

ГОРЕНИЕ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ

В. М. Гремячкин

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

На основе диффузионно-кинетической модели рассмотрено горение частицы углерода в воздухе. Показано существование двух режимов горения: высокоскоростного и низкоскоростного. При высокоскоростном режиме горения кислород полностью потребляется в гомогенной реакции над поверхностью частицы и не достигает частицы, при этом потребление углерода осуществляется за счет реакции с диоксидом углерода. При низкоскоростном режиме горения кислород достигает поверхности частицы и реакция углерода с кислородом с образованием диоксида углерода происходит внутри пористой структуры частицы.

Ключевые слова: горение, частица, углерод, воздух.

В [1] сформулированы основные положения, которые необходимо учитывать при построении теории горения и газификации частиц углерода:

— интенсивность суммарного процесса горения углерода зависит как от скорости химического реагирования, так и от интенсивности подвода и отвода реагирующих газов и продуктов реакции;

— горение углерода кокса протекает как на внешней поверхности кокса, так и на внутренней поверхности макро- и микропор, доступных молекулам реагирующих кислорода, диоксида углерода, паров воды и монооксида углерода;

— горение углерода в результате его взаимодействия с кислородом дает в качестве первичных газообразных продуктов оксиды CO и CO₂.

Отсутствие основных кинетических уравнений, прежде всего гетерогенных реакций взаимодействия углерода с реакционными газами, является главным препятствием для развития теории горения и газификации частиц углерода. Кинетические зависимости скорости горения частиц углерода от температуры [2, 3] определялись по результатам измерения скорости горения частицы углерода и температуры ее поверхности. Следует учитывать, что реагирование частицы углерода происходит на ее внутренней поверхности, при горении частицы одновременно протекают несколько реакций и температура внутри частицы отличается от температуры ее поверхности. В этом случае определенные кинетические зависимости можно рассматривать только как общие закономерности, но не как конкретные кинети-

ческие уравнения химических реакций.

В [4] было рассмотрено горение пористой частицы углерода в чистом кислороде. Показано существование двух режимов горения частицы — низкоскоростного и высокоскоростного. При горении в чистом кислороде гетерогенная реакция кислорода с углеродом происходит в обоих режимах, так как кислород достигает поверхности частицы. При этом разделение режимов горения связывалось с потреблением диоксида углерода внутри частицы в высокоскоростном режиме и его образованием в пористой частице при реализации низкоскоростного режима.

Представляет интерес горение пористой частицы углерода в среде с пониженной концентрацией кислорода, в частности в воздухе. Интерес обусловлен прежде всего тем, что кислород, потребляясь в гомогенной реакции над поверхностью частицы, может не достигать частицы и гетерогенные реакции углерода с кислородом в этом случае будут отсутствовать. Кроме того, интерес к этому вопросу также поддерживается его важностью для практического применения.

Диффузионно-кинетическая модель горения [4, 5] рассматривает пористую частицу углерода радиуса a , которая горит в кислородсодержащей среде в печи с температурой стенок и газа T_w . Горение такой частицы описывается уравнениями диффузии и теплопроводности, которые можно записать в виде уравнений сохранения атомов углерода и кислорода, а также полной энтальпии:

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

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

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

Здесь $j = 1, 2$ и 3 соответствуют CO_2 , CO и O_2 , I_j — поток вещества, I_h — поток тепла, $I_R = \sigma(T_0^4 - T_w^4)$ — тепловой поток излучением от частицы к стенкам печи, $\delta(r - a)$ — дельта-функция, m_j и n_j — количество атомов углерода и кислорода в молекуле рассматриваемого вещества, μ_j, μ_C — молекулярная масса соответственно газообразного вещества j и углерода, h_j, h_C — энтальпия образования соответственно вещества j и твердого углерода. Полная скорость потребления углерода внутри пористой частицы при протекании гетерогенных реакций равна произведению скорости реакции W на удельную внутреннюю поверхность s .

