

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ГОРЕНИЯ И ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА И ТВЕРДОГО ТОПЛИВА (ОБЗОР)

Е. С. Головина

АО Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского, 117927 Москва ГСП-1

Изложен обзор литературных данных по экспериментальным и теоретическим исследованиям газификации углерода и твердого топлива в различных газовых средах при высоких температурах (до 1373 К). Описаны методы экспериментального исследования и теоретического описания. Дана теоретическая постановка задачи нестационарной газификации углерода. Приведено значение истинной кинетической константы газификации углерода двуокисью углерода.

Ключевые слова: углерод, двуокись углерода, активные центры, нестационарная газификация, кинетическая константа.

К настоящему времени сложились новые подходы к изучению механизма и закономерностей гетерогенных реакций горения и газификации углерода и твердого топлива.

Если в рамках диффузионно-кинетической теории гетерогенного горения и газификации углерода и топлива о закономерностях процесса судили по поведению только газовой фазы [1–4], то в настоящее время, наряду с газовой, учитывается и поведение твердой фазы. Для этого введено в рассмотрение понятие активных центров поверхности (ASA) или, шире, реакционно-активных центров (RSA) — величина активной поверхности, вступающей в реакцию. Реакционно-активная поверхность определяется концентрацией активных углеродных атомов, на которых образуется углеродно-кислородный комплекс, дающий при разложении газообразный продукт. К активным центрам (активной поверхности) для углерода относят границы базисной плоскости и дефекты структуры внутри нее.

Для определения реакционной поверхности используют методы хемосорбции и десорбции, точнее, метод мгновенной неустановившейся кинетики и метод температурно-программируемой десорбции.

Расход вещества в единицу времени, отнесенный к реакционно-активной поверхности или, иначе, к числу реакционно-активных атомов, определяет истинную скорость реакции.

Понятие активной поверхности ввели авторы работы [5] в шестидесятые годы, однако широко использоваться это понятие стало лишь с начала восьмидесятых годов. Наибольший интерес с этой новой точки зрения пред-

ставляют работы [5–7].

1. Опыты [5] проводились с газифицированной сажей путем хемосорбции окислителя при низких температурах и давлениях. Образцы проходили предварительную подготовку с целью дальнейшего определения полной активной поверхности (ASA) и общей поверхности (TSA). Образцы в виде слоя газифицированной сажи взаимодействовали с кислородом в кинетических условиях при температуре 625 °С до разной степени конверсии (от 0 до 35 %). В результате получались образцы с различным числом активных центров ASA. Эти образцы нагревали в вакууме до 950 °С в течение 3 ч для того, чтобы удалить образовавшийся оксид.

Общую поверхность полученных образцов определяли методом БЭТ. Далее на этой поверхности проводилась хемосорбция молекулы СО. Полную активную поверхность таких образцов определяли по количеству окислов на поверхности, образующихся в течение 24 ч при хемосорбции при температуре 300 °С и давлении 500 мкм рт. ст. При такой температуре газообразные окислы не образуются, а образуются только поверхностные комплексы. Образующийся комплекс возвращался при $T = 950$ °С в виде СО и СО₂ и пересчитывался на атом С. Допускалось, что комплекс существует на одном атоме углерода, лежащем в плоскости (100). Это означает, что атом углерода занимает площадь 8,3 Å. Газовый анализ выполнялся с помощью масс-спектрометра.

Далее проводились опыты по определению реакционной способности этих образцов при $T = 575$, 625 и 675 °С при парциальном дав-

лении кислорода 39 мкм рт. ст. Опыты были кратковременные, со степенью уноса $\approx 0,1\%$. Поэтому площадь общей поверхности, измеренная методом БЭТ, и площадь полной активной поверхности увеличивались незначительно.

Определив реакционную способность образца при указанных температурах, образец нагревали в вакууме до 950°C , чтобы десорбировать устойчивые кислородные комплексы. По материальному балансу десорбированных продуктов находили число кислородных комплексов.

Из этих данных и результатов, полученных для полной реакционной поверхности, можно было определить число свободных мест на поверхности и тем самым реакционную поверхность RSA и неоккупированную поверхность, т. е. $\text{RSA}=\text{TSA}$ (полная поверхность) – ASA (оккупированная поверхность).

Результаты показали, что если исходная общая поверхность (TSA), измеренная методом БЭТ, равнялась $76\text{ м}^2/\text{г}$, то активная поверхность исходного образца (ASA) составляла всего лишь $0,29\%$ TSA. После реакции при $T = 625^\circ\text{C}$ и степени конверсии 35% поверхность TSA равнялась $128\text{ м}^2/\text{г}$, а ASA — $\approx 4\text{ м}^2/\text{г}$. Это означает, что ASA возрастает в 18 раз, а TSA — только в два раза.

