УДК 662.612.3

ВПЛИВ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ КОКСУ НА ШВИДКІСТЬ РЕКЦІЙ ГОРІННЯ. СТАЦІОНАРНА МОДЕЛЬ

© *В.О. Квіцинський[1], С.І. Кривошеєв[2], С.В Марущак[3]

Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, 04070, м. Київ, вул. Андріївська, 19, Україна

[1] *Квіцинський Володимир Олександрович, наук. співр. відділу фізики високотемпературних процесів, (ВФВП), e-mail: vkvits1@ukr.net.*

[2] *Кривошеев Сергій Іванович, канд. техн. наук, старший наук. співр. відділу фізики високотемпературних процесів, (ВФВП), e-mail: 1ksi@ukr.net.*

[3] *Марущак Сергій Веніамінович, наук. співр.відділу фізики високотемпературних процесів, (ВФВП), e-mail: sergemar@ukr.net*

Побудована стаціонарна модель, яка пов'язує швидкість реагування кисню і двоокису вуглецю в коксовому залишку вугілля з параметрами пористої структури. Показано, що утворення розгалуженої пористої структури призводить до збільшення абсолютної величини ефективної константи швидкості реакції кисню з коксовим залишком і, одночасно, до зменшення нахилу температурної залежності логарифму ефективної константи більше ніж вдвічі. Розгалужена пориста структура також сприяє збільшенню виходу CO за рахунок вторинної реакції CO_2 з внутрішньою поверхнею і суттєво впливає на тепловий баланс частинки коксу при високих температурах.

Ключові слова: коксовий залишок, пориста структура, швидкість реакції, емісія CO.

****

Вважається [1], що в діапазоні температур 1000-1500 K в результаті реакції кисню з вуглецем з поверхні десорбується порівно CO_2 та CO, що можна представити як утворення, десорбцію та розпад метастабільного комплексу C_4O_6 : 1] $4C+3O_2=(C_4O_6)_m$ $=2CO+2CO_2$ (далі – реакція /1/). В експериментах, де були отримані ці результати, приймались спеціальні заходи для створення щільної зовнішньої поверхні без пор та тріщин для виключення внутрішнього реагування. В таких умовах вторинною реакцією CO_2 з зовнішньою поверхнею вугільної частинки можна нехтувати через її велику енергію активації. В реальних процесах спалювання вугілля коксовий залишок має пористу структуру, до якої є доступ газів-реагентів. Розвинена пориста структура може компенсувати малу константу швидкості вторинної реакції великою площею реагування. При високій температурі і великій пористості вторинна реакція CO_2 з вуглецем, яка іде з витратами енергії, може змінювати тепловий баланс частинки коксу та співвідношення продуктів реакції (CO і CO_2).

Теоретичному дослідженню внутрішньопористого реагування вуглецю присвячено багато робот, які представлені в оглядах [2, 3]. В даній роботі досліджено вплив фізичної адсорбції в порах та геометричних параметрів пористої структури на швидкість масообміну коксового залишку з середовищем. Модель враховує первинну реакцію кисню з вуглецем, вторинну реакцію двоокису вуглецю з поверхнею пор, адсорбцію на поверхні пор та процеси дифузії в деревоподібній пористій структурі. Ефективна константа швидкості реакції кисню з коксовим залишком та додаткова емісія CO виражені через параметри, що можуть бути визначені в експерименті – об'ємну частку мікропор та мезопор, співвідношення середньої довжини та радіусу пор, константи швидкості реакцій для щільної поверхні. Кінцеві вирази для ефективної константи швидкості реакції кисню з зовнішньою поверхнею та потоків продуктів реакції отримані при наступних припущеннях:

– кисень в порі витрачається лише в первинній реакції /1/, яка має однакову константу швидкості на зовнішній поверхні коксового залишку і на поверхні пор;

– частка площі, яку займають вхідні отвори пор певного діаметру на поверхні (в тому числі і на поверхні транспортних пор), дорівнює об'ємній частці відповідних пор;

– двоокис вуглецю, що утворюється в первинній реакції, частково вступає в відновлювальну реакцію з поверхнею пори;

* Автор для листування

– внаслідок того, що довжина вільного пробігу молекули в повітрі λ_{air} набагато більша за діаметр мікро та мезопор (і переважної більшості макропор), в порах реалізується кнудсенівський режим дифузії;

– концентрація O_2 вздовж поверхні незмінна – залежить тільки від балансу сумарних витрат (на зовнішній поверхні і в порах) та швидкості дифузії з оточуючого простору (оскільки середня відстань між вхідними отворами пор набагато менша довжини вільного пробігу молекули кисню в повітрі);

– оксид вуглецю, що утворюється в порах, дифундує в оточуючий простір, не вступаючи в реакцію з киснем внаслідок його відсутності в глибині мікро- та мезопор;

– концентрація продуктів реакції біля поверхні незначна (швидкість реакції мала по відношенню до швидкості зовнішньої дифузії;

– температура реагуючої поверхні задана як параметр.

Обгрунтування моделі

Як показано нами в роботі [4], стала часу τ^* найповільнішої моди встановлення рівноважного розподілу концентрації і-тої сполуки в порі радіусу r та довжини L складає:

$$\tau_i^* = \frac{3}{\pi^2}\left(\frac{L}{r}\right)^2\left(\tau_{Si}+\tau_{Vi}\right) = 3\left(\frac{g}{\pi}\right)^2\left(\tau_{Si}+\tau_{Vi}\right) \quad (1),$$

де $g = L/r >> 1$ – геометричний фактор пори; $\tau_{Si} = \tau_0 \exp(A_i/RT)$ – середній час фізичної адсорбції і-тої молекули на поверхні; $\tau_0 \approx 10^{-13}$с – період коливань адсорбованої молекули біля поверхні; A_i – енергія фізичної адсорбції і-тої молекули на вуглеці, для O_2; CO_2 та CO енергія адсорбції на поверхні пори складає відповідно A_1 = (13-20) кДж/моль, A_2= (28-33) кДж/моль, A_3= 12,6 кДж/моль [5]; $\tau_{Vi} = \Delta/V_i$ – середній час перетину і-тою молекулою перерізу пори; $V_i = (8kT/\pi M_i)^{1/2}$ – теплова швидкість молекули (M_i = 32.44.28а.о.); $\Delta = 2r$ – середня довжина пробігу молекули в циліндричній порі радіусу r.

При радіусі пори r = 1 нм та $L/r \le 5\cdot10^3$.$\tau^* \le 10^{-6}$ с, що набагато менше характерного часу вигоряння вугільної частинки. Це дозволяє, при розгляді реагування кисню з поверхнею пори, вважати процес квазістаціонарним і користуватись стаціонарним розподілом концентрацій.

В мікропорах, внаслідок малого радіусу, час перетину перерізу пори молекулою дуже малий – $\tau_V \approx 10^{-12}$с. Внаслідок цього на коефіцієнт дифузії молекул (особливо CO_2) навіть при досить високих температурах впливає фізична адсорбція на поверхні [6]. Що стосується впливу можливих деформацій пор то, як показав аналіз, незначне викривлення пори мало впливає на середню довжину пробігу молекул і, відповідно на коефіцієнт дифузії. В моделі, для спрощення, було покладено, що всі пори прямі і можна користуватися коефіцієнтом кнудсенівської дифузії для циліндричної пори, який з урахуванням фізичної адсорбції, дорівнює [4]:

$$D_i = \frac{4r^2}{3\tau_i} = \frac{4r^2}{3\left(\tau_{Si}+\tau_{Vi}\right)} = \frac{2rV_i}{3\left(1+\tau_{Si}/\tau_{Vi}\right)} = \frac{2rV_i}{3\left(1+V_i\tau_{Si}/2r\right)} \quad (2),$$

де $\tau_i = \tau_{Si} = \tau_{Vi}$ – середній час «стрибка» молекули і-сорту.

При низьких температурах, коли $\tau_{Si} >> \tau_{Vi}$, коефіцієнт дифузії D_i експоненційно залежить від температури (активована дифузія). У випадку, коли час адсорбції малий у порівнянні з часом перетину діаметру пори ($\tau_{Si} << \tau_{Vi}$,) маємо класичний вираз для коефіцієнту кнудсенівської дифузії $D_i = 4r^2/\tau_i \approx 2rV_i/3$.

