

## МОДЕЛЬ И РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ ОДИНОЧНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

Е. В. Самуйлов, М. В. Фаминская, Е. С. Головина

ОАО «Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского», 119991 Москва, evsam@eninnet.ru

Разработана математическая модель процесса газификации одиночной углеродной частицы в среде диоксида углерода. Учитываются пористая структура частицы, процессы диффузии, кинетика процессов газификации на поверхности пор по модели Ленгмюра — Хиншельвуда, реагирование на активных углеродных центрах. Температура частицы задается. Результаты расчетов показывают, что газификация частицы и выход оксидов углерода продолжаются и после прекращения подачи газифицирующего реагента, что объясняется задержкой во времени отрыва от поверхности пор комплексов  $C(O)_L$  — подвижных атомов кислорода, соединенных с атомами углерода, выход CO при газификации значительно уменьшается в начальный период времени из-за уменьшения количества свободных активных углеродных центров. Получены данные о распределении степени конверсии углерода и других параметров по радиусу частицы в зависимости от времени.

Ключевые слова: математическая модель, газификация, диоксид углерода, коксовые частицы, активные центры, диффузия, пористая структура.

### ВВЕДЕНИЕ

Газификация одиночных частиц при определенных условиях проходит при интенсивном проникновении газовых реагентов через пористую структуру частицы [1–3], т. е. важными оказываются процессы диффузии и преобразования компонентов внутри частицы. При этом изменяется пористая структура. Описание теории пористой структуры, а также результатов измерений свойств пористых структур и, в частности, структур коксовых частиц посвящены, например, работы [4–6]. Кинетика поверхностного реагирования многостадийна и требует для своего описания привлечения теории Ленгмюра — Хиншельвуда, а также представлений об активных центрах, на которых происходят химические реакции. Изучение кинетики поверхностного реагирования при горении и газификации с учетом активных центров в последнее время получило развитие, например, в работах [7–9]. Результаты прошлых исследований обобщены в работе [10]. Моделирование процессов газификации, горения и пиролиза частиц при той или иной форме учета различных сторон упомянутых процессов проводилось многими исследователями. В [3], в частности, разработана модель газификации и горения коксовых частиц с привлечением модели «запыленного газа» из [4] для описания процессов диффузии в пористой структуре. Однако в

работе [3] используется обобщенная кинетика и не описываются детально поверхностные процессы реагирования и роль активных центров. Проведенные авторами настоящей работы исследования стимулировались необходимостью интерпретации экспериментальных исследований кинетики газификации достаточно крупной углеродной частицы в потоке диоксида углерода, температура которой поддерживалась постоянной с помощью высокочастотного подогрева частицы. Предварительно углеродная частица в течение длительного времени при высокой температуре обдувалась инертным газом, т. е. подвергалась коксованию. Описание установки дано в [2], а некоторые результаты измерений представлены в [7]. Однако полученные результаты могут также быть использованы при расчетах процессов газификации в слое и в других случаях.

### МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ ЧАСТИЦЫ

Систему уравнений диффузии газовых реагентов в частице при учете их реагирования с углеродом частицы и между газовыми реагентами в упрощенной форме можно записать в виде

$$\varepsilon N \frac{\partial x_i}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 J_i^r = k_i - x_i \sum_j k_j, \quad (1)$$

где  $t$  — время,  $\varepsilon$  — порозность частицы, меняющаяся в процессе выгорания;  $x_i$  — мольная доля газового компонента  $i$ ;  $J_i^r$  — радиальный поток компонента  $i$ , кмоль/(м<sup>2</sup> · с);  $r$  — расстояние от центра частицы, м;  $k_i$  — скорость изменения концентрации  $i$ -го реагента за счет химических реакций, кмоль/(м<sup>3</sup> · с);  $N$  — плотность газа, кмоль/м<sup>3</sup>. Плотность газа предполагается постоянной.

При записи диффузионных уравнений в виде (1) использованы представления о бимодальном распределении размеров пор. Крупные макропоры играют роль каналов, по которым газообразные компоненты движутся внутрь частицы; поверхностное реагирование в основном происходит на поверхности микропор. Порозность частицы  $\varepsilon$  определяется, прежде всего, объемом пор, т. е. объемом макропор; поверхностное реагирование зависит от внутренней поверхности пор, т. е. поверхности микропор. Такие предположения высказывались, например, в [10, 11]. Представленная физическая модель позволяет использовать для описания процессов в частице модель пористой структуры, называемую моделью «запыленного газа» [3, 4]. Согласно этой модели концентрации, диффузионные потоки компонентов, полный поток и градиенты концентраций и давления связаны между собой, помимо уравнений переноса, сложной системой уравнений, являющейся аналогом системы уравнений Стефана — Максвелла для многокомпонентных газовых смесей (вид упомянутой системы см. в [3]). Решение системы уравнений диффузии совместно с уравнениями модели «запыленных газов» представляется весьма сложной задачей. С учетом того, что некоторые постоянные, входящие в систему, известны недостаточно точно, система уравнений для диффузионных потоков была упрощена. Предполагается, что кнудсеновские коэффициенты диффузии всех компонентов одинаковы, одинаковы также бинарные коэффициенты диффузии для газовой фазы. В результате принято, что диффузионные потоки компонентов выражаются следующим образом:

$$J_i^r = -N D_{eff} \frac{\partial x_i}{\partial r}, \quad (2)$$

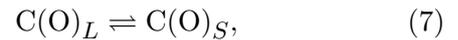
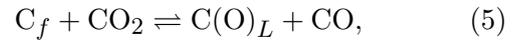
где

