

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ГОРЕНИЕ УГЛЕРОДА *)

Л. Н. Хитрин и О. А. Цуханова

Интерес к изучению процесса горения угля значительно усилился в 30-х годах нашего столетия. С этого времени начались систематические исследования этого вопроса в Советском Союзе. Эти исследования были связаны в первую очередь с новыми задачами, которые ставила развивающаяся техника сжигания и газификации углей. Проблема интенсификации сжигания, создание мощных топочных агрегатов, использование низкосортных топлив, камерное сжигание, подземная газификация, использование твёрдого топлива для газовых турбин и т. д. требуют для своего разрешения более пристального изучения закономерностей сгорания твёрдого топлива. Очередной задачей становится изучение механизма процесса горения и в первую очередь разработка методов исследования процесса.

В 1932—1933 гг. А. С. Предводителевым был поставлен ряд исследований процесса горения углерода в физико-технической лаборатории Всесоюзного теплотехнического института, которые в дальнейшем были сконцентрированы и завершены в Энергетическом институте им. акад. Г. М. Кржижановского Академии наук СССР. К этому времени, благодаря работам большого коллектива учёных, возглавляемых акад. Н. Н. Семёновым, в Советском Союзе были достигнуты крупнейшие успехи в области разработки теории горения газов и кинетики цепных реакций.

Исследования А. С. Предводителя и группы его сотрудников ставили своей задачей изучение физико-химического механизма горения углерода в условиях, аналогичных техническому процессу. Они занимают промежуточное положение между изучением всего комплекса процесса сжигания натуральных углей (школа Г. Ф. Кнорре) и направлением, изучающим элементарные акты взаимодействия углерода с газовой фазой.

*) Изложение основных результатов, содержащихся в монографии «Горение углерода. Опыт построения физико-химических основ процесса». Авторы: А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин, О. А. Цуханова, Х. И. Колодцев, М. К. Гроздовский. Издание Академии наук СССР, 1949 г.

Постановлением Совета Министров СССР («Правда» 4 Марта 1950 г.) авторам монографии присуждена Сталинская премия.

§ 1. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Анализ разнообразных методов сжигания и газификации приводит к выводу, что в этом сложном явлении основным, определяющим процессом является горение углерода топлива. Хотя при сжигании топлива иногда очень важную роль играют подготовка топлива, состав и свойства золы, выделение и горение летучих и, наконец, тепловые условия, однако во всех случаях горение твёрдого углеродного остатка топлива остаётся важнейшей стадией процесса. Ведущая роль принадлежит процессу горения углерода, потому что, во-первых, твёрдый углерод, содержащийся в топливе, является главной горючей составляющей почти всех натуральных углей, во-вторых, стадия горения коксового остатка оказывается наиболее длительной из всех последовательных стадий процесса, и, в-третьих, процесс горения кокса имеет решающее значение в создании тепловых условий для развития других сопряжённых процессов, в частности восстановительных.

Поэтому изучение процессов сжигания и газификации твёрдого топлива следует начинать с изучения процесса горения углерода.

В основе процесса горения углерода лежит химическая реакция углерода с кислородом. Кинетика этой реакции изучалась в условиях высокого вакуума. Однако из этих данных нельзя получить определённого представления о химическом механизме горения углерода. Кроме того, в обычных условиях горение протекает в обстановке, сильно отличной от условий опытов в вакууме. Поэтому приходится ставить и разрешать задачу исследования механизма горения углерода в нормальных условиях. Вопрос усложняется тем, что в этих условиях реакция горения углерода сопровождается в той или иной степени двумя вторичными реакциями: реакцией восстановления углекислого газа на углероде и реакцией горения окиси углерода.

Но имеется ещё и другая, более существенная сторона вопроса. Две из перечисленных трёх возможных реакций, а именно реакции $C + O_2$ и $C + CO_2$ являются гетерогенными, т. е. реакциями, протекающими между веществами, находящимися в разных фазах. Для таких реакций особое значение приобретает чисто физический механизм подвода газовых реагентов из объёма к твёрдой поверхности путем диффузии.

Действительно, если реакция между углеродом и кислородом совершается на поверхности углеродного тела, то концентрация кислорода вблизи этой поверхности должна снижаться за счет горения и за счет накопления продуктов реакции. Благодаря этому создаётся разность концентраций кислорода в среде, прилегающей к углероду, и вдали от него, и возникает диффузионный поток кислорода.

Диффузионные процессы не ограничиваются областью свободного газового пространства, но распространяются обычно дальше, в глубину пористой массы углерода.

А. С. Предводителев наметил следующий путь исследования процесса горения углерода. В первую очередь должна быть исследована область, имеющая наибольшее практическое значение: горение при атмосферном давлении и при температурах, которые достигаются при техническом сжигании углей. Исследования должны быть поставлены так, чтобы можно было бы разделить влияние физических и химических факторов на процесс, а затем, установив их взаимосвязь, найти основные закономерности процесса и построить его расчётную схему. Чтобы изучить горение в реальных условиях, должна быть разработана такая методика эксперимента, при которой процесс диффузии был бы не исключён, а точно учитываем. Наряду с диффузией должна быть точно определена и легко варьируема температура горения, как фактор, имеющий решающее значение для химической стороны процесса. Этим требованиям отвечают исследования горения тел простейших форм: углеродной сферической частицы при внешнем обтекании и угольного канала при вынужденном потоке. Кроме того, частица и канал входят как составные элементы во все способы технического сжигания углей: горение угольной взвеси включает горение пылинок, горящий слой топлива является сочетанием горения отдельных частиц при внешнем обтекании с горением внутри криволинейных каналов, образованных межкусковыми пространствами. Поэтому изучение горения тел простейших форм не только позволяет установить закономерности процесса горения, но помогает наметить методы расчёта для более сложных и технически важных случаев горения слоя и взвеси. Несомненно, что наряду с изучением горения простых тел, следует вести исследования процессов горения слоя и взвеси, так как эти процессы имеют свои специфические особенности.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Основными характеристиками процесса горения является скорость горения и состав продуктов горения. Скорость горения представляет собою количество углерода (или кислорода), сгоревшего на единице видимой поверхности в единицу времени. С одной стороны, скорость горения зависит от скорости химической реакции, константа скорости которой, как известно, зависит от температуры следующим образом*):

$$k = \frac{k_0}{\sqrt{T}} e^{-\frac{E}{RT}} \simeq k_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (1)$$

*) Список обозначений см. в конце статьи (стр. 329).

