

## Waters Purification by Cavitational Oil Processing from Chlorine Ions

*Datsenko V.V., Khobotova E.B., Dmitrenko N.V.*

*Kharkov National Automobile and Highway University*

The method of waters purification by cavitational oil processing from chlorine ions is developed. The method includes chlorine ions chemical precipitation by  $\text{AgNO}_3$  with subsequent precipitant reagent regeneration. The process technological scheme with all stages description is developed.

**Key words:** oil, cavitational processing, washing waters, chemical sedimentation, chlorine ions, regeneration.

Received February 26, 2009

УДК 662.612.32:517

## Особенности моделирования гетерогенных реакций з учетом конвективного межфазного потока

*Колесник В.В., Орлик В.М.*

*Институт газа НАН Украины, Киев*

На примере горения угольной частички показано, что учет только концентрационной диффузной составляющей массообмена между газовой и твердой фазами может приводить к значительной погрешности. Для корректного расчета физико-химических процессов с участием гетерогенных реакций важно учитывать дополнительный общий массовый (стефановский) межфазный поток, одной из причин возникновения которого может быть значительная разность температур твердой поверхности и ядра газовой фазы.

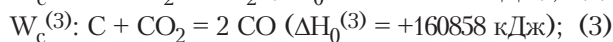
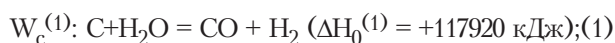
**Ключевые слова:** гетерогенные реакции, диффузионный поток, стефановский поток, константа равновесия, скорость химической реакции.

На прикладі горіння вугільної частинки показано, що врахування лише концентраційної дифузійної складової масообміну між газовою та твердою фазами може призводити до значної похибки. Для коректного розрахунку фізико-хімічних процесів за участю гетерогенних реакцій важливо враховувати додатковий загальний масовий (стефанівський) міжфазний потік, однією з причин виникнення якого може бути значна різниця температур твердої поверхні та ядра газОВОЇ фази.

**Ключові слова:** гетерогенні реакції, дифузійний потік, стефанівський потік, константа рівноваги, швидкість хімічної реакції.

Як приклад розглядається сукупність реакцій, що відбуваються на поверхні вугільної частинки при її контакті з реакційною газовою сумішшю. У переважній більшості практичних випадків у складі газової фази присутні вода, моно- та діоксид вуглецю, водень, кисень, метан, азот, монооксид азоту.

На поверхні вугільної частинки враховуються такі реакції:



де  $W_c^{(i)}$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) – питома швидкість витрати вуглецю частинки по кожній реакції, кмоль/( $\text{m}^2 \cdot \text{c}$ ).

Загальна швидкість витрати С складає

$$W_c = W_c^{(1)} + W_c^{(2)} + W_c^{(3)} + W_c^{(4)}. \quad (5)$$

Наведені гетерогенні реакції є типовими при термічній переробці твердих відходів, перебіг яких супроводжується зміною твердої фази на відміну від каталітичних реакцій із незмінною твердою фазою. При високо-температурній переробці твердих відходів для обчислення швидкості перебігу таких реакцій важливим є врахування дифузійного масообміну між твердою поверхнею та ядром газової фази. Як правило, при розрахунках не

враховується конвективний (стефановський) потік між фазами [1, 2], що в деяких випадках, може призводити до значних помилок. Тобто врахування лише дифузійної складової масообмінного процесу є недостатнім.

У роботі були використані залежності констант рівноваги від температури  $T$  [K], які характеризують стан рівноваги вищенаведених реакцій [3, 4]:

$$\begin{aligned} \lg K_c^{(1)} &= -6740,5/T + 1, 5561 \lg T - \\ &- 1,092 \cdot 10^{-4} T - 0,028 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,554; \\ \lg K_c^{(2)} &= -20582,8/T + 0,302 \lg T - \\ &- 1,43 \cdot 10^{-4} T - 0,0196 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,62; \\ \lg K_c^{(3)} &= -8947,7/T + 2,4673 \lg T - \\ &- 10,824 \cdot 10^{-4} T - 0,116 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,772; \\ \lg K_c^{(4)} &= -3140/T + 5,58 \lg T - \\ &- 17,7 \cdot 10^{-4} T - 13,1 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,3. \end{aligned} \quad (6)$$

Наведені залежності отримані при заданні парціальних тисків у технічних атмосферах.

