

ПОТУХАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

УДК 536.46

А. Н. Золотко, Т. А. Яковлева

Институт горения Одесского государственного университета, 270100 Одесса

Рассматриваются явления потухания для различных дисперсных систем. В качестве объектов исследования берутся одиночные частицы и газозвеси частиц бора. Из анализа на устойчивость стационарных тепловых режимов реагирующей гетерогенной системы для случая двух параллельных химических реакций на ее реакционной поверхности методом Франк-Каменецкого получены условия потухания в кислородсодержащих средах. Построены зависимости размера потухания частиц от температуры окружающей среды, концентрации окислителя, давления, а для газозвесей — еще и от коэффициента избытка окислителя. Приближенные аналитические решения позволили показать, что наиболее активно процессом потухания можно управлять, варьируя температуру горения: ее уменьшение приводит к росту размера потухания частиц и снижению полноты сгорания горючего. Показано, что при низких температурах среды размер потухания частиц взвесей больше, чем для одиночных частиц. Причина эффекта — снижение концентрации окислителя при горении взвеси. При высоких температурах среды роль этого эффекта ослабевает.

При анализе кризисных явлений в химически реагирующих гетерогенных системах основное внимание уделяется процессам воспламенения. Процессы потухания анализируются редко. По-видимому, это вызвано тем, что физическая сторона проблемы хорошо изложена в литературе (см., например, [1, 2]), а в лабораторном эксперименте зафиксировать потухание значительно труднее, чем воспламенение. Таким образом, это «неблагодарная» для исследователей проблема.

В то же время пренебрежение явлением потухания часто приводит к неполному сгоранию топлив и создает массу проблем технике, экологии, экономике [3]. Процесс гетерогенного реагирования горючего с окислителем практически всегда происходит стадийно, т. е. конечный продукт образуется в результате последовательных или параллельных реакций компонентов через промежуточные соединения. Этим определяется возможность развития процессов воспламенения, горения и потухания гетерогенных дисперсных систем по конкурентным направлениям в зависимости от мощности источника зажигания, условий организации процесса. Для случая воспламенения гетерогенных систем с параллельными реакциями задача решена в работах [4, 5]; задача распространения фронта горения для подобных систем рассмотрена в работе [6] и экспериментально подтверждена при исследовании процессов СВС (см., например, [7]). Что же касается задач потухания, то для простейших ситуаций (одна химическая реакция, индивидуальная частица) решение имеется в [1, 2]. Для случая с параллельными реакциями на поверхности частицы критерий потухания получен в работе [5]. Он связывает характеристики горючего и параметры

среды и объясняет характер получаемых зависимостей на качественном уровне. Для его корректного использования требуется дополнительная информация о температуре потухания, которая может быть получена только при расчете полной задачи о горении частицы. Наконец, интересна задача о потухании более сложных дисперсных систем таких, как газовзвеси частиц.

В связи с этим рассмотрим конкретные задачи о потухании индивидуальных частиц и газовзвесей частиц горючих, реагирующих с параллельным образованием на поверхности двух продуктов. Удобным для анализа горючим является бор, на поверхности которого при горении в кислороде образуются два газообразных окисла — BO и B_2O_2 , доокисляющиеся затем в отдалении от частицы. Подобным образом горит и уголь. Однако преимущество бора является то, что кинетические константы этих двух гетерогенных реакций [8] однозначны и не зависят от природы горючего и его структуры:

$$\begin{aligned} \text{B} + \text{O}_2 &\xrightarrow{k_1} \text{B}_2\text{O}_2, & \text{B} + \text{O}_2 &\xrightarrow{k_2} \text{BO}, \\ k_{1,2} &= z_{1,2} \exp(-E_{1,2}/RT), \\ z_1 &= 10^4 \text{ м/с}, & E_1 &= 112 \text{ кДж/моль}, & q_1 &= 16632 \text{ кДж/(кг O}_2), \\ z_2 &= 10^6 \text{ м/с}, & E_2 &= 252 \text{ кДж/моль}, & q_2 &= 1710 \text{ кДж/(кг O}_2). \end{aligned}$$

Здесь E — энергия активации; T — температура; R — газовая постоянная; z — предэкспоненциальный множитель.

