

УДК 536.4,622.6

ГОРЕНИЕ И САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ПОГАСАНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ В АЗОТНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЯХ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

В. В. Калинин, А. С. Черненко

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 65082 Одесса, Украина, teplophys@onu.edu.ua

С учетом стефановского течения и теплопотерь на излучение анализируется влияние начальной температуры пористой углеродной частицы на характеристики ее горения и самопроизвольного погасания. Показано, что при вынужденном зажигании (повышении начальной температуры частицы) диаметр и плотность частицы после самопроизвольного погасания практически не изменяются. В результате остаются частицы одинакового диаметра, но разной плотности. Показана применимость зависимости диаметра частицы от стационарной температуры для определения максимальной температуры горения и диаметра частицы при ее самопроизвольном погасании. Проанализировано влияние концентрации кислорода на области зажигания пористой углеродной частицы, определяемой начальными диаметрами и температурами частицы. Анализ значений диффузионно-кинетических отношений показал соизмеримость вкладов каждой из двух основных гетерогенных реакций окисления углерода в тепло- и массообмен частицы с окружающим газом.

Ключевые слова: пористая однородная частица, тепло- и массообмен, вынужденное зажигание, самопроизвольное погасание, теплопотери на излучение, стефановское течение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно продолжают исследования механизмов высокотемпературного тепло- и массообмена и химических реакций пористых частиц электродного угля, графита и коксов природных углей с газами, несмотря на обширное количество работ, выполненных в предыдущие годы [1–5].

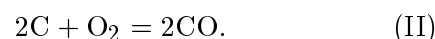
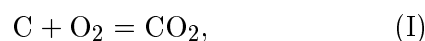
Теплопотери на излучение и стефановское течение способны заметно влиять на характеристики высокотемпературного тепло- и массообмена и самопроизвольного погасания пористых углеродных частиц при различных начальных температурах [6]. К таким характеристикам относятся период индукции (время выхода на квазистационарный режим горения), температура и время горения, критические значения диаметра и плотности углеродных частиц, при которых происходит их самопроизвольное погасание.

Известно, что углеродные частицы в воздухе комнатной температуры нельзя перевести в квазистационарный высокоскоростной режим тепло- и массообмена. Как отмечалось в [7, 8], в определенных границах исходных параметров системы «частица — газообразная среда»

переход к высокоскоростному режиму окисления достигается путем увеличения концентрации окислителя и начальной температуры частицы выше критического значения. Поэтому целью данной работы стало исследование зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой углеродной частицы от времени в азотно-кислородных смесях комнатной температуры при различных начальных температурах и диаметрах частицы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При окислении пористой углеродной частицы в сухом воздухе протекают преимущественно параллельные экзотермические гетерогенные реакции с кислородом воздуха:

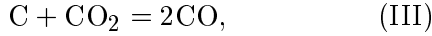


Анализ экспериментальных данных по реагированию углеродных топлив с кислородом [9] показал существование связи между энергиями активации E_i и предэкспоненциальными множителями k_{0i} в реакциях (I), (II) (наличие полюса вблизи температуры сублимации $k_* = 100$ м/с и $T_* = 2600$ К):

$$k_{0i} = k_* \exp(E_i/RT_*), \quad E_2 = 1.1E_1. \quad (1)$$

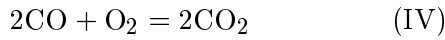
В [9] для различных типов коксов углей, включая антрациты, предлагаются энергии активации реакции (I) в диапазоне $E_1 = 140 \div 146$ кДж/моль.

Реакция



наряду с большой энергией активации ($E_3 = 2.2E_1 \approx 310$ кДж/моль), является эндотермической. Ее тепловой эффект равен 4 МДж/кг CO_2 , что меньше, чем в реакциях (I), (II) — 12.3 и 6.8 МДж/кг O_2 , соответственно. Учет эндотермической реакции приводит к незначительному уменьшению температур горения частиц, при которых ее роль будет еще меньше. К тому же при этих температурах горение протекает в области, близкой к диффузионной. Поэтому влиянием гетерогенной реакции (III) в дальнейшем пренебрегаем.

