — образуется внутри частицы. Можно предположить, что кривая  $3$  разделяет два различных режима горения частицы углерода. В первом — высокотемпературном, высокоскоростном — режиме, который имеет место при условиях выше кривой  $3$ , в реакции углерода с кислородом образуется в основном монооксид углерода, а диоксид углерода потребляется в центре частицы при протекании реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ . Во втором — низкотемпературном, низкоскоростном — режиме горения, который осуществляется при условиях ниже кривой  $3$ , в реакции углерода с кислородом

возможно образование как монооксида, так и диоксида углерода.

Система уравнений (24)–(27) может быть решена, если известны кинетические характеристики всех химических реакций. Но отсутствие данных по кинетике гетерогенных реакций кислорода с углеродом не позволяет провести решения этих уравнений непосредственно. Однако их можно исследовать, используя различные упрощения.

Будем считать, что реакция  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  и гомогенная реакция  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  частично компенсируют друг друга, так что их влияние на потоки моно- и диоксида углерода внутри частицы несущественно. Такое предположение справедливо на кривой  $3$  (см. рис. 1). Так как в гомогенной реакции диоксид углерода образуется, а в реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  — потребляется, его поток в зоне реакции углерода с кислородом не меняется и уравнение (32) можно проинтегрировать. В результате получаем

$$\beta(f - G) = C, \quad (35)$$

где константа  $C$  определяется в зависимости от структуры зоны горения внутри частицы. Если реакция углерода с кислородом протекает во всем объеме частицы, то  $C = 0$ , поскольку в центре частицы  $\beta = 0$ . В этом случае решение (35) имеет вид  $f = G$ . Такое решение может существовать только в области ниже кривой  $3$  (см. рис. 1), так как там  $G > 0.5$ , а  $0.5 \leq f \leq 1$ . Если же реакция углерода с кислородом протекает только в некотором слое у поверхности частицы, то  $C \neq 0$ . Такое решение может существовать в области выше кривой  $3$ , где  $G \leq 0.5$  и  $f \approx 0.5$ .

В случае, когда зона реакций с кислородом расположена в слое у поверхности частицы, решение уравнения (32) может быть получено в виде

$$\beta = \beta_e / (1 - 2G), \quad (36)$$

где  $\beta_e = \beta_0(1 - 2G_0)$  — функция  $\beta$  на конце области реакции углерода с кислородом, где концентрация и поток кислорода равны нулю, т. е.  $G = 0$ .

Таким образом, если частица горит при условиях, соответствующих области выше кривой  $3$  (см. рис. 1), то реакция углерода с кислородом протекает в некотором слое у поверхности частицы, а в центре частицы идет

реакция  $C + CO_2 = 2CO$ . В этом случае в реакции углерода с кислородом образуется в основном монооксид углерода.

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

В случае, когда гомогенная реакция и реакция углерода с диоксидом углерода компенсируют друг друга при постоянной внутренней поверхности внутри частицы, выполняется соотношение

$$\frac{\Phi_g}{\Phi_g^0} = \frac{\Phi_C}{\Phi_C^0}, \quad (37)$$

где  $\Phi_g^0$  и  $\Phi_C^0$  — скорости гомогенной и гетерогенной реакций углерода с диоксидом углерода на поверхности частицы.

Подставляя в (37) выражения для скоростей этих реакций (23) и (28), получаем уравнение, справедливое в зоне реакции углерода с кислородом:

$$z_1 = \frac{z_1^0}{z_2^0 \sqrt{z_3^0}} \exp \left[ - (E_g - E_C) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] z_2 \sqrt{z_3}. \quad (38)$$

Совместно с уравнениями (13)–(15) оно определяет зависимость состава газа и температуры от функции  $\eta$  внутри частицы при заданном составе газа и температуре у поверхности частицы. Кроме этого может быть определена также зависимость  $G(\eta)$  из уравнения (27). Требуя непрерывность на поверхности частицы функции  $G$ , которая определяется из решения уравнений внутри частицы и уравнений в газовой фазе, вне частицы, получим зависимость скорости горения частицы от температуры ее поверхности, которая изображена на рис. 1 кривой 5.