Розподіл продуктів реакції по довжині пори та ефективна константа швидкості реакції кисню з пористою структурою

При отриманні розподілу кисню y(x), двоокису вуглецю z(x) в одиночній порі та додаткової емісії CO, утвореного у вторинній реакції були враховані:

1) - розподілене джерело двоокису вуглецю, яке пропорційне концентрації кисню y(x) та константі швидкості реакції /1/ - K_1. В якості вихідного був взятий відомий розподіл кисню в порі [2], записаний для умов кнудсенівської дифузії з урахуванням фізичної адсорбції на поверхні пори:

$$y(x) = y_0(1+\tau_{S1}/\tau_{V1})\,ch[(L-x)/\lambda_1]/ch[L/\lambda_1] \quad (3),$$

де y_0 – об'ємна концентрація кисню біля поверхні частинки; y(x) – «повна» концентрація молекул кисню в порі; множник $(1+\tau_{S1}/\tau_{V1})$ враховує молекули кисню, адсорбовані на поверхні; $\lambda_1 = (rD_1/2K_1)^{1/2} = r[V_1/3K_1(1+\tau_{S1}/\tau_{V1})]^{1/2} \approx r[V_1/3K_1]^{1/2}$ – масштаб проникнення кисню в пору радіусу r; τ_{S1}, τ_{V1} – середній час фізичної адсорбції кисню на поверхні вуглецю та середній час перетину пори молекулою кисню; $K_1 = k_{01}\cdot\exp(-E_1/RT)$ – константа швидкості поверхневої реакції кисню (1); E_1 =125 кДж/моль – енергія активації реакції /1/; $k_{01} = 3{,}6\cdot10^4$ м/с.

2) - стік двоокису вуглецю за рахунок вторинної ендотермічної реакції з поверхнею пори:

CO2 + C = 2CO – 162,5 кДж/моль, (далі – реакція /2/),

константа швидкості реакції /2/ - $K_2 = k_{02}\cdot\exp(-E_2/RT)$; $k_{02} = 5{,}3\cdot10^7$м/с; E_2=275кДж/моль.

3) - дифузію двоокису вуглецю до вхідного отвору пори: $D_2 = 4r^2/3\tau_2$ – коефіцієнт дифузії двоокису вуглецю; $\tau_2 = \tau_{S2}+\tau_{V2}$, τ_{S2}, τ_{V2} – середній час адсорбції на поверхні та час перетину перерізу пори молекулою CO_2.

В якості граничних умов покладено, що концентрація двоокису вуглецю Z(x) біля входу пори дорівнює нулю (інтенсивний газообмін біля поверхні частинки) та відсутність потоку двоокису вуглецю в кінці пори:

$x = 0, z(0) = 0, x = L\ dz/dx = 0$

Диференційне рівняння, що описує дифузію молекул CO_2 в порі при наявності реакцій (1) та (2), має вигляд:

$$d^2z/dx^2 - z/\lambda_2^2 + \frac{2}{3}y_0(2K_1/rD_2)ch[(L-x)/\lambda_1]/ch[L/\lambda_1] = 0 \quad ,(4).$$

$\lambda_2=(rD_2/2K_2)^{1/2}=r[V_2/3K_2(1+\tau_{S2}/\tau_{V2})]^{1/2}$ – масштаб проникнення CO_2 в пору з радіусом r. Другий доданок рівняння враховує стік молекул CO_2 в реакції /2/, третій – джерело CO_2, пов'язане з розподілом кисню в порі. Множник (2/3) перед третім доданком враховує той факт, що в реакції /1/ тільки така частина кисню іде на утворення CO_2. Рішення рівняння (4):

$$z(x)=\frac{4y_0K_1\lambda_1^2\lambda_2^2}{3rD_2(\lambda_1^2-\lambda_2^2)}\left[\frac{ch\frac{L-x}{\lambda_2}}{ch\frac{L}{\lambda_2}}-\frac{ch\frac{L-x}{\lambda_1}}{ch\frac{L}{\lambda_1}}\right]=\frac{(2/3)y_0}{\tau_1/\tau_2-K_2/K_1}\left[\frac{ch\frac{L-x}{\lambda_2}}{ch\frac{L}{\lambda_2}}-\frac{ch\frac{L-x}{\lambda_1}}{ch\frac{L}{\lambda_1}}\right] \quad (5).$$

На рис. 1 наведені обчислені за допомогою виразів (3) та (5) розподіли «повної» концентрації кисню і двоокису вуглецю по довжині пори для різних температур. Повна концентрація є такою, що утворилась би в об'ємі пори при десорбції всіх молекул певного сорту з поверхні. Для кисню та CO їх повна концентрація практично співпадає з об'ємною внаслідок малої енергії адсорбції ($\tau_{S2} < \tau_{V2}$) і, відповідно, малої поверхневої концентрації. В порах великого діаметру (при r>5 нм та T>900 K) це справедливо і для двоокису вуглецю. За таких умов вплив адсорбції на коефіцієнт кнудсенівської дифузії CO_2 незначний.

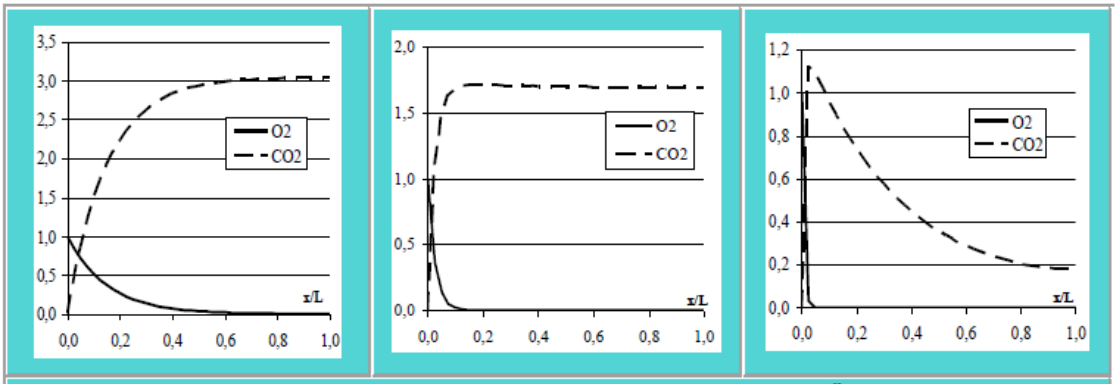


Рис.1 Розподіл концентрацій O_2 та CO_2, нормованих на y(0), по довжині пори r=0,8 нм, L=4мкм (g=5000) при температурах T=800; 1000 та 1200 K.

При розрахунку концентрацій O_2 та CO_2 ми використали відомі константи швидкості реакції для кам'яного вугілля [7]. Як видно з рис. 1, повна концентрація двоокису вуглецю в порі може в декілька разів перевищувати концентрацію кисню ззовні частинки. Збільшення повної концентрації молекул двоокису вуглецю по відношенню до кисню є наслідком впливу адсорбції на рухливість молекул CO_2 і, відповідно, на коефіцієнт дифузії (для пор діаметром ~1-2 нм за температур, менших від 1200 K, час адсорбції молекули двоокису вуглецю на поверхні більше середнього часу перетину об'єму пори). При збільшенні радіусу пори і/або температури, вплив адсорбції на коефіцієнт дифузії зменшується, і відношення коефіцієнтів дифузії кисню та двоокису вуглецю сходиться до сталої величини:

$$D_1/D_2 = \tau_2/\tau_1 \approx \tau_{V2}/\tau_{V1} = V_1/V_2 = (M_2/M_1)^{1/2} \approx 1{,}17.$$

Вплив ненульової концентрації CO_2 біля вхідного отвору на її розподіл по довжині пори z(x) враховується доданком, аналогічним (3):

$$z(x)=\frac{(2/3)y_0}{\frac{\tau_1}{\tau_2}-\frac{K_2}{K_1}}\left[\frac{ch((L-x)/\lambda_2)}{ch(L/\lambda_2)}-\frac{ch((L-x)/\lambda_1)}{ch(L/\lambda_1)}\right]+z_0\left(1+\frac{\tau_{S2}}{\tau_{V2}}\right)\frac{ch((L-x)/\lambda_2)}{ch(L/\lambda_2)} \quad (6),$$

де y_0, z_0 – об'ємні концентрації відповідно O_2 та CO_2 на вході пори.

