

К РАСЧЕТУ СКОРОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА С УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

А. М. Головин, В. Р. Песочин

(Москва)

Известно, что лимитирующей стадией, определяющей скорость горения угольных частиц в высокотемпературной среде, оказывается взаимодействие углерода с углекислым газом с образованием окиси углерода, вступающей в реакцию с кислородом на некотором удалении от поверхности частиц.

Обширные экспериментальные исследования по газификации углерода в области температур от 1800 до 3400 К и давлений от 0,1 до 4 МПа систематизированы в [1]. Эксперименты проводились следующим образом: образец в форме графитового шара, подвешенный на специальных автоматических весах, помещали в кварцевую реакционную трубку цилиндрической формы вдали от частицы и с некоторым расширением вблизи от нее; образец обдувался специально приготовленной смесью азота и углекислого газа при температуре 300 К. Образцы нагревали СВЧ-генератором, обеспечивающим нагрев углеродной частицы диаметром 1,25—1,5 см до температуры 3500 К.

Таким образом, эксперименты проводили в сильно неизотермических условиях, что затрудняет математическую обработку результатов экспериментов и анализ констант скоростей гетерогенной химической реакции восстановления углекислого газа до окиси углерода в рассматриваемом диапазоне изменения температур и давлений.

В работе [2] исследовалась интенсивность теплоотдачи при обтекании капли в высокотемпературном воздушном потоке. Эксперимент проводился в диапазоне чисел Рейнольдса $Re = 25 \div 2000$. При малых числах Re , рассчитанных по среднemasсовой скорости w на поверхности испаряющейся частицы, удовлетворяющих условию $Nu_f \gg Re$ (Nu_f — число Нуссельта), экспериментальные исследования приводят к следующему результату:

$$Nu_f = \frac{\kappa_\infty}{\kappa_f} Nu_\infty = - \frac{\kappa_a}{\kappa_f} \frac{a}{T_a - T_\infty} \int_0^\pi \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \sin \theta d\theta = 2 + 0,57 \sqrt{Re_m Pr_f^{1/3}}, \quad (1)$$

$$Re_m = 2\rho_\infty u_\infty a / \mu_f,$$

где Pr — число Прандтля; ρ , T , u , μ , κ — плотность, температура, скорость, динамическая вязкость и теплопроводность газа; θ — угол между направлением скорости невозмущенного потока и радиус-вектором, проведенным из центра сферической частицы радиуса a ; индексы ∞ , a и f относятся к параметрам, вычисленным вдали от частицы, на ее поверхности и по средним значениям температуры $(T_a + T_\infty)/2$ и концентраций $(c_a + c_\infty)/2$ между поверхностью частицы и областью вдали от нее; Re_m — модифицированное число Рейнольдса, определяемое по плотности вдали от частицы ρ_∞ и динамической вязкости μ_f по указанным выше средним значениям температуры и концентрации. Число Re определяется по той же формуле, что Re_m , с заменой u_∞ на w .

Формула (1) практически совпадает с результатами работы [3], в которой в отсутствие испарения с поверхности частицы коэффициент перед $\sqrt{Re_m}$ принят равным 0,60. При малых перепадах температуры между поверхностью частицы и областью вдали от нее подобные формулы неоднократно предлагались ранее [4]. Область применимости этих формул соответствует $Re_m \gg 1$. Чтобы обеспечить правильный предельный переход к случаю $Re_m = 0$ и рассматривать эту формулу как ин-

Re _∞	Nu _{R∞} при τ _a		
	→1	0,5	0,25
1	2,50 (2,23)	2,03 (1,88)	1,77 (1,53)
10	3,58 (3,32)	2,99 (2,92)	2,67 (2,54)
20	4,23 (4,02)	3,57 (3,61)	3,21 (3,14)
50	5,53 (5,41)	4,73 (4,98)	4,28 (4,31)

