

УДК 662.612

О ВНУТРЕННЕМ РЕАГИРОВАНИИ ПРИ ГОРЕНИИ ПОРИСТОЙ ЧАСТИЦЫ УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ

В. М. Гремячкин

Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526 Москва, grema@ipmnet.ru

Для диффузионно-кинетической модели горения пористой частицы углерода в воздухе исследована структура зоны реакции углерода с реакционными газами внутри пористой частицы. Показано, что при заданной кинетике реакции взаимодействия углерода с кислородом зависимость скорости горения пористой частицы от ее внутренней поверхности неоднозначна, что связано с резкой зависимостью скорости реакции углерода с кислородом от температуры. Для получения однозначной зависимости необходимо использовать кинетическое уравнение для скорости реакции углерода с кислородом с более низкой энергией активации, чем экспериментально определенная величина.

Ключевые слова: углерод, пористая частица, горение, кинетика.

В [1] при рассмотрении горения пористой частицы углерода в воздухе было показано, что гомогенная реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ протекает в диффузионном режиме для частиц размером больше нескольких десятков микрометров. Существуют два режима горения частицы углерода: высокоскоростной и низкоскоростной. При высокоскоростном режиме горения кислород полностью потребляется в гомогенной реакции, протекающей над поверхностью частицы, и поверхности частицы не достигает. Таким образом, внутри пористой частицы проходит только гетерогенная реакция $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, определяющая скорость горения частицы. Эта реакция эндотермическая, поэтому температура частицы уменьшается при увеличении скорости ее горения. При уменьшении скорости горения частицы гомогенная реакция в газе приближается к поверхности частицы и кислород начинает проникать внутрь частицы. В результате внутри частицы идет не только гетерогенная реакция углерода с диоксидом углерода, но и реакция с кислородом. При дальнейшем уменьшении скорости горения гомогенная реакция происходит внутри пористой частицы. При низкоскоростном режиме горения продуктом горения частицы является диоксид углерода, поэтому гомогенная реакция над поверхностью частицы отсутствует. Внутри пористой частицы протекает гетерогенная реакция $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$. В этом случае температура частицы растет с увеличением скорости ее горения.

Диффузионно-кинетическая модель горе-

ния частицы углерода [1–3] рассматривает уравнения сохранения элементов (углерода и кислорода), участвующих в процессе горения, и уравнение сохранения полной энтальпии. Модель включает в себя также уравнение неразрывности потока газа:

$$\text{div}U = Rs, \quad (1)$$

уравнение для давления внутри пористой частицы, возникающего вследствие наличия потока ρu продуктов гетерогенных реакций и определяемого законом Дарси:

$$\varepsilon u = -\frac{K}{\mu} \text{grad}p, \quad (2)$$

уравнение диффузии кислорода, включающее в себя кинетические уравнения основных химических реакций:

$$\text{div}I_3 = -\left(\frac{M_3}{M_c} R_{ox} + \varepsilon R_g\right). \quad (3)$$

Здесь s — поверхность частицы углерода, ε — пористость частицы углерода, K — проницаемость пористой частицы, μ — вязкость газа, p — давление, R_{ox} — скорость гетерогенной реакции углерода с кислородом, R_g — скорость гомогенной реакции, M — молекулярная масса.

Уравнения сохранения в диффузионно-кинетической модели могут быть проинтегрированы по радиальной координате с граничными условиями симметрии в центре частицы и заданными концентрациями z_j^∞ и температурой окружающей среды T_w . С учетом предположения, что критерий Льюиса равен единице

и $c = c_{in} + \sum z_j(c_j - c_{in})$, где c_j , c_{in} — массовые теплоемкости вещества и инертного газа (азота), z_j — относительные массовые концентрации, получаем

$$\sum \frac{m_j z_j}{M_j} = e^{-\eta} \left(\sum \frac{m_j z_j^\infty}{M_j} - \frac{1}{M_c} \right) + \frac{1}{M_c}, \quad (4)$$

$$\sum \frac{n_j z_j}{M_j} = e^{-\eta} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{M_j}, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \sum z_j(h_j + cT) &= \\ &= e^{-\eta} \left[\sum (z_j^\infty + cT_w) + (1 - e^{-\eta_0}) \frac{I_R}{U_0} \right], \quad (6) \end{aligned}$$