Перший доданок в цьому розподілі відображає утворення CO_2 в первинній реакції /1/ та стік у вторинній реакції /2/, другий – вплив двоокису вуглецю, що знаходиться біля входу пори, на внутрішній розподіл. З розподілу (6) можна отримати густину потоку двоокису вуглецю q_2 на вхідному отворі пори:

$$q_2=-D_2\left.\frac{dz}{dx}\right|_{x=0}=\frac{(2/3)y_0D_2}{\tau_1/\tau_2-K_2/K_1}\left[\frac{th(\frac{L}{\lambda_1})}{\lambda_1}-\frac{th(\frac{L}{\lambda_2})}{\lambda_2}\right]-\left(1+\frac{\tau_{S2}}{\tau_{V2}}\right)\frac{z_0D_2}{\lambda_2}th\left(\frac{L}{\lambda_2}\right) \quad (7).$$

Видно, що в залежності від співвідношення концентрацій y_0 та z_0 сумарний потік двоокису вуглецю може прямувати як в пору, так і назовні.

Інтегруючи добуток розподілу концентрації CO_2 і константи швидкості реакції /2/ по поверхні пори, отримаємо швидкість W_3 додаткового утворення CO у вторинній реакції /2/ в порі з радіусом r та довжиною L:

$$W_3=2\pi r\left\{\frac{(2/3)y_0K_2}{\tau_1/\tau_2-K_2/K_1}\left[\lambda_2th\left(\frac{L}{\lambda_2}\right)-\lambda_1th\left(\frac{L}{\lambda_1}\right)\right]+z_0\left(1+\frac{\tau_{S2}}{\tau_{V2}}\right)K_2\lambda_2th\left(\frac{L}{\lambda_2}\right)\right\} \quad (8),$$

де λ_1, λ_2 – масштаби проникнення відповідно O_2 та CO_2 в пору радіусу r.

Оскільки в моделі покладено, що CO вільно виходить з пор (не вступаючи в реакцію з киснем), то додатковий потік CO з пори дорівнює швидкості його утворення у вторинній реакції, а його густина q_3 дорівнює:

$$q_3=\frac{W_3}{\pi r^2}=2\left\{\frac{(2/3)y_0K_2}{\tau_1/\tau_2-K_2/K_1}\left[X_2th\left(\frac{L}{\lambda_2}\right)-X_1th\left(\frac{L}{\lambda_1}\right)\right]+z_0\left(1+\frac{\tau_{S2}}{\tau_{V2}}\right)K_2X_2th\left(\frac{L}{\lambda_2}\right)\right\} \quad (9),$$

де $x_1=[V_1/3K_1\ (1+\frac{\tau_{1S}}{\tau_{1V}})]^{1/2}\approx[V_1/3K_1]^{1/2}$, $x_2=[V_2/3K_2\ (1+\frac{\tau_{2S}}{\tau_{2V}})]^{1/2}$ – кінетичні фактори реакцій (1) та (2) відповідно.

Густина потоку кисню в пору q_1 становить:

$$q_1=-D_1\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x=0}=-2y_0\left(\frac{V_iK_1}{3}\right)^{1/2}th\left(\frac{L}{\lambda_1}\right)=-2y_0K_1\left(\frac{V_1}{3K_1}\right)^{1/2}th\left(\frac{L}{\lambda_1}\right) \quad (10).$$

$$K_1^*=\frac{q_1}{y_0}=2\left(\frac{V_iK_1}{3}\right)^{1/2}th\left(\frac{L}{\lambda_1}\right)=2K_1X_1th\left(\frac{L}{rX_1}\right)$$

K_1^* – ефективна константа швидкості реакції /1/ в отворі (швидкість реакції на одиницю площі вхідного отвору при одиничній концентрації біля входу). Відношення L/λ_i, що стоїть під гіперболічними функціями, можна замінити на еквівалентне відношення геометричного та кінетичного факторів g/X_i:

$$K_1^*=K_1 2X_1th(g/X_1) \quad (11).$$

Геометричний фактор пори *g* та кінетичні фактори X_1, X_2 є незалежними один від одного параметрами, що впливають на розподіл реагентів в порі і на ефективність використання її поверхні. Графік логарифмічної залежності K_1^* від оберненої температури має умовну точку «перелому» при температурі T′, для якої $g=X_1(T')$, звідки:

$$T'=(E_1/R)/\ln(3g^2k_{01}/V_1) \quad (12).$$

З співвідношення (12) випливає, що T′ збільшується лінійно з E_1, а при зростанні *g* зсувається в бік низьких температур. При перевищенні температурою значення T′ відбувається перехід від кінетичного до внутрішньо дифузійного режиму реакції і вдвічі зменшується нахил

температурної залежності ефективної константи швидкості реакції.

В деяких випадках, замість ефективної константи швидкості реакції зручніше користуватись ефективною поверхнею пори S_1^*, яка для реакції першого порядку дорівнює добутку площі бокової поверхні пори на коефіцієнт використання поверхні [2]:

$$S_1^* = 2\pi rL\frac{th(g/X_1)}{g/X_1} = 2\pi r^2 X_1 th(g/X_1) = 2S_0 X_1 th(g/X_1) \quad (13).$$

Витрати кисню в порі W_{O2}, виражені через K_1^* або S_1^*, дорівнюють:

$W_{O2} = y_0 K_1^* S_0 = y_0 K_1 S_1^*$; де $S_0 = \pi r^2$ – площа вхідного отвору пори.

Отримані вище співвідношення стосуються пор, які не мають відгалужень. Пори реального коксового залишку мають більш складну структуру і таке наближення можна застосовувати, в основному, для мікропор при їх невеликій об'ємній частці (коли можна нехтувати взаємним перетином). Утворення пор вугілля пояснюють виходом летких продуктів розкладу органічної частини [8] і в такому випадку деревоподібна структура, що складається з пор різного розміру, є прийнятною моделлю. Будемо вважати, що грубо всі пори поділяються на три сорти: мікропори, які не мають відгалужень; мезопори які мають відгалуження, що складаються в основному з мікропор; макропори, що мають у якості відгалужень як мікропори, так і мезопори. Такий підхід виправданий, коли розподіл пор по радіусам немонотонний – існують максимуми розподілу для мікро-, мезо та макропор. В літературі є часткове підтвердження такого поділу. Стверджується [8], що для мікропор спостерігається максимум розподілу за об'ємом для діаметрів 1,4-1,6 нм, а для мезопор – для діаметрів 5-11 нм. Дещо спрощений підхід, застосований в роботі, дає можливість отримати рішення задачі газообміну коксового залишку з оточуючим середовищем в аналітичному вигляді та краще зрозуміти фізику процесу. При монотонному розподілі пор за радіусом такий поділ штучний, але може застосовуватись для «підгонки» моделі.

При врахуванні відгалужень, які існують в мезопорах, вважалося, що частка площі вхідних отворів відгалужень по відношенню до поверхні пори пропорційна частці об'єму мікропор в коксі θ, а самі відгалуження мають малий радіус (порівняно з мезопорою), не вносять великого локального збурення і не впливають на кнудсенівський коефіцієнт дифузії в мезопорі. Ми не враховували вплив кривизни поверхні мезопори на площу отвору відгалуження та можливу анізотропію коксового залишку. Не враховувався і вплив взаємного перетину мікропор.

При заданій температурі, ефективна поверхня окремого відгалуження залежить не тільки від площі вхідного отвору, але й від геометричного фактора g. Покладемо для спрощення, що для мікропор з радіусом r_i середня довжина $\bar{L}_1$ пропорційна цьому радіусу, а функції розподілу по довжині $F(r_i, L)$ для різних радіусів подібні з коефіцієнтом подібності r_i: $F(r_i, L) = F(L/r_i)$.