Потоки веществ и тепла можно записать в виде

$$I_j = U z_j - \varepsilon \rho D \operatorname{grad} z_j, \quad (4)$$

$$I_h = U c T - [\varepsilon \lambda_g + (1 - \varepsilon) \lambda_C] \operatorname{grad} T,$$

где $U = \varepsilon \rho u$ — массовый поток газа через единицу поверхности, ε — пористость, ρ — плотность газа, u — стефановский поток, z_j — относительная массовая концентрация j -го вещества, D — коэффициент диффузии, c — удельная теплоемкость, λ_g и λ_C — коэффициенты теплопроводности газа и твердого углерода соответственно.

Уравнение неразрывности для газа записывается в виде

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

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

$$\operatorname{div} I_3 = - \left(\frac{\mu_3}{\mu_C} s W_{\text{O}_1} + \frac{\mu_3}{2\mu_C} s W_{\text{O}_2} + \frac{\mu_3}{2\mu_1} \varepsilon W_g \right). \quad (6)$$

Здесь W_{O_1} и W_{O_2} — скорости гетерогенных реакций углерода с кислородом, в которых образуются соответственно CO_2 и CO , W_g — скорость гомогенной реакции.

Граничные условия для уравнений (1)–(6) имеют вид:

$$r = 0: \quad U = 0, \quad I_j = 0, \quad I_h = 0, \quad \frac{dP}{dr} = 0, \quad (7)$$

$$r = \infty: \quad z_j = z_j^\infty, \quad T = T_w, \quad P = P_0. \quad (8)$$

Исключив функцию скорости потребления углерода W из уравнений (1), (5) и проинтегрировав по координате уравнения (1)–(3), получаем соотношения:

$$\sum \frac{m_j z_j}{\mu_j} = e^{-\eta} \left(\sum \frac{m_j z_j^\infty}{\mu_j} - \frac{1}{\mu_C} \right) + \frac{1}{\mu_C}, \quad (9)$$

$$\sum \frac{n_j z_j}{\mu_j} = e^{-\eta} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j}, \quad (10)$$

$$r > a: \quad \sum z_j (h_j + c_j T) = e^{-\eta} \left[\sum (z_j^\infty + c_j T_w) + \frac{I_R}{U_0} \right] - \frac{I_R}{U_0}, \quad (11)$$

$$r < a: \quad \sum z_j (h_j + c_j T) = e^{-\eta} \left[\sum (z_j^\infty + c_j T_w) + (1 - e^{-\eta_0}) \frac{I_R}{U_0} \right], \quad (12)$$

где

$$\eta = \int_r^\infty \frac{U}{\varepsilon \rho D} dr. \quad (13)$$

Для определения неизвестных z_j , а также температуры T в этой системе уравнений необходимо иметь дополнительное уравнение.

В газе вне частицы уравнения (1)–(6) более простые, так как отсутствуют гетерогенные реакции и $\varepsilon = 1$. Здесь $U = U_0 a^2 / r^2$ и $\eta = \eta_0 a / r$. Функция $\eta_0 = U_0 a / \rho D$ является, таким образом, безразмерной скоростью горения частицы.

Уравнение диффузии (6) в газе принимает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(U_0 a^2 z_3 - r^2 \rho D \frac{dz_3}{dr} \right) = - \frac{\mu_3}{2\mu_1} W_g. \quad (14)$$

Граничные условия для уравнения (14) известны для газовой фазы, но не известны для поверхности частицы.

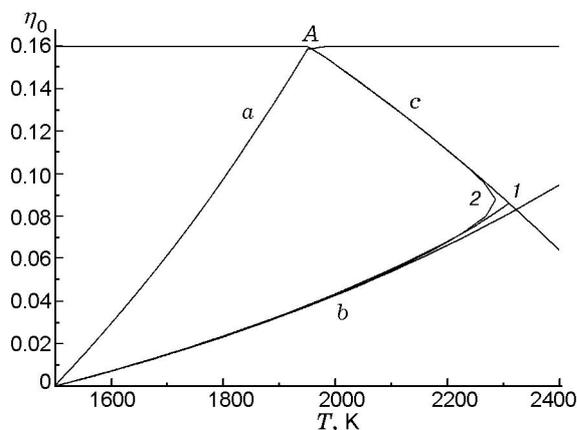


Рис. 1. Область существования решения уравнений при горении частицы углерода в воздухе в зависимости от скорости горения частицы и температуры ее поверхности:

1 — поток CO_2 равен нулю, 2 — условие равновесия гомогенной реакции на поверхности частицы