Потухание одиночных частиц. Известно, что частицы бора в кислородсодержащей среде горят в диффузионном режиме, время горения $t_b \sim d_0^2$ [9, 10], где d_0 — начальный диаметр частицы. Этот закон имеет теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение [9–11]. Однако при уменьшении начального размера частиц наблюдается отклонение от этого закона: показатель степени уменьшается. Объяснение этому было дано в работе [10], здесь приведем лишь его краткое изложение. При выгорании частицы ее размер уменьшается, теплотери от частицы растут, ее температура и вместе с ней скорости гетерогенных химических реакций уменьшаются. Когда скорости химических реакций и диффузии становятся соизмеримыми, происходит полная смена режима реагирования от диффузионного к кинетическому, и тогда $t_b \sim d_0$. Это есть кинетическое потухание или потухание по тепловому механизму. Кризису предшествует переходной режим, при котором кинетическое сопротивление становится более заметным. Вместе с ним все заметней становится отклонение от диффузионного режима горения. Таким образом, по изменению показателя степени в законе горения в опыте можно зафиксировать «стремление» частицы к потуханию [12, 13].

Для частиц бора при $T_\infty = 300 \div 500$ К, массовой доле кислорода $m_\infty = 0,23$ и атмосферном давлении роль конечных скоростей химических реакций становится заметной при $d_0 \leq 35$ мкм (см. [10]). Если воспользоваться допущением о квазистационарности концентраций, то для определения условий потухания частицы можно воспользоваться методом Семенова — Франк-Каменецкого, решая совместно уравнения $Q^+ = Q^-$ и $dQ^+/dT = dQ^-/dT$, которые для данной задачи имеют вид

$$\beta C_\infty \frac{k_1 q_1 + k_2 q_2}{\beta + k_1 + k_2} = \alpha(T - T_\infty), \quad (1)$$

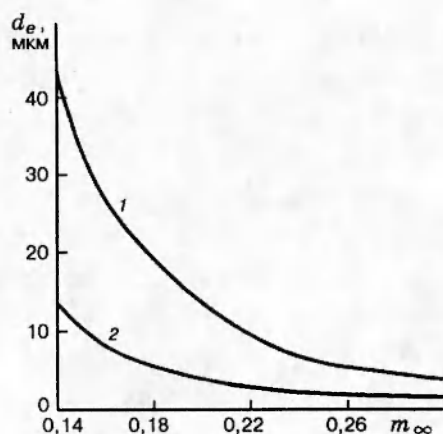


Рис. 1

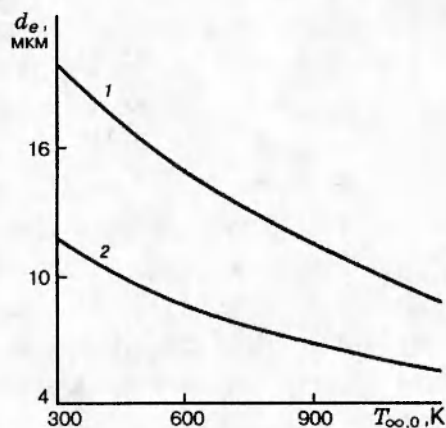


Рис. 2

Рис. 1. Диаметр потухания одиночных частиц бора:

$p = 10^5$ (1) и $3 \cdot 10^5$ Па (2); $T_\infty = 300$ К

Рис. 2. Зависимость диаметра потухания от температуры среды:

1 — газовзвесь ($\alpha^* = 2$), 2 — одиночная частица бора; воздух, $p = 10^5$ Па

$$\frac{\beta C_\infty}{\alpha R T^2} = \frac{(k_1 + k_2)^2}{\beta(k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2) + k_1 k_2 (E_2 - E_1)(q_2 - q_1)}, \quad (2)$$

$$\beta = (\text{Sh } D)/d, \quad \alpha = (\text{Nu } \lambda)/d,$$

где Sh, Nu — числа Шервуда и Нуссельта; α — коэффициент теплоотдачи; q — тепловой эффект реакции; C_∞ — концентрация окислителя в среде; D — коэффициент диффузии; λ — теплопроводность; индекс ∞ соответствует условиям в среде. Использовались следующие значения параметров: $\text{Sh} = \text{Nu} = 2$, $D = D_0(T/T_\infty)^{1,75}$, $D_0 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ м²/с, $\rho = \rho_0(T_\infty/T)$, $\rho_0 = 1,3$ кг/м³, $T = (T + T_\infty)/2$, $T_\infty = 300$ К, $\lambda = \lambda_0(\bar{T}/T_\infty)^{0,75}$, $\lambda_0 = 2,3 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·с·К), $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

Результаты расчетов приведены на рис. 1–3 (кривые 2) как функции размеров потухания от концентрации окислителя в среде, от ее температуры и давления. Характер зависимостей можно объяснить, воспользовавшись аналитическими критериями потухания частицы.

