

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. КАНТОРОВИЧ

ВОПРОСЫ ГИДРОДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ И ГАЗИФИКАЦИИ СЛОЯ ТОПЛИВА

(Представлено академиком Н. П. Чижовским 13 V 1940)

Взаимодействие углерода топлива с кислородом, а также взаимодействие его с паром и углекислотой, протекающие в газогенераторе, являются гетерогенными процессами. Скорость процесса определяется, с одной стороны, скоростью химической реакции, с другой стороны, условиями подвода газа к реакционной поверхности, т. е. гидродинамикой.

Настоящая работа имела своей задачей установить роль гидродинамики и химической кинетики в суммарной скорости гетерогенного процесса с целью решения некоторых принципиально важных вопросов, связанных с расчетом газогенераторов (надземных, а равно и подземных).

Проведенный в работе теоретический анализ базировался и проверялся на специально поставленных экспериментальных исследованиях взаимодействия CO_2 со слоем твердых частиц щелочи (натронной извести). Для проверки некоторых положений использован также известный экспериментальный материал в области горения углерода.

Рассмотрим единицу объема слоя реагирующих частиц данной крупности (или вообще единицу объема реакционного пространства).

Назовем: \bar{c} — кг/м³ — среднюю концентрацию реагирующего газа в потоке в данном сечении слоя; c_w — концентрацию у реакционной поверхности; x — расстояние от входного сечения слоя; $S \frac{\text{м}^2}{\text{м}^3}$ — реакционную поверхность в единице объема; $d \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ — количество газа в единице объема слоя, вступившее в реакцию за время t ; q_0 — количество газа, поглощенное в единицу времени единицей реакционной поверхности: $q_0 = \frac{\Delta d}{S \Delta t}$.

При установившемся режиме принимается $S = \text{const}$; при неустановившемся режиме, исходя из закона действующих масс, принимается $S = \alpha - \beta d$, где α — начальная реакционная поверхность, $\beta = \text{const}$.

В гидродинамическом отношении слой рассматривается как совокупность «местных» сопротивлений, в которых, как известно, местная турбулентность наступает при значительно меньших числах Re , чем это имеет место в трубах (1, 2), вследствие отсутствия стабилизационных участков и благодаря взаимному перекрещиванию и смещению отдельных струй. Переход к турбулентному режиму происходит постепенно с соответствующим изменением критерия Eu или $\xi = \frac{2\Delta p}{\rho v^2}$, в зависимости от величины $Re = \frac{v d \rho}{\mu}$, где ξ — коэффициент сопротивления, Δp — перепад

давлений, v — скорость (фильтрации), отнесенная к свободному сечению шахты или канала газогенератора, ρ — плотность, μ — вязкость газа, d — средний диаметр частицы.

Исследование показывает большое влияние характера этого изменения на скорость процесса газообразования. В дальнейшем анализ проведен отдельно, сначала для турбулентного режима, затем — для ламинарного.

В первом случае мы воспользовались теми представлениями о турбулентном потоке, которые выработались на основе теории Прандтля и Кармана. При этом получен закон распределения концентрации по сечению струйки в турбулентной зоне потока, а именно:

$$c - c_1 = \frac{c_1 - c_w}{Pr} \left(\frac{u}{u_1} - 1 \right), \quad (1)$$

где c — концентрация газа, u — скорость его на расстоянии $r_0 - r$ от реагирующей стенки, r_0 — средний радиус сечения струйки, r — расстояние от центра сечения, c_1 и u_1 — соответственно, концентрация и скорость газа на расстоянии δ от стенки, где δ — толщина ламинарного слоя;

$$Pr = \frac{\nu}{D},$$

где ν — кинематическая вязкость, D — коэффициент диффузии. Полагая

$$\bar{c} = \frac{2 \int_0^{r_0} cr dr}{r_0^2} \quad \text{и} \quad \bar{v} = \frac{v}{m} = \frac{2 \int_0^{r_0} ur dr}{r_0^2},$$

где m — коэффициент, зависящий от порозности слоя, и, пользуясь кинетическим уравнением реакции первого порядка

$$q_0 = kc_w, \quad (2)$$

где константа скорости химической реакции $k = k_0 e^{-\frac{E}{R\theta}}$, k_0 — максимальная константа скорости, E — энергия активации, R — газовая постоянная, θ — температура реакционной поверхности, можно установить связь между средней концентрацией \bar{c} и концентрацией у стенки c_w , а именно

$$c_w = \frac{k'}{k} c, \quad (3)$$

где

$$k' = \frac{k}{1 + \frac{k\delta}{D} \cdot \frac{\bar{v}}{u_1} \left[1 + (Pr - 1) \frac{u_1}{\bar{v}} \right]}. \quad (4)$$

Здесь $\delta = N \frac{\nu}{v_*}$, где $N = 10,47$ (³), $v_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{8}}$ и $\tau_0 = \frac{\xi \rho v^2}{8}$ (τ_0 — касательное напряжение у стенки).