По этим данным рассчитывалась константа K_{O_2} скорости расхода O_2 и образования CO и CO_2 :

по уравнению

$$-\frac{dP_{\text{O}_2}}{dt} = K'_{\text{O}_2}(P_{\text{O}_2})\text{TSA} \quad (1)$$

при выборе полной поверхности, определенной методом БЭТ,

по уравнению

$$-\frac{dP_{\text{O}_2}}{dt} = K_{\text{O}_2}(P_{\text{O}_2})\text{ASA}(1 - \theta) \quad (2)$$

при выборе реакционно-активной поверхности RSA. Здесь θ — степень покрытия поверхности, т. е. $\text{ASA}(1 - \theta) = \text{RSA}$.

Был выбран первый порядок реакции. Газообразные продукты (CO и CO_2) образуются из неустойчивого окисла, при этом скорость их образования тормозится устойчивым кислородным комплексом на активной углеродной поверхности.

В табл. 1 приведены значения констант скоростей для реакций графитизированной са-

жи с O_2 при $T = 625^\circ\text{C}$ и различных степенях конверсии, отнесенных к общей поверхности, определенной методом БЭТ, и к неоккупированной поверхности

Видно, что константы скоростей, полученные по уравнению (1), монотонно возрастают с увеличением степени конверсии графита. Напротив, константы, определенные по уравнению (2), постоянны для степеней конверсии $3,3 \div 34,9\%$.

2. Работа [6] получила известность как методикой исследования RSA, так и своими результатами. Авторы ставили перед собой задачу определения скорости реакции с изменением степени конверсии.

Основное выражение для кинетики газификации углерода кокса в O_2 , CO_2 или H_2O авторы брали в виде

$$r_A = \frac{\sigma_s a R_{sp}}{M_C} = K'' C_{AS}, \quad (3)$$

где σ_s — плотность углерода; a — стехиометрический коэффициент; R_{sp} — удельная скорость газификации, ч^{-1} ; M_C — молекулярная масса углерода; C_{AS} — концентрация газообразного реагента на реакционной поверхности.

Удельную скорость газификации находили по формуле

$$R_{sp} = \frac{1}{1 - X_C} \frac{dX_C}{dt} [\text{ч}^{-1}],$$

где X_C — степень конверсии углерода,

$$X_C = \frac{(m_{\text{CO}} - m_C)}{m_{\text{CO}}},$$

m_C — сухая масса без золы. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dX_C}{dt} &= R_{sp}(1 - X_C) = K'' C_{AS} \frac{M_C}{\sigma_s a} (1 - X_C) = \\ &= K' C_{AS} (1 - X_C). \end{aligned}$$

Если процесс контролируется десорбцией (нулевой порядок реакции) или парциальное давление газа постоянно (избыток окислителя), концентрация газового реагента на реакционной поверхности определяется изотермой хемосорбции:

$$C_{AS} = K C_{ES},$$

где C_{ES} — концентрация активного углерода на реакционной поверхности, моль реакционно-го углерода/полное количество молей углерода. Тогда

Таблица 1

Степень уноса	$K'_i, 10^{-6} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$ (БЭТ)				$K_i, 10^{-3} \text{ c}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$ (неокупированная АСА)			
	K'_{O_2}	K'_{CO_2}	K'_{CO}	K'_C	K_{O_2}	K_{CO_2}	K_{CO}	K_C
0	5,2	2,4	2,7	5,1	9,8	4,8	5,4	10,2
3,3	11,0	3,2	9,0	12,2	5,1	1,4	4,3	5,7
6,4	16,3	3,7	20,1	23,8	4,5	1,1	5,7	6,8
8,5	21,3	4,5	26,5	31,0	5,0	1,0	6,0	7,0
14,4	27,4	6,0	33,1	39,1	4,5	1,0	5,9	6,9
20,8	34,4	7,1	38,0	45,1	4,9	0,9	5,4	6,3
25,8	39,8	9,2	48,8	58,0	4,8	0,9	5,9	6,8
34,9	40,7	11,0	59,1	70,1	4,9	1,0	5,8	6,8

$$\frac{dX_C}{dt} = KC_{ES}(1 - X_C)$$

или

$$\frac{dX_C}{dt} \frac{1}{1 - X_C} = KC_{ES} = R_{sp}$$

Отсюда константа $K = R_{sp}/C_{ES}$ [ч⁻¹] должна быть функцией только температуры и не должна зависеть от типа углерода, температурной обработки (пиролиза) и степени конверсии. Только в этом случае время, необходимое для полной или частичной газификации, можно получить интегрированием выражения, т. е.