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left( \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{AB}} \right)^{-1}, \quad (3)$$

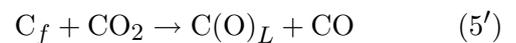
$D_{Kn}$  — кнудсеновский коэффициент диффузии,  $D_{AB}$  — бинарный коэффициент диффузии,  $\tau$  — коэффициент, характеризующий извилистость пор. Полный диффузионный поток  $J^r$  при этом равен нулю; равна нулю также та часть полного потока, которая выражается через градиент давления, поскольку давление принято постоянным. Поэтому в уравнениях диффузии (1) опущен член  $J^r \partial x_i / \partial r$ . Следующий важный вопрос — это конкретизация правых частей уравнений (1). Для этого необходимо записать уравнения химической кинетики. Поэтому далее будет рассматриваться конкретный процесс — газификация углеродных частиц диоксидом углерода. Вид глобальной реакции следующий:



Этот процесс согласно современным представлениям включает цепочку реакций на поверхности пор. Согласно [10] внутри частицы реализуется цепочка поверхностных реакций на активных центрах (это отмечено также в [8]), имеющая вид



где  $C_f$ ,  $C(O)_L$ ,  $C(O)_S$  — соответственно свободные активные углеродные центры, атом кислорода, соединенный с атомом углерода подвижной ионной связью, и атом кислорода, образующий неподвижную карбонильную связь с атомом углерода. Как отмечалось в [8], реакции (7), (8) при невысоких температурах (которые далее и будут рассматриваться) идут медленно и в таких условиях могут не учитываться. Из опытных данных известно также, что обратная реакция в (5) маловероятна. Поэтому далее будем рассматривать только прямую реакцию (5)



и реакцию (6). Обозначим через  $\Phi_L$  и  $\Phi_f$  концентрации комплексов  $C(O)_L$  и свободных активных углеродных центров на поверхности пор  $C_f$  соответственно, кмоль/м<sup>2</sup>. Введем величину  $\Phi_0$  — полную концентрацию активных

центров с аналогичной размерностью (исключая при этом из  $\Phi_0$ , в соответствии со сделанными выше предположениями, концентрацию активных центров, занятых комплексами  $C(O)_S$ , а также мольные доли свободных ( $x_f$ ) и занятых ( $x_L$ ) активных центров, удовлетворяющие условию нормировки  $x_f + x_L = 1$ ; через  $N_{CO_2}$ ,  $N_{CO}$  обозначим концентрации молекул диоксида углерода и оксида углерода соответственно, кмоль/м<sup>3</sup>. Тогда скорости изменения концентраций  $CO_2$  и  $CO$  за счет химических реакций будут иметь вид

$$k_{CO_2} = -k_1\Phi_0(1 - x_L)N_{CO_2}S, \quad (9)$$

$$k_{CO} = k_1\Phi_0(1 - x_L)N_{CO_2}S + k_2\Phi_0x_LS, \quad (10)$$

где  $S$  — текущая площадь поверхности пор на единицу объема, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $k_1$ ,  $k_2$  — константы скоростей реакций, имеющие следующую размерность:  $k_1\Phi_0$  — м/с,  $k_2$  — с<sup>-1</sup>. Для мольной доли  $x_L$  необходимо записать дополнительное кинетическое уравнение. В соответствии с (5'), (6) это будет уравнение

$$\frac{dx_L}{dt} = k_1(1 - x_L)N_{CO_2} - k_2x_L. \quad (11)$$

Так как выгорание углерода происходит только за счет реакции (6), уравнение кинетики для углеродного материала можно записать в виде

$$-\frac{dN_C}{dt} = k_2\Phi_0x_LS, \quad (12)$$

где  $N_C$  — концентрация углеродного материала, кмоль/м<sup>3</sup>, являющаяся функцией  $r$  и  $t$ .

Для характеристики процесса выгорания частиц часто используют другую величину — полную степень конверсии

$$\bar{X} = \frac{m_0 - m_C}{m_0}, \quad (13)$$

где  $m_0$ ,  $m_C$  — начальная и текущая масса частицы. Кроме того, будем пользоваться понятием локальной степени конверсии ( $X$ ), которая так же, как и  $N_C$ , зависит от  $r$  и  $t$ . Уравнение для локальной степени конверсии имеет вид

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_2\Phi_0x_LSM_C}{\rho_0}, \quad (14)$$

где  $\rho_0/M_C = N_{C_0}$  — исходное удельное число молей углерода;  $M_C$  — молекулярная масса углерода, кг/кмоль;  $\rho_0$  — начальная плотность

углеродной частицы, кг/м<sup>3</sup>. При этом изменение массы частицы определяется по формуле

$$\Delta M(t) = 4\pi\rho_0 \int_0^{R_p} X(r,t)r^2 dr \quad [\text{кг}], \quad (15)$$