Роль гомогенной реакции



оценивают по числу Семенова [9]

$$Se_4 = \frac{\sqrt{k_4 D_{CO}}}{\beta} = \frac{\sqrt{k_4 D_{CO}}}{D_{O_2} Nu} d,$$

где k_4 — константа скорости реакции, D — коэффициент диффузии, β — коэффициент массообмена частицы, Nu — критерий Нуссельта, d — диаметр частицы. В [9] предложены кинетические константы этой реакции $E_4 = 96.3$ кДж/моль и $k_{04} = 7.05 \cdot 10^6$ с⁻¹. При оценке Se_4 можно принять близость коэффициентов диффузии кислорода и углекислого газа в многокомпонентной смеси. Например, для частицы диаметром 100 мкм и температурой 2000 К, при которой коэффициенты диффузии равны $6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, получаем $Se_4 < 0.4$ [9]. Это говорит о негорящем пограничном слое. Следовательно, гомогенной реакцией можно пренебречь при данных температурах.

В результате реакций (I) и (II) происходит уменьшение со временем диаметра d пористой частицы за счет поверхностных реакций, а также ее плотности ρ_C за счет реагирования внутри пор [10]:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = -\frac{2M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_C} C_{O_2s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_C}{\partial t} = -\frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{k_1 + k_2} \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad \rho_C(t=0) = \rho_{Cb}, \quad (3)$$

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v \text{cth} Se_v - 1),$$

$$Se_v = \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4D_v}}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T},$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right),$$

где M_C , M_{O_2} — масса частицы и окислителя; k_1 , k_2 — константы скоростей химических реакций (I) и (II), м/с; k_v — константа внутреннего реагирования, м/с; C_{O_2s} — относительная массовая концентрация окислителя на поверхности частицы; D_v — коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м²/с; F_v — удельная поверхность пор, м⁻¹; Se_v — число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода внутри пор частицы; ρ_{gs} — плотность газа у поверхности частицы, кг/м³; d_b — начальный диаметр частицы, м; ρ_C , ρ_{Cb} — текущая и начальная плотность частицы.

Изменение средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением химических реакций q_{ch} , теплообменом частицы с газом q_g и со стенками реакционной установки q_w :

$$\frac{cc \rho_C d}{6} \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (4)$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_g - q_w,$$

где cc — удельная теплоемкость частицы, T_b — начальная температура частицы.

Плотность тепловыделения q_{ch} в результате поверхностного и внутреннего реагирования определяется тепловыми эффектами и скоростями химических реакций на поверхности и в объеме частицы:

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} C_{O_2s},$$

где Q_1 , Q_2 — тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода.

Теплообмен излучением частицы со стенками описывается соотношением

$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

где ε — степень черноты частицы; T_w — температура стенок, К; σ — постоянная Стефана — Больцмана.

Теплообмен газа с нагретой поверхностью частицы происходит за счет теплопроводности, естественной и вынужденной конвекции и стефановского течения, что учитывается приведенной пленкой. Стефановское течение увеличивает теплоотдачу частицы за счет появления дополнительных масс газов и зависит от скорости химического превращения углерода W_C . Плотность теплового потока на поверхности частицы определяется согласно [6]

$$q_g = -\lambda_g \left. \frac{dT_g}{dr} \right|_{r_s} + U \rho_g c_g T_{g*} \Big|_{r_s},$$

где λ_g — коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К); T_g — температура окружающего газа, К; r_s — радиус частицы, м; U — скорость стефановского течения, м/с; c_g , ρ_g — удельная теплоемкость и плотность газа внутри приведенной пленки. Зависимость $T_g(r)$ в пределах $r_s < r < r_f$, где r_f — радиус приведенной пленки, находится из решения уравнений

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g c_g U T_g),$$

$$r^2 \rho_g U = r_s^2 \rho_g U_s$$

с граничными условиями $T_g(r = r_s) = T_{gs} = T$, $T_g(r = r_f) = T_{g\infty}$. В результате получаем

$$\frac{T_g - T_{gs}}{T_{g\infty} - T_{gs}} = \frac{\exp[(-\text{Nu}/2)\xi] - \exp[(-\text{Nu}/2)\xi_s]}{\exp[(-\text{Nu}/2)\xi_f] - \exp[(-\text{Nu}/2)\xi_s]},$$

$$\xi = \xi_s \frac{r_s}{r}, \quad \xi_s = \frac{U_s \rho_g s}{\beta \rho_g}, \quad \beta = \frac{D_g \text{Nu}}{d},$$

$$\xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f} = \xi_s \left(1 - \frac{2}{\text{Nu}} \right),$$

$$U_s \rho_g s = W_C =$$

$$= \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_g s C_{O_2s}.$$

Радиус приведенной пленки определяет число Нуссельта, зависящее от числа Рейнольдса.