При таких властивостях функції розподілу по довжині, розподіл густини ймовірності по геометричному фактору ρ(g) буде однаковий для всіх радіусів мікропор. Середнє значення гіперболічного тангенса $\langle th(g/x_1)\rangle$ для розподілу відгалужень по g дорівнює:

$\langle th(g/x_1)\rangle = \int_0^\infty \rho(g) th(g/x_1)\,dg$,

де ρ(g) – нормований розподіл мікропор по параметру g.

Середнє значення $\langle th(g/x_1)\rangle$ залежить ще й від кінетичного параметра X_1. В двох граничних випадках, коли центр ваги значень аргументу лежить в області $\bar{g}/x_1 \geq 3$ або $\bar{g}/x_1 < 0{,}5$, середнє значення функції $\langle th(g/x_1)\rangle$ мало відрізняється від функції від середнього значення аргументу. В загальному випадку середнє значення $\langle th(g/x_1)\rangle$ залежить не тільки від середнього значення g/x_1, але й від функції розподілу по g. Крім того, чим ширший розподіл по g, тим більший діапазон температури, в якому відбувається зміна нахилу залежності $K_1^*(T)$. Вважаючи, що розподіл по *g* вузький, надалі замінимо середнє значення гіперболічного тангенсу для розподілу відгалужень по g на тангенс від деякого ефективного значення $g^* \approx \overline{(L/r)}$. Це значення може бути отримане з результатів кінетичного експерименту по точці «перелому» температурної залежності K_1^*. (Порядок величини значення $g^* \approx 10^2$, що закладене в розрахунки багатьох представлених графіків, отримане з експериментальних залежностей швидкості реакції /1/ від оберненої температури в роботах [7, 10]).

Швидкість реакції кисню з одиничною ділянкою мезопори ω_{1m} на відстані *x* від входу пори дорівнює:

$\omega_{1m}(x) = y(x)(1-\theta)K_1 + y(x)\theta K_1^* = y(x)K_1[1-\theta+\theta 2X_1 th(g^*/X_1)] = y(x)K_{1m}$, де K_{1m} – середня для поверхні мезопори константа швидкості реакції /1/.

$$K_{1m} = K_1[1-\theta+2\theta X_1 th(g^*/X_1)] = K_1\Phi_{1m} \quad (15),$$

де $\Phi_{1m} = 1 - \theta + 2\theta X_1 th(g^*/X_1)$ – множник, обумовлений відгалуженнями в мезопорі з об'ємною часткою θ.

Для широкого діапазону температур та всіх ймовірних значень θ справедливо: $\Phi_{1m} \geq 1$, або $K_{1m} \geq K_1$.

Розподіл концентрації O_2 в мезопори з радіус та довжина r_m, L_m:

$$y(x) = y_0\, ch[(L_m - x)/\lambda_{1m}]/ch[L_m/\lambda_{1m}] \qquad (16),$$

де $\lambda_{1m} = r_m (V_1/3K_{1m})^{1/2} = r_m X_{1m}$ – глибина проникнення кисню в мезопору.

Зауважимо, що кількість відгалужень N (при об'ємній частці θ) на ділянці мезопори довжиною ~λ_{1m} дорівнює $N = 2\theta X_{1m}(r_m/r)^2 >> 1$, що й дозволило нам скористатися середньою по поверхні константою швидкості реакції.

Густина потоку кисню q_{1m} в мезопору з радіусом r_m та довжиною L_m становить:

$$q_{1m} = -D_{1m}\left.\frac{dy}{dx}\right|_{x=0} = y_0 \frac{D_{1m}}{\lambda_{1m}} th\left(\frac{L_m}{\lambda_{1m}}\right) = y_0 2\left(\frac{V_1 K_{1m}}{3}\right)^{1/2} th\left(\frac{L_m}{\lambda_{1m}}\right) \qquad (17).$$

Ефективна константа K^*_{1m} швидкості реакції /1/, віднесена до одиниці площі вхідного отвору мезопори з відгалуженнями дорівнює:

$$K^*_{1m} = 2\left(\frac{V_1 K_{1m}}{3}\right)^{1/2} th\left(\frac{L_m}{\lambda_{1m}}\right) = 2K_{1m}X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}} = 2K_1\Phi_{1m}^{1/2}X_1 th\frac{g_m\Phi_{1m}^{1/2}}{X_1} \qquad (18),$$

де $g_m = L_m/r_m$ – геометричний фактор мезопори, $X_{1m} = (V_1/3K_{1m})^{1/2} = (V_1/3K_1\Phi_{1m})^{1/2} = X_1/\Phi_{1m}^{1/2}$.

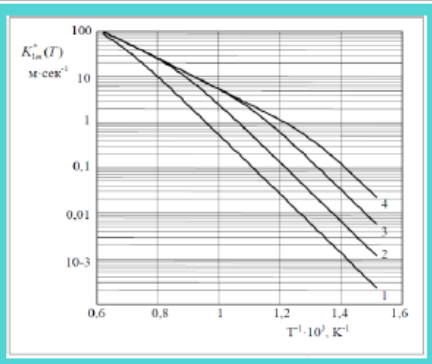


Рис. 2 Залежність ефективної константи (м/с) K^*_{1m} від температури при різних значеннях $g_m = L_m/r_m$ (θ = 0,1, g^* = 100). 1 – g_m=10; 2 – g_m=10^2; 3 – g_m=10^3; *4* – g_m=10^4.

Температурні залежності ефективної константи K^*_{1m} для різних g_m наведені на рис. 2.

З рис. 2 видно, що розташування точки перелому T´ графіку K^*_{1m} (T) на температурній вісі залежить від геометричного фактора мезопори.

Порівнюючи вираз (18) з (10) та маючи на увазі, що $\Phi_{1m} \geq 1$, отримаємо, що при однакових геометричних факторах $K^*_{1m} \geq K^*_1$. Очевидно також, що $K^*_{1m} \geq K^*_1 \geq K_1$, тобто розгалужена структура пор сприяє збільшенню ефективної константи швидкості реакції.

Для реальних значень θ (~0,1) в широкому діапазоні температур виконується умова $2\theta X_1 th\frac{x^*}{X_1} > 1 - \theta$.

Користуючись тим, що в області внутрішньо дифузійного обмеження $th(g^*/X_1) \approx 1$; $th(g_m/X_{1m}) \approx 1$, та розкладаючи K^*_{1m} в ряд по малому параметру отримаємо:

$$K^*_{1m} \approx [\frac{8\theta}{3}V_1K_1(\frac{V_1}{3K_1})^{1/2}]^{1/2} + [\frac{1}{3}V_1K_1(1-\theta)]^{1/2} = (8\theta)^{1/2}(\frac{V_1}{3})^{3/4}K_1^{1/4} + [\frac{(1-\theta)V_1}{3}]^{1/2}K_1^{1/2}$$

З цього виразу видно, що в області внутрішньо дифузійного обмеження температурна залежність ефективної константи швидкості реакції для пори з відгалуженнями K^*_{1m} буде мати ефективну енергію активації у проміжку між $E_1/2$ та

$E_1/4$. В залежності від ваги доданків ефективна енергія активації може бути ближчою до першого чи другого значення.

Ефективна поверхня мезопори S^*_{1m} для реакції /1/ дорівнює:

$$S^*_{1m} = 2S_{0m}\Phi_{1m}X_{1m}\,\mathrm{th}\frac{g_m}{X_{1m}} = 2S_{0m}\Phi_{1m}^{1/2}X_1\,\mathrm{th}\frac{g_m\Phi_{1m}^{1/2}}{X_1}$$

При високих температурах ($gm/X1m > 3$, $\mathrm{th}\frac{g_m}{X_{1m}} = 1$) ефективна поверхня S^*_{1m} визначається площею вхідного отвору $S_{0m} = \pi r^2$ та факторами X_1, Φ_{1m}:

$S^*_{1m} = 2S_{0m}\,\Phi_{1m}X_{1m} = 2S_{0m}\,\Phi_{1m}^{1/2}$

($X_{1m} = X1/\Phi_{1m}^{1/2}$)

Завдяки множнику $\Phi_{1m}^{1/2}$ ефективна поверхня пори з відгалуженнями зростає із зростанням θ. При низьких температурах, коли $g_m/X_{1m} \ll 1$ отримаємо:

$$S^*_{1m}.2S_{0m}\,\Phi_{1m}X_{1m}\frac{g_m}{X_{1m}} = 2\pi r^2_m\,\Phi_{1m}\frac{L_m}{r_m} = 2\pi r_m L_m\left(1-\theta+2\theta X_1\cdot\mathrm{th}\frac{g^*}{X_1}\right)$$

(при $\frac{g_m}{X_{1m}} = 1$ $\quad \mathrm{th}\frac{g_m}{X_{1m}} = \frac{g_m}{X_{1m}}$)

При низьких температурах ефективна поверхня S^*_{1m} визначається загальною площею поверхні мезопори разом з ефективною поверхнею відгалужень.