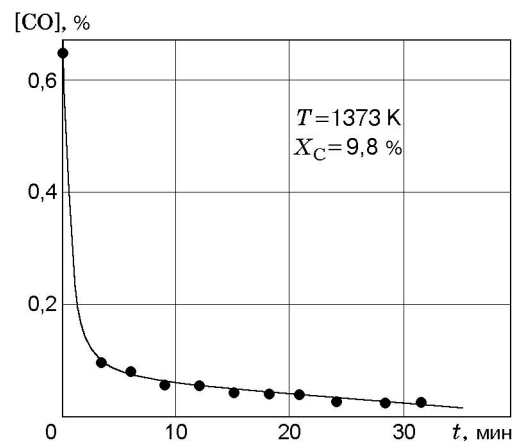
$$t = \frac{1}{K} \int_0^1 \frac{dX_C}{C_{ES}(1 - X_C)}$$

Для интегрирования надо знать связь между реакционной поверхностью углерода, определяемой через C_{ES} , и степенью его конверсии: $C_{ES} = \text{RSA}$ [м²/г или (мг С)/(г С)].

Таким образом, для определения K необходимо знать $C_{ES} \sim \text{RSA}$.

С этой целью была поставлена задача прямого экспериментального определения реакционно-активной поверхности RSA. Рекомендовано два метода: мгновенной, неустановившейся кинетики и температурно-программируемой десорбции.

Остановимся на первой методике. Газифицировался фиксированный слой с исходной массой 20 ÷ 70 мг и размером частиц менее 75 мкм. Использовался кварцевый проточный реактор диаметром 20 мм. Рабочий газ — двуокись углерода. Выбирался кокс битуминозного, саранского угля и лигнита. Перед опытом



Десорбция CO после завершения газификации CO₂+C

слой нагревали в химически чистом азоте до 1173 К, затем охлаждали в азоте до температуры опыта. Далее проходила газификация в CO₂ при нормальном давлении до разной степени конверсии. Продукты анализировались методом Бекмана. Определялась удельная скорость газификации. В результате опытов получены образцы с разной степенью конверсии. С этими образцами проводили кратковременные опыты по определению RSA следующим образом. После незначительной газификации в CO₂ (степень уноса ≈ 0,1 %) поток CO₂ замещался потоком химически чистого азота (200 см³/мин) при температуре реакции. Мгновенное непрерывное уменьшение содержания CO анализировалось методом Бекмана.

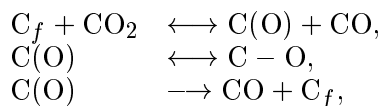
Типичный ход реакции для кокса битуминозного угля и кокса лигнита приведен на ри-

сунке. Площадь под кривой определяет активную поверхность реагирующего образца при данной степени конверсии.

Второй метод — температурно-программируемой десорбции — также применяли в опытах с фиксированным слоем коксов тех же углей в потоке CO_2 при $T = 575, 625, 650^\circ\text{C}$. Анализ продуктов проводился на масс-спектрометре.

После реакции до желаемой степени конверсии образец массой $200 \div 400$ мг охлаждали в реагирующем газе до 393 K , затем его «замораживали» («замораживать» лучше не в рабочем газе, а в инертном). Остатки CO_2 удаляли из системы аргонном высококой чистоты. Далее образец нагревали в потоке аргона при постоянной скорости нагрева 5 K/мин до 1273 K и выдерживали в этих условиях 2 ч для полной десорбции CO и CO_2 . Эти спектры давали полную поверхность и полный комплекс C—O , образующийся во время газификации.

Далее определялся устойчивый промежуточный окисел. Выбран следующий механизм реакции:



где C_f — углерод топлива. Допускалось, что устойчивый комплекс находится в равновесии с промежуточным. После газификации в CO_2 (степень уноса $0,1\%$) при заданных температуре и степени конверсии вводился поток инертного газа для того, чтобы десорбировать устойчивый промежуточный окисел C—O образующийся во время газификации.

Данные, полученные для полного и устойчивого комплексов, позволяли найти реакционно-активный комплекс:

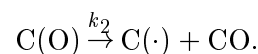
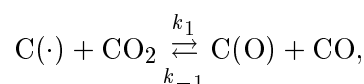
$$\text{RSA} = (\text{полный C—O}) - (\text{устойчивый C—O}).$$

В экспериментах определялось изменение RSA в зависимости от степени конверсии. В табл. 2 дано сравнение полного, устойчивого и реакционно-активного комплексов для кокса, частично газифицированного двуокисью углерода.