Подстановка профиля $T_g(r)$ приводит к общему выражению для плотности теплового потока у поверхности частицы:

$$q_g = \alpha \xi_s \left(\frac{T_{gs} - T_{g\infty}}{\exp \xi_s - 1} + T_{gs} \right),$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g \text{Nu}}{d}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n.$$

То есть q_g зависит от скорости химических превращений на поверхности частицы через безразмерную скорость стефановского течения ξ_s . Только лишь при $\xi_s \ll 1$, что выполняется в рассматриваемом случае, выражение для плотности теплового потока сводится к виду

$$q_g = \alpha (T - T_g) + U_s \rho_g s c_g T_*, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2},$$

где $T_{g\infty}$ — температура газа на границе приведенной пленки; T_{gs} — температура газа непосредственно у поверхности частицы; ξ — безразмерная координата; α — коэффициент теплообмена частицы с газом, Вт/(м²·К); U_s — скорость стефановского течения вблизи поверхности частицы, м/с.

В то же время стефановское течение в случае окисления углеродной частицы ухудшает массоперенос кислорода к поверхности частицы, где концентрация кислорода приблизительно определяется согласно выражению [6]

$$C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \frac{1}{1 + \text{Se}},$$

где

$$\text{Se} = \text{Se}_{s1} + \text{Se}_{s2} + \text{Se}_{sv} + \text{Se}_{sf},$$

$$\text{Se}_{s1} = \frac{k_1 \rho_g s}{\beta_{O_2} \rho_g}, \quad \text{Se}_{s2} = \frac{k_2 \rho_g s}{\beta_{O_2} \rho_g},$$

$$\text{Se}_{sv} = \frac{k_v \rho_g s}{\beta_{O_2} \rho_g}, \quad \text{Se}_{sf} = \frac{U_s k \rho_g s}{\beta_{O_2} \rho_g},$$

$$U_{sk} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2\infty},$$

$$\beta_{O_2} = \frac{D_g \text{Nu}}{d} = \frac{\alpha}{\rho_g c_g}, \quad D_g = a_g, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

$$c_g = c_{g0} + \Omega (T_* - T_0), \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}.$$

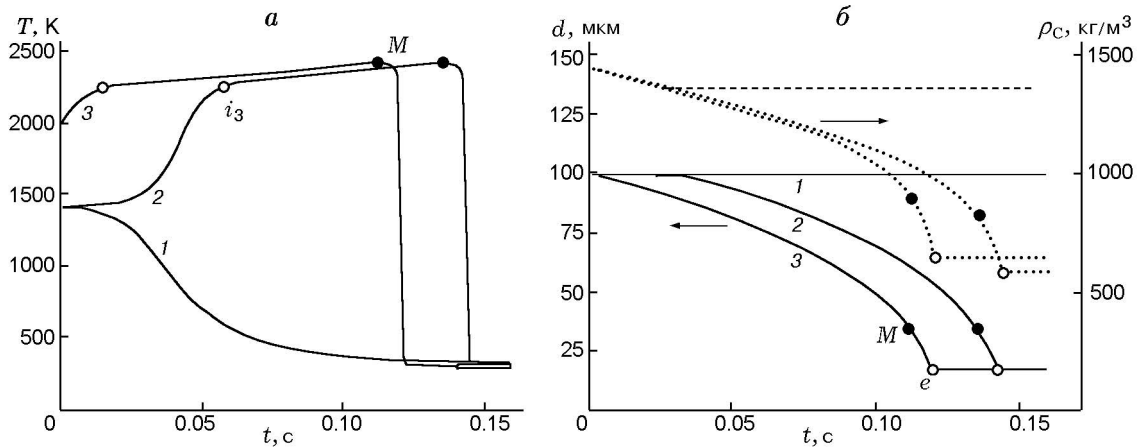


Рис. 1. Зависимости температуры (а), диаметра и плотности пористой углеродной частицы (б) от времени:
 $d_b = 100 \text{ мкм}$, $T_{g\infty} = T_w = 300 \text{ К}$, $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$; $C_{O_2\infty} = 0.50$, $U_b = 0$; $T_b = 1410$ (1), 1420 (2), 2000 К (3)

Здесь U_{sk} — скорость стефановского течения на поверхности углеродной частицы при протекании химических реакций в кинетической области; $C_{O_2\infty}$ — относительная массовая концентрация кислорода в газе на удалении от частицы; β_{O_2} — коэффициент массопереноса кислорода в газе, м/с.