Використовуючи отримані результати, можна оцінити константу швидкості реакції /1/, віднесену до зовнішньої контурної поверхні частинки коксу, яка має тільки мікро- та мезопори. Середня по поверхні частинки швидкість реакції K_{1S} буде залежати від площі отворів відповідних пор на поверхні, розподілу пор за геометричним фактором та від способу їх поєднання. Для визначення K_{1S} поділимо контурну поверхню на три категорії: 1) власне зовнішню поверхню, 2) вхідні отвори мікропор (без відгалужень), 3) вхідні отвори пор з відгалуженнями (мезопори). Нехай об'ємна частка і, відповідно, частка площі мезопор на поверхні дорівнює φ, а частка площі отворів мікропор – (в тому числі і на поверхні мезопор).

При відсутності макропор, ефективна константа швидкості реакції /1/ K_{1S} (віднесена до одиниці контурної поверхні) залежить від частки мікропор та мезопор в загальному об'ємі коксу і дорівнює:

$$K_{1S} = (1-\theta-\varphi)K_1 + \theta K^*_1 + \varphi K^*_{1m} = K_1\Phi_{1M} =$$
$$= K_1\left\{(1-\theta-\varphi) + 2\theta X_1\,\mathrm{th}\left(\frac{g^*}{X_1}\right) + 2\varphi X_{1m}\left[1-\theta+2\theta X_1\,\mathrm{th}\left(\frac{g^*}{X_1}\right)\right]\mathrm{th}\left(\frac{g^*_m}{X_{1m}}\right)\right\} \qquad (19).$$

В області внутрішньо дифузійного обмеження, енергія активації для трьох доданків складає, відповідно, E_1 (щільна поверхня), $E_1/2$ (мікропори) та $E_1/2 \div E_1/4$ (пори з відгалуженнями). Нахил температурної залежності суми буде мати проміжне значення і визначатися вагою цих доданків. Присутність в коксі макропор (r=25÷100 нм), які в якості відгалужень мають мікро- і мезо-пори, призводить до подальшого зменшення нахилу температурної залежності (енергії активації) ефективної константи K_{1S} в області внутрішньо дифузійного обмеження. Застосування ефективної константи швидкості реакції (19) для поверхні макропори дає розподіл кисню по довжині макропори з радіусом r_M та довжиною L_M ($g_M = L_M/r_M$):

$$y(x) = y_0\,\mathrm{ch}[(L_M - x)/\lambda_{1M}]/\mathrm{ch}[L_M/\lambda_{1M}]$$
$$\lambda_{1M} = r_M(V_1/3K_{1M})^{1/2} = r_M(V_1/3K_1\Phi_{1M})^{1/2}$$
$$K_{1M} = (1-\theta-\varphi)K_1 + \theta K^*_1 + \varphi K^*_{1m} = K_1\Phi_{1M}$$

$$\Phi_{1M} = 1-\theta-\varphi+2\theta X_1\,\mathrm{th}\left(\frac{g^*}{X_1}\right) + 2\varphi X_{1m}\left[1-\theta+2\theta X_1\,\mathrm{th}\left(\frac{g^*}{X_1}\right)\right]\mathrm{th}\left(\frac{g^*_m}{X_{1m}}\right) \geq 1$$

Густина потоку кисню в макропору:

$$q_{1M} = -2y_0\left(\frac{V_1K_{1S}}{3}\right)^{1/2} \mathrm{th}\left(\frac{L}{\lambda_{1M}}\right) = -2y_0\left(\frac{V_1K_1}{3}\right)^{1/2} \Phi_{1M}^{1/2}\mathrm{th}\left(\frac{g_M\Phi_{1M}^{1/2}}{X_1}\right)$$

$$K^*_{1M} = q_{1M}/y_0 = 2\left(\frac{V_1K_{1M}}{3}\right)^{1/2} \mathrm{th}\left(\frac{g_M\Phi_{1M}^{1/2}}{X_1}\right) = 2K_{1M}X_{1M}\mathrm{th}(\frac{g_M}{X_{1M}}) \qquad (20).$$

K^*_{1M} – ефективна константа для одиниці площі вхідного отвору макропори.

З урахуванням макропор з об'ємною часткою ψ та усередненим геометричним фактором g^*_M, ефективна константа швидкості реакції для поверхні коксу K_{1S}, (віднесена до одиниці контурної поверхні) становитиме:

$$K_{1S} = (1-\theta-\varphi-\psi)K_1 + \theta K^*_1 + \varphi K^*_{1m} + \psi K^*_{1M} =$$

$$= K_1[(1-\theta-\varphi-\psi) + 2\theta X_1\mathrm{th}(\frac{g^*}{X_1}) + 2\varphi X_{1m}\Phi_{1m}\mathrm{th}(\frac{g^*_m}{X_{1m}}) + 2\psi X_{1M}\Phi_{1M}\mathrm{th}(\frac{g^*_M}{X_{1M}})] \qquad (21).$$

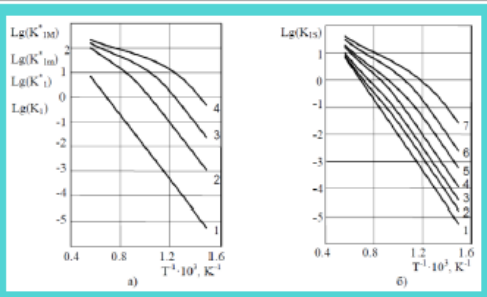


Рис. 3-а Температурні залежності ефективних констант швидкості реакції кисню (м/с): ***1*** **– щільна поверхня (енергія активації E_1);** ***2*** **– мікропора, $g=10^2$ ($E^*=0.5E_1$);** ***3*** **– мезопора θ = 0,1; $g^*=g_m=10^2$ ($E^*=0.38E_1$);** ***4*** **– макропора θ = 0,1; φ = 0,1; $g^* = g^*_m = g_M = 10^2$ ($E^*=0.29E_1$)**

Рис. 3-б Середня по поверхні коксу ефективна константа (м/с) K_{1S} для різних комбінацій щільності мікро-мезо- та макропор при $g^* = g^*_m = g_M = 10^2$: ***1*** **– щільна поверхня θ, φ, ψ = 0, ($E^*=E_1$); 2 – θ = 0,01; φ, ψ = 0 ($E^*=0.94E_1$);** ***3*** **– θ = 0,03; φ, ψ = 0 ($E^*=0.84E_1$); 4 – θ = 0,1; φ, ψ = 0 ($E^*=0.70E_1$);** ***5*** **– θ = 0,1; φ = 0,03; ψ = 0 ($E^*=0.62E_1$);** ***6*** **– θ = 0,1; φ = 0,1; ψ = 0,05; ($E^*=0.46E_1$);** ***7*** **– θ = 0,1; φ = 0,1; ψ = 0,15 ($E^*=0.42E_1$)**

Останній вираз є загальним для нашої моделі. Змінюючи значення об'ємних часток мікро-, мезо- і макропор та геометричних факторів можна отримати залежності ефективної константи K_{1S} від температури для деревоподібних пористих структур з різним співвідношенням елементів: θ, φ, ψ = 0 відповідає зовнішній поверхні без пор, ψ = 0 відповідає частинці без макропор, φ, ψ = 0 – частинці тільки з мікропорами. На рис. 3-а наведені графіки залежності ефективної константи K^* від оберненої температури для різних пор, а на рис. 3-б – ефективна константа для зовнішньої поверхні K_{1S}, обрахована в рамках запропонованої моделі для різних комбінацій θ, φ, ψ.