Для случая параллельных гетерогенных реакций критерий потухания, полученный из совместного решения уравнений (1), (2), имеет вид [5]

$$d_e = \frac{\text{Nu} D_0^2 \rho_0 m_\infty}{\lambda_0 R T_\infty^2} \left[\frac{k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2}{(k_1 + k_2)^2} \right]. \quad (3)$$

Этот критерий, в принципе, можно использовать для анализа хода кривых. Однако, как уже говорилось, возникают проблемы с информацией о температуре потухания для систем со сложной кинетикой. Поэтому для качественного анализа удобнее воспользоваться критерием потухания систем с одной химической реакцией на поверхности реагента — горючего. В этом случае условие потухания можно получить из (3), если полагать, напри-

мер, что $k_1 q_1 E_1 \gg k_2 q_2 E_2$ и $k_1 \gg k_2$. Тогда, опуская индексы, будем иметь

$$\dot{a}_e = \frac{\text{Nu} D_0^2 \rho_0 q E}{\lambda_0 R T_\infty^2 z} m_\infty \exp\left(\frac{E}{RT}\right).$$

Это выражение идентично полученному в [1] безразмерному критерию потухания $\beta/k = \xi$, где $\xi = q E \beta C_\infty / \alpha R T_\infty^2$. Используя метод разложения показателя экспоненты в ряд относительно температуры горения T_b [1], нетрудно найти связь температур потухания и горения ($T_e = T_b - R T_b^2 / E$) и выразить критерий потухания следующим образом:

$$d_e = \frac{\text{Nu} D_0^2 \rho_0 q E e}{\lambda_0 R T_0^2 z} m_\infty \exp\left(\frac{E}{R T_b}\right). \quad (4)$$

С учетом простейшей связи между T_b , T_∞ и m_∞ ($T_b \sim T_\infty + q m_\infty / c_p$) выражение (4) позволяет качественно интерпретировать результаты расчетов: увеличение T_∞ , m_∞ , p приведет к активному (диффузионному) режиму горения частицы и соответственно к уменьшению d_e .

К количественным оценкам d_e с помощью выражения (4) следует относиться крайне осторожно. Имеет смысл делать их только при полной уверенности, что превалирует лишь одна химическая реакция. Чтобы убедиться в этом, надо сопоставить величины $k_1 q_1 E_1$ и $k_2 q_2 E_2$ и отдельно k_1 и k_2 при температурах, близких к T_b . При близких значениях q_i , E_i и z_i (как, например, у углерода) пренебрежение какой-либо из реакций приведет к существенному искажению конечных результатов. В том случае, когда q_i , E_i , z_i отличаются значительно (например, у бора), имеют место неравенства: $k_1 q_1 E_1 \geq k_2 q_2 E_2$ при температурах вплоть до 4000 К; $k_1 > k_2$ при $T < 300$ К; $k_1 < k_2$ при $T > 3600$ К, т. е. в процессе реагирования возможна смена ведущих реакций. В связи с этим в зависимости от условий сжигания горючего выражение (3) можно упрощать по-разному, а для нахождения T_b решать трансцендентное уравнение [5]

$$T_b = T_\infty + \frac{k_1 q_1 + k_2 q_2}{k_1 + k_2} C_{O_2, \infty} / c_p.$$

Например, при $k_1 < k_2$ (область высоких температур горения) возможные выражения для d_e имеют вид:

— для случая $k_1 q_1 E_1 \sim k_2 q_2 E_2$ с присвоением индекса 2

$$d_e = \frac{2 \text{Nu} e D_0^2 m_\infty \rho_0 q_2 E_2}{\lambda_0 R T_0^2 z_2} \exp\left(\frac{E_2}{R T_b}\right);$$

— для случая $k_1 q_1 E_1 > k_2 q_2 E_2$ (за счет $q_1 E_1 \gg q_2 E_2$)

$$\dot{a}_e = \frac{2 \text{Nu} e D_0^2 m_\infty \rho_0 q_1 E_1}{\lambda_0 R T_0^2 z_2} \frac{k_1(T_b)}{k_2(T_b)} \exp\left(\frac{E_2}{R T_b}\right).$$

Однако расчеты по этим выражениям достаточно громоздки и дают довольно грубое приближение к численным данным. Что же касается сохранения качественной взаимосвязи параметров на пределе потухания, то она в конечном итоге сводится к выражению (4).