а полная конверсия равна

$$\bar{X} = \Delta M(t)/M_0. \quad (16)$$

В работе [11] описаны, в частности, эксперименты по газификации коксовых частиц размером 30 ÷ 60 мкм, для которых диффузионное торможение процессов газификации несущественно. Поэтому результаты из [11], такие как конверсия, концентрации занятых активных центров, константы скоростей реакций, для крупных частиц имеют локальное значение. Экспериментальные данные по газификации в [11] описаны с помощью уравнения для степени конверсии, которое по упомянутой причине, мы повторим здесь в форме соотношения для локальных величин:

$$\frac{dX}{dt} = akN_{CO_2}^n(1 - X). \quad (17)$$

Константа скорости  $k$ , (м<sup>3</sup>/кмоль)<sup>n</sup>с<sup>-1</sup>, является функцией только температуры и характеризует изучаемую разновидность углеродного материала. Показатель степени  $n$  зависит от давления. Коэффициент  $a$  характеризует изменение поверхности пор в процессе выгорания (равен отношению поверхности пор на единицу массы при некоторой степени конверсии к первоначальной доступной поверхности пор на единицу исходной массы). При этом текущая поверхность пор на единицу массы равна  $S_g = aS_{g0}$  [м<sup>2</sup>/кг]. Начальная поверхность пор  $S_{g0}$ , отнесенная к начальному объему частицы, равна  $S = \rho_0S_{g0}$  [м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>], тогда  $S_g = aS_0/\rho_0$ . Умножая обе части последнего соотношения на текущую плотность частицы  $\rho$  получим  $S = a(1 - X)S_0$ , так как  $\rho/\rho_0 = 1 - X$ . Произведение  $a(1 - X)$  обычно обозначается коэффициентом  $m_1$ . Таким образом,  $S = m_1S_0$ . Здесь и далее величины  $\rho$ ,  $m_1$ ,  $a$ ,  $S$  имеют смысл локальных величин. Другая часто используемая форма записи уравнения для изменения  $X$  имеет вид

$$\frac{dX}{dt} = (1 - X)k_g, \quad (18)$$

где  $k_g$  — скорость, измеряемая в кг/(кг<sub>C</sub> · с), кг<sub>C</sub> — килограмм текущей массы частицы малого радиуса.

Таким образом, получена полная система уравнений (1), (9)–(11), (14) для определения величин  $N_{CO}$ ,  $N_{CO_2}$ ,  $x_L$  и  $X$  в зависимости от  $r$  и  $t$  в частице, а также некоторые другие соотношения, которые будут использоваться ниже.

Остановимся на начальных и граничных условиях. Для их конкретизации рассмотрим условия экспериментов [2, 7], в которых, в частности, определялись константы скоростей используемых в модели системы химических реакций. Эксперименты проводились на углеродных частицах радиусом  $R_p = 7,5$  мм. Как показывают опытные данные, размер частицы при не слишком больших временах опыта и невысоких температурах остается практически неизменным. В процессе опыта температура частицы с помощью аппаратуры высокочастотного подогрева поддерживалась постоянной во всем объеме. Частица обдувалась потоком гелия в течение длительного времени с тем, чтобы очистить ее от всяких включений. Затем вместо He подавался поток  $CO_2$  и измерялась потеря массы частицей из-за ее газификации. По истечении некоторого времени вместо  $CO_2$  снова включался поток He и проводились измерения объема  $CO_2$  и  $CO$ , выходящих из частицы, в зависимости от времени. По прошествии очень короткого промежутка времени, в течение которого из частицы выходили  $CO_2$  и  $CO$  (задержка выхода газа определяется только диффузионным сопротивлением), фиксировался только поток  $CO$ , образующийся в результате идущей с запозданием реакции  $C(O)_L \rightarrow C_f + CO$ . Общее количество вышедшего  $CO$  определяет собою количество комплексов  $C(O)_L$ , занимающих активные центры к моменту прекращения подачи  $CO_2$ . Скорость обдува частицы потоком  $CO_2$  или He невелика. Расход составлял 1,7 л/мин. Диаметр канала превосходил диаметр частицы в два раза. Обычно при расчете выгорания мелких частиц диаметром  $\approx 200$  мкм, движущихся вместе с потоком, принимают во внимание диффузионные, тепловые и кинетические процессы, происходящие в сферическом слое около частицы, радиус которого равен двум радиусам частицы (см., например, [3]). При этом на границе частицы задаются граничные условия для потоков вещества, тепла, концентраций и лишь на внешней границе газового слоя задаются граничные условия по концентрациям компонентов, температуре и давлению во внешнем потоке. В нашем случае упомянутый выше слой

мал по сравнению с размером частицы, и поэтому на границе частицы мы задавали концентрации веществ во внешнем потоке. Итак, сформулированы следующим граничные условия:

$$\left. \frac{\partial x_i}{\partial t} \right|_{r=0} = 0,$$

$$r \geq R_p : \begin{cases} x_{He} = 1, & t = 0 \div t_1, \\ x_{CO_2} = 1, & t = t_1 \div t^*, \\ x_{He} = 1, & t = t^* \div \infty, \end{cases}$$

где  $x_{He}$ ,  $x_{CO_2}$  — мольные доли соответствующих компонентов. В каждом интервале значений  $t$  все остальные концентрации, кроме тех, что равны единице, равны нулю; радиус частицы  $R_p = \text{const}$  при всех  $t$ . Начальные условия:

$$t = 0 : \quad x_{He}(r) = 1, \quad x_{CO_2} = x_{CO} = \Phi_L = 0.$$

Расход  $CO$  с поверхности частицы в момент времени  $t$  рассчитывался по формуле

$$g_{CO} = 1,978 \cdot 10^{-2} J_{CO}^{R_p} \quad [\text{кг/с}],$$

где  $J_{CO}^{R_p}$  — поток  $CO$  с поверхности частицы в момент времени  $t$ .