3. Большое внимание исследованиям по определению активных реакционных центров и истинных кинетических констант уделяет немецкая школа (Университет Карлсруа, [7] и др.). Их основная точка зрения состоит в том,

что концепция активных мест для ведущих гетерогенных реакций надежно подтверждена к настоящему времени и только с этих позиций можно определять истинные кинетические характеристики и скорости гетерогенного горения и газификации.

В своих экспериментальных исследованиях авторы [7] следовали механизму



Результаты исследований показывают, что изучение гетерогенных реакций $\text{C}+\text{CO}_2$ возможно только на основе изучения поведения поверхностных окислов, которые потенциально могут вступить в реакцию на поверхности ASA; истинная скорость реакции не зависит от парциального давления CO_2 и степени конверсии. Авторы подтверждают, что истинная скорость реакции не зависит и от типа углерода при отсутствии каталитически активных присадок.

4. Литературные данные по гетерогенной газификации показывают, что большой разброс значений кинетических характеристик российских углей, достигающий нескольких порядков величин, является следствием определения их путем отнесения массы прореагировавшего топлива или углерода за единицу времени при газификации к исходной массе или исходной поверхности, а не к реакционно-активной поверхности. Приведение в порядок этих данных является важной прикладной и научной задачей. Определение истинных кинетических характеристик требует, прежде всего, определения истинной реакционной поверхности для заданной реакции ($\text{C}+\text{CO}_2+\text{O}_2$ и $\text{C}+\text{H}_2$). Такие данные для реакции $\text{C}+\text{CO}_2$ приведены в [8]. Напомним, что для константы газификации получено соотношение

$$K_g = 10^{12} \exp\left(-\frac{91000}{RT}\right) [\text{с}^{-1}].$$

Для определенного рода топлива нормы расчета котельных агрегатов крайне нуждаются в таких общих сведениях. Построение нестационарной диффузионно-кинетической теории горения также невозможно без этих данных.

В свое время в [9] была дана постановка нестационарной диффузионно-кинетической

Таблица 2

Полный, устойчивый и реакционный комплексы C—O, образующиеся на коксах, частично газифицированных в CO₂

X_C	Общий комплекс C—O, (мг C)/(г C)	Устойчивый комплекс C—O, (мг C)/(г C)	RSA, (мг C)/(г C)	Доля RSA от общего комплекса C—O, %
Битуминозный уголь (1093 К)				
0,10	12,7	7,3	5,4	42,5
0,35	23,9	16,7	7,2	30,1
0,80	72,4	63,1	9,3	12,8
Саранский кокс (1133 К)				
0,12	2,4	0,4	2,0	83,8
0,24	2,7	0,5	2,2	81,5
0,47	4,3	0,7	3,6	83,7
0,84	6,7	1,3	5,4	80,6
Лигнит (953 К)				
0,14	34,7	23,1	11,6	34,0
0,48	45,2	23,3	21,9	48,2
0,87	80,9	44,1	36,8	45,5

задачи. Однако учет поведения твердой фазы в реакции сводился к учету плотности и пористости реагирующего угля, что, как показано выше, не позволяет определять истинные кинетические характеристики. Поэтому задача, поставленная в [9], требует нового рассмотрения, которое сводилось бы к учету в системе уравнений, описывающих процесс, истинной реакционной поверхности, истинной доли материала, участвующего в реакции в различных режимных условиях, и, прежде всего, необходимо определение функциональной связи числа активных центров со степенью конверсии твердой фазы, т. е. выявление зависимости числа активных центров от степени конверсии: $C_V \approx f(X_C)$. Это, в свою очередь, позволяет найти связь скорости процесса со степенью конверсии:

$$K_g = \frac{1}{1 - X_C} \frac{dX_C}{dt} = K C_V.$$

Ниже приводим такую постановку нестационарной задачи (см. научный отчет ЭНИН, 1997, № 4, автор Е. С. Головина).

5. Газификация углерода (кокса топлива) с учетом конверсии твердой фазы — нестационарная диффузно-кинетическая задача.

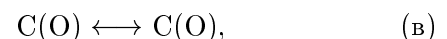
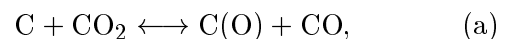
Сферическая частица углерода радиусом R реагирует с потоком CO₂. Имеют место кинетический режим и молекулярный перенос CO₂. Для первого порядка реакции по газовой и твердой фазам скорость реакции равна

$$\mathcal{K} = K C_V C \left[\frac{\text{моль}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}} \frac{\text{г}}{\text{г}} \right],$$

где K — константа скорости реакции, с⁻¹; C_V — число активных центров углерода, грамм реакционно-активного углерода/ грамм полного углерода в образце; C — концентрация газовой фазы, моль/см³, или концентрация газовой фазы на реакционной поверхности, моль газа/моль углерода. Для нулевого и псевдонулевого порядков (избыток окислителя, высокие давления)

$$\mathcal{K} = K C_V [\text{г}/(\text{г} \cdot \text{с})].$$

Согласно кислородно-обменному механизму реакции



где промежуточный окисел C(O) может быть устойчивым (а) и может образовывать газообразный продукт (б). Скорость процесса определяется количеством образовавшегося газообразного продукта (СО).