Відповідні константи рівноваги мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} K_p^{(1)} &= p_{CO}^* p_{H_2}^* / p_{H_2O}^*; \\ K_p^{(2)} &= p_{O_2}^* / p_{CO_2}^*; \\ K_p^{(3)} &= (p_{CO}^*)^2 / p_{CO_2}^*; \\ K_p^{(4)} &= (p_{H_2}^*)^2 / p_{CH_4}^*. \end{aligned} \quad (7)$$

Тут величини  $p_i^*$  відповідають парціальним тискам на поверхні реагуючих частинок.

Процес дифузійного переносу для питомого потоку  $i$ -го компонента з ядра газової фази до поверхні реагуючої твердої фази описується співвідношенням, кмоль/(м<sup>2</sup>·с):

$$g_i = \beta_i (c_i - c_i^*),$$

де  $\beta_i$  — коефіцієнт масовіддачі для  $i$ -го компонента газової суміші, м/с;  $c_i, c_i^*$  — мольні концентрації  $i$ -го компонента в ядрі газової фази та на поверхні твердої фази, кмоль/м<sup>3</sup>.

З урахуванням того, що  $c_i = 98,1 p_i / (R_g T)$ , маємо

$$g_i = (\beta_i 98,1 / R_g) (p_i / T - p_i^* / T^*),$$

де  $R_g$  — універсальна газова стала,  $R_g = 8,314$  кДж/(кмоль·К);  $T, T^*$  — температура газової фази та поверхні частинки, К;  $p_i^*$  — парціальний тиск  $i$ -го компонента газової фази, ата.

Стандартний підхід для розрахунку швидкості перебігу гетерогенних реакцій (у даному випадку на поверхні вугільної частинки) полягає у розв'язанні системи алгебраїчних рівнянь, що випливають з умов рівності швидкостей питомого дифузійного потоку для кожного компо-

ненту та витрати (утворення) цього компонента внаслідок перебігу відповідних реакцій на поверхні частинки:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^m \gamma_i^j W_c^{(j)} &= g_i = (\beta_i 98,1 / R_g) \times \\ &\times (p_i / T - p_i^* / T^*), \quad i = 1, \dots, n, \end{aligned} \quad (8)$$

де  $m$  — кількість реакцій на поверхні частинки;  $\gamma_i^j$  — стехіометричний коефіцієнт, що визначає участь  $i$ -го компонента в  $j$ -й реакції;  $n$  — кількість компонентів газової фази.

При безпосередньому застосуванні зазначеного підходу, як правило, сума обчислених значень парціальних тисків на границі розподілу фаз не дорівнює загальному тиску в системі. Як буде показано нижче, це може призводити до суттєвих помилок при обчисленні швидкості перебігу реакцій.

Вихід з такої ситуації полягає в урахуванні наявності конвективного потоку  $V$  (м/с) між ядром газової фази та поверхнею частинки, величина та напрямок якого визначається за умови

$$\sum_{i=1}^n p_i^* = P, \quad (9)$$

де  $P$  — загальний тиск.

У цьому випадку система (8) приймає такий вигляд:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^m \gamma_i^j W_c^{(j)} &= (\beta_i 98,1 / R_g) (p_i / T - p_i^* / T^*) + \\ &+ \delta V c_i^V, \quad i = 1, \dots, n, \end{aligned} \quad (10)$$

де  $c_i^V$  — концентрація  $i$ -го компонента в конвективному потоці.