Решение уравнений (9)–(12) на поверхности частицы имеет смысл, если концентрации всех веществ принимают положительные значения. Это условие определяет область существования решения, которая изображена на рис. 1 для случая горения частицы углерода радиусом $a \approx 100$ мкм в воздухе в печи с температурой $T_w = 1500$ К. Область ограничена кривыми a , b , c , которым соответствуют концентрации z_1 , z_2 и z_3 , равные нулю. В точке A скорость горения достигает максимального значения, соответствующего диффузионному режиму горения частицы. Кривая 1 на рис. 1 соответствует нулевому потоку диоксида углерода, кривая 2 — условию равновесия гомогенной реакции на поверхности частицы. В рассматриваемом случае горения частицы углерода в воздухе, в отличие от горения в чистом кислороде [4], кривые 1 и 2 проходят вблизи кривых b и c .

Стоит заметить, что область существования решения уравнений зависит от концентрации кислорода в окружающей среде, температуры и давления в печи. Так, при горении в чистом кислороде максимальная скорость горения соответствует параметру $\eta_0 = 0.56$.

Уравнения (9)–(12) справедливы как в газе, так и внутри пористой частицы, следовательно, и на поверхности частицы, где $z_j = z_j^0$, $T = T_0$ и $\eta = \eta_0$.

Скорость гомогенной реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ определяется выражением [6]

$$W_g = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \quad (15)$$

$$= 1.05 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{14293}{T}\right) [\text{CO}][\text{O}_2]^{0.5} [\text{H}_2\text{O}]^{0.25}$$

(размерность концентрации — моль/л).

Скорость реакции достаточно слабо зависит от концентрации паров воды. Однако их присутствие необходимо для реакции, так как она протекает по механизму $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$. В дальнейших расчетах зависимость скорости реакции от концентрации паров воды не учитывалась, хотя предполагалось, что пары воды в системе присутствуют.

Можно предположить, что при достаточно высоких температурах, которые реализуются при горении частиц углерода, гомогенная реакция протекает в равновесном режиме. В этом случае имеем уравнение равновесия гомогенной реакции:

$$z_1 = k_e z_2 z_3^{1/2}, \quad (16)$$

где константа равновесия k_e определяется по данным справочника [7].

Использование уравнения (16) совместно с (9)–(12) позволяет найти зависимость концентраций и температуры от координаты η . В газе вокруг частицы зависимость η от безразмерной радиальной координаты $\xi = r/a$ известна: $\eta = \eta_0/\xi$, поэтому уравнения (9)–(11) и (16) определяют распределения концентраций и температуры по радиальной координате над поверхностью частицы.

Равновесный диффузионный режим гомогенной реакции осуществляется в том случае, если скорость реакции W_g , задаваемая уравнением (15), больше скорости реакции W_d , определяемой изменением диффузионных потоков реагирующих компонентов,

$$W_d < W_g \quad (17)$$

(размерность скоростей реакций — $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$).

Так как распределения концентраций и температуры по радиальной координате в газе вокруг частицы при заданной скорости горения частицы η_0 известны из решения уравнений (9)–(11) и (16), то известны и распределения потоков веществ по радиальной координате. В этом случае скорость гомогенной реакции W_d , определяемая изменением диффузионного потока, например, диоксида углерода, может быть определена из уравнения

$$\frac{dJ_1}{d\xi} = \xi^2 \Phi_d, \quad (18)$$

где $\Phi_d = W_d a^2 / \rho D$ — безразмерная скорость гомогенной реакции, $J_1 = \eta_0 z_1 - \xi^2 dz_1 / d\xi$ — безразмерный поток диоксида углерода.

Зная скорость гомогенной реакции (15) и скорость реакции, связанную с изменением диффузионных потоков веществ, получаем, используя соотношение (17), предельное значение радиуса частицы углерода, выше которого наблюдается равновесный диффузионный режим гомогенной реакции:

$$a > \left(\frac{\rho D \Phi_d}{W_g} \right)^{1/2}. \quad (19)$$

На рис. 2 показана зависимость минимального предельного радиуса частицы углерода, при котором выполняется условие (19), от радиальной координаты. Расчеты выполнены для случая интенсивного протекания гомогенной реакции вокруг частицы углерода при температуре печи $T_w = 1500$ К и скорости горения, соответствующей параметру $\eta_0 = 0.14$. Из рис. 2 видно, что предположение о равновесном режиме протекания гомогенной реакции выполняется при горении частицы радиусом больше 12 мкм.

