

УДК 621.867.2:543.874

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДВУХФАЗНЫХ СРЕДАХ

д.т.н. Греков С.П., к.т.н. Зинченко И.П., к.х.н. Кошовский Б.И.

(НИИГД «Респиратор»)

д.т.н. Стариков Г.П. (ИФГП НАНУ)

Запропонована математична модель хемосорбційних процесів в шарі зернистого матеріалу, яка відрізняється розділенням середовища на тверду і газову фази. Показано, що такий підхід дозволяє описати гетерогенну реакцію єдиної константи, не залежну від часу.

OXIDATION PROCESSES IN TWO-PHASE MEDIA

Grekov S.P., Zinchenko I.P., Koshovskii B.I., Starikov G.P.

The mathematical model of the chemisorptions processes in the layer of the discrete material is proposed. This model is noted by division of the medium into solid and gaseous phases. It is shown that such an approach allows to describe the heterogenous reaction by means of the common constant that doesn't depend on time.

Рассмотрение скопления угля как единой среды, в которой происходят процессы адсорбции и хемосорбции приводят к неверным выводам о том, что константа сорбции является функцией времени и меняется по гиперболическому закону [1, 2]. В этом случае речь идёт, по сути, о псевдоконстанте, поскольку константа это постоянная величина.

Разделение среды на твёрдую и газовую фазы избавляет от необходимости считать константу сорбции переменной величиной, если при этом ввести в рассмотрение константы адсорбции и хемосорбции. Поэтому при разработке математической модели сорбционных процессов разделим гетерогенную реакцию, протекающую на поверхности и внутри частиц угля, на последовательно протекающие стадии: перенос и диффузию кислорода к поверхности частиц угля, его адсорбцию и абсорбцию; кинетику химической реакции и отвод продуктов реакции от поверхности [2].

Согласно [3, 7], для описания сорбционных процессов при низкотемпературном окислении в твёрдой фазе (внутри частиц угля) используем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = \frac{D_0}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial Z}{\partial r} \right) \quad (1)$$

с краевыми условиями в центре частицы и на её поверхности соответственно

$$\frac{\partial Z(0, \tau)}{\partial r} = 0; \quad D_0 \frac{\partial Z(R, \tau)}{\partial r} = \beta C - [\beta + k]Z(R, \tau), \quad (2)$$

где Z – концентрация кислорода в твёрдой фазе (внутри частиц угля), моль/м³;
 C – концентрация кислорода в газовой фазе (омывающем частицы потоке воз-

духа), моль/м³; τ – время с начала отсчёта, с; r – текущий радиус частиц, м; R – среднегармонический радиус частиц, м; D_0 – коэффициент диффузии кислорода в порах частиц, м²/с; β – коэффициент адсорбции, м/с; k – константа скорости химической реакции первого порядка на поверхности частиц угля, м/с.

К уравнению (1) добавим уравнение переноса кислорода в газовой фазе (фильтрационном потоке между частиц угля) [4, 5, 7]

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{S_q}{\varepsilon V} \beta (Z - C), \quad (3)$$

где C – концентрация кислорода в фильтрационном потоке, моль/м³; v – скорость фильтрационного потока, м/с; x – координата вдоль направления движения воздуха, м; D – коэффициент молекулярной диффузии кислорода между частиц угля, м²/с;

Краевые условия для системы уравнений (1) и (2) можно представить в виде

$$\begin{aligned} Z(x, 0) = 0; \quad C(x, 0) = C_1; \\ C(0, \tau) = C_0; \quad \frac{\partial C(\infty, \tau)}{\partial x} = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где C_1 – начальная концентрация в газовой фазе, моль/м³; C_0 – концентрация кислорода в окружающей среде, моль/м³.

Будем пользоваться интегральными характеристиками ансамбля частиц, для чего проинтегрируем по объёму частиц угля уравнение (1), а уравнение (3) по длине угольного скопления. Тогда с учётом краевых условий (2) и (4) получим, опуская индексы, следующую систему уравнений

$$\begin{aligned} Z' &= \frac{S_q}{(1-\varepsilon)V} [\beta C - (\beta + k)Z], \\ C' &= (v + \beta_0)(C_0 - C)/l + \frac{S_q}{\varepsilon V} \beta (Z - C), \end{aligned} \quad (5)$$

где S_q – площадь поверхности частиц угля, м²; ε – коэффициент порозности частиц угля; V – объём угольного скопления, м³; l – длина угольного скопления, м; β_0 – коэффициент массоотдачи на границах угольного скопления, м/с.