У залежності від напрямку конвективного потоку маємо:

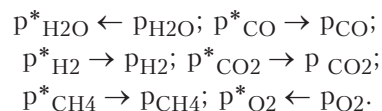
1) якщо конвективний потік йде від газової фази до поверхні, то  $\delta = 1$ , а концентрація компонентів у ньому визначається параметрами ядра газової фази:

$$c_i^V = 98,1 p_i / (R_g T), \quad i = 1, \dots, n;$$

2) якщо конвективний потік йде від поверхні до газової фази, то  $\delta = -1$ , а концентрація компонентів залежить від умов на поверхні твердої фази:

$$c_i^V = 98,1 p_i^* / (R_g T^*), \quad i = 1, \dots, n.$$

Оскільки при переробці твердих відходів вихідна реакційна газова суміш, як правило, є паро-повітряною (з різним співвідношенням повітря та пару), у роботі була обрана система для визначення додатних значень для потоків тих компонентів, які беруть безпосередню участь у реакціях на твердій поверхні:



З урахуванням стехіометрії наведених реакцій та у залежності від напрямку конвективного потоку отримуємо системи рівнянь, відповідно до співвідношень (10) та наведених виразів для концентрації компонентів у конвективному потоці.

При  $V > 0$  маємо (11):

$$\begin{aligned} W_C^{(1)} &= \frac{1}{R_g} \left[ \beta_{H_2O} \left( \frac{p_{H_2O}}{T} - \frac{p_{H_2O}^*}{T^*} \right) + v \frac{p_{H_2O}}{T} \right]; \\ W_C^{(1)} + 2W_C^{(3)} &= \frac{1}{R_g} \left[ -\beta_{CO} \left( \frac{p_{CO}}{T} - \frac{p_{CO}^*}{T^*} \right) - v \frac{p_{CO}}{T} \right]; \\ W_C^{(1)} - 2W_C^{(4)} &= \frac{1}{R_g} \left[ -\beta_{H_2} \left( \frac{p_{H_2}}{T} - \frac{p_{H_2}^*}{T^*} \right) - v \frac{p_{H_2}}{T} \right]; \\ W_C^{(2)} - W_C^{(3)} &= \frac{1}{R_g} \left[ -\beta_{CO_2} \left( \frac{p_{CO_2}}{T} - \frac{p_{CO_2}^*}{T^*} \right) - v \frac{p_{CO_2}}{T} \right]; \\ W_C^{(4)} &= \frac{1}{R_g} \left[ -\beta_{CH_4} \left( \frac{p_{CH_4}}{T} - \frac{p_{CH_4}^*}{T^*} \right) - v \frac{p_{CH_4}}{T} \right]; \quad (11) \\ W_C^{(2)} &= \frac{1}{R_g} \left[ \beta_{O_2} \left( \frac{p_{O_2}}{T} - \frac{p_{O_2}^*}{T^*} \right) + v \frac{p_{O_2}}{T} \right]; \\ \beta_{N_2} \left( \frac{p_{N_2}}{T} - \frac{p_{N_2}^*}{T^*} \right) + v \frac{p_{N_2}}{T} &= 0; \\ \beta_{NO} \left( \frac{p_{NO}}{T} - \frac{p_{NO}^*}{T^*} \right) + v \frac{p_{NO}}{T} &= 0. \end{aligned}$$

У наведених рівняннях  $\bar{R}_g = R_g/98,1$ . Останні два рівняння відображають той факт, що  $N_2$  та  $NO$  є інертами стосовно реакцій, які відбуваються на поверхні (хоча можуть брати безпосередню участь у реакціях, що відбуваються в газовій фазі).

Аналогічні співвідношення мають місце при  $V < 0$ , тобто коли конвективний потік направлений від твердої поверхні до газової фази. Відмінність полягає лише в тому, що значення температури та парціальних тисків, які присутні у виразах  $V$ , мають дорівнюватися тим, які відповідають умовам на твердої поверхні.

Напрямок конвективного потоку можна визначити, обчисливши суму значень парціальних тисків за умови  $V = 0$ . Якщо ця сума перевищує загальний тиск, то конвективний потік спрямований від поверхні до ядра газової фази ( $V < 0$ ). У протилежному випадку  $V > 0$ .