С другой стороны, скорость горения определяется количеством кислорода, поступающего к единице видимой поверхности в единицу времени, за счёт диффузии. Это количество может быть вычислено из выражения

$$-D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_F \quad (2)$$

Последнее в меньшей степени зависит от температуры, по сравнению с величиной k , так как коэффициент диффузии является функцией температуры вида

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m,$$

где $1,5 \leq m \leq 2$. Главное влияние на величину (2) оказывает $\left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_F$, т. е. градиент концентрации у стенки, который определяется условиями обтекания поверхности газом и, в первую очередь, зависит от скорости дутья.

Исходным моментом исследования является установление связи между химическим процессом, который описывается уравнением (1) и физическим процессом диффузии, скорость которого определяется величиной (2). Первое исследование процесса горения углерода, поставленное во ВТИ по инициативе А. С. Предводителя, было проведено В. И. Блиновым. Он предложил упрощённую расчётную схему процесса, которая состоит в том, что задача о горении сводится к задаче о диффузии кислорода к поверхности угля при краевом условии следующего вида:

$$K_s = -D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_F = kc_F \quad (3)$$

Поверхностная концентрация принимается постоянной и равной c_F , а реакция углерода с кислородом предполагается первого порядка, т. е. её скорость считается пропорциональной первой степени концентрации кислорода у поверхности угля.

Чтобы найти скорость горения углерода, следует скорость горения кислорода K_s умножить на стехиометрический множитель β . Величина его определяется составом поверхностных окислов и может меняться от значения 0,375, если реакция совершается до углекислого газа, до значения 0,75, если продуктом реакции является только окись углерода.

Удобство этого метода расчёта состоит в том, что благодаря допущению о постоянстве поверхностных концентраций расчёт диффузионного переноса делается по аналогии с расчётом переноса тепла. Применение упрощённой расчётной схемы к анализу опытных данных позволило установить, что закон реагирования углерода с кислородом по первому порядку близко отвечает действительности. Далее было дано объяснение двух отличных областей

горения. При относительно низких температурах реакции скорость горения определяется главным образом скоростью химической реакции углерода с кислородом и не зависит от скорости дутья в силу того, что диффузионная способность кислорода к углеродной поверхности превышает реакционную способность. Эта область получила название кинетической. Затем следует переходная область, в которой диффузия и химическая реакция в равной степени оказывают влияние на процесс. При дальнейшем повышении температуры реакционная способность намного обгоняет диффузионную способность, и скорость горения определяется преимущественно диффузионным членом.

Этот метод расчёта широко использовался другими исследователями. Общеизвестно следующее соотношение для K_s , в котором наглядно представлена зависимость скорости горения от скорости химической реакции и диффузии

$$K_s = \frac{c_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\frac{D}{d} Nu_{\text{диф}}}}, \quad (4)$$

где $Nu_{\text{диф}} = \frac{\alpha_{\text{диф}} d}{D}$.

Однако предположение о постоянстве концентраций у поверхности не оправдывается, например, при попытке расчёта количества кислорода, сгоревшего в угольных каналах различной длины. А. С. Предводителев сформулировал задачу о диффузии кислорода к поверхности горящего тела в более общем виде, положив, что c_F является переменной, и решил с этим краевым условием ряд задач: задачу о горении углеродного шара при внешнем обтекании, задачу о выгорании углеродного канала в случае плоского и параболического профиля распределения скоростей газа по сечению канала, и задачу о выгорании канала с одной угольной стенкой. Применение точных решений А. С. Предводителева к анализу опытных данных позволило перейти от упрощённой схемы расчёта горения углерода, которая основывается на рассмотрении поведения только одного из компонентов реагирующего газа — кислорода — при условии его реагирования только на внешней поверхности угля, к построению полной картины процесса, с учётом вторичных реакций, внутреннего реагирования, и ввести, по предложению Л. Н. Хитрина, новое важное понятие коэффициента реакционного газообмена.

Основная часть опытных данных по влиянию разных факторов была получена сотрудниками А. С. Предводителева путём изучения горения углеродного шара и канала.

Техника проведения опытов была следующая:

Угольная сферическая частица помещалась в печь, через которую продувался с известной скоростью газ определённого состава. Во время опыта через определённые промежутки времени измерялись температура частички и её вес или размеры. Эти данные

позволяли рассчитать скорость горения по углероду. При исследовании горения методом канала скорость горения вычислялась на основании данных о составе продуктов горения, скорости дутья и начальном составе продуваемого газа и могла быть определена как по углероду, так и по кислороду. Одновременно со взятием пробы газа на выходе из угольного канала производились измерения температуры стенок канала и начальной температуры продуваемого газа. Этими методами было проведено свыше 1000 опытов с электродным и древесным углями и различными коксами при

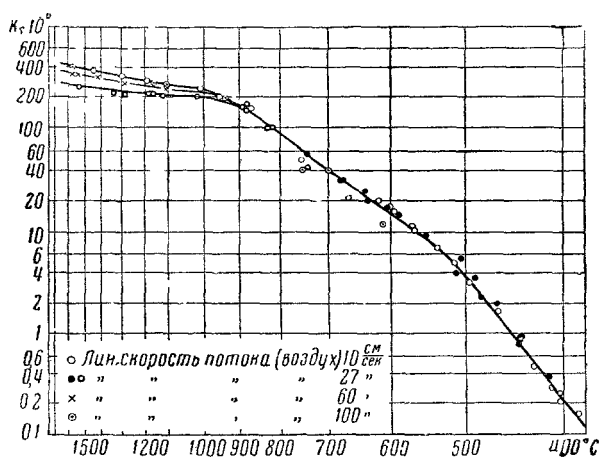


Рис. 1. Зависимость скорости горения антрацита (кокса) от температуры. (Опыты Хитрина.)