Внутренняя поверхность пористой частицы находится из условия равенства скоростей гомогенной реакции и гетерогенной реакции углерода с диоксидом углерода на поверхности частицы (37). Расчеты показывают, что величина внутренней поверхности частицы вдоль кривой 5 убывает с ростом скорости горения, принимая на границе раздела двух режимов горения (кривая 3) значение  $S \approx 10^3$ .

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

Зависимость скорости горения от температуры частицы, изображенная кривой 5 на рис. 1, может осуществляться для средних скоростей горения частицы, при которых кривая 5 пересекается с кривой 3. Однако при больших и малых скоростях горения частицы зависимость скорости горения от температуры будет отличаться от кривой 5.

## ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ

Высокоскоростной режим горения частицы углерода характеризуется интенсивным протеканием реакций как в газе над поверхностью частицы (вследствие высокой концентрации монооксида углерода и высоких температур горения), так и внутри частицы (вследствие большой внутренней поверхности, при которой данный режим горения реализуется). При этом реакция углерода с кислородом протекает в некотором слое у поверхности частицы, а внутри частицы имеет место реакция углерода с диоксидом 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 количество неизвестных превышает число уравнений. Можно полагать, что кривая зависимости скорости горения от температуры частицы при наивысших скоростях горения будет проходить вблизи кривой 4 (см. рис. 1), которая соответствует условию равновесия гомогенной реакции. Если использовать это условие равновесия, то зависимость состава и температуры газа внутри частицы от функции  $\eta$  определяются из уравнений (13)–(15). В этом случае и зависимость  $G(\eta)$  также будет известна. При этом скорость гомогенной реакции должна определяться, вообще говоря, из уравнения (32). Однако высокоскоростной режим горения частицы углерода реализуется при большой внутренней поверхности частицы

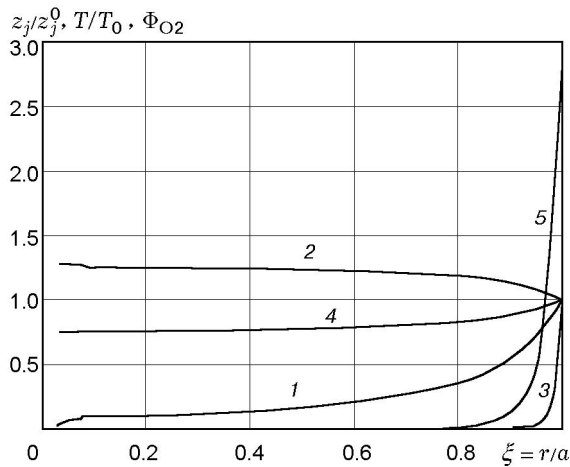


Рис. 2. Распределения по радиусу пористой частицы концентрации (1 —  $\text{CO}_2$ , 2 —  $\text{CO}$ , 3 —  $\text{O}_2$ ), температуры (4) и удельной (на единицу внутренней поверхности) скорости реакции  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$  (5) в высокоскоростном режиме горения

и для достаточно крупных частиц. При равновесном режиме протекания гомогенной реакции ее скорость будет меньше максимальной скорости реакции, которая определяется уравнением (23). Поэтому для рассматриваемого высокоскоростного режима горения в правой части уравнения (32) можно пренебречь скоростью гомогенной реакции по сравнению со скоростью гетерогенной реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ . Таким образом, задача сводится к решению следующих уравнений:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta(1-2G)}{d\xi} = \Phi_C S, \quad (39)$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\frac{\beta}{\xi^2}, \quad (40)$$

$$G = -\frac{\mu_3}{\mu_C} \left( z_3 + \frac{dz_3}{d\eta} \right) \quad (41)$$

с граничными условиями

$$\xi = 1: \quad \eta = \eta_0, \quad \beta = \beta_0; \quad \xi = 0: \quad \beta = 0. \quad (42)$$

Отметим также, что зависимость состава и температуры газа внутри частицы известна из решения уравнений (13)–(15) и условия равновесия гомогенной реакции, так что зависимости  $\Phi_C(\eta)$  и  $G(\eta)$  определены.