Ряд перетворень дозволяє звести задачу обчислення швидкості гетерогенних реакцій до рішення системи алгебраїчних рівнянь відносно невідомих швидкостей цих реакцій та величини конвективного потоку. Так, при  $V > 0$  з рівнянь (11) безпосередньо маємо (12).

$$\begin{aligned} p_{H_2O}^* &= T^* \left[ \frac{p_{H_2O}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{H_2O}} \right) - \frac{\bar{R}_g \cdot W_C^{(1)}}{\beta_{H_2O}} \right]; \\ p_{CO}^* &= T^* \left[ \frac{p_{CO}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{CO}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} + 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO}} \right]; \\ p_{H_2}^* &= T^* \left[ \frac{p_{H_2}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{H_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} - 2W_C^{(4)})}{\beta_{H_2}} \right]; \\ p_{CO_2}^* &= T^* \left[ \frac{p_{CO_2}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{CO_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(2)} - 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO_2}} \right]; \\ p_{CH_4}^* &= T^* \left[ \frac{p_{CH_4}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{CH_4}} \right) + \frac{\bar{R}_g W_C^{(4)}}{\beta_{CH_4}} \right]; \quad (12) \\ p_{O_2}^* &= T^* \left[ \frac{p_{O_2}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{O_2}} \right) - \frac{\bar{R}_g W_C^{(2)}}{\beta_{O_2}} \right]; \\ p_{N_2}^* &= T^* \frac{p_{N_2}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{N_2}} \right); \quad p_{NO}^* = T^* \frac{p_{NO}}{T} \left( 1 + \frac{V}{\beta_{NO}} \right). \end{aligned}$$

Після підстановки цих рівнянь у (10) отримуємо таке співвідношення (13).

$$\begin{aligned} & p \left( \frac{T^*}{T} - 1 \right) + v \frac{T^*}{T} \sum \frac{p_i}{\beta_i} + \\ & \bar{R}_g T^* \left[ W_C^{(1)} \left( -\frac{1}{\beta_{H_2O}} + \frac{1}{\beta_{CO}} + \frac{1}{\beta_{H_2}} \right) + \right. \\ & + W_C^{(2)} \left( \frac{1}{\beta_{CO_2}} - \frac{1}{\beta_{O_2}} \right) + W_C^{(3)} \left( \frac{2}{\beta_{CO}} - \frac{1}{\beta_{CO_2}} \right) + \\ & \left. + W_C^{(4)} \left( -\frac{2}{\beta_{H_2}} + \frac{1}{\beta_{CH_4}} \right) \right] = 0, \quad (13) \end{aligned}$$

де

$$\sum \frac{p_i}{\beta_i} = \frac{p_{H_2O}}{\beta_{H_2O}} + \frac{p_{CO}}{\beta_{CO}} + \frac{p_{H_2}}{\beta_{H_2}} + \frac{p_{CO_2}}{\beta_{CO_2}} + \frac{p_{O_2}}{\beta_{O_2}} + \frac{p_{CH_4}}{\beta_{CH_4}} + \frac{p_{N_2}}{\beta_{N_2}} + \frac{p_{NO}}{\beta_{NO}}.$$

У залежності від того, враховується кінетика реакцій на поверхні чи ні, можливі два варіанти запису наступних чотирьох рівнянь, які у сукупності з (13) утворюють систему для визначення швидкості гетерогенних реакцій.