Диффузия в свободном пространстве к сфере радиусом $r = R$ в нестационарных условиях при отсутствии вторичных реакций в газовой фазе, как это имеет место в нашем случае, описывается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right),$$

где

$$D_{12} = \frac{2,63 \cdot 10^{-3} \sqrt{T^3(M_1 + M_2)/2M_1M_2}}{p\sigma_{12}^2\Omega_{12}T_{12}^*}$$

— коэффициент бинарной диффузии, p — общее давление, атм, $T_{12}^* = kT/\varepsilon_{12}$, k — постоянная Больцмана, M_1 и M_2 — молекулярные массы компонентов (в нашем случае CO_2 и СО), σ_{12} , ε_{12}/k — параметры потенциальной энергии молекул 1 и 2, Ω_{12} — потенциал взаимодействия.

В случае, когда работают микропоры пористого тела, коэффициент диффузии должен отражать и кнудсеновское течение. Тогда коэффициент диффузии будет определяться выражением

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\xi} \frac{1}{1/D_{Kn} + 1/D_{12}},$$

где $D_{Kn} = (2/3)r_p\sqrt{8RT/M\pi}$, r_p — радиус поры, M — молекулярная масса компонента, ε — пористость, ξ — коэффициент извилистости. Для внутреннего объема частицы диффузия CO_2 описывается соотношением

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} (D_i^{1,2}(X_C)) \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{2}{r} D_i^{1,2}(X_C) \frac{\partial C_i}{\partial r} - K_i C_V C_i,$$

где C_i — концентрация CO_2 в твердой фазе, моль/см³; C_V — число активных центров углерода, г/г; K_i — константа скорости реакции, с⁻¹; $D_i = D_{12}\varepsilon^2$, D_{12} — диффузия в свободном пространстве; по данным [10] при $\varepsilon = 0,2$ $D_i = 2,2 \cdot 10^{-3} (T/T_0)$ [см²/с].

При первом порядке по каждому компоненту изменение степени конверсии X_C (расход твердой фазы) находится по формуле

$$\frac{\partial X_C}{\partial t} = K_i C_V C_i (1 - X_C) \frac{M}{\gamma} \quad [\text{с}^{-1}],$$

где M — молекулярная масса, г/моль; γ — плотность, г/см³; M/γ — (г/моль)/(см³·г), $C_i M/\gamma$ — безразмерная концентрация. Для нулевого порядка по газовому компоненту

$$\frac{\partial X_C}{\partial t} = K_i C_V (1 - X_C) \quad [\text{с}^{-1}].$$

Удельная скорость газификации определяется выражением

$$\frac{1}{1 - X_C} \frac{dX_C}{dt} = \frac{dm_C}{dt} \frac{1}{m_C} = K_g,$$

где

$$K_g = -\frac{1}{m_C} \frac{dm_C}{dt}, \quad X_C = \frac{(m_C)_0 - m_C}{(m_C)_0}.$$

Рассмотрим условия для потоков:

а) $-D_{12} \frac{\partial C}{\partial r} = K C_V R C_R - D_i(X_C) \frac{\partial C_i}{\partial r}$ при $r = R$;

б) поскольку температура реакции низка, а концентрация СО мала, можно опустить стефановский поток и на границе допустить

$$-D_{12} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_R + D_{12}(X_C) \frac{\partial C_i}{\partial r} = \mp \gamma R \frac{dR}{dt};$$

в) $C_i = C_{iR}$ при $r = R$, значение $C_V = f(X_C)$ определяется экспериментально.

Задача решается с использованием компьютера.

6. Обратимся к работам недавнего времени, на которых сосредоточено внимание ученых.

Наиболее полно эти исследования представлены в трудах международных симпозиумов и семинаров. Среди последних следует, прежде всего, назвать 27-й Международный симпозиум по горению и взрыву (University of Colorado, August 2-7, 1998) [11] и XII Симпозиум по горению и взрыву (11-15 сентября 2000 г., Черногловка) [12].