Аналогичные граничные условия можно записать для газификации мелких частиц в слое, см., например, описание экспериментов в [8, 12].

## ИСХОДНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Известен ряд работ, например, [7, 8], в которых имеется информация о кинетике процесса газификации по механизму (5'), (6). Наиболее полные экспериментальные данные содержатся в работах [8, 12], которые и использовались для расчетов. Отметим, что в [8, 12] процесс газификации исследовался на мелких углеродных частицах радиусом 0,1 мм. Согласно представленным выше результатам можно выделить величины, зависящие только от температуры и вида материала, и величины, зависящие от температуры, вида материала и степени конверсии. Прямого соответствия констант, полученных в [8, 12] и введенных выше, нет. Поэтому были проведены соответствующие перерасчеты. Константа  $k_2(T)$  была определена по [8] и равна  $k_2 = 6,92 \cdot 10^{12} \exp(-335000/RT)$  [с<sup>-1</sup>]. Константа  $k_1(T)$  получена по [12] из соотношения

$k_1^H/k_2^H = 1,33 \cdot 10^3 \exp(-48000/RT)$  [бар<sup>-1</sup>]. В приведенных выражениях энергия активации в показателе экспоненты дана в кДж/кмоль,  $R = 8,31$  кДж/(кмоль·К). Индексом  $H$  отмечены величины из [8, 12]. Полученная константа  $k_1^H$  была преобразована к размерности м<sup>3</sup>/(кмоль·с). Поскольку при этом в предэкспоненте появился дополнительный множитель  $T$ , окончательно зависимость от  $T$  аппроксимировали экспонентой. В результате  $k_1 = 4,509 \cdot 10^{17} \exp(-373950/RT)$  [м<sup>3</sup>/(кмоль·с)]. Полное число активных центров при малой степени конверсии по [12] (без учета комплексов  $C(O)_S$ ) равно  $c^0(T) = 9,36 \times 10^{-8} \exp(148000/RT)$  [ммоль/моль]. Эта величина была преобразована к виду  $\Phi_0 = 5,195 \times 10^{-15} \exp(148000/RT)$  [кмоль/м<sup>2</sup>]. При этом использовалось значение  $S_{g0} = 1500$  м<sup>2</sup>/кг [12]. Предполагалось, что изменение числа активных центров при изменяющихся степенях конверсии пропорционально изменению  $S$ . В дальнейшем используется константа  $k^* = k_1 \Phi_0 = 2,342 \cdot 10^3 \exp(-225950/RT)$  [м/с].

Для получения зависимости  $m_1 = a(X)(1 - X)$  от степени конверсии  $X$  воспользуемся результатами экспериментов [8], имеющими в рассматриваемой модели смысл локальных величин. Использовались данные по зависимости числа занятых активных центров в процессе газификации углеродной частицы от  $X$  и  $T$  в диапазоне  $T = 800 \div 950$  °С и  $X \leq 0,5$ . Эти зависимости были аппроксимированы в виде

$$\varphi_L(T, X) = \varphi_L^0(T) \varphi_L(X), \quad (19)$$

где  $\varphi_L^0(T)$  — масса занятых активных центров, отнесенная к текущей массе частицы, при  $X = 0$ , полученная путем экстраполяции зависимостей  $\varphi_L(T, X)$  при заданной температуре к  $X = 0$ ;  $\varphi_L(X)$  — коэффициент, описывающий зависимость  $\varphi_L(T, X)$  от  $X$ . Согласно [12] величину  $\varphi_L^0(T)$  можно также рассчитать и при малых  $X$  по известным значениям  $k_1^H$ ,  $k_2^H$ ,  $c^0$  и давлению  $p$ .

В работах [8, 9], где исследование проводилось с частицами радиусом 0,1 мм, в частности, показано, что скорость конверсии  $k_g$ , отнесенная к концентрации занятых активных центров  $\varphi_L(T, X)$ , является функцией только температуры и не зависит от степени конверсии  $X$ . Сопоставляя формулы (17) и (18), можно

сказать, что  $k_g = akN_{CO_2}^n$ . Единственной величиной, зависящей от  $X$  справа, является  $a$ , и потому

$$a = \varphi_L(X) = (1 + 3,6X - X^2)/(1 - X). \quad (20)$$

При этом

$$S = S_0 a(1 - X) = S_0(1 + 3,6X - X^2). \quad (21)$$

Здесь уместно сделать следующее замечание. Поскольку  $k^* \sim 1/S_0$ , а  $S \sim S_0$ , константа скорости  $k_{CO_2}$  оказывается фактически не зависящей от  $S_0$ . Аналогичным образом независима от  $S_0$  и константа скорости  $k_{CO}$ . При этом получаемые в расчетах значения  $\Phi_0$ , а также  $\Phi_L$  и  $\Phi_f$ , рассчитываемые на единицу поверхности, при принятом значении внутренней поверхности пор  $S_0 = 1500$  м<sup>2</sup>/кг до некоторой степени можно считать условными, т. е. зависящими от доступности различных участков внутренней поверхности пор для газовых реагентов, а также от точности экспериментальных измерений внутренней поверхности. Этот вопрос детально рассмотрен в [11].