вариации температуры угля от 300 до 1600 $^{\circ}\text{C}$ и линейной скорости дутья — от скоростей естественной диффузии до 140 м/сек , для различных геометрических размеров тел и различного состава продуваемого газа.

Прежде чем перейти к изложению полученных новых результатов, покажем, насколько опытные данные расходятся с соотношением (4).

Согласно соотношению (4) скорость горения K_s в кинетической области, т. е. при $\frac{1}{k} \gg \frac{1}{D \frac{Nu_{\text{диф}}}{d}}$, должна зависеть от температу-

ры так же, как и k по уравнению (1). Следовательно, зависимость $\lg K_s$ от $\frac{1}{T}$ должна изображаться прямой линией. Однако в действительности, на основании опытных данных Хитрина, наблюдается резкий излом (рис. 1). Искажение линейной зависимости произошло в результате явления горения углерода внутри угольной частицы.

Далее, из соотношения (4) следует, что в диффузионной области, т. е. при $\frac{1}{k} \ll \frac{1}{\frac{D}{a} Nu_{\text{диф}}}$, скорость горения должна увели-

чиваться с повышением скорости дутья. Однако в действительности обнаруживается отчётливое торможение, наступающее при достижении скоростей дутья, соответствующих срыву с лобовой поверхности горячей частицы пламени окиси углерода, окутывавшего до тех пор частицу со всех сторон (рис. 2).

Замедление скорости сгорания вызывается тем, что в результате срыва плёнки горячей окиси углерода с лобовой части

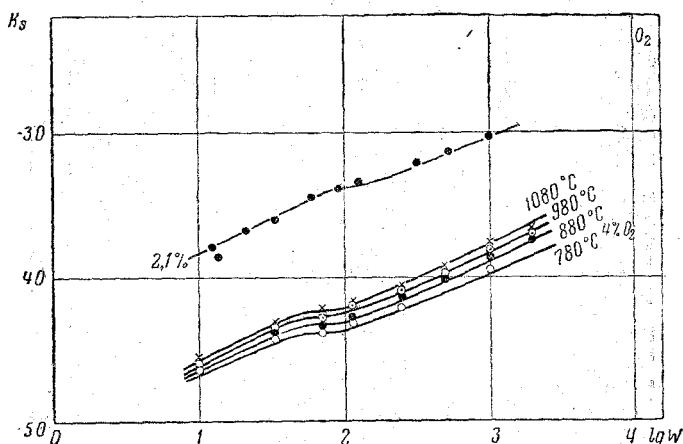


Рис. 2. Зависимость скорости горения сферической частицы электродного угля от скорости потока. (Опыты Хитрина.)

угольной частицы, пламя окиси углерода переносится в тыловую часть и затрудняет доступ к ней кислорода. Горение частицы делается резко асимметричным. На рис. 3 и 4 сопоставлены последовательные фотографии выгорания сферической частицы при малой и большой скоростях потока. В последнем случае хорошо виден «хвост» горячей окиси углерода. Установлено также, что тормозящим действием пламени окиси углерода объясняется совершенно непонятный с точки зрения соотношения (4) отрицательный ход зависимости скорости горения K_s от температуры (рис. 5).

При некоторых условиях, в сочетании с реакцией восстановления, реакция догорания окиси углерода может привести к значительному ускорению процесса сгорания. На рис. 6 представлена зависимость состава продуктов горения при выходе из угольного

канала от температуры. Пунктирная линия, намеченная для кислородной кривой, соответствует расчётным значениям, полученным по уточнённому решению А. С. Предводителяева, но без учёта

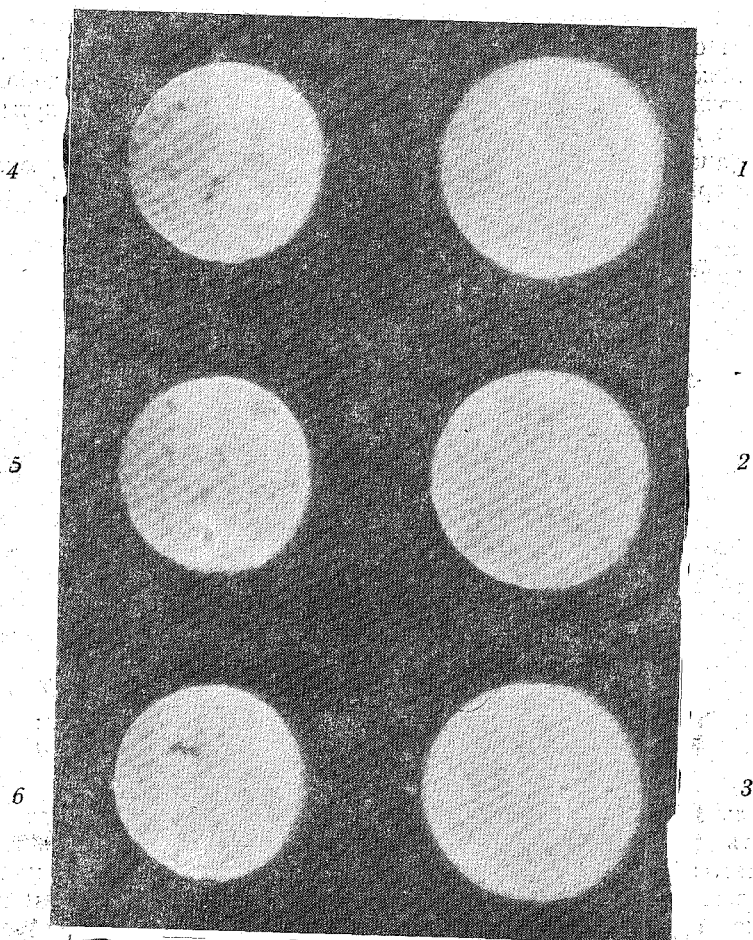


Рис. 3. Последовательные фотоснимки выгорания сферической частицы в потоке воздуха при малой скорости течения. (Опыты Цухановой и Колодкиной.)