При низьких температурах, коли вся поверхня однаково доступна, температурні залежності ефективної константи для окремих пор і різних модельних коксів мають нахил, що відповідає енергії активації E_1. Наявність відгалужень та ускладнення пористої структури веде (в області внутрішньо дифузійного обмеження) до зменшення нахилу температурної залежності ефективної константи для окремої пори. Якщо для щільної поверхні енергія активації E^* дорівнює E_1 і для пори без відгалужень $E^*=E_1/2$, то для мезопори при заданих (рис. 3-а) параметрах пористої структури $E^*=0.38E_1$ і для макропори $E^*=0.29E_1$. Точка перелому температурної залежності при ускладнені пористої структури зсувається в бік низьких температур (при однакових геометричних факторах для різних пор). Це пояснюється тим, що для пори з відгалуженнями геометричний фактор, який стоїть у виразі для ефективної константи (18) під гіперболічним тангенсом, помножується відповідно на $\Phi_{1m}^{1/2} \geq 1$, або на $\Phi_{1M}^{1/2} \geq \Phi_{1m}^{1/2}$, що еквівалентно його збільшенню.

Як видно з рис. 3-б, залежність ефективної константи для зовнішньої поверхні модельних коксів в області внутрішньо дифузійного обмеження також можна апроксимувати експонентами з ефективною енергією активації E^* та передекспоненційним множником k^*_{01}, $K_{1S} = k^*_{01}\exp(-E^*/RT)$.. На нахил залежності Lg (K_{1S}) від оберненої температури впливають як загальна пористість коксового залишку, так і співвідношення між площею власне зовнішньої поверхні, площі отворів мікропор та площі отворів пор з відгалуженнями. Видно, що утворення багаторівневої пористої структури призводить до збільшення величини ефективної константи K_{1S} та зменшення E^* (для кривих 6, 7 рис. 3-б більше ніж вдвічі порівняно з E_1). З виразу (21) випливає, що разом із зменшенням ефективної енергії активації, множник k^*_{01} зменшується. Таким чином, пориста структура має значний вплив на ефективну константу швидкості реакції коксового залишку з киснем та ефек-

тивну енергію активації, які визначаються в кінетичних експериментах. Подібний зв'язок передекспоненційного множника і енергії активації ми бачимо на коксових залишках реального вугілля, перебігаючи ряд марок від антрациту до бурого вугілля, та у апроксимаційних виразах, запропонованих в свій час Л.А.Вулісом, Г.Ф.Кнорре, В.В.Померанцевим та С.М.Шестаковим для зв'язку k^*_{01} та E^*. Очевидно, що у реального вугілля вплив на енергію активації має ще й ступінь метаморфізму, від якого залежить середня енергія зв'язку атомів вуглецю в коксовому залишку.

Емісія оксиду вуглецю

В моделі покладено, що кисень витрачається тільки в первинній реакції /1/, яка йде з виділенням тепла. Утворення CO у вторинній реакції двоокису вуглецю з поверхнею пори відбувається з витратами тепла. Співвідношення витрат кисню та додаткової емісії CO, утвореного у вторинній реакції, впливає на тепловий баланс частинки коксу. Для z_0=0, відношення густини додаткового потоку CO до густини потоку O_2, отримане з виразів (9, 10), дорівнює:

$$\frac{q_3}{q_1}=\frac{2K_2}{3K_1(\tau_1/\tau_2-K_2/K_1)}\left[\frac{X_2}{X_1}\frac{th(g/X_2)}{th(g/X_1)}-1\right] \qquad (22).$$

На рис. 4-а наведені залежності кінетичних факторів X_1, X_2 для реакцій (1) та (2) від температури. Залежність відношення q_3/q_1 від температури для різних значень геометричного фактора g наведена на рис. 4-б.

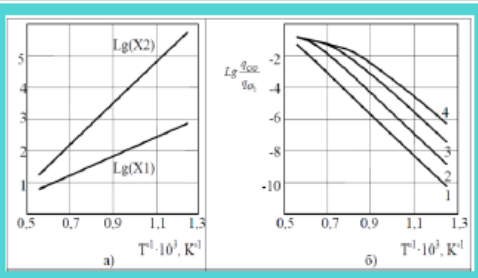


Рис.4-а. Залежність десятинних логарифмів кінетичних факторів від оберненої температури (радіус пори 0,8 нм): $Lg(X_1)$ – реакція /1/, $Lg(X_2)$ – реакція /2/.

Рис.4-б. Залежність відношення вторинного потоку CO з пори до потоку O_2 в пору від температури для r=0,8 нм: *1* – g=10; *2* – g=50; *3* – g=250; *4* – g=10^3.

Бачимо, що при заданій температурі і відповідно заданих константах K_1 та K_2 (а також X_1 і X_2, в які вони входять), великий вплив на відношення q_3/q_1 має g-фактор пори. При температурах, характерних для займання коксового залишку (~800-950 K), відносна швидкість додаткового утворення CO порівняно з витратами кисню невелика: $<10^{-3}$. Навіть при великій об'ємній частці мікропор, вплив вторинної реакції на тепловий баланс частинки коксу на цій стадії буде незначний. При більших температурах (1200-1500 K) і великих значеннях *g*, відношення потоків q_3/q_1 з окремої пори досягає значень 0,1-0,2. При подальшому зростанні температури, коли починає впливати зовнішній дифузійний опір (концентрація кисню біля поверхні частинки зменшується, а концентрація CO_2, навпаки, зростає) відношення додаткового потоку CO до потоку O_2 може значно збільшитись. Одиночна пора з великим значенням g із зростанням температури зменшує виділення тепла в розрахунку на моль витраченого кисню і збільшує емісію CO.

В експериментах по спалюванню одиночних субміліметрових частинок коксу солоного та знесоленого вугілля нами було встановлено [8], що видалення солі з пор призводить до зменшення температури займання. (попередньо з вугілля відганялись леткі речовини, вміст яких складав значну частку – 30-38 %). Зменшення температури займання можна пояснити збільшенням середньої довжини пор і, відповідно, ефективної поверхні для первинної реакції. Але, як з'ясувалося, під час горіння знесолені частинки мають в основному меншу температуру, ніж солоні (температура частинок після займання зростала на 400-500 K.) Ми пов'язуємо це із збільшенням втрат тепла знесоленими частинками завдяки збільшенню ефективної поверхні для реакції /2/. В той же час, збільшення довжини пори не впливає на ефективну поверхню реакції /1/, оскільки при високій температурі відбувається «витіснення» реакції /1/ до входу пори і при $\lambda_1<L/3\ S^*_1$ вже не залежить від L а залежить тільки від площі вхідного отвору S_0 та кінетичного фактора X_1. (З рис. 4-а видно, що в області температур 1000-1500 K глибина проникнення CO_2 та пов'язана з нею ефективна поверхня на 1-2 порядки більша, ніж для O_2.)

Для мезопори також був отриманий розподіл концентрації CO_2, а з нього – швидкість утворення CO. При обчисленні концентрації двоокису вуглецю в мезопорі враховувались: пов'язане з концентрацією кисню розподілене джерело CO_2, дифузія CO_2, стік CO_2 у вторинній реакції на поверхні мезопори та у відгалуженнях. Вважалося, що джерелом CO_2 є первинна реакція кисню на поверхні мезопори та у відгалуженнях (потік CO_2 з відгалужень у відповідь на концентрацію кисню y(x) біля їх входу). Тоді рівняння балансу для двоокису вуглецю на ділянці мезопори довжиною Δx:

$$\pi r_m^2 D_{2m}[z_x'(x) - z_x'(x+\Delta x)] - (1-\theta)z(x)K_2\Delta s - \theta z(x)K_2^*\Delta s + \frac{2}{3}(1-\theta)y(x)K_1\Delta s -$$

$$-\frac{4\theta V_2 y(x)}{9(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)}\left[\frac{th(g^*/X_2)}{X_2} - \frac{th(g^*/X_1)}{X_1}\right]\Delta s = 0$$

$\Delta s = 2\pi r_m \Delta x$; $\tau_1 = \tau_{1V} + \tau_{1S}$; $\tau_2 = \tau_{2V} + \tau_{2S}$; $K^*_2 = K_2 2X_2 th(g^*/X_2)$ – ефективна константа реакції /2/ для відгалужень.