В заключение этого параграфа обратим внимание на то, что в рамках принятых допущений размер потухания не зависит от начального размера частицы горючего. Поэтому полнота сгорания частицы, которая рассчитывается как $\eta = 1 - (d/d_0)^3$, к моменту потухания для частицы бора диаметром $d_0 = 34$ мкм при $T_\infty = 500$ К, $m_\infty = 0,23$, $p = 10^5$ Па составляет величину $\eta = 0,97$ ($d_e \approx 0,1$ мкм).

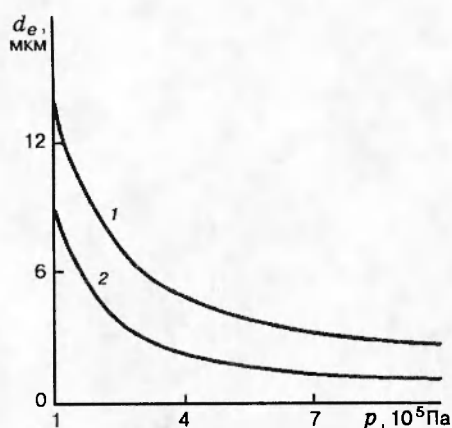


Рис. 3

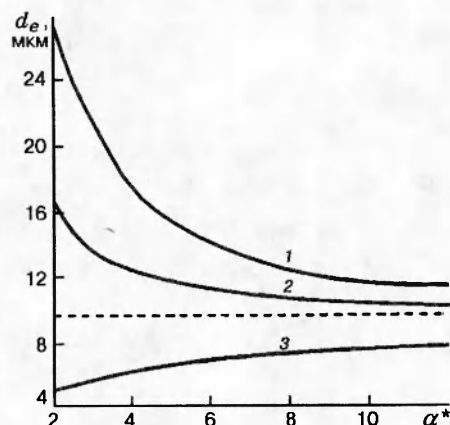


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость диаметра потухания от давления:

1 — газозвесь ($\alpha^* = 2$), 2 — одиночная частица бора; воздух, $T_\infty = 500$ К

Рис. 4. Зависимость диаметра потухания частиц бора в газозвеси от коэффициента избытка окислителя (кривая 2) при $T_\infty = 500$ К, $d_0 = 40$ мкм:

1 — приближение $T_\infty = \text{const}$, 3 — приближение $C_\infty = \text{const}$, штриховая линия — диаметр потухания одиночной частицы при тех же начальных условиях

По мере уменьшения d_0 вклад диффузионного режима в общий процесс сгорания будет уменьшаться. В таком случае процесс следует описывать моделью кинетического горения и ожидать проблем с неполнотой сгорания даже для одиночной частицы. Еще меньше оптимизма дают результаты решения задачи о потухании взвеси частиц.

Потухание газозвеси частиц. Задача о потухании одиночной частицы является модельной. В реальной ситуации для любой камеры сгорания следует рассматривать задачу о потухании газозвеси частиц. До настоящего времени такие задачи в литературе не встречались. Рассмотрим особенности этого процесса.

Критические условия потухания для одиночной частицы, как известно [1, 5], получены при анализе на устойчивость верхнего стационарного теплового режима. При этом обычно предполагают квазистационарное распределение концентрации окислителя вблизи реагирующей частицы. Для газозвеси это не так, поскольку существуют зависимости $T_\infty(t)$ и $C_\infty(t)$. Однако если моделировать газозвесь простейшим образом — одиночной частицей, заключенной в адиабатическую оболочку окислителя, объем которой определяется коэффициентом избытка окислителя α^* [8], то для анализа потухания такой модельной взвеси можно формально применить тот же подход, что и для одиночной частицы. Необходимо только знать усредненные по адиабатическому объему параметры среды к моменту потухания частицы взвеси. Очевидно, что такая модель не учитывает всего многообразия факторов, влияющих на возникновение кризисной ситуации в системе. Тем не менее, применение такой модели к анализу процессов воспламенения и горения газозвесей частиц позволило выявить не только качественные особенности этих процессов, но и получить вполне удовлетворительное согласование расчетных данных с экспериментом [8]. Поэтому на начальном этапе изучения процессов потухания более сложных дисперсных систем применение такого подхода оказывается оправданным.

