

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОШИБКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В ПЫЛЕВОЗДУШНОМ ПОТОКЕ

Е. А. КОНЬКОВ

(Представлена научным семинаром кафедры котлостроения и котельных установок)

Пылеугольный факел как объект исследования при определении кинетических свойств твердого топлива обладает существенным недостатком — неизотермичностью. В соответствующих исследованиях условия изотермичности часто обеспечиваются лишь приближенно, хотя можно показать, что неточная оценка реакционной температуры приводит не только к грубым количественным ошибкам в определении показателей реакционной способности, но и качественно искажает изучаемый процесс.

Как известно [1], величины k_0 и E^*), характеризующие кинетические свойства топлива, определяются графическим решением уравнения

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (1)$$

В соответствии с этим способом величину k можно считать эмпирической константой, а T — режимным параметром.

В связи с невозможностью непосредственного определения реакционной температуры частиц она часто отождествляется с температурой газового потока или рассчитывается на основании теплового баланса. Такую косвенно найденную температуру T_1 назовем видимой.

Положив

$$T_1 = T \pm \Delta T, \quad (2)$$

имеем

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R(T \pm \Delta T)}. \quad (3)$$

По некоторым данным [2] можно считать $\Delta T = \text{const}$ на достаточно широком температурном интервале выгорания факела.

Дифференцируя уравнения (1) и (3) по температуре и записывая полученные выражения в разностной форме, получим

$$\frac{\Delta(\ln k)}{\Delta T} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4)$$

*) или соответственно α_0 и $E_{эф}$, если реакционную способность оценивают величиной коэффициента реакционного газообмена.

$$\frac{\Delta(\ln k)}{\Delta T} = -\frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{(T \pm \Delta T)}. \quad (5)$$

Величина $\ln k$ определяется из опыта, т. е. является эмпирической константой и, очевидно, от видимой температуры не зависит. Следовательно, левые части уравнений (5) и (4) равны. Решая при этом условии совместно уравнения (5) и (4) и отбрасывая в ходе преобразований степени величины ΔT большие единицы, нетрудно получить

$$E_1 = E \left(1 \pm 2 \frac{\Delta T}{T} \right). \quad (6)$$

Если E энергия активации, рассчитанная по действительной, а E_1 — по видимой реакционной температуре, то, очевидно,

$$E_1 = E \pm \Delta E, \quad (7)$$

где

$$\Delta E = 2 \cdot \Theta \cdot E, \quad \Theta = \frac{\Delta T}{T}.$$

Будем считать температурный интервал исследования кинетических констант весьма малым. Тогда нетрудно видеть (см. (1) и (3))

$$\Delta(\ln k_0) = \frac{E}{RT} - \frac{E_1}{R(T \pm \Delta T)}. \quad (8)$$

Используя (7), получаем

$$\Delta(\ln k_0) = \frac{E}{RT} \cdot \Theta, \quad (9)$$

а разлагая $\frac{1}{1 \pm \Theta}$ в ряд и ограничиваясь двумя членами разложения, окончательно имеем

$$\Delta(\ln k_0) = \frac{E}{RT} \cdot \Theta. \quad (10)$$

Из (10) следует, что относительная ошибка в оценке величины предэкспоненты при неточном определении реакционной температуры составляет

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = \exp \Delta(\ln k_0) = \exp \frac{E}{RT} \cdot \Theta. \quad (11)$$

Рассматривая современные возможности экспериментального определения кинетических констант, можно принять верхний предел достигаемой температуры (определяемый стойкостью реакционных трубок из нержавеющей стали 1X18H9T) равным $\sim 1500^\circ\text{K}$. Если температура горящих частиц приравнивается к температуре газового потока, а диаметр реакционного сосуда взят больше второго критического [3], то ошибка в определении реакционной температуры может составлять $200\text{--}300^\circ$ [4].

Если даже принять $\Delta T = 100^\circ$, то согласно (7) при $E \approx 125 \cdot 10^3$ кдж/моль

$$\Delta E = \pm E \frac{2 \cdot 100}{1500} \approx 16600 \text{ кдж/моль.}$$

*) В случае значительной величины этого интервала, вопрос можно свести к рассмотрению средней температуры из него.