терполяционную, ее следует несколько видоизменить:

$$Nu_{R\infty} = \frac{2}{T_a - T_\infty} \int_{T_\infty}^{T_a} \frac{\kappa(T)}{\kappa_\infty} dT + 0,57 \sqrt{Re_\infty} \frac{\mu_f}{\mu_\infty} Pr_f^{1/3}.$$

Здесь и далее введем индексы R или G , если конвективный поток в окрестности частицы будет вызываться соответственно вынужденной или естественной конвекцией, а Nu_f или Nu_∞ без индексов соответствуют случаю совместного действия вынужденной и естественной конвекции.

Полагая, что $\mu/\mu_\infty = \kappa/\kappa_\infty = (T/T_\infty)^{1-\alpha}$, можно получить

$$Nu_{R\infty} = \frac{2}{2-\alpha} \frac{\tau_a^{2-\alpha} - 1}{\tau_a - 1} + 0,57 \sqrt{Re_\infty \tau_f^{1-\alpha}} Pr_f^{1/3}, \quad (2)$$

$$\tau_a = T_a/T_\infty, \quad \tau_f = T_f/T_\infty, \quad Re_\infty = 2\rho_\infty u_\infty a / \mu_\infty.$$

Сравнение значений $Nu_{R\infty}$, вычисленных по (2), с результатами [5] численных расчетов теплового потока на поверхность сферической частицы в потоке аргоновой плазмы ($\alpha = 0,2$, $Pr = 0,672$) представлено в таблице, где цифры в скобках соответствуют [5].

Второе обстоятельство, осложняющее математическую обработку результатов измерений [1], — необходимость учета влияния естественной конвекции на скорость тепло- и массообмена. Известное выражение для числа Нуссельта [6] для случая естественной конвекции на поверхность шара при малых перепадах температуры ($|T_a - T_\infty| \ll T_a$).

$$Nu_G = 2 + 0,6 Gr_\infty^{1/4} Pr^{1/3}, \quad (3)$$

$$Gr_\infty = \frac{8a^3}{\mu_\infty^2} \rho_\infty^2 g |\tau_a - 1|,$$

можно обобщить на случай больших перепадов температуры, полагая, что температурный фактор в задачах о вынужденной и естественной конвекции, как и в случае обтекания полубесконечной пластины [7], будет одним и тем же. Тогда получаем выражение

$$Nu_{G\infty} = \frac{2}{2-\alpha} \frac{\tau_a^{2-\alpha} - 1}{\tau_a - 1} + 0,60 \sqrt{\tau_f^{1-\alpha}} Gr_\infty^{1/4} Pr_f^{1/3}. \quad (4)$$

В [6] область применимости выражения для Nu_G соответствует условию $1 \ll Gr_\infty^{1/4} Pr^{1/3} < 200$. В меньшем диапазоне изменения чисел Re и Gr при малом перепаде температур соответствующие выражения для чисел Нуссельта аппроксимируются формулами [8] с коэффициентами, несколько отличающимися от приведенных выше:

$$Nu_R = 2 + N_R = 2 + 0,493 \sqrt{Re}, \quad 10 < Re < 1,8 \cdot 10^3,$$

$$Nu_G = 2 + N_G = 2 + 0,392 Gr^{0,25}, \quad 1 < Gr < 10^5.$$

В [8] рассматривается теплопередача при смешанной конвекции на поверхности шара. Результаты эксперимента для совпадающих потоков представлены на рис. 1.

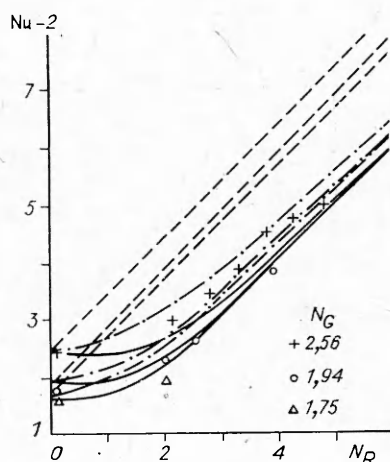


Рис. 1.