Условия в среде в момент потухания частицы взвеси можно оценить из уравне-

ний баланса массы окислителя и тепла. К моменту потухания масса окислителя в среде выражается как $M_{O_2} = (M_{O_2})_0 - \Delta M_B L$, где ΔM_B — масса прореагировавшего бора, $L = L_1 = L_2$ — стехиометрический коэффициент реакций образования газообразных продуктов B_2O_2 и BO . С учетом выражения для коэффициента избытка окислителя ($\alpha^* = (M_{O_2})_0/M_O^0 L$) это уравнение преобразуется к виду

$$M_{O_2} = (M_{O_2})_0 \frac{\alpha^* - 1 + (d/d_0)^3}{\alpha^*}.$$

Переходя к концентрациям и учитывая термическое расширение газа в случае постоянного давления в среде, получим выражение, связывающее концентрацию окислителя в среде к моменту потухания с ее начальным значением:

$$C_\infty = (C_\infty)_0 \left(\frac{(T_\infty)_0}{T_\infty} \right)^{\alpha^*} \frac{\alpha^* - 1 + (d/d_0)^3}{\alpha^*}. \quad (5)$$

Значение температуры газа найдем из уравнения баланса тепла к моменту потухания:

$$\alpha^* L c_{p,\infty} (T_\infty - (T_\infty)_0) + c_{p,B} (T - T_0) = [1 - (d/d_0)^3] L \bar{Q},$$

где $c_{p,\infty}$ и $c_{p,B}$ — теплоемкости газа и бора при постоянном давлении; T , T_∞ и T_0 , $(T_\infty)_0$ — температуры частицы и газа при потухании и в начале процесса горения соответственно; $\bar{Q} = (k_1 q_1 + k_2 q_2)/(k_1 + k_2)$ — приведенный тепловой эффект. После несложных преобразований получаем следующее выражение для температуры среды в момент потухания:

$$T_\infty = (T_\infty)_0 + \frac{m_\infty c_{p,B}}{\alpha^* L c_{p,\infty}} (T_0 - T) + \frac{m_\infty \bar{Q}}{\alpha^* c_{p,\infty}} [1 - (d - d_0)^3]. \quad (6)$$

Система уравнений (1), (2), (5) и (6) позволяет оценить условия потухания частиц бора во взвеси. Результаты расчета размера потухания в зависимости от начальной температуры среды, давления и коэффициента избытка окислителя представлены на рис. 2-4 (кривые 1). При оценках кроме приведенных выше численных данных принималось $c_{p,\infty} \cong c_{p,B} \approx 1,26$ кДж/(кг · К), $L = 0,7$ (кг В)/(кг O_2).

Как видно из рис. 2 и 3, характеры зависимостей для частиц взвеси и одиночных частиц подобны. Увеличение начальной температуры газа, давления и концентрации окислителя в среде оказывает интенсифицирующее воздействие на процесс горения: размер потухания уменьшается, соответственно расширяется область размеров частиц, горение которых протекает в диффузионном режиме.

С целью выяснения причины численного отличия условий потухания частиц взвеси и одиночных частиц (для взвеси величина больше) на рис. 4 приведены результаты расчета потухания частиц взвеси в изотермическом (но газу) приближении (кривая 1) и в отсутствие выгорания окислителя (кривая 3). Из качественного подобия кривых 1 и 2 следует определяющая роль выгорания окислителя при потухании частиц взвеси. Тогда зависимость размера потухания одиночной частицы от доли окислителя в среде (см. рис. 1) объясняет, почему размер потухания частиц взвеси больше размера потухания одиночных частиц: в процессе горения взвеси потухание частиц стимулируется выгоранием окислителя.

Что касается влияния саморазогрева среды при горении взвеси на условия потухания, то оно, не меняя характера зависимости $d(\alpha^*)$, приводит к снижению размера потухания частиц взвеси по сравнению с изотермическим случаем (см. рис. 4, кривая 1), причем тем сильнее, чем выше температура газа.

Оценка выгорания газовой взвеси к моменту потухания проводится так же, как и для одиночной частицы, однако, величина ее существенно меньше. Так, для условий, соответствующих рис. 4 (кривая 2), при $\alpha^* = 2$, $d_e \approx 17$ мкм имеем $\eta \approx 0,87$.