Якщо кінетика не враховується (наприклад, у зоні високих температур) або це є вимушеним кроком внаслідок відсутності необхідних даних, то безпосередньо з рівнянь (6) з урахуванням співвідношень (12), маємо (14).

$$\begin{aligned}
 & K_p^{(1)} \left[ \frac{p_{H_2O}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{H_2O}} \right) - \frac{\bar{R}_g W_C^{(1)}}{\beta_{H_2O}} \right] - \\
 & T^* \left[ \frac{p_{CO}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} + 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO}} \right] \times \\
 & \times \left[ \frac{p_{H_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{H_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g \cdot (W_C^{(1)} - 2W_C^{(4)})}{\beta_{H_2}} \right] = 0; \\
 & K_p^{(2)} \left[ \frac{p_{O_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{O_2}} \right) - \frac{\bar{R}_g W_C^{(2)}}{\beta_{O_2}} \right] - \\
 & - \left[ \frac{p_{CO_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(2)} - 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO_2}} \right] = 0; \\
 & K_p^{(3)} \left[ \frac{p_{CO_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(2)} - W_C^{(3)})}{\beta_{CO_2}} \right] - \\
 & - T^* \left[ \frac{p_{CO}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} + 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO}} \right]^2 = 0; \\
 & K_p^{(4)} \left[ \frac{p_{CH_4}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CH_4}} \right) + \frac{\bar{R}_g W_C^{(4)}}{\beta_{CH_4}} \right] - \\
 & - T^* \left[ \frac{p_{H_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{H_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} - 2W_C^{(4)})}{\beta_{H_2}} \right]^2 = 0.
 \end{aligned} \tag{14}$$

При наявності даних щодо кінетики зазначених реакцій, зокрема, якщо є дані щодо залежності швидкості прямої реакції від температури  $K_{fp}^{(i)}(T^*)$ ,  $i = 1, \dots, 4$ , то відповідно до форми запису реакцій (6) та співвідношень (6) маємо

$$\begin{aligned}
 K_{bp}^{(1)}(T^*) &= K_{fp}^{(1)}(T^*) / K_p^{(1)}(T^*); \\
 K_{bp}^{(2)}(T^*) &= K_{fp}^{(2)}(T^*) \cdot K_p^{(2)}(T^*); \\
 K_{bp}^{(3)}(T^*) &= K_{fp}^{(3)}(T^*) / K_p^{(3)}(T^*); \\
 K_{bp}^{(4)}(T^*) &= K_{fp}^{(4)}(T^*) \cdot K_p^{(4)}(T^*),
 \end{aligned}$$

де  $K_{bp}^{(i)}(T^*)$  — швидкість відповідної зворотної реакції.

Оскільки швидкість та напрямок перебігу реакції залежить від співвідношення прямої та зворотної реакції:

$$W_C^{(1)} = K_{fp}^{(1)}(T^*) \cdot p_{H_2O}^* - K_{bp}^{(1)}(T^*) \cdot p_{CO}^* \cdot p_{H_2}^*;$$

$$W_C^{(2)} = K_{fp}^{(2)}(T^*) \cdot p_{O_2}^* - K_{bp}^{(2)}(T^*) \cdot p_{CO_2}^*;$$

$$W_C^{(3)} = K_{fp}^{(3)}(T^*) \cdot p_{CO_2}^* - K_{bp}^{(3)}(T^*) \cdot (p_{CO}^*)^2;$$

$$W_C^{(4)} = K_{fp}^{(4)}(T^*) \cdot (p_{H_2}^*)^2 - K_{bp}^{(4)}(T^*) \cdot p_{CH_4}^*$$

замість рівнянь (14) маємо (15)