Из решения уравнений (39)–(42) может быть найдена не только зависимость функций  $\beta$  и  $\eta$  от координаты  $\xi$ , но и внутренняя поверхность  $S$ , так как число граничных условий (42) превышает число уравнений.

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

Как видно из рис. 2, 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 диоксидом углерода. При увеличении внутренней поверхности частицы и соответственно скорости ее горения зона реакции углерода с кислородом у поверхности частицы становится более узкой. Реакция углерода с диоксидом углерода может заканчиваться на некотором расстоянии от центра частицы, когда функция  $\eta$  достигает своего максимального значения, соответствующего диффузионному режиму горения  $\eta_d$ , при котором концентрация диоксида углерода равна нулю и заканчиваются все химические реакции. В этом случае реакции в центре частицы вообще отсутствуют.

Для высокоскоростного режима горения частицы, когда в реакции углерода с кислородом образуется в основном монооксид углерода, из уравнения (34) можно найти выражение для скорости гетерогенной реакции  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ , если пренебречь скоростью гомогенной реакции по сравнению со скоростью гетерогенной реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ .

Из решения задачи (39)–(42) известны зависимости функций  $G$ ,  $\beta$ , а также скорости  $\Phi_C$  от координаты  $\xi$ , поэтому может быть определена и зависимость скорости гетерогенной реакции  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$  от координаты  $\xi$ . Такая зависимость показана на рис. 2.

Если известны распределения скорости реакции  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ , температуры и концентрации по координате внутри частицы, то можно определить зависимость скорости реакции от температуры и концентраций. Зависимость скорости реакции на единицу внутренней поверхности от температуры представле-



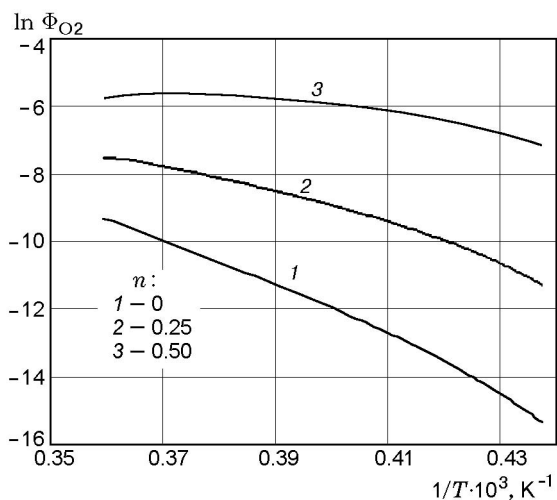


Рис. 3. Зависимость удельной скорости реакции  $2C + O_2 = 2CO$  от температуры для высокоскоростного режима горения при различных порядках скорости реакции по кислороду

на на рис. 3 для различных порядков скорости реакции по кислороду. Как видно, зависимости не являются аррениусовскими. Особенно сильные отклонения от зависимостей аррениусовского типа наблюдаются в конце зоны реакции, где концентрация кислорода мала и температура уменьшается. Можно рассмотреть несколько причин такого отклонения скорости реакции от зависимости аррениусовского типа. Во-первых, возможность существования зависимости типа Ленгмюра — Хиншельвуда [18], в которой учитывается торможение скорости реакции углерода с кислородом при наличии в газе моно- и диоксида углерода. Во-вторых, отклонение концентрации кислорода от равновесной величины, что наиболее заметно проявляется именно в конце зоны реакции, где концентрация кислорода низкие и температура уменьшается. Следует также учесть, что в конце зоны реакции углерода с кислородом усиливается влияние зоны реакции углерода с диоксидом углерода, в которой образуется монооксид углерода. Образование последнего смещает равновесие гомогенной реакции в сторону уменьшения концентрации кислорода и, следовательно, скорости реакции углерода с кислородом.