Основное направление докладов, представленных на XII Симпозиуме в Черногловке, — горение (гетерогенное и гомогенное). Надо, однако, заметить, что в разделе «Горение» рассматривались в основном конденсированные системы — твердофазное взаимодействие, взрывчатые вещества и пороха. В данном же обзоре рассматривается лишь традиционное технологическое горение. Оно на симпозиуме было представлено очень скупо. Это, прежде

всего, работа [13] по макрокинетическим константам процессов разложения NO, CO, H₂O в восстановительной пылегазовой среде при сжигании и газификации полидисперсной пыли. В [13] изучено образование NO из азота топлива; определена макрокинетическая константа разложения NO на угле:

$$K_{\text{NO}} = 24,3 \cdot 10^3 \frac{6344}{T} \left[\frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}} \right];$$

показано, что закономерности разложения не зависят от типа угля. Исследовался также процесс восстановления CO₂ и H₂O на угле, однако для этих процессов константы не представлены, хотя закономерности газообразования для этих реакций приведены для температур 1300 ÷ 2100 К.

В работе [14] с целью получения синтез-газа изучалось парциальное окисление углеводородных газов, метана и смеси газов, близких к углеводородному сырью (CH₄, C₂H₂, C₃H₈). Процесс позволяет получить синтез-газ, при этом выделяется значительное количество тепла, поэтому авторы относят его к процессам горения. Авторы провели термодинамическое и кинетическое моделирование такой смеси по детальному механизму высокотемпературных гомогенных реакций, предложенному в [14]. Расчеты выполнены для воздушной смеси при давлениях 5 ÷ 25 атм, температурах 300 ÷ 900 К и коэффициентах избытка воздуха 0,3 ÷ 0,56. Расчеты показали, что для организации процесса в реальной камере при начальной температуре 900 К коэффициент избытка воздуха должен быть не менее 0,45, так как в этом случае время выхода продуктов сгорания на равновесный состав составляет 10⁻² с, что позволяет организовать процесс в реальной камере сгорания.

На 27-м Международном симпозиуме по горению и взрыву представлено значительное количество работ, связанных с изучением процессов борьбы с окислом NO. Так, в работе [15] экспериментально и численно изучено влияние углеводородов на конверсию NO—NO₂ в проточном реакторе; исследовано влияние времени и температуры. Использовались пять углеводородов — метан, этан, этилен, пропан, пропен: NO (20 ppm)/воздух/углеводород (50 ppm), время измерения 0,16 ÷ 1,46 с, температура 600 ÷ 1100 К. Экспериментально установлено, что этилен и пропан эффективно окисляют NO до NO₂; метан менее эффективен; пропан дает наилучшие результаты при наиболее низких

температурах. Расчетами показано, что окисление NO до NO₂ происходит согласно реакции NO+HO₂ =NO₂+OH. Наиболее эффективны углеводороды, которые во время реакции образуют радикалы OH и атом O. Пропан дает наибольшую конверсию NO—NO₂ при наиболее низких температурах (у авторов это 600 К).

В работе [16] показано влияние размера частиц и давления на конверсию топливного азота до NO в пограничном слое отдельной частицы при выделении летучих. Поле температур внутри частицы было неоднородным. Изучалось влияние размера частицы, типа топлива, температуры газа, концентрации O₂. Показана тенденция к уменьшению образования NO с увеличением давления для частиц размером 80 мкм, горящих в газе, содержащем 10 % O₂ (по массе) при T = 1350 К. Значения давления не указаны.

В работе [17] рассмотрена реакция C+NO в присутствии O₂. Реакция NO с чистым углеродом и с аморфным C¹³ изучалась при T = 850 °С в присутствии O₂. Предварительное изучение показало, что некоторое количество азота из NO задерживается на поверхности углерода в виде комплекса C(N) и играет важную роль в реакции C+NO. Присутствие O₂ значительно увеличивает скорость реакции восстановления NO, а аккумуляция комплекса C(N) на поверхности значительно уменьшается с увеличением концентрации O₂. При реакции комплекса C(N) с O₂ при T = 850 °С продуктом на ранней стадии является N₂, а на поздней стадии — NO. Кислород снимает комплекс C(N) с поверхности углерода, образуя газообразный продукт.

В работе [18] изучался порядок реакции NO—C при газификации. Так как гетерогенное взаимодействие NO с C является важным процессом в разложении NC при горении, надо знать порядок реакции NO с углеродом при различных температурах и давлениях в кинетическом режиме. Авторы показали, что порядок реакции увеличивается от нулевого до первого при увеличении температуры. При низких температурах скорость реакции определяется десорбцией и является слабой функцией концентрации NO; при высоких температурах порядок реакции первый (определяется прямыми атаками NO), в промежуточной области порядок реакции определяется суммой двух процессов.