Если пренебречь эффектом саморазогрева среды при горении взвеси и считать, что $d_e \ll d_0$, то можно в приближенном варианте получить аналитическую аппроксимацию задачи о потухании газовой взвеси:

$$d_e = \frac{q_1 E_1 D_0^2 \rho_0}{\lambda_0 R (T_\infty)_0^2 z_1} m_\infty \left[1 - \frac{c_{p,\infty}}{\alpha^* q_1 L} (T - (T_\infty)_0) \right] \exp\left(\frac{E_1}{RT_b}\right), \quad (7)$$

где

$$T_b = (T_\infty)_0 + \eta \frac{m_\infty q_1}{c_{p,\infty}} \left[\frac{1}{1 + m_\infty / \alpha^* L} \right], \quad (8)$$

$$T = T_b - RT_b^2 / E_1.$$

Выражение (7) получено в приближении $k_1 q_1 E_1 \gg k_2 q_2 E_2$ и $k_1 > k_2$, что справедливо при $T < 3600$ К. Для газовой взвеси частиц ($\alpha^* > 1$) это условие выполняется, так как температура горения частицы взвеси меньше температуры горения одиночной частицы из-за выгорания окислителя. Этот вывод следует из выражения (8) и справедлив при невысоких температурах среды, когда вклад второго слагаемого в правой части существен. Расчет по этому варианту качественно соответствует кривой 1 на рис. 4, а анализ зависимостей d_e от m_∞ , T_∞ , p , α^* с помощью формулы (7) объясняет данные расчетов для взвеси. При $\alpha^* \rightarrow \infty$ выражение (7) имеет предельный переход к формуле (4) для расчета размера потухания одиночной частицы.

Таким образом, проведенный анализ расчетных данных по условиям потухания частиц взвеси бора показывает, что, во-первых, вклад кинетических факторов в суммарный процесс при горении взвеси с реальными для практики параметрами более высок, чем для случая одиночной частицы, и, во-вторых, для одного и того же типа горючего при переходе от одной дисперсной системы к другой возможна смена реакций, кинетика которых определяет процесс потухания.

Физические аспекты процесса потухания и методы расчетов, приведенные здесь для одиночных частиц и газовой взвеси частиц бора, могут быть использованы для анализа процессов потухания других горючих, которые, как и бор, горят гетерогенно на свободной от окисной пленки поверхности (например, углерода или низкотемпературных углей). Этот список горючих может быть продолжен такими металлами, как цирконий, вольфрам, титан, если созданы условия для их газовой фазы горения: на поверхности частицы образуются газообразные субокислы, доокисляющиеся в объеме вокруг частицы. Такие режимы нами обнаружены для частиц циркония и титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
2. Вулис Л. А. Тепловой режим горения. М.; Л.: Энергия, 1974.
3. Hart R. H. Reactivity distributions and extinction phenomena in coal char combustion // Energy and Fuels. 1993. N 7. P. 721-733.

4. **Matsko A. M., Zolotko A. N.** The ignition of boron-magnesium dust clouds // Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels: Book of Papers. Boca Raton: CRC Press, 1993. P. 485–495.
5. **Золотко А. Н., Клячко Л. А.** Критические условия в гетерогенных системах с параллельными реакциями // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 13, № 3. С. 3–10.
6. **Хайкин Б. И., Худяев С. И.** О неединственности температур и скоростей горения при протекании конкурирующих реакций // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245, № 1. С. 155.
7. **Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г.** Неединственность стационарных режимов при горении смесей порошков циркония и сажи в водороде // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 17, № 5. С. 39–42.
8. **Zolotko A. N.** The ignition and combustion of boron dust systems // Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels: Book of Papers. Boca Raton: CRC Press, 1993. P. 455–468.
9. **Maček A.** Combustion of boron particles at atmosphere pressure // Combust. Sci. Technol. 1969. N 1. P. 181–191.
10. **Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А. и др.** Время горения частиц бора с учетом влияния диффузионного и кинетического факторов // Горение конденсированных систем. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1977. С. 90–93.
11. **Клячко Л. А., Полищук Д. И., Золотко А. Н. и др.** Воспламенение и горение частиц бора в кислородсодержащих средах // Горение и взрыв. М.: Наука, 1977. С. 314–328.
12. **Золотко А. Н., Бобрешов И. А., Вовчук Я. И., Киро С. А.** Горение частиц газозвесей высокозольных углей // Повышение эффективности и надежности работы энергоблоков. М.: Изд-во МЭИ, 1987. № 121. С. 94–101.
13. **Калинчак В. В., Орловская С. Г., Лаврова А. А.** Анализ горения и погасания угольной частицы в потоке воздуха // Там же. С. 88–93.

*Поступила в редакцию 31/X 1994 г.,
в окончательном варианте — 6/V 1996 г.*