Поділивши рівняння на $\pi r^2 m D_{2m}\Delta x$ та роблячи граничний перехід отримаємо:

$$\frac{d^2z}{dx^2} - \frac{2(1-\theta)K_2 + 4\theta K_2 X_2 th(g^*/X_2)}{r_m D_{2m}}z +$$

$$+\frac{4(1-\theta)K_1}{3r_m D_{2m}}y(x) + \frac{8\theta V_2 y(x)}{9r_m D_{2m}(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)}\left[\frac{th(g^*/X_1)}{X_1} - \frac{th(g^*/X_2)}{X_2}\right] = 0$$

$$\frac{d^2z}{dx^2} - \frac{3K_{2m}}{r_m^2 V_2}z + \frac{2y(x)}{r_m^2}\left\{(1-\theta)\frac{K_1}{V_2} + \frac{2\theta}{3(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)}\left[\frac{th(g^*/X_1)}{X_1} - \frac{th(g^*/X_2)}{X_2}\right]\right\} = 0$$

$K_{2m} = K_2[1 - \theta + 2\theta X_2\ th(g^*/X_2)]$ – ефективна константа швидкості реакції /2/ для поверхні мезопори з відгалуженнями,

або
$$\frac{d^2z}{dx^2} - \frac{z}{\lambda_{2m}^2} + \frac{H}{r_m^2}y(x) = 0 \qquad (23),$$

$$H = 2\left\{(1-\theta)\frac{K_1}{V_2} + \frac{2\theta}{3(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)}\left[\frac{th(g^*/X_1)}{X_1} - \frac{th(g^*/X_2)}{X_2}\right]\right\}$$

$\lambda_{2m} = (r_m D_{2m}/2K_{2m})^{1/2} = rm[V_2/3K_2(1 - \theta + 2\theta X_2\ th(g^*/X_2))]^{1/2}$– глибина проникнення CO_2 в мезопору з відгалуженнями, $D_{2m} = 2r_m V_2/3$ – коефіцієнт дифузії CO_2 в мезопорі радіусу r_m.

Це рівняння подібне (5) і має аналогічне рішення:

$$z(x) = \frac{y_0 H}{r_m^2(\lambda_{1m}^{-2} - \lambda_{2m}^{-2})}\left[\frac{ch((L-x)/\lambda_{2m})}{ch(L/\lambda_{2m})} - \frac{ch((L-x)/\lambda_{1m})}{ch(L/\lambda_{1m})}\right] \qquad (24).$$

Враховуючи розподіл кисню (1б), двоокису вуглецю (21), реакцію CO_2 з поверхнею мезопори та щільність додаткового потоку CO з відгалужень у відповідь на концентрації O_2, CO_2 біля їх входу (9), можна записати швидкість додаткового утворення CO на одиниці поверхні мезопори $\omega_3(x)$ як функцію локальної концентрації двоокису вуглецю z(x) та кисню y(x):

$$\omega_3(x) = (1-\theta)K_2 z(x) + 2\theta z(x)K_2 X_2 th\frac{g^*}{X_2} + \theta y(x)\frac{4K_2[X_2 th\frac{g^*}{X_2} - X_1 th\frac{g^*}{X_1}]}{3(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)}$$

Перший та другий доданок правої частини враховують утворення оксиду вуглецю у вторинній реакції CO_2 з поверхнею мезопори та у відгалуженнях, а третій враховує потік вторинного CO в мезопору у відповідь на концентрацію кисню біля входу відгалужень. Інтегруючи $\omega_3(x)$ по поверхні, отримаємо швидкість утворення оксиду вуглецю $W_{3m} = 2\pi rm\int_0^{Lm} \omega_3(x)dx$ для всієї мезопори:

$$W_{3m} = 2\pi r_m K_{2m}\int_0^{L_m} z(x)dx + 2\pi r_m \theta \frac{4K_2(X_2 th\frac{g^*}{X_2} - X_1 th\frac{g^*}{X_1})}{3(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)}\int_0^{L_m} y(x)dx =$$

$$= \pi r_m^2 y_0[\frac{2K_{2m}H}{X_{1m}^{-2} - X_{2m}^{-2}}(X_{2m} th\frac{g_m}{X_{2m}} - X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}}) + \theta \frac{8K_2(X_2 th\frac{g^*}{X_2} - X_1 th\frac{g^*}{X_1})}{3(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)} X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}}] \quad (22)$$

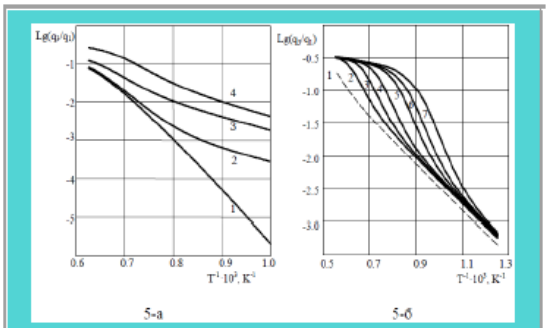
Утворений в мезопорі оксид вуглецю виходить назовні без перешкод, тому густина додаткового потоку CO з мезопори $q_{3m} = \frac{W_{3m}}{\pi r_m^2}$ дорівнює:

$$q_{3m} = y_0[\frac{2K_{2m}H}{X_{1m}^{-2} - X_{2m}^{-2}}(X_{2m} th\frac{g_m}{X_{2m}} - X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}}) + \theta \frac{8K_2(X_2 th\frac{g^*}{X_2} - X_1 th\frac{g^*}{X_1})}{3(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)} X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}}]$$

Відношення додаткового потоку CO до потоку O_2 в мезопору дорівнює

$$\frac{q_{3m}}{q_{1m}} = \frac{HK_{2m}[X_{2m} th\frac{g_m}{X_{2m}} - X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}}]}{(X_{1m}^{-2} - X_{2m}^{-2})K_{1m}X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}}} + \theta \frac{4K_2(X_2 th\frac{g^*}{X_2} - X_1 th\frac{g^*}{X_1})}{3(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)K_{1m}} =$$

$$= \frac{K_{2m}H}{K_{1m}3(\frac{K_{1m}}{V_1} - \frac{K_{2m}}{V_2})}[\frac{X_{2m} th\frac{g_m}{X_{2m}}}{X_{1m} th\frac{g_m}{X_{1m}}} - 1] + \theta \frac{4K_2(X_2 th\frac{g^*}{X_2} - X_1 th\frac{g^*}{X_1})}{3K_{1m}(\tau_1/\tau_2 - K_2/K_1)} \quad (25)$$



5-а 5-б

Рис. 5-а Відношення додаткового потоку CO з мезопори до потоку O_2 ($g^* = 30$, $g_m = 100$) в залежності від оберненої температури для значень об'ємної частки мікропор: *1* **– θ =0; *2* – θ =0,001; *3* – θ =0,01; *4* – θ =0,1.**

Рис. 5 –б Відношення додаткового потоку CO з мезопори до потоку O_2 (об'ємна частка мікропор θ = 0,1) в залежності від 1/T для різних значень геометричних факторів: *1* **– g^*=g_m=10; *2* – g^*=g_m=30; *3* – g^*=g_m=60; *4* – g^*=g_m=120; *5* – g^*=g_m =300; *6* – g^*=g_m=500; *7* – g^*=g_m =1000.**

Залежності відношення густини потоків від температури та параметрів пори з відгалуженнями наведені на рис. 5-а, 5-б.

З рис. 5-а видно, що в діапазоні температур 1000-1400 К збільшення частки мікропор (відгалужень) від 0 до 0,1 призводить до збільшення додаткової емісії CO як мінімум на порядок. Збільшення геометричного фактору мікропор і мезопор також сприяє збільшенню емісії CO в цьому температурному діапазоні (рис. 5-б). Чим більші значеннях g, g_m тим при менших температурах починається зростання додаткової емісії CO, для g^*=g_m=1000 крутий підйом починається з 900 К. При збільшенні температури понад 1600 К і витісненні реакцій до поверхні вплив геометричного фактора зменшується, криві з різними геометричними факторами сходяться на один рівень. Поза діапазоном 900-1400 К вплив геометричного фактора на емісію CO незначний. При переході до макропори і ускладненні структури відгалужень відбувається подальше відносне збільшення емісії CO.