Числа Семенова Se_{s1} , Se_{s2} , Se_{sv} , Se_{sf} определяют роль k_1 , k_2 , k_v , U_{sk} по отношению к коэффициенту массопереноса окислителя к поверхности частицы. Общее число Семенова Se является суммой вышеупомянутых чисел Семенова и определяет область протекания химической реакции [3, 6, 9].

Для случая падения углеродной частицы в газовой смеси изменение ее скорости определяется по формуле

$$\frac{dU}{dt} = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho}\right)g - 18 \frac{\rho_g \nu_g^2}{\rho d^3} \text{Re} \left(1 + \frac{\text{Re}^{2/3}}{6}\right),$$

$$U(t=0) = U_b, \quad (5)$$

где ν_g — кинематическая вязкость газа.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ УГЛЕРОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

Рассмотрим одиночную пористую углеродную частицу. Расчеты проведены для кокса антрацита марки АШ при следующих параметрах: $Q_1 = 12.343 \text{ МДж/кг O}_2$, $Q_2 = 6.844 \text{ МДж/кг O}_2$, $E_1 = 140\,030 \text{ Дж/моль}$ [9],

$D_v = 7.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ [11]; постоянные: $\rho_{g0} = 0.277 \text{ кг/м}^3$, $\lambda_{g0} = 8.19 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $c_{g0} = 1110 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, $T_0 = 1273 \text{ К}$, $c_c = 947 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$, $\rho_{cb} = 1440 \text{ кг/м}^3$, $U_b = 0 \text{ м/с}$, $\epsilon = 0.78$, $n = 0.75$. С использованием формулы (1) получено $E_2 = 154\,000 \text{ Дж/моль}$, $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4 \text{ м/с}$, $k_{02} = 13 \cdot 10^4 \text{ м/с}$.

На рис. 1 представлены результаты решения системы (3)–(6) в виде зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой частицы от времени при разных начальных температурах частицы в случае ее вынужденного воспламенения (зажигания). Анализ показал, что углеродная частица в азотно-кислородной смеси комнатной температуры (кривая 1) самопроизвольно не может перейти на высокотемпературный режим окисления. Для этого необходимо повысить начальную температуру частицы выше критического значения (кривые 2 и 3) при условии, что концентрация окислителя в газовой среде превышает некоторое критическое значение.

В качестве аналитического условия для времени достижения квазиустойчивого по температуре частицы высокотемпературного режима тепло- и массообмена t_{ind} выбрано следующее:

$$\frac{cc\rho_c d}{6q_{ch}} \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{t=t_{ind}} = 1 - \frac{q_g + q_w}{q_{ch}} = 0.05.$$

Его выбор обусловлен не только визуальными наблюдениями за изменением скорости нара-

тания температуры, но и достижением температурой частицы значения, достаточно близкого к стационарному для текущего диаметра. Это ассоциируется с экспериментальным нахождением времени воспламенения к моменту достижения постоянной яркости частицы. Данное условие было проверено при разных значениях начального размера и температуры углеродной частицы, температур газа и относительной массовой концентрации кислорода (выполняется с удовлетворительной точностью).

Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводит к медленному росту квазистационарной температуры горения. За счет теплопотерь излучением с уменьшением диаметра частицы общие теплопотери увеличиваются не так быстро, как тепловыделение за счет увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности частицы. При определенном размере частицы и достижении максимальной температуры горения эти скорости сравниваются. Дальнейшее понижение температуры горения связано с преобладающим увеличением общих теплопотерь над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы. Во время высокотемпературной стадии величина производной по времени температуры близка к нулю. Следовательно, для определения температуры горения частицы можно применить стационарную задачу теплопроводности.