$$\begin{aligned}
 & \frac{W_C^{(1)}}{T^*} = K_{fp}^{(1)} \left[ \frac{p_{H_2O}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{H_2O}} \right) - \frac{\bar{R}_g W_C^{(1)}}{\beta_{H_2O}} \right] - \\
 & T^* K_{bp}^{(1)} \left[ \frac{p_{CO}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} + 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO}} \right] \times \\
 & \times \left[ \frac{p_{H_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{H_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} - 2W_C^{(4)})}{\beta_{H_2}} \right]; \\
 & \frac{W_C^{(2)}}{T^*} = K_{fp}^{(2)} \left[ \frac{p_{O_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{O_2}} \right) - \frac{\bar{R}_g W_C^{(2)}}{\beta_{O_2}} \right] - \\
 & - K_{bp}^{(2)} \left[ \frac{p_{CO_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(2)} - 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO_2}} \right]; \\
 & \frac{W_C^{(3)}}{T^*} = K_{fp}^{(3)} \left[ \frac{p_{CO_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g \cdot (W_C^{(2)} - W_C^{(3)})}{\beta_{CO_2}} \right] - \\
 & T^* K_{bp}^{(3)} \left[ \frac{p_{CO}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CO}} \right) + \frac{\bar{R}_g \cdot (W_C^{(1)} + 2W_C^{(3)})}{\beta_{CO}} \right]^2; \\
 & \frac{W_C^{(4)}}{T^*} = T^* K_{fp}^{(4)} \left[ \frac{p_{H_2}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{H_2}} \right) + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} - 2W_C^{(4)})}{\beta_{H_2}} \right]^2 - \\
 & - K_{bp}^{(4)} \left[ \frac{p_{CH_4}}{T} \left( 1 + \frac{v}{\beta_{CH_4}} \right) + \frac{\bar{R}_g W_C^{(4)}}{\beta_{CH_4}} \right].
 \end{aligned} \tag{15}$$

Рівняння (14) або (15) у залежності від наявних даних разом з рівнянням (13) складають систему з п'яти нелінійних алгебраїчних рівнянь відносно п'яти невідомих:  $W_C^{(1)}$ ,  $W_C^{(2)}$ ,  $W_C^{(3)}$ ,  $W_C^{(4)}$ ,  $V$ , для рішення якої у роботі був використаний метод Ньютона, застосування якого доцільне через можливість аналітичного обчислення поточних значень відповідних частинних похідних — елементів функціональної матриці Якобі.

У залежності від конкретної ситуації при розрахунку можуть бути використані різні комбінації з рівнянь, що входять до груп (14) та (15). Так, при конкретних розрахунках, результати яких наведені нижче, були використані три перших рівнянь з (15) та останнє рівняння з (14). Це було викликано наявністю додаткових орієнтовних даних щодо швидкості прямої реакції для реакцій (1–3) та відсутністю таких даних для реакції (4).

При  $V < 0$  аналог рівняння (13) має вигляд:

$$\begin{aligned} & \frac{T^*}{T} \sum_i \frac{\beta_i p_i}{\beta_i - V} - P + \bar{R}_g T^* \times \\ & \times W_C^{(1)} \left( -\frac{1}{\beta_{H_2O} - V} + \frac{1}{\beta_{CO} - V} + \frac{1}{\beta_{H_2} - V} \right) + \\ & + W_C^{(2)} \left( \frac{1}{\beta_{CO_2} - V} - \frac{1}{\beta_{O_2} - V} \right) + \\ & + W_C^{(3)} \left( \frac{2}{\beta_{CO} - V} - \frac{1}{\beta_{CO_2} - V} \right) + \\ & + W_C^{(4)} \left( -\frac{2}{\beta_{H_2} - V} + \frac{1}{\beta_{CH_4} - V} \right) = 0, \end{aligned} \quad (16)$$

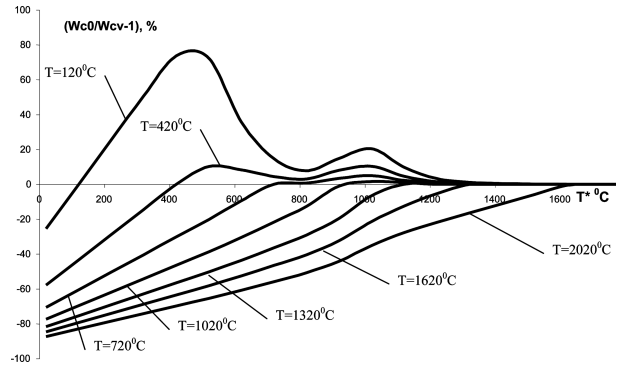
де вираз  $\sum_i [(\beta_i p_i) / (\beta_i - V)]$  визначається, як і у випадку  $V > 0$ .