Отметим также следующее. Вид зависимости (21) похож на используемые в [3] и полученные по [6]. Зависимость для  $S$  типа (21) свидетельствует об увеличении доступности внутренней поверхности для газовых реагентов по мере увеличения степени конверсии, что может быть связано с раскрытием пор, и о последующем уменьшении удельной поверхности пор за счет их выгорания.

Порозность  $\varepsilon$  зависит от степени конверсии  $X$ . Согласно [13]  $\varepsilon = \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0)X$ , где  $\varepsilon_0$  — начальная порозность.

Коэффициенты диффузии определяются по формулам [4, 14]

$$D_{AB} = D_{CO_2, CO} = 0,02662 \times \frac{\sqrt{T^3((M_{CO_2} + M_{CO})/2M_{CO_2}M_{CO})}}{p\sigma^2\Omega_{CO_2, CO}^*} \quad [м/с^2],$$

где  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента, кг/кмоль;  $p$ , Па;  $\sigma = 3,8$  Å;  $\Omega_{CO_2, CO}^* = 0,76$ ;

$$D_{Kn, CO_2}^0 = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{M_{CO_2} \pi \cdot 10^{-3}}} \quad [м/с^2],$$

где  $r_p$  — средний радиус поры.

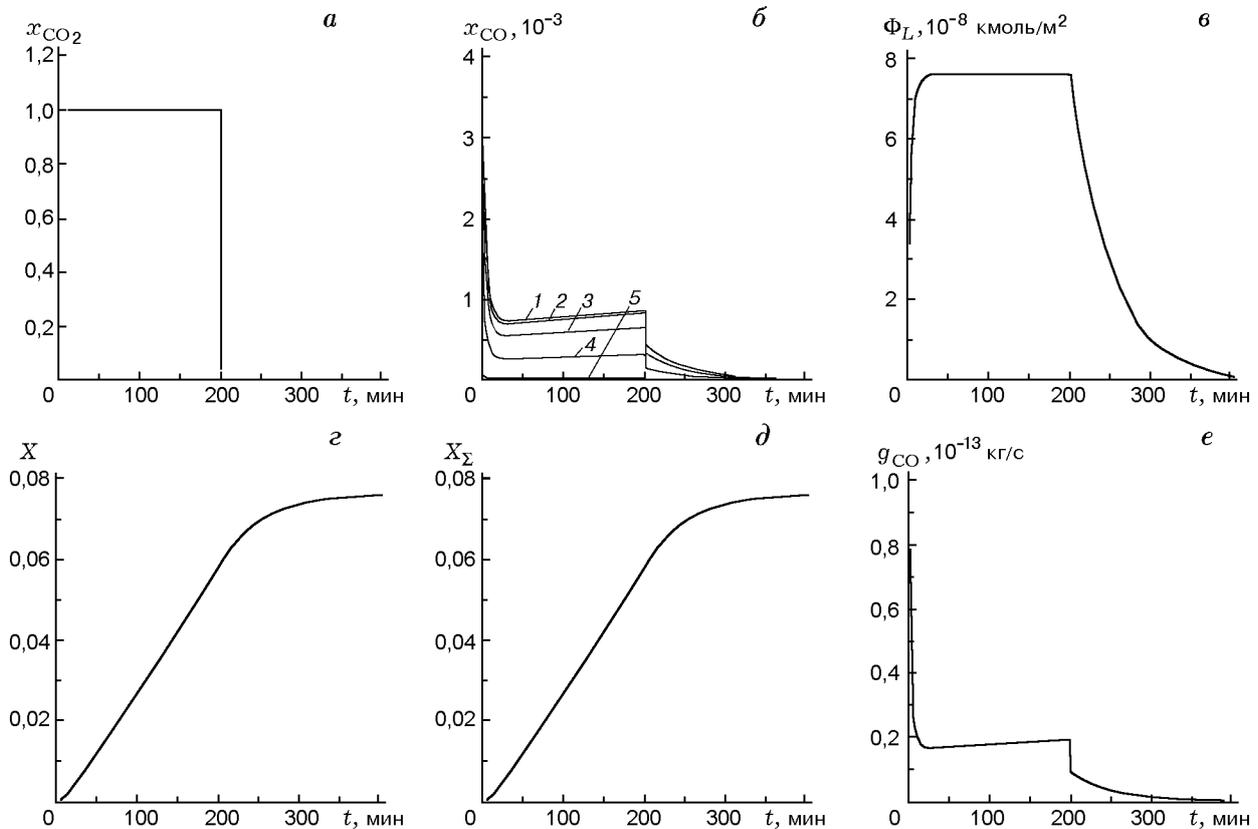


Рис. 1. Процесс газификации углеродной частицы радиусом  $R_p = 0,1$  мм при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и длительности подачи  $\text{CO}_2$  200 мин:

1–5 —  $r/R_p = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$  соответственно;  $x_i$  — мольные доли;  $\Phi_L$  — удельная концентрация занятых активных центров;  $X, X_\Sigma$  — локальная и полная степени конверсии частицы ( $X_\Sigma = \bar{X}$ );  $g_{\text{CO}}$  — суммарный поток  $\text{CO}$  с полной поверхности частицы

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты процесса газификации углеродной частицы по кинетическим параметрам, полученным из работ [8, 12], были выполнены для частиц радиусом  $R_p = 0,1$  мм (первый вариант) и  $7,5$  мм (второй вариант). Частицы радиусом  $0,1$  мм использовались в экспериментах [8, 12], проводимых при постоянной температуре, частицы радиусом  $7,5$  мм — в опытах [7]. Поскольку в [7] использовался углеродный материал, отличный от использованного в [8], для второго варианта расчеты представляют собою прогнозные результаты. В [8] реализована газификация в слое частиц, и поэтому расчеты для первого варианта можно проводить с описанными выше начальными и граничными условиями. В обоих вариантах длительность подачи  $\text{CO}_2$  составляла 200 с.

На рис. 1 представлены результаты расчетов для первого варианта. Расчеты проведе-

ны для температуры  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Согласно рис. 1,г локальная конверсия одинакова для всех значений внутреннего радиуса  $r < R_p$ . Это свидетельствует о том, что процесс идет в кинетическом режиме и частица равномерно выгорает во всем объеме при постоянном внешнем радиусе. Конверсия продолжается после выключения подачи  $\text{CO}_2$  и достигает своего предельного значения по прошествии  $\approx 200$  мин после выключения. Это следствие конечной скорости отрыва комплексов  $\text{C}(\text{O})_L$  от поверхности пор в соответствии с механизмом (6). Полная конверсия  $X_\Sigma = \bar{X}$  (рис. 1,д) совпадает с локальной (рис. 1,г).

На рис. 1,е показана зависимость полного потока  $\text{CO}$  с поверхности частицы от времени. Вначале выход  $\text{CO}$  резко возрастает, скорость роста определяется диффузионной скоростью проникновения реагента  $\text{CO}_2$  внутрь частицы и скоростью реакции (5'). Затем проис-

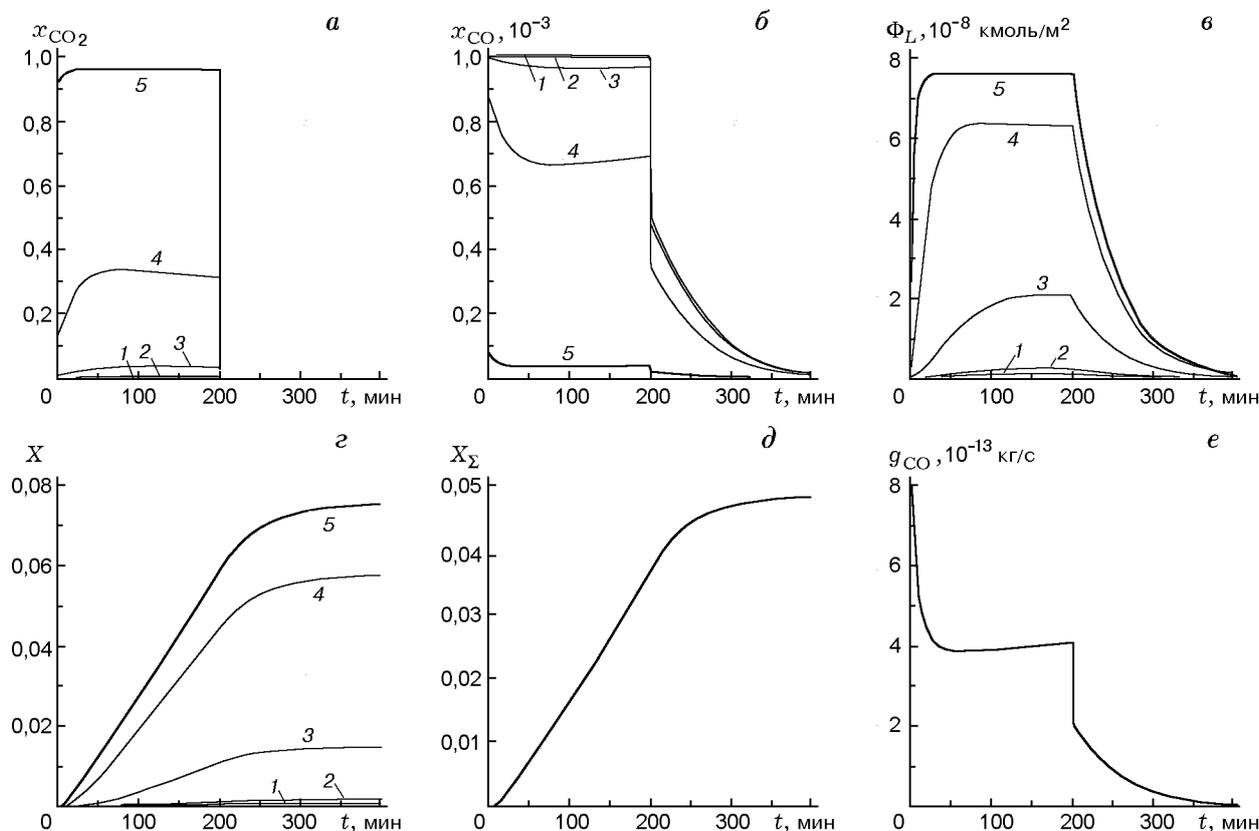


Рис. 2. Процесс газификации углеродной частицы радиусом  $R_p = 7,5$  мм при температуре  $800$  °С и длительности подачи  $\text{CO}_2$  200 мин:

1–5 —  $r/R_p = 0; 0,2; 0,5; 0,8; 1$  соответственно; все обозначения соответствуют рис. 1

ходит снижение поверхностной концентрации свободных активных центров из-за конечной скорости процесса (6), вследствие чего поток  $\text{CO}$  существенно уменьшается до некоторого минимального значения, определяемого условием  $dx_L/dt = 0$ . Далее наблюдается постепенный рост потока  $\text{CO}$ , что объясняется ростом внутренней поверхности пор в соответствии с выражением (21). При этом удельная концентрация занятых активных центров, т. е. удельная концентрация комплексов  $\text{C(O)}_L$ , практически остается неизменной, что отчетливо прослеживается по рис. 1, в. Отметим, однако, что концентрация  $\text{C(O)}_L$ , выраженная в  $\text{кмоль/м}^2$ , т. е. на единицу поверхности, как отмечалось выше, носит, скорее, условный характер и ее значения могут отличаться от реальных на некоторый постоянный множитель  $q$ . Возвращаясь к рис. 1, е, можно сказать, что после выключения подачи  $\text{CO}_2$  поток  $\text{CO}$  с поверхности частицы резко падает до некоторого значения, определяемого скоростью реакции

(6). Скорость падения здесь определяется скоростью диффузионного процесса выхода  $\text{CO}_2$  из частицы. Далее наблюдается постепенное уменьшение потока  $\text{CO}$ , что соответствует конечной скорости реакции (6). Такой процесс выхода  $\text{CO}$  из коксовой частицы после прекращения подачи газифицирующего агента наблюдался также при газификации углеродного материала в [7] и для коксов различных углей в [9]. При этом удельная концентрация комплексов  $\text{C(O)}_L$  в частице снижается (см. рис. 1, в). Полную концентрацию занятых активных центров в частице к моменту прекращения подачи  $\text{CO}_2$  можно определить путем расчета площади, ограниченной кривой спада и осью времени. Результаты такого расчета хорошо совпадают с данными экспериментов [8].

Как видно из рис. 1, а, концентрация  $\text{CO}_2$  в частице практически постоянна во всем ее объеме. В соответствии с рис. 1, б концентрация  $\text{CO}$  в частице неравномерно распределена по радиусу и мала по сравнению с концен-

трацией  $\text{CO}_2$ . Наибольшего значения она достигает в центре частицы, а минимального, равного нулю, — на внешней границе частицы. Высокое значение концентрации  $\text{CO}$  при  $r < R_p$  в начальный период времени объясняется значительной эффективной скоростью реакции газификации вследствие высокой концентрации свободных активных центров на поверхности пор, которая затем падает. Одновременно уменьшается концентрация  $\text{CO}$ . Далее наступает насыщение при условии  $dx_L/dt = 0$  и становится заметным другой процесс — рост поверхности микропор в соответствии с выражением (21). Вследствие этого концентрация  $\text{CO}$  достигает минимума и затем медленно растет вплоть до момента, соответствующего прекращению подачи газифицирующего агента ( $\text{CO}_2$ ). Здесь за счет диффузионных процессов концентрация быстро падает до некоторого значения, определяемого процессом (6). Далее при  $r < R_p$  концентрация  $\text{CO}$  плавно уменьшается.

Перейдем к анализу результатов расчетов по второму варианту, представленных на рис. 2. Из рис. 2,г следует, что локальная конверсия в частице распределена по радиусу неоднородно: она максимальна на внешней границе частицы и минимальна в центре частицы, т. е. в этом случае существенно диффузионное торможение. Локальная конверсия растет при прекращении подачи  $\text{CO}_2$  и достигает предельного значения по прошествии  $\approx 200$  мин после прекращения подачи  $\text{CO}_2$ . Полная конверсия ведет себя аналогичным образом (рис. 2,д). Обратим внимание на то, что конверсия на внешней границе практически совпадает (см. рис. 1,г) с конверсией частицы радиусом 0,1 мм.

График полного выхода  $\text{CO}$  из частицы радиусом 7,5 мм внешне совпадает с аналогичным графиком для частицы радиусом 0,1 мм (ср. рис. 1,е и 2,е). Все характерные участки кривой на рис. 2,е в основном объясняются так же, как аналогичные участки кривой на рис. 1,е. Однако имеются и некоторые различия. Например, менее ясно выражен минимум. Это объясняется неодновременным достижением предельных значений концентраций  $\text{C}(\text{O})_L$  на различных расстояниях от центра частицы, как это следует из рис. 2,в. Так же, как и в первом варианте расчетов, наблюдается выход  $\text{CO}$  после прекращения подачи  $\text{CO}_2$ . Существенно отличаются абсолютные значения потоков  $\text{CO}$ ,

которые на пять порядков превышают эти значения для частиц малого радиуса.