вторичных процессов. Видно, что теоретический расчёт совпадает с опытными данными только до температуры 900°C , а затем кривая образует характерный излом и фактическая скорость сгорания значительно превышает расчётную,

§ 3. ПОНЯТИЕ О КОЭФФИЦИЕНТЕ РЕАКЦИОННОГО ГАЗООБМЕНА. ПРОЦЕСС ВНУТРЕННЕГО РЕАГИРОВАНИЯ

Если имеет место внутреннее реагирование и если учитывать вторичные процессы, то с точки зрения математической задача

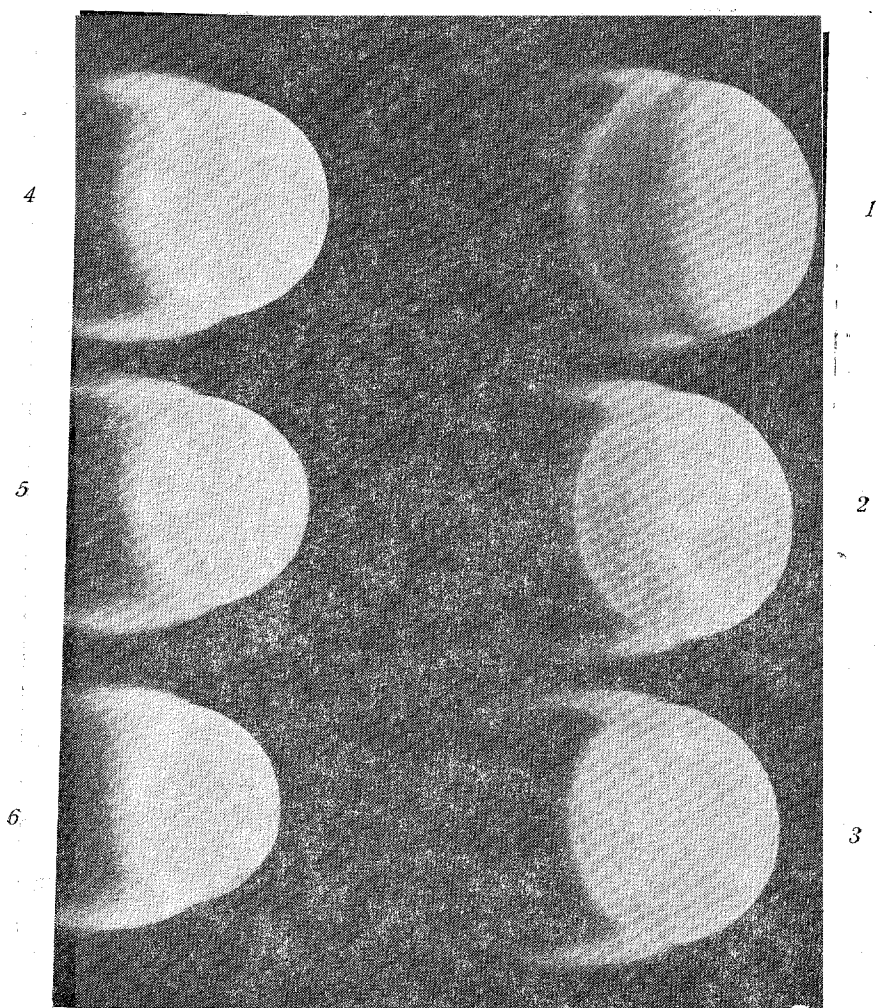


Рис. 4. Последовательные фотоснимки выгорания сферической частицы в потоке воздуха при большой скорости течения.

горения углерода содержит 2 системы дифференциальных уравнений для трёх компонент реакции, а именно: для O_2 , CO и CO_2 .

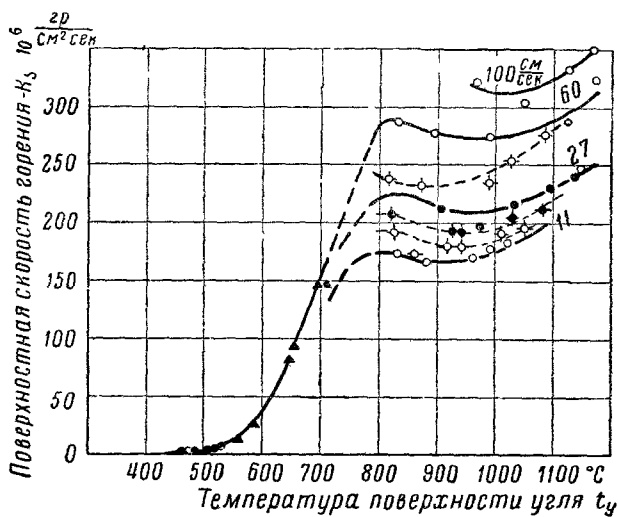


Рис. 5. Температурная зависимость поверхностной скорости горения сферической частицы электродного угля в потоке воздуха.