Здесь штрихом обозначены производные концентраций по времени. Для упрощения вида уравнений системы (5) примем (все параметры одной размерности – 1/с):

$$U = (v + \beta_0)/l; \quad \tilde{\beta} = \frac{\beta S_q}{(1-\varepsilon)V}; \quad \tilde{k} = \frac{k S_q}{(1-\varepsilon)V}. \quad (6)$$

Тогда уравнения системы (5) с учётом того, что $\varepsilon \approx 0,5$ [2, 5] примут вид

$$\begin{aligned} C' &= U(C_0 - C) + \tilde{\beta}(Z - C), \\ Z' &= \tilde{\beta}(C - Z) - \tilde{k}Z. \end{aligned} \quad (7)$$

Считая параметры уравнений константами, разрешим первое уравнение системы (7) относительно функции Z и, вычисляя её производную по времени, подставим их выражения во второе уравнение системы (7). В результате получим одно уравнение второго порядка относительно функции кислорода в газовой фазе:

$$C'' + a_1 C' + a_0 C = b, \quad (8)$$

где коэффициенты уравнения равны

$$\begin{aligned} a_0 &= \tilde{\beta}U + (\tilde{\beta} + U)\tilde{k}; \\ a_1 &= \tilde{U} + 2\tilde{\beta} + \tilde{k}; \\ b &= (\tilde{\beta} + \tilde{k})UC_0. \end{aligned} \quad (9)$$

Общее решение уравнения (8) имеет вид

$$C(\tau) = b/a_0 + A_1 \exp(r_1 \tau) + A_2 \exp(r_2 \tau). \quad (10)$$

Здесь r_1 и r_2 – корни характеристического уравнения, эквивалентного однородному уравнению (8), равны

$$r_1 = -a_1/2 + \sqrt{a_1^2/4 - a_0}; \quad r_2 = -a_1/2 - \sqrt{a_1^2/4 - a_0}. \quad (11)$$

Поскольку уравнение (8) второго порядка относительно производной по времени, то для отыскания констант A_1 и A_2 , входящих в решение (10), необходимы два начальных условия: задание согласно (4) самой функции в начале отсчёта времени

$$C(0) = C_1 \quad (12)$$

и задание производной функции по времени, которое определим из первого уравнения системы, полагая в нём $Z(0) = 0$ и принимая условие (12). В результате получим

$$C'(0) = U(C_0 - C_1) - \tilde{\beta}C_1. \quad (13)$$

Подставляя дважды начальные условия (12) и (13) в решение (10), найдём искомые константы, равные

$$A_1 = [U(C_0 - C_1) - \tilde{\beta}C_1 + (b/a_0 - C_1)r_2]/(r_1 - r_2); \quad A_2 = C_1 - b/a_0 - A_1. \quad (14)$$

Для отыскания вида функции Z используем решение (10) и его производную и, подставляя их в первое уравнение системы (7), найдём

$$\begin{aligned} Z(\tau) &= \frac{A_1 \{r_1 + [U + \tilde{\beta}]\} \exp(r_1 \tau) - UC_0}{\tilde{\beta}} + \\ &+ \frac{A_2 \{r_2 + [U + \tilde{\beta}]\} \exp(r_2 \tau) + [U + \tilde{\beta}]b/a_0}{\tilde{\beta}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Анализ полученных расчётных формул (10) и (15) показывает, что концентрации кислорода в газовой и твёрдой фазах при больших значениях времени стремятся к своим пределам, равным

$$C_{\infty} = \frac{(\tilde{\beta} + \tilde{k})UC_0}{\tilde{\beta}U + (\tilde{\beta} + U)\tilde{k}}; Z_{\infty} = \frac{[U + \tilde{\beta}]C_{\infty} - UC_0}{\tilde{\beta}}. \quad (16)$$

Для упрощения представим формулу (15) в виде

$$Z(\tau) = Z_{\infty} + B_1 \exp(r_1\tau) + B_2 \exp(r_2\tau), \quad (17)$$

где коэффициенты формулы (17) равны

$$B_1 = \frac{A_1}{\tilde{\beta}}(r_1 + U + \tilde{\beta}); B_2 = \frac{A_2}{\tilde{\beta}}(r_2 + U + \tilde{\beta}) \quad (18)$$

Результаты расчётов по формулам (10) и (17) при значениях $\tilde{\beta}/U = 4$ и $\tilde{k}/U = 2$ представлены на рис. 1, откуда следует, что в результате сорбционных процессов концентрация кислорода в газовой фазе при $C_1 = C_0$ вначале резко снижается, после чего процесс поглощения заметно замедляется. Наоборот, в твёрдой фазе концентрация кислорода в первое время быстро увеличивается, выходит на максимум, а затем начинает медленно уменьшаться, что говорит о переходе в основном от адсорбции к химической реакции.

Для подтверждения необходимости разделения угольного скопления на фазы и рассмотрения последовательно процессов адсорбции и химической реакции на рис. 2 представлены результаты расчётов аналитической зависимости $u = -C'/\beta C$ (сплошная линия), обычно используемой при поисках константы сорбции, и полученной экспериментально (штриховая линия) [1].