Ниже предлагается описывать теплообмен при смешанной конвекции следующим образом:

$$Nu - 2 = (N_R^4 + N_G^4)^{1/4}. \quad (5)$$

Формула, аналогичная (5), при $Pr \gg 1$ предложена в работе [9] при рассмотрении теплообмена смешанной конвекцией на пластине. Результаты соответствующих расчетов по этой формуле представлены на рис. 1 сплошными кривыми. Для сравнения штрихпунктирной кривой изображена зависимость

$$Nu - 2 = \sqrt{N_R^2 + N_G^2} \quad (6)$$

и штриховыми — зависимость

$$Nu - 2 = N_R + N_G. \quad (7)$$

Формула (7) с заменой Nu на число Шервуда Sh предложена в работе [10] при рассмотрении массообмена с поверхности шара. Как видно из сравнения этих кривых с экспериментальными данными [8], наилучшее согласие обеспечивается выражением (5).

В [11] рассматривается смешанная конвекция без учета переноса тепла диффузией в предположении постоянства коэффициентов переноса для вертикальной пластины. Показано, что Nu_x/Sh_x — отношение локальных чисел Нуссельта и Шервуда, определяемых по расстоянию x от кромки пластины при $Pr = 0,72$. Так, при значениях числа Шмидта $Sc = 0,6$ $Nu_x/Sh_x = 1,06; 1,07; 1,08$ и $1,09$ при $Gr_x/Re_x^2 = 0,1; 1; 10$ и 100 , а для тех же значений Gr_x/Re_x в случае $Sc = 0,9$ имеем $Nu_x/Sh_x = 0,93; 0,92, 0,91$ и $0,91$ соответственно.

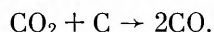
Принимая во внимание перечисленные выше результаты, в настоящей работе массообмен между сферической частицей и натекающим потоком при значительных перепадах температуры между поверхностью частицы и областью вдали от нее предлагается описывать следующим образом:

$$Sh_\infty = \frac{2}{2-\alpha} \frac{\tau_a^{2-\alpha} - 1}{\tau_a - 1} + 0,57 \sqrt{\tau_f^{1-\alpha}} (Re_\infty^2 + Gr_\infty)^{1/4} Sc_f^{1/3}. \quad (8)$$

В (8) первый член соответствует удвоенному безразмерному градиенту концентрации в отсутствие натекающего потока при допущении, что $\rho D / (\rho_\infty D_\infty) = \kappa / \kappa_\infty = (T/T_\infty)^{1-\alpha}$. Осредненный по поверхности диффузионный поток массы j_a углекислого газа к единице поверхности углеродного шара

$$J = \langle -j_{an} \rangle = \frac{1}{2} Sh_\infty \frac{\rho_\infty D_\infty}{a} (c_\infty - \langle c_a \rangle).$$

Здесь D , c — коэффициент диффузии и безразмерная массовая концентрация углекислого газа; индекс n означает проекцию вектора на направление внешней нормали к элементу поверхности шара, угловые скобки — осреднение по поверхности. На поверхности шара происходит реакция



Плотность i полного потока CO_2 определяется суммой конвективного и диффузионного потоков:

$$i = j + \rho cv.$$

На поверхности шара плотности потоков CO_2 и CO , обозначаемые соот-

ветственно i и i' , связаны стехиометрическим соотношением

$$\frac{i_a}{M} = -\frac{i'_a}{2M'}$$

где M и M' — молекулярные массы CO_2 и CO соответственно. Поэтому

$$\rho_a v_a = i_a + i'_a = -\xi i_a, \quad \xi = 2M'/M - 1.$$

Следовательно, плотности полного и диффузионного потоков для рассматриваемой реакции связаны следующим образом:

$$i_a = j_a / (1 + \xi c_a).$$

Осредненный по поверхности шара полный поток CO_2

$$I = \langle -i_{an} \rangle = \frac{1}{2} \text{Sh}_{\text{CO}_2} \frac{\rho_\infty D_{\text{CO}_2}}{a} \left\langle \frac{c_\infty - c_a}{1 + \xi c_a} \right\rangle. \quad (9)$$