где $\eta = \int_r^\infty \frac{U}{\varepsilon \rho D} dr$. Здесь $j = 1$ соответствует

CO_2 , $2 - \text{CO}$, $3 - \text{O}_2$, $I_R = \sigma(T_0^4 - T_w^4)$ — поток тепла излучением от частицы к стенкам печи, m_j и n_j — числа атомов углерода и кислорода в молекуле j -го вещества, h — энтальпия, σ — постоянная Стефана — Больцмана, D — коэффициент диффузии, U_0 — массовый поток газа на единицу поверхности частицы. Скорость потребления углерода внутри пористой частицы равна произведению суммарной скорости гетерогенных реакций R_g на площадь внутренней поверхности пористой частицы s .

Уравнения (4)–(6) справедливы внутри пористой частицы и на ее поверхности. Они содержат четыре неизвестные величины, три концентрации и температуру, и могут быть решены, если привлечь дополнительное уравнение. Таковым может быть уравнение равновесия гомогенной реакции. Если гомогенная реакция протекает в равновесном режиме, то концентрации реагирующих веществ должны быть равны равновесным концентрациям. Таким образом, условие равновесия гомогенной реакции может быть записано в виде

$$z_2 z_3^{1/2} = k_e z_1 \frac{M_2 M_3^{1/2}}{M_1 \bar{M}^{1/2} p^{1/2}}. \quad (7)$$

Здесь k_e — константа равновесия реакции $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2$, определяемая по данным справочника [4], \bar{M} — средняя молекулярная масса смеси газов.

Уравнения (4)–(6) совместно с условием равновесия гомогенной реакции (7) определяют концентрации на поверхности частицы и соотношение между безразмерной скоростью горения частицы $\eta_0 = \rho u_0 a / \rho D$ и температурой ее поверхности T_s . Здесь u_0 — скорость газа на поверхности частицы, a — радиус частицы, D — коэффициент диффузии.

Температура и скорость горения частицы углерода могут зависеть от концентрации кислорода в окружающей среде, давления, температуры печи, в которой происходит процесс горения, и от внутренней поверхности пористой частицы, на которой протекают гетерогенные реакции. Зависимость безразмерной скорости горения частицы от температуры ее поверхности при различных концентрациях кислорода в окружающей среде показана на рис. 1. Скорость диффузионного режима горения, когда и гомогенная, и гетерогенные реакции протекают в равновесном диффузионном режиме, показана на рис. 1 штриховой линией.

При постоянной концентрации в окружающей среде диффузионная скорость горения и температура частицы не зависят от давления. Однако максимальная температура горения частицы возрастает с ростом давления.

Скорость горения в диффузионном режиме не зависит от температуры печи, но температура частицы увеличивается с ростом температуры печи.

Для определения зависимости скорости горения пористой частицы углерода от площади ее внутренней поверхности необходимо рас-

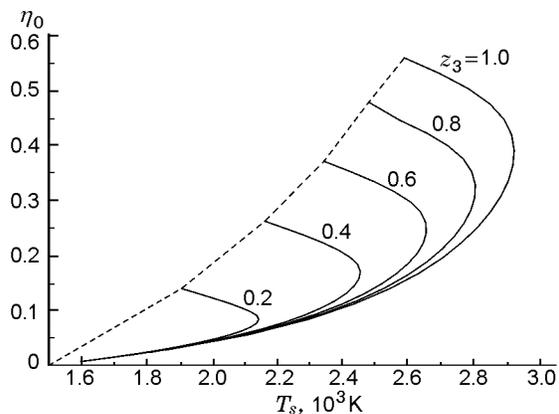


Рис. 1. Зависимость скорости горения частицы углерода от температуры ее поверхности при разных концентрациях кислорода z_3 в окружающей среде

смотреть процессы теплопроводности и диффузии внутри частицы, а также кинетические уравнения гетерогенных реакций, протекающих на внутренней поверхности пористой частицы углерода.