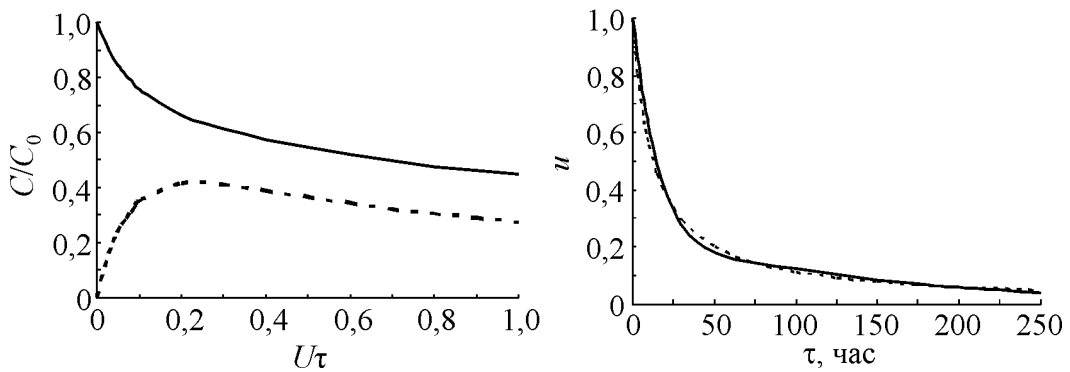


Рис. 1. Динамика адсорбции и химической реакции кислорода в газовой фазе (сплошная линия) и на поверхности частиц угля (штриховая линия)

Рис. 2. Результаты сравнения псевдоконстанты сорбции с её зависимостью от градиента концентрации кислорода в непроточном реакторе

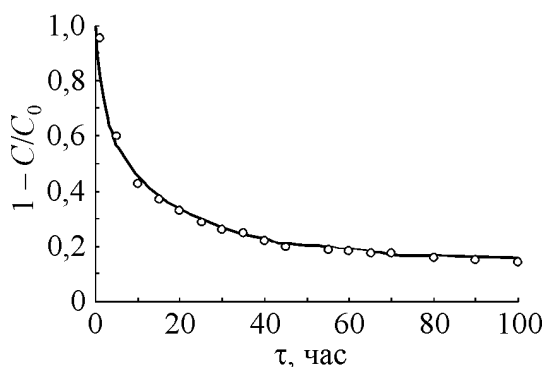


Рис. 3. Закономерности изменения концентрации кислорода в проточном реакторе по данным расчёта (сплошная линия) и экспериментов [3]

точном реакторе ($C_1 = 0$) и данные их расчёта по формуле (10) при $\beta = 1,7 \cdot 10^{-5}$ 1/с; $k = 8,3 \cdot 10^{-6}$ 1/с; $U = 2,8 \cdot 10^{-5}$ 1/с. Результаты сравнения показывают, что ошибка в этом случае не превышает 5 – 7 %. Как и ожидалось, в проточном реакторе процессы сорбции и фильтрации протекают значительно быстрее, о чём можно судить, сравнивая эмпирические константы. При этом оказалось, что нет необходимости делить процесс сорбции на три стадии и использовать эмпирические формулы на каждом из них [6]. Таким образом, правильный подход к описанию процессов сорбции позволяет использовать их эмпирические константы, а не функции, которые лишены физического смысла и снижают ценность полученных результатов.

Результаты сравнения показывают, что ошибка не превышает 10%. При расчётах принимались постоянные значения констант адсорбции и химической реакции $\beta = 1,3 \cdot 10^{-5}$ 1/с; $k = 6 \cdot 10^{-6}$ 1/с, а обобщённый коэффициент фильтрации в непроточном реакторе равнялся $U = 8 \cdot 10^{-7}$ 1/с за счёт диффузии кислорода из окружающей среды.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные [6] относительной концентрации кислорода ($1 - C/C_0$) при сорбции угля в про-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физические основы самовозгорания угля и руд / Веселовский В.С., Виноградова Л.П., Орлеанский Г.Л., Терпигосова Е.А. – М.: Наука, 1972. – 147 с.
2. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. – София : Издательство Болгарской академии наук, 1990. – 232 с.
3. Березовский Н.А. Математические модели процессов диффузии, сопровождаемой абсорбцией и химическими реакциями // Нелинейные краевые задачи математической физики и их приложения. – Киев: Ин-т математики НАН Украины, 1998. – С. 29–31.
4. Лыков А.В. Тепломассообмен (Справочник). М.: – Энергия, 1971. – 560 с.
5. Канторович В.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Академия наук СССР, 1958. – 598 с.
6. Н. Münzner, W. Peters. Zur Kinetik der Kohleoxydation im Temperaturbereich 30°C–100°C. Brennstoff – Chemie, Т. 46, 399, 1965.
7. Греков С. П., Зинченко И.Н., Тында Г.Б. Сорбционные процессы в угольных скоплениях при метановыделении и испарении влаги. // Вестник Харьковского национального технического университета, Вып. 2 (25). – Херсон: ХНТУ, 2006. – С. 166–173.