Результати, наведені на рис. 5-а, б отримані для випадку, коли можна нехтувати концентрацією двоокису вуглецю ззовні частинки. Якщо концентрація CO_2 біля

поверхні частинки коксу відмінна від нуля, то емісія CO зростає. Її вплив враховується другим доданком в рівнянні (8), який визначається умовами зовнішнього газообміну частинки коксу.

Відношення емісії CO до емісії CO_2 з температурою зростає ще крутіше, оскільки за моделлю додаткова емісія CO відбувається за рахунок CO_2. Температурна залежність відношення нагадує поведінку рівноважного розподілу CO/CO_2 в реакції Будуара. Це закономірно, оскільки під час дифузії продуктів реакції до виходу з пори відбувається дуже багато зіткнень молекул з поверхнею вуглецю, що сприяє наближенню до рівноважного розподілу.

В своїх обчисленнях ми неявно покладали, що шар частинки коксу, в якому протікають реакції /1, 2/, можна вважати плоским. Тобто частинка коксу має характерний розмір $d>>\max(\lambda_{2M},L_M)$. При виконанні цього співвідношення, оптимальною умовою для додаткової емісії CO є $L_M>3\lambda_{2M}$. Після вигоряння частинки до розмірів $\sim3\lambda_{2M}$ почне зменшуватись ефективна поверхня для реакції /2/, а з нею і відносна емісія CO (температура частинки при цьому може зростати). Таку ситуацію ми спостерігали при вигорянні окремих частинок знесоленого вугілля. Більш детальний розгляд ситуації, коли $d\sim3\lambda_{2M}$, потребує врахування кривизни шару, в якому протікають реакції, а також врахування розробки та злиття пор в процесі горіння, зв'язків між порами і виходить за рамки нашої моделі.

Запропонована модель – це лише один з підходів до врахування пористої структури коксового залишку в реакціях горіння. Для практичного використання модель потребує подальшого розвитку та уточнення (наприклад, врахування змін вхідної ділянки пор та зміни вмісту золи, які відбуваються під час вигоряння частинки коксу). В той же час, сподіваємось, модель допоможе прояснити вплив пористої структури на фізику процесів горіння та газифікації твердого палива.

Висновки

1. Побудовано стаціонарну модель для деревоподібної пористої структури, яка в області температур 1000-1500 K пов'язує швидкість внутрішньопористого реагування кисню і двоокису вуглецю в коксовому залишку вугілля з комбінацією декількох хімічних та фізичних характеристик, таких як: Ареніусівські константи швидкості відповідних реакцій на щільній поверхні, об'ємна частка мікро-, мезо- та макропор та їх середні геометричні фактори. Отримана залежність ефективної константи швидкості реакції кисню з поверхнею коксового залишку від параметрів пористої структури.

2. Показано, що утворення розгалуженої пористої структури призводить до збільшення абсолютної величини ефективної константи швидкості реакції кисню з поверхнею коксового залишку, а в області внутрішньо дифузійного обмеження реакції – до більш ніж двократного зменшення нахилу температурної залежності ефективної константи.

3. Модель описує залежність емісії CO, що утворюється у вторинній реакції в порах, від параметрів пористої структури. Як випливає з моделі, розгалужена пориста структура та велике значення геометричного фактора пор сприяють збільшенню виходу CO за рахунок вторинної реакції CO_2 з внутрішньою поверхнею і при високих температурах можуть суттєво впливати на тепловий баланс частинки коксу. При температурі процесу 1000-1500 K зменшення розміру частинки може призводити до відносного зменшення ефективної поверхні для реакції /2/, зменшення емісії CO та до підвищення температури частинки коксу.

Бібліографічний список

1. ***Хзмалян Д.М.*** *Теория горения и топочные устройства* / ***Д.М. Хзмалян, А.Я. Каган***. – *М.: Энергия, 1976. – 487с.*

2. ***Laurendeau N.M.***, *Heterogeneous kinetics coal char gasification and combustion* / ***N.M. Laurendeau*** / *Prog. Energy Combast. Sci. / Pergamon Press Ltd. – 1978. – Vol. 4. – P. 221-270.*

3. ***Annamalai A.*** *Interactive processes in gasification and combustion–II. Isolated carbon, coal and porous char particles* / ***A. Annamalai, W. Ryan*** // *Progress in Enerrgy and Combustion Sciens. – 1993. – Vol. 19. – № 5. P. 383-446.*

4. ***Kvstsinnsky V.A.*** *Adsorption Gas Flow Modulator for Sensitivity Increase Mass-Spectrometric Measurements* / ***V.A. Kvstsinnsky, S.I. Krivosheev, V.N. Makarchhuk*** // *Applied Spectroscopy. – 1998. – Vol. 52. – № 7. – P. 919-927.*

5. ***Розанов Л.Н.*** *Вакуумная техника* / ***Л.Н. Розанов***. *– М.: Высшая школа, 1990. – 320 с.*

6. ***Квщинский В.А.*** *Влияние физической адсорбции на коэффициент диффузии и степень использования поверхности микропор в гетерогенных реакціях* / ***В.А. Квщинский, С.И. Крывошеев, В.Н. Макарчук, И.Н. Хилько*** / *Тезисы докладов 9-ой международной научно-практической конференции «Угольная теплоэнергетика – проблемы реабилитации и развития». – Алушта: 2013. – С. 22-25.*

7. ***Майстренко О.Ю.*** *Основні закономірності горіння та газифікації високозольного вугілля в різних модифікаціях киплячого шару* / ***О.Ю. Майстренко*** / *Автореферат докторської дисертації, Київ: 1999 – 35 с.*

8. ***Быстрый А.И.*** *Экспериментальное определение динамики воспламенения и горения одиночных частиц полукокса субмиллиметрового раз мера* / ***А.И. Быстрый, В.А. Квщинский, С.И. Крывошеев, В.Н. Макарчук, И.Н. Хилько*** // *Новини енергетики. – 2015. – № 3. – С. 18-20.*

*9. **Оренбах М.С.** Реакционная поверхность при гетерогенном горении. **М.С. Оренбах**. – Новосибирск: Наука, 1973. – 200 с.*

*10. **Безценний І.В.** Визначення кінетичних характеристик взаємодії коксів вугілля марок АШ, П та Г з киснем повітря та особливості горіння їх сумішей / **І.В. Безценний, Н.І. Дунаєвська, М.В. Чернявський** // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 5/6. – С. 10-16.*

Рукопис надійшов до редакції 21.07.2017

INFLUENCE OF POROUS STRUCTURE OF COAL COKE ON COMBUSTION REACTION RATE. STATIONARY MODEL

© V.O. Kvitsynskyi, S.I. Kryvosheiev, S.V. Marushchak (Coal Energy Technology Institute of UNAS)

A stationary model has been developed that links the reaction rate of oxygen and carbon dioxide in coal coke residue to porous structure parameters. It has been demonstrated that formation of the developed porous structure increases the absolute value of effective reaction rate constant of oxygen with coke residue and, concurrently, reduces slope of the temperature dependence of the logarithm of effective constant more then twice. The developed porous structure also contributes to increase of CO yield due to secondary reaction of CO_2 with inner surface, and significantly affects the heat balance of coke particle at high temperatures.

Keywords: coke residue, porous structure, reaction rate, CO emission.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОКСА НА СКОРОСТЬ РЕКЦИЙ ГОРЕНИЯ. СТАЦИОНАРНАЯ МОДЕЛЬ

© В.А. Квицинський, С.И. Крывошеев, С.В Марущак (Институт угольных энерготехнологий НАН У)

Построена стационарная модель, которая связывает скорость реагирования кислорода и двуокиси углерода в коксовом остатке угля с параметрами пористой структуры. Показано, что образование разветвленной пористой структуры приводит к увеличению абсолютной величины эффективной константы скорости реакции кислорода с коксовым остатком и, одновременно, к уменьшению наклона температурной зависимости логарифма эффективной константы более чем вдвое. Разветвленная пористая структура также способствует увеличению выхода CO за счет вторичной реакции CO_2 с внутренней поверхностью и существенно влияет на тепловой баланс частицы кокса при высоких температурах.

Ключевые слова: коксовый остаток, пористая структура, скорость реакции, эмиссия CO.