Если предположить, что в начальной зоне реакции, у поверхности частицы, зависимость скорости реакции от температуры соответствует аррениусовскому виду, то можно определить энергии активации реакции для раз-

ных порядков реакции по кислороду. Как показывают оценки, энергия активации равна 493 кДж/моль при  $n = 0$ , что является, по видимому, нереальным. Однако при  $n = 0.5$  энергия активации приближается к нулю. Зависимость энергии активации от порядка реакции по кислороду примерно соответствует линейной. Таким образом, можно сделать заключение о том, что порядок скорости реакции  $2C + O_2 = 2CO$  по кислороду находится в диапазоне  $0.25 \div 0.5$ . В частности, при  $n = 0.25$  энергия активации равна 258 кДж/моль.

Кроме этого необходимо учесть, что при приближении к диффузионному режиму горения ( $\eta_0 \rightarrow 0.56$ ) ширина зоны реакции углерода с кислородом стремится к нулю и, следовательно, скорость реакции углерода с кислородом должна возрастать, так как поток кислорода на поверхности частицы меняется слабо. В то же время температура частицы и концентрация кислорода в зоне реакции уменьшаются при увеличении скорости горения вблизи диффузионного режима горения. В этом случае увеличение скорости реакции может происходить по двум причинам: во-первых, вследствие возрастания внутренней поверхности частицы и, во-вторых, из-за уменьшения тормозящего действия диоксида углерода на скорость гетерогенной реакции углерода с кислородом. Можно полагать, что скорость реакции углерода с кислородом на единицу внутренней поверхности частицы должна быть возрастающей функцией при увеличении скорости горения. Поскольку концентрация диоксида углерода, как и концентрация кислорода, при приближении к диффузионному режиму горения стремится к нулю, то возрастание скорости реакции может быть связано с тем, что она обратно пропорциональна концентрации диоксида углерода. Учитывая это, кинетическое уравнение реакции  $2C + O_2 = 2CO$  следует записать в виде

$$\Phi_{O_2} = 4.7 \frac{z_3^{0.25}}{z_1} e^{-31086/T}. \quad (43)$$

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦЫ

В низкотемпературном режиме горения внутри частицы углерода возможно образование как монооксида, так и диоксида углерода при взаимодействии углерода с кислородом.

Естественно предположить, что их образование зависит от условий протекания реакции углерода с кислородом. Так, в условиях более низких температур и высоких концентраций кислорода образуется диоксид углерода, а в условиях более высоких температур и более низких концентраций кислорода — монооксид углерода. Для рассматриваемого низкоскоростного режима горения это означает, что возможно существование двух зон реакции углерода с кислородом. В первой зоне, расположенной в центре частицы, образуется монооксид углерода и, следовательно,  $f \approx 0.5$ . Во второй зоне, расположенной у поверхности частицы, образуется диоксид углерода и  $f \approx 1$ . Не исключено, что эти две зоны могут частично перекрывать друг друга, так что происходит плавный переход от значения  $f \approx 1$  до  $\approx 0.5$ . При высоких скоростях горения ширина зоны образования диоксида углерода невелика, однако с уменьшением скорости горения частицы зона его образования расширяется, а зона образования монооксида углерода сужается, оставаясь только в центре частицы.

При низких скоростях горения, при которых образование монооксида углерода мало, можно ожидать, что внутри частицы при реакции углерода с кислородом образуется в основном диоксид углерода, так что в уравнении (32) следует положить  $f \approx 1$ .