Уравнение (2) также может быть проинтегрировано по радиальной координате, если полагать, что для однородной структуры пористой среды частицы проницаемость K — величина постоянная, p/ρ и ρD не зависят от давления внутри частицы и слабо зависят от температуры, так как внутри частицы температура меняется незначительно:

$$r < a: \quad p^2 = p_0^2 + \frac{\eta - \eta_0}{\varkappa}, \quad (8)$$

$$r > a: \quad p = p_0.$$

Здесь $\varkappa = K\rho_0/2\mu\rho Dp_0$ — параметр, определяющий проницаемость пористой частицы K . В этом случае параметр \varkappa является величиной постоянной внутри частицы.

Скорость горения пористой частицы углерода определяется суммарной скоростью потребления углерода в гетерогенных реакциях, протекающих на внутренней поверхности пористой частицы. Скорость потребления углерода может быть определена, если известны кинетические уравнения этих реакций и распределения температуры и концентраций реагирующих компонентов внутри пористой частицы.

Кинетическое уравнение гетерогенной реакции углерода с диоксидом углерода на единицу внутренней поверхности частицы можно представить в виде [5]

$$R_c = 760 \exp\left(-\frac{30\,205}{T}\right) p \frac{\bar{M}}{M_3} z_3. \quad (9)$$

Зависимость скорости горения пористых частиц углерода от их температуры при горении в кислороде представлена в [6]. Для низких скоростей горения эта зависимость может быть записана в виде [7]

$$R_{ox} = 3.05 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{21\,540}{T}\right) p \frac{\bar{M}}{M_1} z_3. \quad (10)$$

Используя уравнения для скоростей гетерогенных реакций (9), (10), уравнение неразрывности (1) перепишем в виде

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d\beta}{d\xi} = (W_{ox} + W_c)S, \quad (11)$$

$$\frac{d\eta}{d\xi} = -\frac{\beta}{\xi^2}, \quad (12)$$

где $W_{ox} = aR_{ox}/(\varepsilon\rho D)$, $W_c = aR_c/(\varepsilon\rho D)$ — безразмерные скорости реакций углерода с кислородом и диоксидом углерода соответственно, $S = sa/\varepsilon$, $\xi = r/a$, функция $\beta = \xi^2 d\eta/(d\xi)$ определяет скорость газового потока продуктов реакций.

Внутренняя поверхность частицы углерода может возрастать в процессе ее выгорания [7]. Однако здесь предполагается, что она не меняется при выгорании и не зависит от радиальной координаты.

Уравнения (4)–(6) совместно с условием равновесия гомогенной реакции (7) могут быть решены, и температура и концентрации веществ определены как функции η . Тогда и скорости реакций W_c и W_{ox} , которые являются функциями температуры и концентраций, также будут функциями η . В этом случае уравнения (11), (12) могут быть проинтегрированы при граничных условиях

$$\xi = 0, \quad \beta = 0; \quad (13)$$

$$\xi = 1, \quad \eta = \eta_0, \quad \beta = \beta_0 = \eta_0/\varepsilon_0.$$

Здесь ε_0 — пористость на поверхности частицы, которая, вообще говоря, может существенно отличаться от средней пористости внутри частицы вследствие преимущественного протекания гетерогенных реакций вблизи поверхности частицы. При этом средняя пористость внутри частицы полагается постоянной.

Таким образом, распределения функций β и η , так же как концентраций и температуры, по радиальной координате ξ внутри пористой частицы можно определить. Дополнительное граничное условие (13) позволяет, кроме того, определить параметр S , соответствующий скорости горения частицы η_0 .