В работе [19] весовым методом изучалась

реакция кокс — азот при низкотемпературном окислении при $T = 873$ К в среде кислорода (2 %) и гелия. Спектральным методом и с помощью высокоскоростной хроматографии определялись продукты NO , NO_2 , CO , CO_2 , N_2 и HCN в газовой фазе. Взаимодействие кокса с N дает N_2 с незначительным количеством NO и HCN , которое примерно постоянно при горении. При низких температурах N_2O не образуется, и авторы считают, что HCN является первичным продуктом, образующимся при гетерогенном окислении, а не при медленном или вторичном выделении летучих. Согласно данным элементного анализа частично окисленных образцов кокса азот преимущественно остается в коксе, когда углерод окисляется. Анализ показал, что обогащение кокса азотом является поверхностным эффектом, наблюдающимся при увеличении содержания N . При низких температурах обогащение кокса вызвано в основном увеличением отношения $[\text{NO}]/([\text{CO}_2] + [\text{CO}])$.

В [20] исследовали источники появления несгоревшего углерода в летучей золе, полученной при горении мелкодисперсного угля с низким содержанием окислов NO_x . Установлено, что несгоревший углерод в летучей золе состоит из смеси сажи и кокса. Как показали лабораторные анализы образцов, содержание углерода увеличивается с уменьшением концентрации NO_x . Эксперименты включали случаи с высоким содержанием NO_x и четыре случая с низким его содержанием, а именно: 1) короткая стадия горения (0,5 с), 2) длинная стадия горения (1,5 с), 3) горение с низким содержанием NO (медленное смешение), 4) стадия догорания, использующая уголь как догорающее топливо. Сравнением основного случая, когда использовались предварительно перемешанные уголь и воздух, со случаем с длинной (по времени) стадией горения установлено, что концентрация NO изменяется от 900 ppm до менее чем 200 ppm, а углерод в золе увеличивается от 4 до 30 %. Летучая зола в стадии горения представляла собой смесь больших совокупностей золы, пористого кокса и сферических частиц минеральной золы, в то время как в зоне догорания отсутствовали большие скопления золы. Для всех лабораторных условий содержание углерода в частицах диаметром более 10 мкм было выше, чем в частицах размером $1 \div 1,25$ мкм.

В [15] изучался эффект снижения эмиссии

N_2O из горящего циркулирующего слоя топлива с помощью инъекции вторичного топлива. Исследование проводилось в циркулирующем взвешенном слое в пилотной установке диаметром 161 мм и высотой 6,2 м. Изучались три вида вторичного топлива (метан, этан и пропан) и две позиции инъектирования (350 мм и 1372 мм ниже подъема). Более 70 % восстановления N_2O легко достигалось при инъектировании этана или пропана. Однако при использовании метана восстанавливалось только 30 % N_2O из-за неполного горения метана. Снижение эмиссии N_2O инъектированием любого вторичного топлива всегда сопровождается небольшим увеличением эмиссии NO_x . Инъектирование метана вызывает самое большое увеличение концентрации NO_x . Численное моделирование показало, что тепловое разложение N_2O менее эффективно, чем снижение содержания N_2O с помощью механизма радикальных реакций. Результаты расчетов указывают, что для снижения эмиссии N_2O метан менее эффективен, чем этан.

В [21] изучали кинетику восстановления NO коксом. Гетерогенная реакция NO с коксом угля является базисной как для горения, так и для процессов очистки продуктов после горения до допустимой эмиссии NO . Изучение этой реакции важно также для понимания механизма образования и разложения NO во время горения угля. В экспериментах использовался кокс ряда углей (от лигнита до битуминозных углей с низким содержанием летучих). Исследование проводилось в слоевом реакторе при $T = 723 \div 1173$ К. Изучались также графит и коксовый уголь. Температура, необходимая для конверсии 50 % NO , изменялась от 870 К для угля до 1100 К для графита при одинаковых условиях. Для всех изученных коксов найден первый порядок по парциальному давлению NO ; энергия активации изменялась в интервале $100 \div 160$ кДж/моль при низких температурах и в интервале $190 \div 250$ кДж/моль при высоких температурах. Авторы считают, что различие определяется изменением механизма реакции или стадией, определяющей процесс. Реакционная способность коксов, по-видимому, зависит не только от органических составляющих кокса, но и от минеральной части, прежде всего от CaO .

В [22] экспериментально исследовалось влияние углеводородов, температуры реакции и времени на конверсию $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ в квар-

цевом проточном реакторе при атмосферном давлении. Также были проведены кинетические расчеты. Изучалось пять углеводородов: метан, этилен, этан, пропан, пропен. В экспериментах измерялись концентрации компонентов в проточном реакторе для смеси NO (20 ppm)/воздух/углеводород (50 ppm) при продолжительности экспериментов $0,16 \div 1,46$ с и температурах $600 \div 1100$ К. В расчетах оценивалась эволюция во времени NO, NO₂, углеводородов и промежуточных углеводородов. Химический механизм включал в себя 649 обратимых реакций для 126 компонентов. Экспериментально установлено, что этилен и пропан эффективно окисляют NO до NO₂, в то время как метан менее эффективен. Согласно расчетам все пять углеводородов окисляют NO до NO₂ через реакцию $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$ и наложение окисления RO₂ HORO₂ отрицательно влияет на процесс.