При достижении критических значений d_e и ρ_e резко уменьшалась температура частицы и пористая углеродная частица самопроизвольно погасала. Длительность стадии от начала квазистационарного высокотемпературного окисления (точка i_3) до момента самопроизвольного погасания (точка e , минимум на производной температуры по времени

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_e < 0, \quad \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_e = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_e > 0$$

определялась как время горения t_{bur} .

На стадии высокотемпературного окисления общее число Семенова монотонно уменьшается. Самопроизвольное погасание частицы в азотно-кислородных смесях комнатной температуры происходит практически в кинетическом режиме ($Se < 0.25$), а не в диффузионном, как это утверждается в специальной литературе. При полученных высоких температурах об-

Таблица 1

Влияние начальной температуры частицы на период индукции, максимальную температуру и время горения, критические значения диаметра и плотности d_e и ρ_e углеродной частицы различной пористости ($d_b = 100$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 300$ К, $C_{O_2\infty} = 0.50$)

Параметр	T_b , К			F_v , м ⁻¹
	1 420	1 700	2 000	
t_{ind} , мс	54.4	19.7	11.4	$3 \cdot 10^7$
	—	25.8	10.6	$2 \cdot 10^4$
	—	26.3	10.6	0
T_M , К	2 428	2 428	2 428	$3 \cdot 10^7$
	—	2 391	2 391	$2 \cdot 10^4$
	—	2 390	2 390	0
t_{bur} , мс	88.6	102.1	108.5	$3 \cdot 10^7$
	—	107.4	117.3	$2 \cdot 10^4$
	—	107.4	117.6	0
d_e , мкм	17.5	17.5	17.5	$3 \cdot 10^7$
	—	21.4	21.4	$2 \cdot 10^4$
	—	21.6	21.6	0
ρ_e , кг/м ³	589	639	648	$3 \cdot 10^7$
	—	1 412	1 413	$2 \cdot 10^4$
	—	1 440	1 440	0

разование оксида СО и диоксида СО₂ углерода на поверхности частицы идет с соизмеримыми скоростями (Se_{s1} и Se_{s2} незначительно отличаются).

Из-за относительно малого вклада в общее тепловыделение тепла от реагирования внутри пор частицы при высоких температурах максимальная температура пористой частицы T_M увеличивается незначительно (табл. 1). Характеристики самопроизвольного погасания (точка e) слабо зависят от пористости образца при малых значениях удельной поверхности пор F_v (табл. 1), но уже при $F_v > 2 \cdot 10^4$ м⁻¹ диаметр и плотность частицы становятся существенно меньше значений, соответствующих плотной частице.

Внутрипоровое реагирование уменьшает критическое значение начальной температуры частицы. Например, для двух пористых углеродных частиц с удельной поверхностью пор $2 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^7$ м⁻¹ отличие критических значений начальной температуры превышает 200 К.

Общее тепловыделение на поверхности частицы в режиме высокотемпературного окисления более чем в 8 раз превышает тепловыделение внутри частицы. Дополнительное исследование временных зависимостей (см. рис. 1) показало, что число Семенова Se_v на протяжении всего процесса изменяется от 10^4 до 10 (при $F_v > 2 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$). Это позволяет записать константу внутреннего реагирования k_v в виде

$$k_v \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)},$$

что означает независимость ее от размера частицы.

В этом случае из условия стационарности $q_{eff} = 0$, которое можно представить в виде

$$\begin{aligned} (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) C_{O_2 \infty} \rho_{gs} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \frac{1}{1 + Se} = \\ = \frac{1}{Se} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) \rho_{gs} c_g (T - T_g) + \\ + \frac{1}{2} U_s c_g \rho_{gs} \frac{1}{1 + Se} + q_w, \end{aligned}$$

нетрудно получить зависимость диаметра частицы углерода от ее стационарной температуры, описывающую критические и устойчивые режимы тепло- и массообмена:

$$d = \frac{\lambda_g Nu}{q_{ch,m}} \frac{T - T_g}{A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w}}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} d = \frac{\lambda_g Nu}{c_g \rho_{gs}} \frac{q_{ch,m}}{k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}} \times \\ \times \frac{A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w}}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}, \quad (7) \end{aligned}$$

$$q_{ch,m} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} C_{O_2 \infty},$$

$$A_g = \frac{c_g \rho_{gs} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) (T - T_g)}{q_{ch,m}},$$

$$A_w = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{q_{ch,m}}, \quad A_{st} = \frac{1}{2} \frac{U_{sk} \rho_{gs} c_g (T + T_g)}{q_{ch,m}},$$

$$A = \frac{1}{2} (1 - A_g - A_w - A_{st}).$$

Величины A_g , A_w и A_{st} определяют роль различных механизмов теплообмена частицы с

окружающими телами (теплообмен с окружающим газом молекулярно-конвективным путем, теплообмен излучением со стенками и теплообмен за счет стефановского течения) по отношению к химическому тепловыделению.