Если справедливо предположение о протекании гомогенной реакции в равновесном режиме, зависимость скорости горения от температуры поверхности частицы углерода имеет вид кривой 2 на рис. 1. Тогда можно выделить два режима горения частицы углерода в воздухе. В

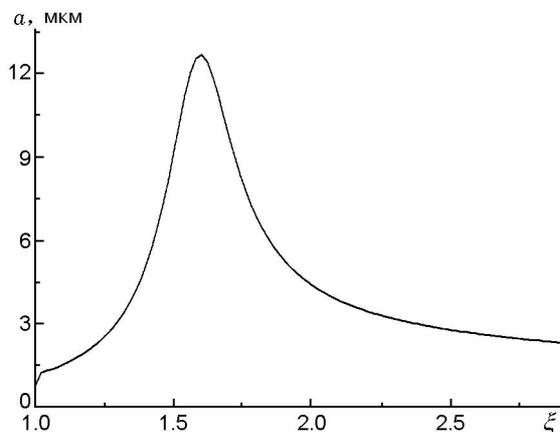


Рис. 2. Зависимость минимального радиуса частицы углерода, при котором гомогенная реакция протекает в равновесном режиме, от радиальной координаты

первом, низкоскоростном, режиме скорость горения возрастает, а во втором, высокоскоростном, режиме — уменьшается при увеличении температура частицы.

Следует отметить, что реализация высокоскоростного и низкоскоростного режимов горения частицы углерода зависит, прежде всего, от внутренней поверхности частицы углерода, на которой происходят гетерогенные химические реакции. При большой внутренней поверхности гетерогенные реакции протекают весьма интенсивно, так как их скорости пропорциональны внутренней поверхности, а при малой внутренней поверхности частицы гетерогенные реакции внутри нее протекают медленно.

На рис. 3 представлена зависимость потоков веществ на поверхности частицы углерода от скорости ее горения в воздухе в печи с температурой $T_w = 1500$ К. Видно, что кислород в высокоскоростном режиме горения не достигает поверхности частицы, а в низкоскоростном — достигает. Это связано с тем, что в высокоскоростном режиме горения кислород полностью потребляется в гомогенной реакции над поверхностью частицы. Потребление углерода частицы, определяющее скорость ее горения, происходит за счет реакции углерода с диоксидом углерода, который образуется в гомогенной реакции и потребляется внутри частицы. Так как реакция $C + CO_2 = 2CO$ эндотермическая, то при возрастании ее скорости (скорости горения частицы углерода) температура частицы уменьшается.

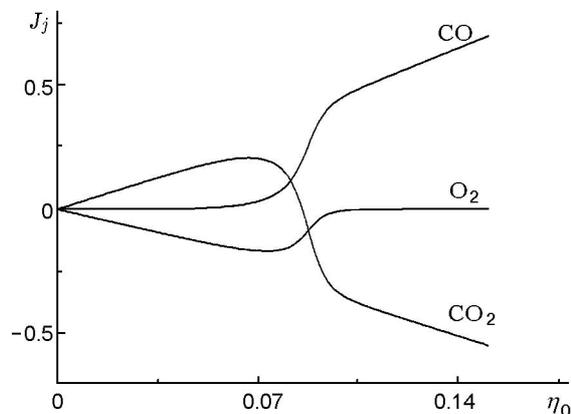


Рис. 3. Зависимость потоков веществ на поверхности частицы углерода от скорости ее горения в воздухе

При низкоскоростном режиме горения кислород достигает поверхности частицы и внутри частицы протекает реакция углерода с кислородом. В реакции углерода с кислородом образуется в основном CO_2 , как это видно из рис. 3. При этом гомогенная реакция в случае низкоскоростного режима горения частицы углерода практически отсутствует, так как поток CO с поверхности частицы практически равен нулю.