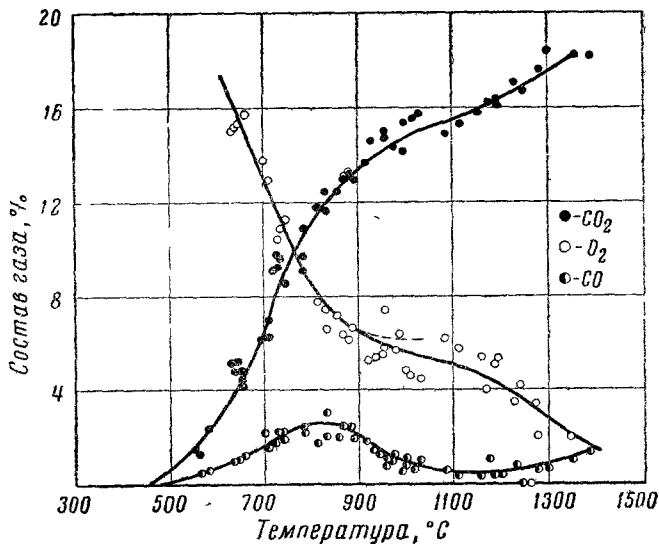


Рис. 6. Состав газа в конце угольного канала в зависимости от температуры стенок канала. Расход 10 л/мин. Диаметр канала 12 мм, длина 950 мм.

Одна система соответствует уравнению диффузии в газовой фазе, а другая описывает процесс диффузии и реагирование внутри пористого углерода. Краевые условия формулируются из рассмотрения условий, существующих на поверхности раздела фаз, за которую принимается геометрическая видимая поверхность углерода.

В общем виде уравнения и краевые условия составлены Л. Н. Хитриным и затем проанализированы им для конкретного случая горения сферической углеродной частицы. За краткостью изложения вид этих уравнений не приводится. Они крайне сложны и в полном виде применение их для решения практических задач безнадёжно. Полная математическая формулировка и последующий анализ в соответствии с экспериментальным материалом преследовали цель установления физико-химического смысла получаемых из опыта характеристик процесса и построение рациональной схемы его расчёта. Существенный вывод был сделан относительно значения величины k , входящей в уравнение (3), которую принято понимать как скорость химической реакции и которую обычно вычисляют из опытных данных по формуле (4). В действительности из опытных данных вычисляют не k , а α , определяемое следующим уравнением:

$$\alpha = k + \frac{D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial n} \right)_F}{f(c_F)}. \quad (5)$$

В выражение (5) k — константа поверхностного реагирования — входит как слагаемая, второй член зависит от физических свойств угля, распределения потоков и распределения концентрации на видимой поверхности угля. Для углекислоты и окиси углерода аналогичные соотношения ещё более сложны.

В случае реагирования по первому порядку уравнение (5) приводится к следующему виду:

$$\alpha = k + D_i \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\ln \frac{c_i}{c_0} \right) \right], \quad (6)$$

т. е. α является константой по отношению к $f(c)$.

Следовательно, в этом случае можно пользоваться для расчёта процесса горения граничным условием (3), но только помнить, что α представляет собой не константу поверхностного реагирования, а учитывает сложный процесс обмена на поверхности раздела фаз, вызываемого химическим процессом внутри углерода и на его поверхности. Поэтому целесообразно именовать эту и аналогичные величины для CO_2 и CO более общим термином — коэффициентом реакционного газообмена. Способ её введения несколько напоминает способ введения коэффициентов теплообмена.

С точки зрения возможности практического использования для расчетов величин α , вычисленных из опытных данных, большое значение получает вопрос о свойствах этих величин. На рис. 7 представлена зависимость $\lg \alpha$ от $\frac{1}{T}$, позволяющая легко выявить химические свойства величины α . В области низких температур, до значений критерия $\lambda R = \sqrt{\frac{k_i}{D_i}} R < 0,55$ ход зависимости однозначен и прямолинеен. Наклон характеризует температурный

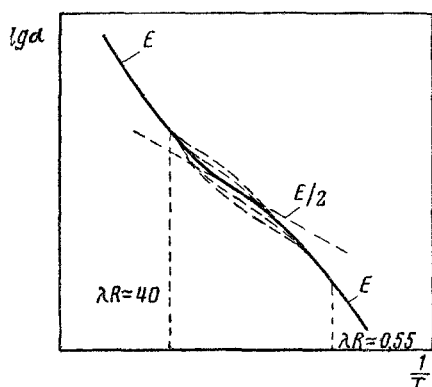


Рис. 7. Теоретическая зависимость коэффициента α для шара от температуры.

коэффициент, равный E . Эта область отвечает условию, когда отсутствует влияние внешних диффузионных процессов. В области значений $0,55 < \sqrt{\frac{k_i}{D_i}} R < 40$ величина α оказывается зависящей от внешней диффузионной обстановки, т. е. зависит от размера частиц, концентрации и других обстоятельств. Если вести исследования в этой области и пытаться обобщить результаты с помощью соотношений вида (3) или (4), то понятно, что в этом не будет большого научного смысла. Могут быть получены самые разнообразные зависимости от концентрации, размеров, температуры, не отражающие природы явления. За этой, сравнительно узкой переходной областью, следует область $\sqrt{\frac{k_i}{D_i}} R > 40$, в которой большую роль играют процессы внешней диффузии.

Обычно практический интерес представляют значения $\sqrt{\frac{k_i}{D_i}} R$ до 1000. Коэффициент α здесь снова получает однозначное и устойчивое значение и приобретает снова температурный коэффициент, равный E . Следовательно, в основных областях коэффициент реакционного газообмена является функцией только температуры углерода, подобно чисто химической константе.

Экспериментальные исследования процесса окисления различных углей, соответствующие области $\sqrt{\frac{k_i}{D_i}} R < 0,55$ (Л. Н. Хитрин, З. Ф. Чуханов, Е. С. Головина, С. Э. Хайкина и др.), показывают, что скорость горения для небольших частиц про-

порциональна их объёму. Для более крупных частиц, когда начинает сказываться тормозящее действие внутренней диффузии, скорость горения может быть рассчитана на основании соотношения (6). Внутреннее реагирование было непосредственно исследовано А. С. Предводителейым и С. Э. Хайкиной, а в последнее время Е. С. Головиной. Получены значения для коэффициентов внутренней диффузии D_i и другие характеристики этого процесса.