Для частиц малых размеров $d_{e1} < d < d_M$ (высокотемпературная ветвь) и $d_{e1} < d < d_m$ (ветвь зажигания) (рис. 2) теплотери излучением незначительны ($A_w \ll A_g$) и стационарная зависимость диаметра от температуры определяется выражением (6). Для углеродных частиц размером $d_M < d < d_{e2}$ (высокотемпературная ветвь) и $d_m < d < d_{e2}$ (ветвь зажигания) основной вклад в теплотери вносит тепловое излучение от частицы. Стационарная зависимость диаметра от температуры определяется уравнением (7).

Критические параметры, характеризующие переход с низко- на высокотемпературные режимы тепло- и массообмена, определяются системой:

$$q_{eff} = 0,$$

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \geq 0.$$

Знак равенства характеризует критический переход на высокотемпературный режим окисления независимо от начальной температуры T_b (самопроизвольное воспламенение), знак

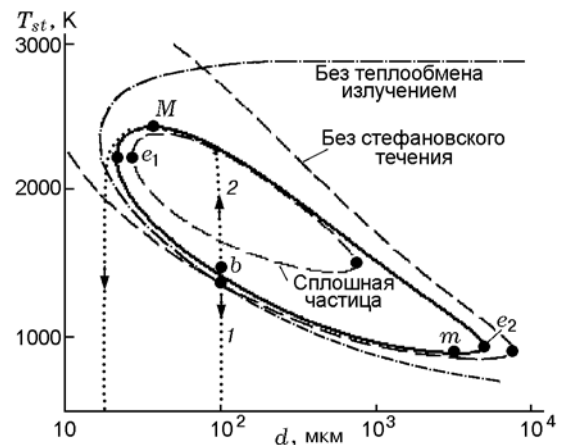


Рис. 2. Гистерезис высокотемпературного тепло- и массообмена и кинетики химических реакций, представленный в виде зависимости стационарной температуры углеродной частицы от диаметра ($T_{g\infty} = T_w = 293 \text{ К}$, $C_{O_2\infty} = 0.50$): нестационарные зависимости (пунктир): $d_b = 100 \text{ мкм}$, $T_b = 1410$ (1), 1420 К (2)

«больше» определяет влияние T_b на изменение критических параметров, в частности диаметра частицы (вынужденное воспламенение). Изменение диаметра частицы в стационарном состоянии приводит к изменению ее стационарной температуры. Для сохранения условия стационарности необходимо, чтобы выполнялось равенство

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \partial d = 0$$

или

$$\frac{\partial d}{\partial T} = - \left(\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} / \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \right).$$

Это дает возможность при изучении критических переходов на высокотемпературные режимы окисления анализировать условия потери стационарности путем исследования зависимости диаметра частицы от ее стационарной температуры.

Сравнение нестационарных и стационарных зависимостей диаметра частицы от температуры (см. рис. 2) позволяет объяснить и определить критическое значение начальной температуры по зависимостям (6) и (7). В области диаметров частиц $d_{e1} < d < d_m$ критическое значение начальной температуры увеличивается с уменьшением диаметра, что объясняется ростом интенсивности теплообмена с газом на единице поверхности частицы. В области $d_M < d < d_{e2}$ критическое значение начальной температуры уменьшается с уменьшением диаметра частицы, что объясняется относительным ростом теплопотерь излучением и уменьшением массопереноса окислителя к единице поверхности частицы. При начальной температуре частицы меньше критического значения для данного диаметра (см. рис. 2, кривая 1; рис. 1, а, кривая 1) частица практически инертно охлаждается. При начальной температуре частицы выше критической происходит переход на высокотемпературный режим тепло- и массообмена и кинетики химических реакций (рис. 2, кривая 2; рис. 1, а, кривые 2 и 3). Критический диаметр, соответствующий самопроизвольному погасанию, незначительно отличается от предельного значения d_{e2} , являющегося нижним пределом высокотемпературного тепло- и массообмена при данных внешних условиях.