Величина k' названа видимой константой скорости гетерогенного процесса*. Обычно полагают для газов $Pr \approx 1$, однако, подсчеты показывают, что во всех случаях этого делать нельзя. Но применять допущение о практически слабом влиянии на изменение величины k' члена, заключенного в квадратных скобках, в формуле (4) в некоторых пределах значения Re можно. В слое для Re от 75 до 200 изменение этого члена происходит \sim на 10%. Принимая член в скобках постоянным, можно получить более простое выражение, а именно

* В общем случае k' есть функция от θ (температуры реакционной поверхности), T (температура газа), средней в сечении, Re и Pr_w .

$$k' = \frac{k}{1 + \frac{\lambda k}{\xi \bar{v}}}, \quad (5)$$

где $\lambda = \text{const.}$

Отсюда видно, что величина k' , определяющая наблюдаемую скорость процесса, зависит: 1) от константы скорости химической реакции k и 2) от гидродинамики потока (характера изменения коэффициента сопротивления ξ от \bar{v}).

Опыты автора по исследованию гетерогенного процесса в слое натронной извести дали изменения параметра $\beta' = k'\beta$, пропорционального k' , в виде:

$$\beta' = k'\beta = \frac{3900}{1 + \frac{13300}{\bar{v}^{0,54}}},$$

а коэффициента сопротивления ξ в виде

$$\xi = \frac{2\Delta p}{\rho \bar{v}^2} \approx \bar{v}^{-0,5} *$$

(при изотермических условиях).

Опыты Н. В. Лаврова (диссертация) по изучению реакции окисления углерода дают при соответствующей обработке:

$$k' = \frac{a}{1 + \frac{b}{\bar{v}^{0,45}}} \text{ и } \xi \approx \bar{v}^{-0,6},$$

где a и b — параметры, зависящие от температуры. Практически величина k в формуле (5), а, следовательно, и параметры a и b , являются большими величинами, поэтому в некоторой ограниченной области скоростей и температур можно положить $k' \approx \frac{\xi \bar{v}}{\lambda}$, пренебрегая единицей в формуле (5).

Именно это обстоятельство ввело в заблуждение многих исследователей, предполагавших простой степенной закон зависимости k' от \bar{v} (работа Лаврова, Цухановой и др.) во всей области Re и T .

В частности опыты О. А. Цухановой⁽⁴⁾, где $k' \approx \bar{v}$ (для турбулентного режима), дают основание предполагать наличие так называемой автономной области, где $\xi = \text{const}$ и не зависит от Re .

При больших значениях \bar{v} простой степенной закон становится вообще неверным, между тем при $\bar{v} = \infty$ по формуле (5) $k' = k$. При ламинарном режиме получена следующая зависимость:

$$k' = \frac{k}{1 + \frac{k r_0}{4D}}, \quad (6)$$

где r_0 — радиус канала, который пропорционален диаметру частицы, D — коэффициент диффузии, зависящий от T (температуры).

Отсюда можно сделать вывод, что при постоянной температуре, при ламинарном режиме, $k' = \text{const}$, т. е. не зависит от скорости дутья. Обработка опытов О. А. Цухановой⁽⁴⁾ по горению в угольном канале подтверждает этот вывод. Только при скоростях, близких к нулю, затрудняется отвод продуктов сгорания, что замедляет диффузию и уменьшает скорость процесса. Пользуясь понятием видимой константы скорости гетерогенного процесса, мы решили следующие задачи:

* Знак \approx обозначает пропорциональность.

1. Закон распределения средней концентрации для установившегося и более сложного, неустановившегося режима (с озолением реакционной поверхности), по высоте слоя и

2. Закон распределения температур по высоте слоя (при установившемся режиме) для реакции, происходящей по первому порядку от концентрации газа у реакционной поверхности.

Проведенный анализ подтверждается опытом и позволяет, с одной стороны, избежать излишних упрощений, в тех случаях, когда весь процесс обмена при турбулентном режиме переносят исключительно на ламинарный слой, см. (5) и (6), с другой стороны, дает возможность свести вопросы к одномерной задаче.

В более сложном случае гетерогенного процесса при неустановившемся режиме напишем: 1) уравнение конвективного переноса, пренебрегая в сравнении с ним продольной диффузией, по высоте слоя,

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = -\bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} - \frac{\partial d}{\partial t}, \quad (7)$$

2) уравнение химической реакции

$$\frac{\partial d}{\partial t} = kSc_w = k'S\bar{c}. \quad (8)$$

Вводя $S = \alpha - \beta d$, решаем данную систему двух нелинейных уравнений первого порядка при следующих краевых условиях: $x = \bar{v}t$, $d = 0$ и $x = 0$, $\bar{c} = c_0$. Не приводя здесь подробного решения, даем окончательный интеграл:

$$\bar{c} = \frac{c_0}{1 + (e^{\frac{k'\alpha x}{\bar{v}} - 1}) e^{c_0 k'\beta \left(\frac{x}{\bar{v}} - t\right)}}. \quad (9)$$

При этом, по условиям нашего опыта, имели право предположить с достаточной степенью точности изотермические условия, т. е. что k' зависит только от \bar{v} , что элиминировало зависимость от T .