На рис. 2,а представлены распределения температуры, концентраций реагирующих веществ и давления по радиальной координате внутри пористой частицы углерода при ее горении в высокоскоростном ($\eta_0 = 0.128$) и низкоскоростном ($\eta_0 = 0.024$) режимах. Как видно, при высокоскоростном режиме горения внутри частицы отсутствует кислород, а при низкоскоростном режиме — оксид углерода. Обращает на себя внимание значительный рост давления в центре частицы в обоих режимах горения.

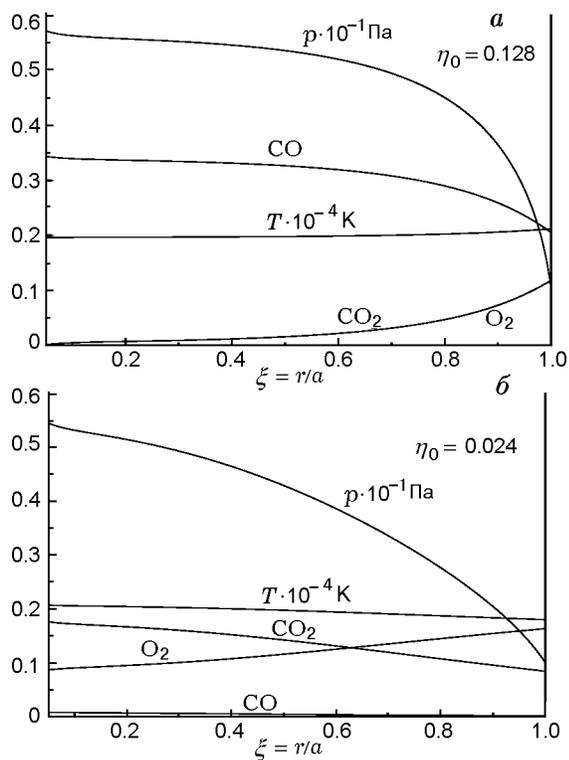


Рис. 2. Распределения температуры, давления и концентраций реагирующих веществ по радиальной координате внутри пористой частицы углерода при ее горении в высокоскоростном (а) и низкоскоростном (б) режимах

Давление зависит от интенсивности протекающих гетерогенных реакций внутри пористой частицы и параметра α , характеризующего проницаемость пористой среды частицы. При расчетах принималось, по оценкам, $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$, что соответствует размеру пор 0.2 мкм, когда реализуется молекулярный режим течения газа внутри пористой среды.

При наличии распределений концентраций реагирующих веществ, давления и температуры можно определить и распределения скоростей гетерогенных реакций (9), (10) по радиальной координате внутри пористой частицы углерода. Скорость гомогенной реакции, которая протекает в диффузионном режиме, может быть определена из уравнения диффузии кислорода (3):

$$W_g = - \left(\frac{1}{\xi^2} \frac{dJ_3}{d\xi} + \frac{M_3}{M_c} W_{ox} \right) / \varepsilon, \quad (14)$$

где $J_3 = \beta z_3 - \xi^2 dz_3/d\xi$ — безразмерный поток кислорода, который определяется, если из-

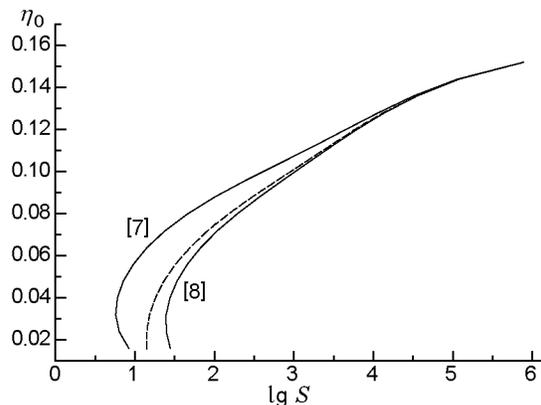


Рис. 3. Зависимость скорости горения пористой частицы углерода от величины ее внутренней поверхности для кинетических уравнений реакции углерода с кислородом, полученных в [7, 8] и при более низкой энергии активации (штриховая линия)

вестны распределения концентрации кислорода и функции β по радиальной координате.