Согласно рис. 2,а локальная концентрация  $\text{CO}_2$  в частице распределена неоднородно по радиусу частицы: максимальна на внешней границе и минимальна в центре частицы. Рост локальной концентрации  $\text{CO}_2$  в начальный период времени объясняется процессом постепенного падения концентрации свободных активных центров  $\Phi_f$  из-за запаздывания их восстановления в соответствии с реакцией (6). Затем достигается насыщение при условии  $dx_L/dt = 0$  и становится заметным другой процесс — рост поверхности микропор в соответствии с выражением (21). Вследствие этого концентрация  $\text{CO}_2$  достигает максимума и затем медленно падает. Наиболее заметен (в масштабе рисунка) максимум на кривой, соответствующий  $r = 0,8R_p$ , в области значений  $t \approx 50$  мин, т. е. как раз там, где лежит минимум на кривой полного выхода  $\text{CO}$  из частицы, соответствующего условию  $dx_L/dt = 0$ .

Локальная концентрация  $\text{CO}$  максимальна в центре частицы и минимальна вблизи ее поверхности (см. рис. 2,б). Ход локальных кривых для различных  $r$  объясняется причинами, аналогичными высказанным при объяснении хода локальных кривых для  $\text{CO}_2$ . В отличие от локальных кривых для  $\text{CO}_2$  локальные концентрации  $\text{CO}$  после выключения подачи  $\text{CO}_2$  быстро падают за счет диффузионного выхода  $\text{CO}$  лишь до некоторого значения, после которого наблюдается медленный спад, объясняющийся процессом (6). При этом при каждом значении  $r$  имеет место соотношение  $x_{\text{CO}} + x_{\text{He}} = 1$ .

## ВЫВОДЫ

Предложена математическая модель процесса газификации пористой углеродной (коксовой) частицы. Процесс газификации частицы диоксидом углерода рассчитан при относительно невысокой постоянной температуре, равной  $800^\circ\text{C}$ . Поэтому процесс газификации описывался реакциями  $\text{C}_f + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}(\text{O})_L + \text{CO}$ ;  $\text{C}(\text{O})_L \rightarrow \text{C}_f + \text{CO}$ . Расчеты проведены для частиц радиусом 0,1 и 7,5 мм. Частицы предварительно выдерживались при высокой температуре в нейтральном газе. В зависимости от времени рассчитаны локальные и интегральные степени конверсии, распределения по радиусу концентраций газовых компонентов  $\text{CO}_2$ ,

СО и концентраций активных центров, занятых комплексами  $C(O)_L$  (атомами кислорода, соединенными с атомами углерода подвижной ионной связью). Показано, что после прекращения подачи  $CO_2$  процесс газификации продолжается в течение длительного отрезка времени, что объясняется задержкой во времени отрыва от поверхности пор комплексов  $C(O)_L$ . Продемонстрирована сложная картина газификации частицы в начальный период времени. Основные закономерности здесь объясняются главным образом растянутым во времени процессом заполнения активных центров комплексами  $C(O)_L$ . Стабилизация процесса достигается при условии  $dx_L/dt = 0$ . Для крупных частиц условие стабилизации достигается сначала для больших значений внутреннего радиуса  $r$  и затем с некоторой задержкой во времени для меньших  $r$ . Показано, что для крупных частиц значительное влияние на процесс газификации оказывают процессы диффузии реагентов по пористой структуре частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виленский Т. В., Хзмалян Д. М. Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1978.
2. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983.
3. Morell J. I., Amundson N. R., Park S. K. Dynamics of a single particle during char gasification // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45, N 2. P. 387–401.
4. Мейсон Э., Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986.
5. Jones J. M., Pourkashanian M., Rena C. D., Williams A. Modelling the relationship of coal structure to chair porosity // Fuel. 1999. V. 78. P. 1737–1744.
6. Zygourakis K., Ballal G. Evolution of pore surface area during noncatalytic gas — solid reactions. Experimental results and model validation // Ind. Engng Chem. Res. 1987. V. 26. P. 1796–1803.
7. Головина Е. С., Климов А. А. Об истинной кинетической константе гетерогенной газификации  $C + CO_2$  // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 4. С. 48–51.
8. Fritz O. W., Huttlinger K. J. Active sites and intrinsic rates of carbon gas reactions — a definite confirmation with the carbon — carbon dioxide reaction // Carbon. 1993. V. 31, N 6. P. 923–930.
9. Lizzio A. A., Jiang H., Radovic L. R. On the kinetics of carbon (char) gasification: reconciling models with experiments // Carbon. 1990. V. 28, N 1. P. 7–19.
10. Laurendau N. M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion // Prog. Energy and Combust. Sci. 1978. V. 4, N 4. P. 221–270.
11. Dutta S., Wen C. J., Belt R. J. Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere // Ind. Engng Chem. Process Des. Dev. 1977. V. 16. P. 20–30.
12. Huttlinger K. J., Fritz O. W. The carbon — carbon dioxide reaction: an extended treatment of the active-site concept // Carbon. 1991. V. 29, N 8. P. 1113–1118.
13. Hashimoto K., Silveston P. L. Gasification: Part 1. Isothermal, kinetic, control model for solid with a pore size distribution // AIChE Journal. 1973. V. 19. P. 259–267.
14. Гиршфельдер Дж., Кэртис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

Поступила в редакцию 16/XII 2002 г.