Принимая во внимание, что $\xi = 12/44$, а безразмерная массовая концентрация CO_2 на поверхности шара в рассматриваемых экспериментах не превышала 0,55, можно пренебречь величиной ξc_a в формуле (9).

Массовый поток с поверхности углеродного шара K связан с поступающим к поверхности потоком CO_2 следующим из стехиометрии соотношением:

$$K = \xi I. \quad (10)$$

Оценки влияния радиального потока на интенсивность массообмена, полученные по аналогии с тепловой задачей [2], а также влияние стесненности потока [12] позволяют прийти к выводу, что учет этих эффектов при обработке результатов экспериментов [1] превышал бы возможную погрешность формулы (8).

В [1] расчет скорости массопереноса проводился по выражениям

$$I = \frac{1}{2} \text{Sh}_a \rho_a D_a (c_\infty - c_a), \quad (11)$$

$$\text{Sh}_a = 2 + 0,552 \sqrt{\text{Re}_a} \text{Pr}_a^{1/3}.$$

Пусть известны концентрации c_a и c_∞ , тогда при $\text{Re} \gg 1$ и $\text{Pr} = \text{Sc}$ можно оценить отношение потоков, определяемых формулами (8), (9) и (11):

$$\frac{\text{Sh}_\infty \rho_\infty D_\infty}{\text{Sh}_a \rho_a D_a} = 1,03 \sqrt{\frac{\alpha}{\tau_a \tau'_a} (1 - \alpha)} \left(1 + \frac{\text{Gr}_\infty}{\text{Re}_\infty^2} \right)^{1/4}.$$

При $\tau_a = 10$, $\alpha = 0,35$, $\text{Gr}_\infty = \text{Re}_\infty^2$ это отношение равно 3,2. Таким образом, интенсивность массообмена, рассчитываемая по (11), оказывается существенно заниженной.

По соотношениям (8) — (10) и экспериментальным значениям K , представленным в [1] и соответствующим обтеканию образца газовой смесью с безразмерными объемными (мольными) концентрациями компонентов ($[\text{N}_2]_\infty = 0,5$, $[\text{CO}_2]_\infty = 0,5$), вычислена безразмерная массовая концентрация c_a углекислого газа на поверхности углеродного шара. Эти результаты, пересчитанные в безразмерные объемные концентрации $[\text{CO}_2]_a$, приведены на рис. 2. Видно,

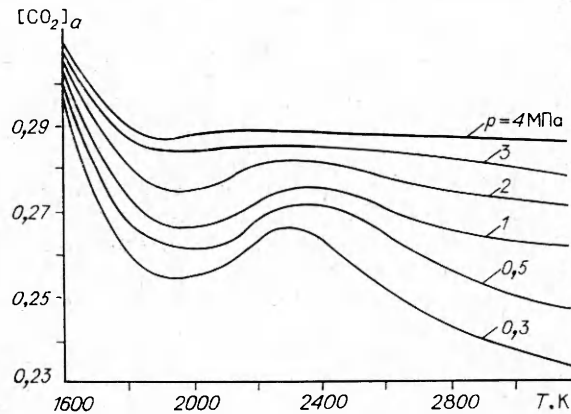


Рис. 2.

что с повышением температуры образца $[\text{CO}_2]_a$ уменьшается всюду, кроме температурного интервала от 2000 до 2400 К, а с увеличением давления монотонно возрастает.