При использовании коэффициентов реакционного газообмена, как основных расчётных характеристик горения, существенное значение приобретает следующее обстоятельство. Эти коэффициенты получены из опытных данных расчётным путём, а не путём непосредственных замеров. В основе расчётов лежит, во-первых, предположение о первом порядке реакции химического реагирования для реакций $C + O_2$ и $CO_2 + C$. Однако известно, что порядок этих реакций может сильно отличаться от первого. Мы пошли по пути аппроксимации закономерностями первого порядка и наши опыты, проведённые в широких диапазонах изменения отдельных параметров, показывают, что этот путь не приводит к большому искажению действительности, так как искажение закона в отношении влияния концентрации оказывается малосущественным для получения основной зависимости α от температуры. Тем не менее, это допущение может оказаться в некоторых специфических случаях.

Во-вторых, при определении этих коэффициентов приходится производить расчёт диффузии реагирующих газов к поверхности угля. Эти расчёты опять связаны с некоторыми допущениями и предположениями, оказывающими влияние на величину α . В частности, например, имеет значение вид функции распределения скоростей у поверхности, значение коэффициента диффузии, его зависимость от температуры. Влияние вида функции распределения скоростей было выяснено А. С. Предводителейым и О. А. Цухановой по результатам исследований горения углеродного канала. А. С. Предводителейым рассмотрены и решены задачи горения углеродного канала в предположении плоского и параболического профиля распределения скорости по сечению канала. Применение этих решений к опытным данным даёт несколько различные абсолютные значения для α , особенно в области высоких температур, но и в том и в другом случае α остаётся функцией только температуры.

В таком же направлении сказывается выбор температурной зависимости коэффициента диффузии. Это обстоятельство открывает большие возможности к построению упрощённых расчётных схем процесса, о чём говорится ниже, в § 5.

Следовательно, можно считать доказанным, что значения α могут быть приняты за практические реакционные характеристики топлива и положены в основу расчёта и анализа процессов горения углей.

Особенно убедительно об этом свидетельствует рис. 8, где приводятся значения для коэффициента реакции $C + O_2$ для электродного угля (обозначены α^c) по данным

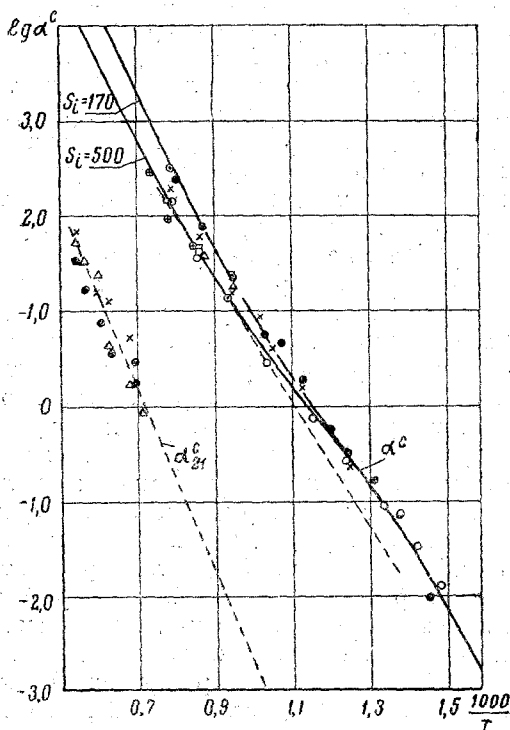


Рис. 8. Результаты расчёта α для электродного угля.

Хитрина для сферической частицы (сплошные линии) и Цухановой для прямого канала (пунктирная линия). Эти значения хорошо совпадают, хотя получены в весьма отличных диффузионных условиях. То же относится и к значениям коэффициента для реакции $C + CO_2$ (обозначенного α^c_{21}).

Обобщение расчёта коэффициента реакционного газообмена позволяет использовать полученные данные при рассмотрении горения угольной пыли.

При горении угольной пыли практически весь процесс происходит на видимой поверхности. Хитриным были обработаны с этой

точки зрения опыты П. А. Серебрякова по горению пыли антрацита и сопоставлены с его данными по сгоранию частиц антрацита.

Опытные данные полностью соответствуют расчётным значениям.

§ 4. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА. РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ГАЗИФИКАЦИИ

Принятая в качестве определяющей величина коэффициента реакционного газообмена позволяет установить основную закономерность процесса горения в виде зависимости критерия $\frac{\alpha R}{D}$ от критериев, характеризующих диффузионный перенос. Установлено, что в случае внешней задачи процесс горения определяется кри-

терием $\frac{wd}{D}$, и в случае внутренней задачи критерием $P_{\text{диф}} \frac{d}{z} = \frac{wd^2}{Dz}$.

Л. Н. Хитрин, применяя метод приведённой плёнки, рассмотрел горение угольной частицы, сопровождающееся догоранием окиси углерода и восстановлением углекислоты. На рис. 9 пред-