На рис. 4 представлено распределение потоков веществ по радиальной координате в газовой фазе над поверхностью частицы углерода при горении в воздухе. Из рисунка видно, что на расстоянии $r_f \approx 1.7a$ от поверхности частицы находится фронт пламени, в котором потребляются O_2 и CO , а образуется CO_2 . Вблизи частицы поток CO_2 направлен к поверхности частицы (отрицательный), следовательно, CO_2 потребляется внутри частицы. Вдали от частицы поток CO_2 направлен от частицы (положительный).

Основной характеристикой высокоскоростного режима горения частицы углерода в воздухе является отсутствие гетерогенной реакции кислорода с углеродом, а характеристикой низкоскоростного режима — отсутствие образования оксида CO в гетерогенной реакции кислорода с углеродом. При горении частицы углерода в чистом кислороде [4] гетерогенная реакция углерода с кислородом протекает как в низкоскоростном, так и в высокоскоростном режиме горения. При низкоскоростном режиме горения в кислороде

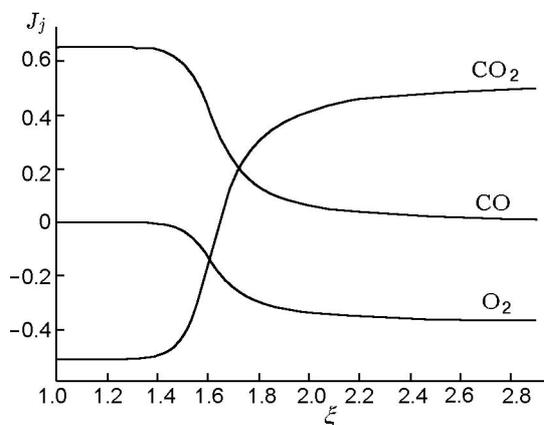


Рис. 4. Распределение потоков веществ по радиальной координате в газе над поверхностью частицы углерода при ее горении в воздухе в высокоскоростном режиме

могут образовываться и CO_2 , и CO .

Рис. 3 показывает, что высокоскоростной режим горения частицы углерода в воздухе осуществляется при скоростях горения $\eta_0 > 0.1$, а низкоскоростной режим — при $\eta_0 < 0.06$. При промежуточных значениях $0.06 < \eta_0 < 0.1$ наблюдается переходный режим горения, в котором при увеличении скорости горения поток кислорода на поверхность частицы уменьшается, поток CO увеличивается, а поток CO_2 меняет знак.

Естественно, что границы существования высоко- и низкоскоростного режимов зависят от концентрации кислорода в окружающей среде, температуры печи, давления и размера частиц углерода. Зависимость скорости горения от этих параметров может быть определена для частиц углерода определенной внутренней структуры, прежде всего — внутренней поверхности частиц. Эту зависимость следует определять из рассмотрения процессов, протекающих внутри частицы, с учетом кинетики гетерогенных реакций взаимодействия углерода с кислородом и диоксидом углерода.

Таким образом, найдена область существования горения частицы углерода в воздухе в зависимости от скорости ее горения и температуры ее поверхности. Обнаружены два режима горения частицы углерода: высокоскоростной, в котором кислород не достигает поверхности частицы и горение осуществляется за счет реакции углерода с диоксидом углерода, и низкоскоростной, в котором горение частицы осуществляется за счет гетерогенной реакции углерода с кислородом с образованием диоксида углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуханов З. Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. — М.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. Smith I. W. The combustion rates of coal chars: a review // Nineteenth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1982. — P. 1045–1065.
3. Levendis Y. A., Flagan R. C., Gavalas G. R. Oxidation kinetics of monodisperse spherical carbonaceous particles of variable properties // Combust. and Flame. — 1989. — V. 76. — P. 221.
4. Гремячкин В. М. О кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 11–22.
5. Gremyachkin V. M., Fortsch D., Schnell U., Hein K. R. G. A model of the combustion of a

- porous carbon particle in oxygen // Combust. and Flame. — 2002. — V. 130. — P. 161.
6. **Лавров Н. В., Розенфельд Э. И., Хаустович Г. П.** Процессы горения топлива и защита окружающей среды. — М.: Металлургия, 1981.
7. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ: справ. / под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1978.

*Поступила в редакцию 16/VI 2010 г.,
в окончательном варианте — 15/II 2011 г.*