Считается, что газификация углерода и восстановление углекислого газа идут в поровом пространстве частицы [1]. Расчет константы скорости реакции на поверхности пор связан с известными трудностями в исследовании структуры внутрипорового пространства. Поэтому представляет интерес расчет «эффективной» скорости гетерогенной реакции без учета внутрипористого реагирования.

Считаем, что «эффективная» кинетика газификации углерода удовлетворяет изотерме Ленгмюра

$$K = \rho_a \beta p c_a / (1 + \gamma p c_a), \quad (12)$$

где K — скорость газификации; β , γ — «эффективные» кинетические коэффициенты, зависящие от температуры, но не от давления; p — давление газовой смеси на поверхности образца, отнесенное к 0,1 МПа.

Обработка экспериментальных данных по скорости газификации позволяет аппроксимировать кинетические константы β , γ законом Арениуса [13]:

$$\beta = A_\beta \exp\left(-\frac{E_\beta}{RT_a}\right), \quad \gamma = A_\gamma \exp\left(-\frac{E_\gamma}{RT_a}\right).$$

В области $1600 < T_a < 1800$ К $E_\beta = 23,6$ ккал/моль, $A_\beta = 25$ м/с, $E_\gamma = 10,0$ ккал/моль, $A_\gamma = 10,5$; при $1800 < T_a < 2400$ К $A_\beta = 0,072$ м/с, $A_\gamma = 1,0$, $E_\beta = E_\gamma = 0$, а в диапазоне $2400 < T_a < 3200$ К $E_\beta = 21,6$ ккал/моль, $A_\beta = 7,1$ м/с, $E_\gamma = 12,1$ ккал/моль, $A_\gamma = 10,1$.

В [1] на основании изучения отдельных стадий реакции $\text{C} + \text{CO}_2$ предлагается описывать газификацию углерода несколько иной изотермой ленгмюровского типа:

$$K = \frac{k_1 k_3 p(\text{CO}_2)}{k_1 p(\text{CO}_2) + k_{-1} p(\text{CO}) + k_3}. \quad (13)$$

Здесь $p(\text{CO}_2)$, $p(\text{CO})$ — парциальные давления; k_1 — константа адсорбции CO_2 с образованием окисла $\text{C}(\text{O})$ и газообразной молекулы окиси углерода; k_{-1} — константа скорости обратной реакции с образованием CO_2 ; k_3 — константа десорбции $\text{C}(\text{O})$.

Выбор изотермы (13) означает, что скорость газификации определяется десорбцией $\text{C}(\text{O})$

$$K = k_3 \theta,$$

где θ — степень заполнения поверхности окислом, определяемая из балансового соотношения:

$$p(\text{CO}_2) k_1 (1 - \theta) = k_3 \theta + k_{-1} \theta p(\text{CO}).$$

Если с помощью стехиометрических соотношений связать потоки CO_2 и CO на поверхности углеродного шара, то можно будет выразить $p(\text{CO})$ в формуле (13) через разность концентраций CO_2 вдали и на поверхности частицы. В этом случае

$$K = \frac{\rho_a \beta^* p c_a}{1 + \gamma^* p c_a + \delta p (c_\infty - c_a)}, \quad (14)$$

где β^* , γ^* , δ — некоторые эффективные кинетические коэффициенты, связанные очевидными соотношениями с константами отдельных стадий химических реакций, содержащихся в (13).

Обработка экспериментальных данных [1] в соответствии с формулой (14) по значениям c_a , вычисленным по (8) — (10), также привела к результатам, удовлетворительно согласующимся с экспериментом. Следует, однако, заметить, что отношение $(k_{-1}/k_1) \times p(\text{CO})/p(\text{CO}_2)$ в рассматриваемом диапазоне изменения параметров не превышает 0,08. Поэтому с учетом принятой точности можно ограничиться при обработке экспериментальных данных формулой (12) как более простой.