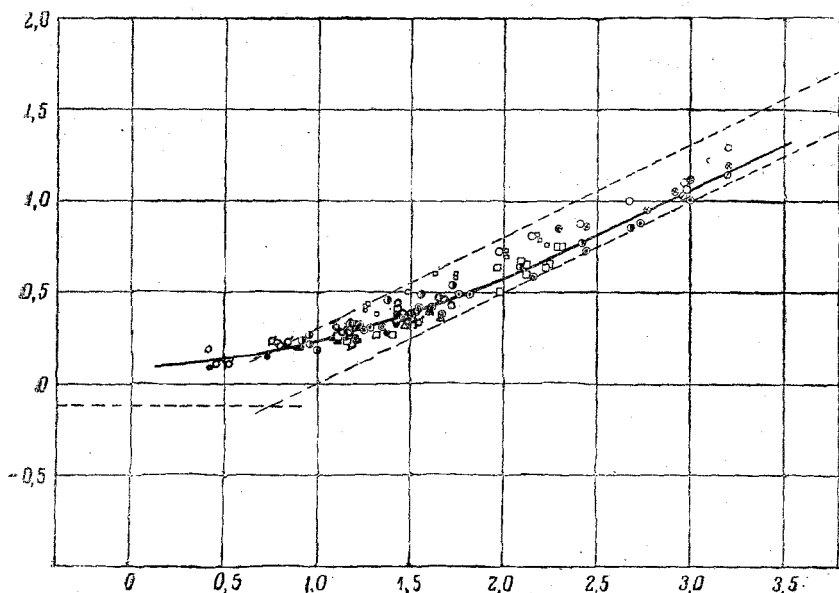


Рис. 9. Зависимость $\frac{K_s d}{c_0 D}$ от $\frac{wd}{D}$ для сферической частицы.

По оси абсцисс отложено значение $\lg \frac{wd}{D}$, по оси ординат $\lg \frac{K_s d}{c_0 D}$.

ставлена зависимость величин $\frac{K_s d}{c_0 D}$ от $\frac{wd}{D}$ в логарифмических координатах. Сплошная кривая соответствует теоретической зависимости, полученной Хитриным:

$$K_s = \frac{12}{32} \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} (1 + \beta) c_0 \sqrt{\frac{wD}{d}}.$$

Горизонтальная пунктирная прямая характеризует предельное состояние, соответствующее естественной диффузии. Степень участия горения окиси углерода в процессе горения частицы в последнем случае определяется величиной $\frac{\chi R^2}{D}$ и, следовательно, роль горения окиси углерода тем меньше, чем меньше частица.

При горении в условиях внутренней задачи критерием догорания окиси углерода является величина $\frac{\chi x}{w}$, т. е. при прочих равных условиях выход окиси углерода будет увеличиваться при уменьшении времени пребывания газа в канале. Переплетение основной реакции горения со вторичными реакциями приводит к тому, что состав газа вблизи поверхности угля сильно зависит от температуры и далеко не соответствует так называемому «первичному» составу продуктов реакции $C + O_2$. Благодаря реакции догорания окиси углерода в определённой области температур процесс может идти так, как если бы образовалась только углекислота, независимо от состава первичных окислов. Напротив, при высокой температуре, благодаря образованию CO_2 , горение идёт так, как

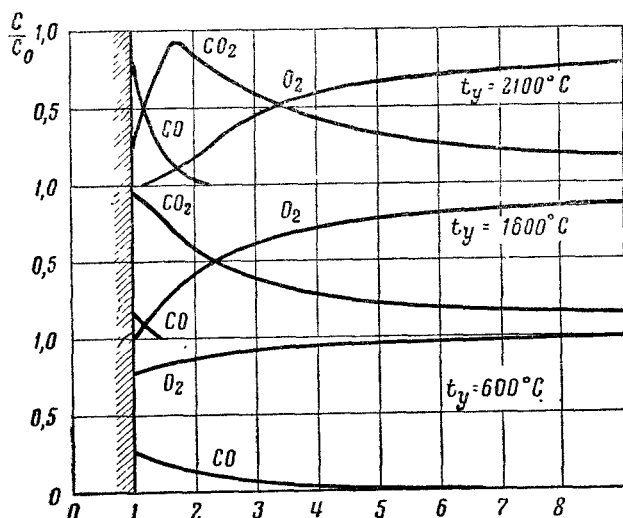


Рис. 10. Пример распределения концентраций реагирующих газов вблизи поверхности угля

если бы образовалась только окись углерода. Для случая максимально высоких температур кислород вообще не достигает поверхности угля и весь процесс происходит за счёт разложения углекислоты с последующим горением окиси углерода на некотором расстоянии от поверхности. Рис. 10 показывает, как может изменяться поле концентраций вблизи горячей сферической частицы угля. Точно решить вопрос о составе первичных окислов пока не удалось, но можно сказать, что оправдывается соотношение концентраций $\frac{CO}{CO_2} \cong 1$ для области температур от 800 до 1100°C.

Сильное воздействие на догорание окиси углерода могут оказывать флегматизирующие примеси. При изучении влияния паров галонидов, в частности иода, на процесс газификации, Цухановой было установлено, что добавка паров иода в продуваемый газ вызывает резкое повышение выхода CO . Соответственно увеличивается скорость горения углерода. На рис. 11 приведен состав продуктов горения в конце углеродного канала в зависимости от температуры угля. Пунктирные линии нанесены по данным, полученным при тех же условиях, но в отсутствии иода. Пары иода тормозят реакцию $\text{CO} + \text{O}_2$ до некоторого предела. Благодаря этому кислород получает доступ к угольной поверхности, а не расходуется на дожигание окиси углерода. Интересно, что количество сгоревшего кислорода одинаково как в том, так и в другом случае. Это обстоятельство указывает на то, что догорание окиси углерода происходит вблизи угольной поверхности. Интенсификация процесса и увеличение выхода окиси углерода при добавке галонидов может получить практическое применение.

§ 5. ПРИБЛИЖЁННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЁТА

Расчётные соотношения, которые были получены для обработки экспериментальных данных, обычно имеют довольно сложный и громоздкий вид. Применение точных соотношений, учитывающих все особенности процесса, имело методологическое значение. Естественно, что если не видеть в расчётной части работы только средство исследования, а иметь в виду практические приложения, то расчётные соотношения должны быть и могут быть упрощены.