При низких скоростях горения частицы можно ожидать, что кривая зависимости скорости горения от температуры будет проходить вблизи кривой равновесия гомогенной реакции, как и при высокоскоростном режиме. Отметим, однако, что при высокоскоростном режиме горения равновесие гомогенной реакции осуществляется вследствие малой концентрации кислорода, тогда как при низкоскоростном режиме — вследствие малой концентрации монооксида углерода.

Если использовать условие равновесия гомогенной реакции, то из уравнений (13)–(15) можно определить температуру и состав газа, а из уравнения (41) — функцию  $G$  в зависимости от функции  $\eta$ .

При низких скоростях горения внутренняя поверхность частицы мала ( $S < 10^3$ ), поэтому скорость гетерогенной реакции  $C + CO_2 = 2CO$  меньше, чем скорость гомогенной реакции, определяемой уравнением (23). Будем полагать, что скорость гомогенной реакции в диффузионном режиме достигает максималь-

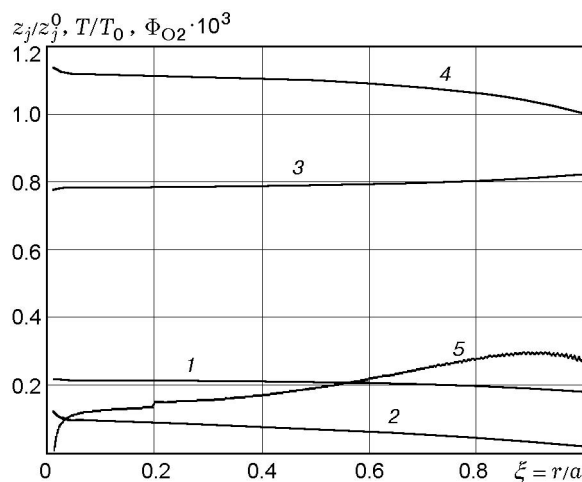


Рис. 4. Распределения по радиусу пористой частицы концентрации (1 —  $CO_2$ , 2 —  $CO$  ( $z_2 \cdot 10^2$ ), 3 —  $O_2$ ), температуры (4) и удельной (на единицу внутренней поверхности) скорости реакции  $C + O_2 = CO_2$  (5) в низкоскоростном режиме горения

ного значения, определяемого уравнением (23), в котором концентрации реагентов равны их равновесным величинам. В этом случае уравнения (25), (27), (32) могут быть проинтегрированы с граничными условиями (42). В результате получим распределения температуры и состава газа внутри частицы по координате. Эти распределения показаны на рис. 4 для случая горения углеродной частицы со скоростью, соответствующей параметру  $\eta_0 = 0.05$ , температуре поверхности частицы  $T_s = 2022$  К и составу газа у поверхности частицы  $z_1^0 = 0.179$ ,  $z_2^0 = 1.92 \cdot 10^{-4}$  и  $z_3^0 = 0.821$ . Значение параметра  $S = 220$  было также определено в результате расчетов.

Из рис. 4 видно, что концентрация кислорода внутри частицы изменяется мало. Это указывает на то, что скорость гетерогенной реакции  $C + O_2 = CO_2$  при температурах  $\approx 2000$  К невелика. Изменение функции  $G$  в диапазоне от 0.992 на поверхности частицы до 0.965 в центре частицы в рассматриваемом случае также невелико. Так как  $f > G$ , то есть основания полагать, что в рассматриваемом случае  $f \approx 1$  и, следовательно, в реакции углерода с кислородом образуется в основном диоксид углерода. Обращает на себя внимание тот факт, что скорость реакции падает с увеличением температуры, в то время как концентрация кислорода меняется незначительно.