Аналогами перших трьох рівнянь (15) та останнього рівняння (14) є рівняння (17).

Як ілюстративний приклад були розглянуті декілька варіантів, у яких тверда частинка вуглецю, що має різні температури  $T^*$ , контактує з газовою фазою, яка також має власні різні температури  $T$ . Це відповідає ситуації, коли така частинка на певній стадії горіння (з певною температурою) під впливом тих чи інших сил залишає активну зону або повертається до неї та починає контактувати з оточуючим газовим середовищем, що має відмінну власну температуру.

Результати моделювання відображені у вигляді сімейства графіків на рисунку, де по осі абсцис відкладена температура поверхні частинки, та кожен з графіків відображає (у відсотках) відносну величину похибки, що виникає при нехтуванні процесом конвективного масопереносу. В наведеному виразі для осі ординат позначення  $W_{C0}$  відповідає значенню питомої швидкості витрати вуглецю, обчисленому без врахування,  $W_{Cv}$  – з урахуванням процесу конвективного масопереносу відповідної до наведеної методики.

Серед можливих варіантів співвідношення температур твердої  $T^*$  та газової фаз  $T$  особливий інтерес становлять два, що найчастіше



Залежність величини відносної похибки від поточного значення температури поверхні частинки  $T^*$  при різних значеннях температури ядра газоподібної фази  $T$ .

зустрічаються на практиці. Перший відповідає ситуації, коли після попереднього охолодження (з метою рекуперації енергії) продуктів реакції, що є сумішшю газоподібних та твердих компонентів у вигляді частинок, до 500–800 °C здійснюється закалювання складу миттєвим охолодженням газової фази за рахунок додавання

$$\begin{aligned} W_C^{(1)} &= K_{fp}^{(1)} \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{H_2O}} \left( \frac{p_{H_2O}}{T} - \frac{\bar{R}_g W_C^{(1)}}{\beta_{H_2O}} \right) \right] - \\ &- K_{bp}^{(1)} \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{CO}} \left( \frac{p_{CO}}{T} + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} + 2 \cdot W_C^{(3)})}{\beta_{CO}} \right) \right] \times \\ &\times \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{H_2}} \left( \frac{p_{H_2}}{T} + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} - 2 W_C^{(4)})}{\beta_{H_2}} \right) \right]; \\ W_C^{(2)} &= K_{fp}^{(2)} \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{O_2}} \left( \frac{p_{O_2}}{T} - \frac{\bar{R}_g W_C^{(2)}}{\beta_{O_2}} \right) \right] - \\ &- K_{bp}^{(2)} \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{CO_2}} \left( \frac{p_{CO_2}}{T} + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(2)} - 2 W_C^{(3)})}{\beta_{CO_2}} \right) \right]; \\ W_C^{(3)} &= K_{fp}^{(3)} \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{CO_2}} \left( \frac{p_{CO_2}}{T} + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(2)} - W_C^{(3)})}{\beta_{CO_2}} \right) \right] - \\ &- K_{bp}^{(3)} \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{CO}} \left( \frac{p_{CO}}{T} + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} + 2 W_C^{(3)})}{\beta_{CO}} \right) \right]^2; \\ &K_p^{(4)} \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{CH_4}} \left( \frac{p_{CH_4}}{T} + \frac{\bar{R}_g W_C^{(4)}}{\beta_{CH_4}} \right) \right] - \\ &- \left[ \frac{T^*}{1 - V/\beta_{H_2}} \left( \frac{p_{H_2}}{T} + \frac{\bar{R}_g (W_C^{(1)} - 2 W_C^{(4)})}{\beta_{H_2}} \right) \right]^2 = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

великої кількості охолоджуючого агента (зокрема, води або азоту). Найчастіше такий технологічний засіб використовується для запобігання утворенню небажаних шкідливих сполук у діапазоні відносно низьких температур, як це має місце, наприклад, при знешкодженні хлормістких сполук, що може призвести до утворення різного роду діоксинів та фуранів [4].