Зависимость скорости горения частицы от параметра S представлена на рис. 3. При постоянных концентрации кислорода в окружающей среде, температуре печи, давлении и размере частицы скорость горения частицы должна монотонно возрастать при увеличении параметра S . Однако, как можно видеть, для низкоскоростного режима горения при использовании кинетического уравнения (9) такая зависимость не является монотонной. Поэтому для одного значения параметра S возможны две скорости горения частицы. Это связано с тем, что скорость горения может возрастать и при увеличении параметра S , и при росте температуры частицы. Если зависимость скорости горения от температуры, определяемая кинетическим уравнением (9), очень резкая, то значение S может уменьшаться при увеличении скорости горения частицы. В [6, 8] приведена зависимость скорости реакции кислорода с углеродом от температуры менее резкая, чем в [7]:

$$R_{ox} = 51.095 \exp \left(- \frac{16239}{T} \right) p \frac{\bar{M}}{M_3} z_3. \quad (15)$$

Зависимость скорости горения частицы углерода от параметра S при использовании кинетического уравнения (15) также представлена на рис. 3. В этом случае зависимость скорости горения от параметра S ближе к монотонной. Можно предположить, что в кинетической зависимости скорости реакции от темпе-

ратуры энергия активации должна быть еще меньше, чем в зависимости (15). Отметим, что в [7, 8] при определении скорости горения на единицу внутренней поверхности частицы использовалась величина внутренней поверхности, измеренная для исходной частицы углерода. Однако известно, что в процессе выгорания частицы ее внутренняя поверхность может значительно возрасти [5, 9]. Поэтому скорость горения частицы на единицу внутренней поверхности может быть меньше скоростей, определенных в [7, 8]. На рис. 3 штриховой линией показана также зависимость скорости горения от параметра S при энергии активации реакции углерода с кислородом 13 000 К (25.831 ккал/моль). Видно, что в этом случае зависимость скорости от параметра S является однозначной. Обращает на себя внимание резкая зависимость скорости горения от параметра S при низкоскоростном режиме горения, чем, по-видимому, можно объяснить значительный разброс результатов экспериментальных измерений скорости горения частиц углерода.

Таким образом, в работе определены распределения концентраций реагентов, температуры и давления по радиусу внутри пористой частицы углерода для низкоскоростного и высокоскоростного режимов горения. Получена зависимость скорости горения от величины внутренней поверхности частицы для известных кинетических уравнений реакции углерода с кислородом. Показано, что для получения однозначной зависимости скорости горения от внутренней поверхности частицы необ-

ходимо использовать более низкую энергию активации, чем величины, определенные экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гремячкин В. М.** Горение пористых частиц углерода в воздухе // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 18–23.
2. **Gremyachkin V. M., Fortsch D., Schnell U., Hein K. R. G.** A model of the combustion of a porous carbon particle in oxygen // Combust. Flame. — 2002. — V. 130. — P. 161–170.
3. **Гремячкин В. М.** О кинетике гетерогенной реакции углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 11–22.
4. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** спр. / под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978.
5. **Lee S., Angus J. C., Edwards R. V., Gardner N. C.** Noncatalytic coal char gasification // AIChE J. — 1981. — V. 30. — P. 583.
6. **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.
7. **Smith I. W.** The combustion rates of coal chars: A review // 19th Symp. (Intern.) on Combustion. — The Combustion Inst., 1982. — P. 1045–1065.
8. **Walls J. R., Strickland-Constable R. F.** Oxidation of carbon between 1 000–2 400 °C // Carbon. — 1964. — V. 1. — P. 333.
9. **Aarna I., Suuberg E. M.** Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation // 27th Symp. (Intern.) on Combustion. — 1998. — P. 2933–2939.

*Поступила в редакцию 7/VII 2012 г.,
в окончательном варианте — 25/XII 2012 г.*