Большое количество экспериментальных данных, при разной крупности материала, полностью уложилось в полученную зависимость [по формуле (9)]. Кроме того, путем обработки опытных данных по изменению параметра $k'\beta$ от \bar{v} , доказана справедливость формулы (5).

Качественный вид кривых расходования кислорода в слое и канале, в случае его озоления, весьма напоминает теоретические и опытные кривые, полученные автором.

При (статистически) стационарном режиме, каковым обычно считают процессы горения и газификации при отсутствии озоления, принимают $S = \text{const}$.

Распределение концентраций по высоте слоя (при изотермических условиях), в этом случае как при ламинарном, так и при турбулентном режиме, подчиняется уравнению:

$$\bar{c} = c_0 e^{-\frac{k'Sx}{\bar{v}}}, \quad (10)$$

где k' берется по формуле (4) для турбулентного режима и по формуле (6) — для ламинарного.

В общем случае при $S = \text{const}$

$$-\frac{gR}{p} \frac{\partial T\bar{c}}{\partial x} - kS\bar{c} = 0, \quad (a)$$

$$\alpha S (\Theta - T) - g \frac{\partial (c_p T)}{\partial x} = 0, \quad (b)$$

где α — коэффициент теплоотдачи от реакционной поверхности к газу, c_p — теплоемкость газа; $\Theta = f(x, t)$ определяется условиями распространения тепла в слое топлива, $g = v\gamma$ — весовая скорость газа.

Если для простоты сравнения взять так называемую «диффузионную» область, т. е. $k' \approx \frac{\xi \bar{v}}{\lambda}$, то $\bar{c} = \bar{c}_0 \frac{T_0}{T} e^{-\frac{\xi}{\lambda} Sx}$.

При достаточно больших значениях Re в так называемой автомодельной области $\xi = \text{const}$; в этом случае k' изменяется прямо пропорционально \bar{v} . Отсюда ясно, что в этой области распределение концентрации по высоте слоя и, следовательно, «длина зоны поглощения» (так называемая кислородная зона при горении углерода) от скорости дутья не зависит и определяется только величиной реакционной поверхности. Ясно, что в общем случае зависимость от скорости будет иметь место, и ее всегда можно выявить, зная характер изменения величины ξ в зависимости от \bar{v} .

При нестационарном режиме длина зоны поглощения, в случае $k' \approx \bar{v}$, с увеличением скорости дутья, также не изменяется. Например, принимая конечную концентрацию $\bar{c} = 0,01$, получим соответствующую длину (при $t = 1$ сек., $c_0 = 1$) из формулы (9):

$$z = x_{c/c_0=0,99} - x_{c/c_0=0,01} = \frac{\ln 100 \cdot 2\bar{v}}{(\alpha + \beta) k'} \quad (11)$$

Характер распределения концентрации по высоте слоя при установившемся режиме, выраженный формулой (10), подтверждался опытами по горению угольного канала, слоя и т. д. Благодаря опытам при различной крупности частиц выявлена зависимость параметра $k'\beta$ от d , где d — средний диаметр частицы, а именно: $k'\beta$ изменяется обратно пропорционально d .

Примерно такая же зависимость имела место в опытах И. Л. Фарберова (диссертация) и С. С. Furnas⁽⁷⁾ (в последнем случае по теплообмену в слое). Очевидно, величина S (реакционная поверхность в единице объема слоя частиц) изменяется обратно или почти обратно пропорционально диаметру частицы.

Практически существенным является тот вывод, что в диффузионной области при увеличении скорости дутья (при турбулентном режиме) константа скорости процесса K' растет, следовательно, растет производительность газогенератора, и, вместе с тем, в условиях высокоскоростной газификации не должен ухудшаться качественно состав газа, поскольку рост компонентов (CO и CO_2) сопровождается одинаковыми гидродинамическими условиями.

Энергетический институт
имени Г. М. Кржижановского
Академии Наук СССР

Поступило
20 V 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ «За новое советское энергооборудование», стр. 125 (1939). ² F. H. Chilton and A. P. Colburn, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 26, 178 (1931). ³ Тр. Центр. аэро-гидродинам. ин-та, 303 (1936). ⁴ О. А. Цуханова, ЖТФ, IX, 4 (1939). ⁵ Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, XIII, 6 (1939). ⁶ Н. К. Венстрем, ЖТФ, IX, 17 (1939). ⁷ S. C. Furnas, Industr. and Engineering Chemistry, 22, 7 (1930).