Пути такого упрощения были указаны А. С. Предводителейым в 1939 г., когда им было дано принципиальное решение задачи горения слоя. Идея метода А. С. Предводителя заключается во введении обобщённых, суммарных коэффициентов реакционного газообмена, для которых устанавливаются основные зависимости

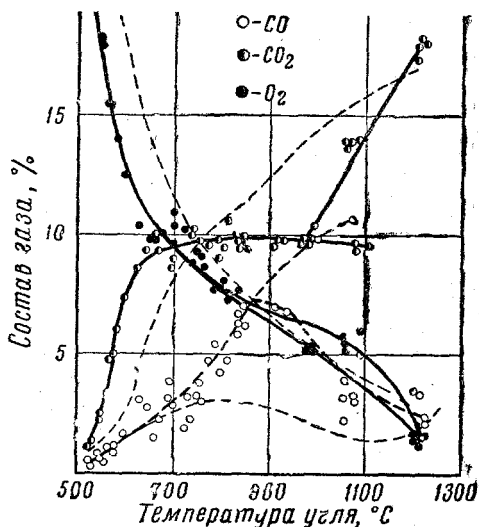


Рис. 11. Состав газа в конце углеродного канала при добавке в продуваемый газ паров иода. Расход 5 л/мин, $d=5$ мм, $l=230$ мм.

из соответствующим образом поставленных опытов, и затем методами моделирования обобщаются на реальный процесс.

Смысл таких суммарных коэффициентов можно понять из рассмотрения приближённого решения задачи горения канала с учётом горения окиси углерода, сделанного Цухановой. Математическая формулировка задачи о горении угольного канала сводится к системе уравнений диффузии в частных производных второго порядка с источником. Краевые условия выражают равенство количества кислорода, реагирующего на поверхности, количеству кислорода, поступившего к этой поверхности, за счёт диффузии, и закон диффузии окиси углерода от поверхности. Точное решение такой задачи весьма затруднительно. Введём упрощение, основывающееся на том, что вид функции распределения по сечению в известных пределах не оказывает влияния на характер функциональной связи между усреднённым значением искомой функции и основными критериями, а отражается только на величине численных постоянных.

Положим, что распределение концентрации по сечению имеет вид

$$c = A \left[1 + \lambda \frac{r^2}{R^2} \right],$$

где A и λ — неизвестные функции от z . Составим теперь уравнение для средних по сечению значений концентраций, произведя усреднение дифференциальных уравнений по r и используя для исключения неизвестных A и λ краевые условия. Тогда получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned} w \frac{dc_1}{dz} &= -pc_1 - qc_2, \\ w \frac{dc_2}{dz} &= p\beta c_1 - aqc_2 \end{aligned}$$

и граничное условие вида: $c_1 = c_0$, $c_2 = 0$ при $z = 0$.

Решение такого уравнения не представляет затруднения и даёт значение средних по сечению концентраций кислорода и окиси углерода в зависимости от параметров $\frac{pz}{w}$ и $\frac{qz}{w}$. Величины p и q , в свою очередь, являются функциями α , R , D , χ и численных постоянных. Значения численных постоянных зависят от закона распределения по сечению. Выражение для параметра p имеет следующий вид:

$$p = -\frac{4D}{R^2} \frac{1}{\frac{2D}{\alpha R} + a_1}.$$

Здесь a_1 — численная постоянная, значение которой в случае параболического профиля скорости равно $1/3$, в случае плоского

профиля $1/2$, а в случае горения при турбулентном режиме 2. Горение углеродного канала при турбулентном режиме было изучено С. А. Гольденбергом. В этом случае величину D следует заменить на значение коэффициента турбулентной диффузии, а значения α совпадают с полученными из опытов по горению сферических частиц и канала. Состав продуктов горения для углеродного канала с помощью приближенных формул рассчитывается с достаточной для практики точностью.

Во многих практически важных случаях вид функции распределения неизвестен и пользуются усредненными значениями параметров. Например, при рассмотрении течения газа через слой сыпучего материала скорость течения определяется величиной так называемой скорости фильтрации. При расчёте горения слоя топлива и взвеси безнадежно пытаться точно решить задачу. Основываясь на функциональной связи между критериями, следует из соответствующим образом поставленных опытов найти значение суммарных коэффициентов, аналогичных коэффициентам p и q . Для случая горения слоя угля Х. И. Колодцевым и М. К. Гродзовским были проведены экспериментальные исследования с последующей обработкой данных по методу А. С. Предводителяева.

В этой области исследования продолжают и в настоящее время. Часть результатов содержится в монографии «Горение углерода». Они имеют большое техническое значение и могли бы составить содержание отдельной статьи.

В настоящей статье мы касались лишь вопроса о физико-химической природе процесса горения углерода, который является наиболее полной и законченной частью исследования.

Следует заметить, что разработанные методы исследования и анализа процесса горения углерода имеют более общее значение и могут быть применимы не только для углерода, но вообще для гетерогенных реакций. Точно так же приближенный метод решения дифференциальных уравнений путём усреднения может успешно применяться в других областях, в частности при решении задач о теплообмене.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$K_s \left[\frac{2}{\text{см}^2 \text{сек}} \right]$ — скорость горения.

k — константа скорости химической реакции углерода с кислородом,

χ — » » » » окиси углерода с кислородом,

T — абсолютная температура,

E — энергия активации,

R — газовая постоянная,

D — коэффициент молекулярной диффузии,

D_i — коэффициент диффузии внутри частицы,

c — концентрация,

- c_0 — начальная концентрация,
 c_i — концентрация внутри частицы,
 c_F — » на поверхности частицы,
 c_1 — » кислорода,
 c_2 — » окиси углерода,
 c_3 — » углекислого газа,
 R — радиус частицы или канала.
 d — $2R$.
 n — направление нормали,
 r, z — координаты.
 α — коэффициент реакционного газообмена
 α^c — » » » реакции $C + O_2$,
 α_{21}^c — » » » » $CO_2 + C$,
 S_i — внутренняя поверхность единицы объёма угля,
 δ — толщина плёнки горящей окиси углерода,
 $u_{\text{диф.}}$ — скорость диффузии,
 w — скорость газа,
 α, β — стехиометрические множители.
-