Ниже предпринята попытка обработать экспериментальные данные с помощью простейшей модели порового пространства, рассмотренной в [14] и предполагающей, что все поры, выходящие на поверхность, имеют одинаковые размеры, а поперечное сечение пор меняется по мере выгорания с расстоянием до поверхности. Как и в случае расчета без учета внутривещного реагирования в рассматриваемой области изменения параметров, результаты обработки согласуются с формулой Ленгмюра (13). Получены следующие значения эффективных констант с учетом внутривещного реагирования: $1600 < T_a < 1800$ К: $E_B = 93$ ккал/моль, $A_B = 2,42 \cdot 10^3$ м/с, $\gamma = 0,3 + 3,0 \cdot 10^{-3} (1800 - T_a)$; $1800 < T_a < 2400$ К: $\gamma = 0,95$, $\beta = 2 \cdot 10^{-8}$ м/с; $2400 < T_a < 3200$ К: $E_B = 56$ ккал/моль, $A_B = 2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с, $\gamma = 0,9 + 7 \cdot 10^{-4} (3200 - T_a)$.

Однако для указанного соответствия при расчете по формулам [14] оказалось необходимым при $T_a = 1600$ К выбирать начальный радиус пор r_0 , равным $0,5 \cdot 10^{-8}$ м, в диапазоне $T_a = 1800 \div 2400$ К, $r_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ м, а в области $T_a \leq 3200$ К необходимо монотонное возрастание r_0 до $15 \cdot 10^{-8}$ м. По порядку величины r_0 соответствует экспериментальным результатам [15]. Существенное увеличение r_0 с ростом температуры при $T_a > 2400$ К, возможно, отражает неучитываемое в рассматриваемой модели растрескивание углеродистого образца, в объеме которого отмечается неизотермичность ($\Delta T \sim 200$ К), связанная со способом нагрева графитового шара [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода.— М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Ренксизбулут М., Юань М. С. Теплопередача, 1983, 105, 2, 144.
3. Yuen M. C., Chen L. W. Intern. J. Heat and Mass Transfer, 1978, 21, 537.
4. Берд Р., Стьюарт В., Лайфут Е. Явления переноса.— М.: Химия, 1974.
5. Sayegh N. N., Gauvin W. H. AIChE J., 1979, 25, 3, 522.
6. Ranz W. E., Marshall W. R. Chem. Eng. Prog., 1952, 48, 141—146, 173.
7. Гинзбург И. П. Теория сопротивления и теплопередачи.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1970.
8. Yuge T. J. Heat Transfer, 1960, 82, 214.
9. Acivos A. Chem. Eng. Sci., 1966, 21, 4, 343.
10. Хаустович Г. П. ТВТ, 1966, 6, 879.
11. Брдлик П. М., Дубовик В. И. ПМТФ, 1969, 2, 120.
12. Исатаев С. И., Ползик В. В. Проблемы теплоэнергетики и прикладной теплофизики. № 6.— Алма-Ата: Наука, 1970.
13. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинематике.— М.: Наука, 1967.
14. Головин А. М., Песочин В. Р. ФГВ, 1978, 14, 1, 11.
15. Оренбах М. С. Реакционная поверхность при гетерогенном горении.— Новосибирск: Наука, 1973.

Поступила в редакцию 24/XI 1986,
после доработки — 14/XII 1987

ФРОНТАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ПРОТЕКАНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ РАДИАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОЙ ПОДАЧЕ РЕАГЕНТОВ

А. С. Бабаджанян, В. А. Вольперт, Вл. А. Вольперт,
С. П. Давтян, И. Н. Меграбова

(Черноголовка)

Использование проточных трубчатых реакторов вытеснения, которые широко применяются в химической технологии, в ряде случаев связано с определенными сложностями. К ним относится прилипание вязких продуктов реакции к стенкам реактора, образование струйных течений и т. д. В связи с этим представляет интерес изучение проточных реакторов другой геометрии, в частности цилиндрических и