Такая ошибка почти перекрывает область вариации энергий активации различных топлив [3], которая составляет ~ 28000 кдж/моль. Для предэкспоненты согласно (11) имеем

$$\frac{\Delta k_0}{k_0} = \exp \frac{125 \cdot 10^3}{8,36 \cdot 1500} \cdot \frac{100}{1500} \cdot 100\% \approx 200\%.$$

Приведенными численными ошибками, несмотря на их значительную величину, дело не ограничивается. В самом деле, как можно видеть из (7) при наличии температурной ошибки величина E_1 есть линейная

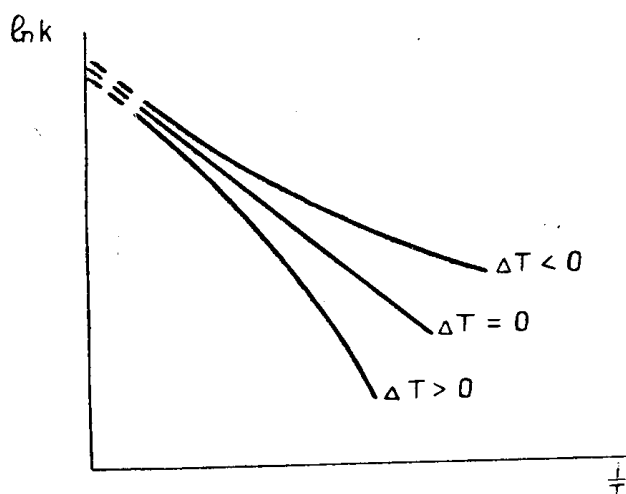


Рис. 1. Характер зависимости константы скорости горения от температуры при наличии температурной ошибки.

функция температуры, но отнюдь не постоянная величина, каковой ей надлежит быть при отсутствии ошибки в оценке реакционной температуры.

Это, в свою очередь, приводит к тому, что зависимость $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ приобре-

тает нелинейный характер (рис. 1). В частности, при $\Delta T > 0$ эта зависимость сходна с аналогичной зависимостью для процесса горения с наличием диффузионного торможения. Такое влияние температурной ошибки имеет большое значение при установлении гра-

ниц режимных областей реагирования (кинетической, диффузионной или промежуточной) [5].

При $\Delta T < 0$ зависимость (3) приобретает сходство с такой же зависимостью для гетерогенного процесса, осложненного параллельным протеканием гомогенных реакций [6], что, очевидно, будет причиной неправильных выводов относительно содержания изучаемого процесса и практических мер по его интенсификации.

Рассмотренная кинетическая сторона процесса выгорания не ограничивает желательность обеспечения изотермических условий при экспериментальном выжигании пылеугольного факела. Как известно, современные математические средства исследования последнего требуют сведения его к гидравлически одномерной схеме, что также можно осуществить только в термически однородной среде.

Выводы

1. Проанализировано влияние температурной ошибки на результаты кинетических исследований путем изучения пылеугольного факела.
2. Показано, что отклонение от изотермических условий приводит не только к грубым ошибкам в оценке величин получаемых кинетических констант, но и существенно искажает качественное содержание изучаемых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Канторович. Основы теории горения и газификации твердого топлива. Изд. АН СССР, М., 1958.

2. А. Б. Резняков. К вопросу об области горения пылеугольных частиц в коллективе. Изв. АН Каз. ССР, сер. энергетическая, вып. 12, 1957.
 3. Т. В. Виленский. Исследование воспламенения в пылевоздушном потоке. Автореф. канд. дисс. М., 1964.
 4. А. Б. Резняков. Горение пылеугольного факела как полидисперсной системы. Алма-Ата, 1958.
 5. Уокер, Русинко, Остин. Реакции углерода с газами. Сб. «Реакции углерода с газами» под ред. Е. С. Головиной. Изд. иностр. лит., М., 1963.
 6. Г. М. Панченков и В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. Изд. МГУ, 1961.
-