Другий випадок відповідає ситуації, коли холодна тверда частинка впорскується у гаряче газове середовище, як це має місце при спалюванні пилоподібного твердого палива, або при плазмовому знешкодженні відходів, що містять тверді частинки вуглецю.

З наведених графіків видно, що в окремих випадках величина відносної похибки може становити десятки відсотків та у залежності від знаку відповідати завищеній або заниженій оцінці швидкості реакції.

При розрахунках розглядався варіант, коли газова фаза містить лише азот, кисень та пари води, масові долі яких відповідно дорівнюють таким величинам:  $x_{N_2} = 0,784$   $x_{O_2} = 0,196$   $x_{H_2O} = 0,02$ .

Кінетика перших трьох реакцій визначалась за допомогою таких виразів для констант швидкостей прямих реакцій, кмоль/(ата·с) [5, 6]:

$$K_{fp}^{(1)}(T) = \frac{\exp\{9,857 - 16000/T\}}{\bar{R}_g T};$$

$$K_{fp}^{(2)}(T^*) = \frac{\exp\{9,306 - 13500/T\}}{\bar{R}_g T};$$

$$K_{fp}^{(3)}(T^*) = \frac{\exp\{13,588 - 29300/T\}}{\bar{R}_g T}.$$

Константи рівноваги та константи швидкості зворотних реакцій обчислювалися у відповідності до наведених вище виразів.

Безпосередні розрахунки свідчать, що зміна величини коефіцієнтів масовіддачі  $b_i$  при-

зводить до зміни абсолютних значень швидкостей окремих реакцій та швидкості сумарної реакції витрати вуглецю, але практично мало впливає на величини відносної похибки при різних сполученнях температур  $T^*$ ,  $T$ .

Наведена процедура обчислення швидкостей реакцій на поверхні та величин дифузійних та конвективного потоків є складовою загальною розрахунку пов'язаних поміж собою процесів, що відбуваються одночасно в ядрі газової фази та на поверхні твердої фази, у тому числі розрахунку поточних температур цих фаз.

*Роботу виконано за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень МОН України. Автори вдячні докт. физ.-мат. наук Жовтянському В.А. за корисні поради при обговоренні статті.*

### Список літератури

1. Орлик В.Н., Колибабчук В.А., Хинкис П.А. Математическое моделирование процесса горения твердого топлива в циркулирующем псевдоожиженном слое // Пром. теплотехника. — 1989. — Т. 11, № 3. — С. 98–102.
2. Воробей А.С., Орлик В.Н. Исследование процесса горения одиночной угольной частицы в кипящем слое инертного материала // Экологические и ресурсосбережение. — 1992. — № 5. — С. 50–53.
3. Бесков С.Д. Технохимические расчеты. — М.: Высш. шк., 1966. — 520 с.
4. Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 12. — С. 78–82.
5. Rajan R.R., Wen C.Y. A comprehensive model for fluidized bed coal combustors // AIChE J. — 1980. — Vol. 26, № 4. — P. 642–655.
6. Weimer A.W., Clough D.E. Modelling a low-pressure steam-oxygen fluidized bed coal gasifying reactor // Chem. Eng. Sci. — 1981. — Vol. 36, № 3. — P. 549–567.

Надійшла до редакції 25.02.09

## The Features of Heterogeneous Reactions Modeling Subject to Interphase Convective Flow

*Kolesnyk V.V., Orlyk V.M.*

*The Gas Institute of NASU, Kiev*

The significant error because of taking into consideration only mass transfer flow concentration diffusion between gas and solid phases by the example of coal particle combustion is displayed. It is important to take into account an additional general mass (Stephan) interphase flux for the correct calculation of physical and chemical processes with heterogeneous reactions participation. Considerable difference of solid surface and gas phase temperatures is one of the flux occurrence factors

**Key words:** heterogeneous reactions, diffusion flux, Stephan flow, equilibrium constant, chemical reaction velocity.

Received February 25, 2009