Наиболее эффективны те углеводороды, которые дают высокорекреационные радикалы (т. е. OH, атом O). Они содействуют окислению углеводорода и ведут к дополнительному образованию HO₂. С другой стороны, если углеводород «производит» радикалы, такие как метил, которые тормозят окисление кислородом, тогда эти радикалы снижают содержание NO. Экспериментальные результаты показали, что эффективность углеводородов заметно изменяется с температурой и только в области низких температур; пропан более эффективен в процессе конверсии NO—NO₂. Эта способность главным образом обязана гидропероксипропилу и реакции O₂.

Приведенные в обзоре сведения, естественно, не исчерпывают всех вопросов гетерогенного горения и газификации. Наиболее важной задачей является определение истинных кинетических констант для коксов российских углей и составление полной таблицы этих данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Горение** углерода / А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, О. А. Цуханова и др. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
2. **Хитрин Л. Н.** Физика горения и взрыва. М.: Изд-во МГУ, 1957.
3. **Канторович Б. В.** Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
4. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
5. **Leine N. R., Vastola F. Y., and Walker P. L.** The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction // J. Phys. Chem. 1969. V. 67, N 10. P. 2030–2034.
6. **Lizzo A., Hong Jiang, and Radovic R.** On the kinetics of carbon (char) gasification: reconciling model with experiments // Carbon. 1990. V. 28, N 1. P. 7–19.
7. **Fritzland O. W. and Huttlinger K. Y.** Active sites and intrinsic rates of carbon-gas reaction // Carbon. 1993. V. 31, N 6. P. 923–938.
8. **Головина Е. С., Климов А. А.** Об истинной кинетической константе гетерогенной газификации C+CO₂ // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 4. С. 48–51.
9. **Хитрин Л. Н.** О нестационарных диффузионно-кинетических процессах в гетерогенных системах // Химия твердого тела. 1967. № 6. С. 110–117.
10. **Головина Е. С.** О коэффициенте диффузии газа в углеводе // Докл. АН СССР. 1952. ТХХХV, № 1. С. 141–144.
11. **27th International Symposium on Combustion**, University of Colorado at Boulder, August 2–7, 1998: Abstr. of Symp. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1999.
12. **Химическая физика процессов горения и взрыва.** XII Симпозиум по горению и взрыву, 10–15 сентября 2000 г. Черногоровка, 2000.
13. **Бабий В. И., Буланов Д. В., Артемьев В. П.** Макрокинетические константы процесса разложения NO, CO₂ и H₂O в восстановительной пылевидной среде // XII Симпозиум по горению и взрыву. Черногоровка, 2000. Технология. С. 120.
14. **Борисов А. П., Скачков Г. И., Трошин К. Я.** Кинетика воспламенения и горения простейших углеводородных топлив C₁–C₃ в воздушных смесях // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 9. С. 45.
15. **Matsunaga M. H. N., Marinov N. M., Pitz W. J.** An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO—NO₂ conversion in a flow reaction // 27th Intern. Symposium on Combustion: Abstract. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1999. P. 119.
16. **Carlos A., Cugel Veras.** Effect of petrole size and pressure on the conversion on fuel N in to NO in the boundary layer during devolatilization stage of combustion // Ibid. P. 11.
17. **Chambrien P., Kyatani T., and Tamita A.** C—NO reaction in the presence of O₂ // Ibid. P. 12.
18. **Aarne I., Sunberg E. M.** A study of the reaction order of the NO-carbon gasification. Reaction // Ibid. P. 13.
19. **Achman P. J., Haynes B. S.** The rate of char-nitrogen in low temperature oxidation // Ibid. P. 19.

20. **Veranth J. M., Pershing D. W., Sarafim A.** Sources of unburdened carbon in the lay 1sh. Produced from low-NO_x pulverized coal combustion // Ibid. P. 36.
21. **Feng Guo, Hecker W. C., et al.** Kinetic of NO reaction by cher: Effects of coal Ra // Ibid. P. 78.
22. **Marinov N. M., Pitz W. J., et al.** Chemical kinetic modelling of a methane opposed plow diffusion flame and comparison to experiment // Ibid. P. 41.

Поступила в редакцию 15/V 2001 г.