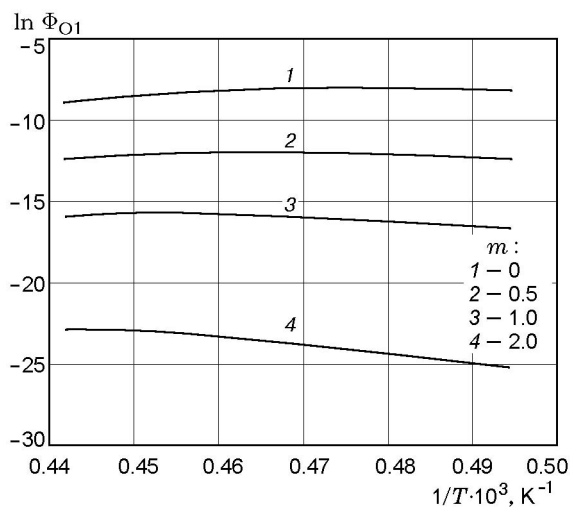


Рис. 5. Зависимость удельной скорости реакции  $C + O_2 = CO_2$  от температуры внутри пористой частицы при разных порядках скорости реакции по монооксиду углерода

Это указывает на то, что на скорость реакции углерода с кислородом оказывает влияние монооксид углерода, который тормозит протекание реакции  $C + O_2 = CO_2$ . В этом случае выражение для функции скорости реакции должно быть обратно пропорционально концентрации монооксида углерода.

Порядок реакции по концентрации кислорода по данным рис. 1 установить нельзя, так как концентрация кислорода меняется внутри частицы слабо. Учитывая экспериментальные данные [6], можно предположить, что  $n = 0.5$ . Зависимость скорости реакции от температуры показана на рис. 5 при разных порядках скорости реакции по монооксиду углерода  $m$ . Как видно, зависимость скорости реакции от температуры не соответствует аррениусовской. Особенно сильное отклонение от зависимости аррениусовского типа имеет место в центре частицы, при высоких температурах. Можно полагать, что это связано с протеканием в центре частицы реакции  $C + CO_2 = 2CO$  наряду с реакцией  $C + O_2 = CO_2$ . В этом случае функция  $f$  будет слабо изменяться в центре частицы, что приведет к некоторому уменьшению параметра  $S$  ( $S = 220$ ).

Больше всего аррениусовскому типу соответствует зависимость скорости реакции от температуры, представленная кривой 4 на рис. 5, для которой  $m = 2$ . Энергия активации, определенная по начальному участку кривой, равна 184.18 кДж/моль. Таким образом, выра-

жение для скорости реакции  $C + O_2 = CO_2$  можно записать в виде

$$\Phi_{O1} = 4.1 \cdot 10^{-3} \frac{z_3^{0.5}}{z_2^2} e^{-22222/T}. \quad (44)$$

Итак, в проведенных исследованиях установлено, что существует достаточно узкая область в координатах «скорость горения частицы — температура поверхности», которой принадлежит зависимость скорости горения частицы от ее температуры. Существует 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 диоксид углерода образуется в слое вблизи поверхности частицы. Показано тормозящее действие моно- и диоксида углерода на скорости реакций углерода с кислородом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Горение** углерода / А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, О. А. Цуханова и др. М.: Изд-во 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 // Chemistry of Coal Utilization. 2nd Supplementary Volume / M. A. Elliot (Ed.). 1981. Ch. 19. P. 1153.
6. **Smith I. W.** The combustion rates of coal chars: a review // Nineteenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 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 // *Теорет. основы хим. технологии*. 2000. Т. 34. С. 424.
13. **Гремячкин В. М., 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: Справочник /** Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
15. **Лавров Н. В.** Основы теории горения газов. М.: Наука, 1971.
16. **Лавров Н. В., Розенфельд Е. И., Хаустович Г. Н.** Процессы горения топлив и защита окружающей среды. М.: Металлургия, 1981.
17. **Lee S., Angus J. C., Edwards R. V., Gardner 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, N 4. P. 221–270.

*Поступила в редакцию 29/III 2004 г.,  
в окончательном варианте — 16/XI 2005 г.*

---