Независимость максимальной температуры горения от диаметра частицы объясняется

слабым влиянием пористости частицы при высоких температурах (см. табл. 1). И как следствие, температура частицы со временем принимает значения, близкие к стационарному для данного диаметра, в том числе и максимальное значение T_M , одинаковое для частиц с начальным диаметром $d_M < d_b < d_{e2}$.

При протекании химических реакций в диффузионной области даже незначительное увеличение квазистационарной температуры горения за счет внутривещного реагирования может привести к увеличению периода индукции с возрастанием пористости частицы, что и наблюдается при высоких начальных температурах частицы (см. табл. 1).

Стефановское течение играет существенную роль при определении температур горения и характеристик самопроизвольного потухания (см. рис. 2). Учет теплообмена излучением, естественно, необходим при рассмотрении высокотемпературных состояний (режимов горения) и верхнего предела по диаметру области зажигания углеродных частиц. Влиянием этих процессов можно пренебречь при определении условий зажигания в достаточно большом интервале размеров углеродных частиц.

Анализ стационарных зависимостей диаметра от температуры и зависимостей температуры, диаметра, плотности углеродных частиц различных начальных диаметров от времени в азотно-кислородной смеси с $C_{O_2\infty} = 0.50$ показал, что самопроизвольное погасание частицы происходит при одинаковом критическом диаметре, но различной плотности за счет выгорания углерода внутри частицы. Частицы с большим начальным размером после погасания имеют меньшую плотность.

Проведем анализ влияния концентрации кислорода в смеси на диаметр частицы, при котором происходит самопроизвольное погасание (рис. 3). С уменьшением концентрации кислорода в азотно-кислородной смеси комнатной температуры, во-первых, уменьшается диапазон диаметров углеродных частиц (d_{e1} , d_{e2}), которые можно вынужденно воспламенить и перевести в квазиустойчивый высокотемпературный режим окисления, во-вторых, увеличивается диаметр, при котором происходит самопроизвольное погасание углеродных частиц d_{e1} . При этом интервал начальных температур, до которых необходимо предварительно нагреть частицы, также изменяется (рис. 3, б). Причем более крупные частицы легче вынуж-

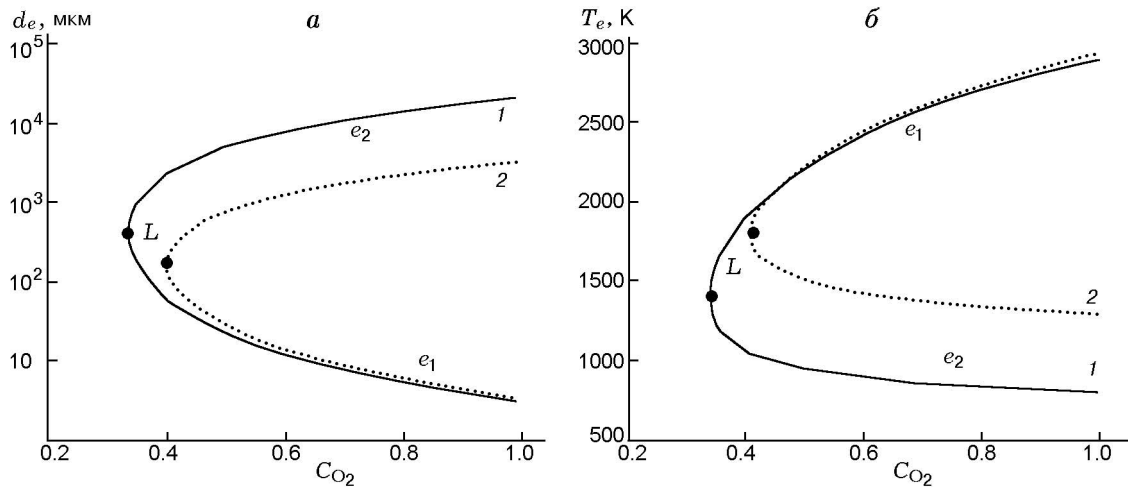


Рис. 3. Зависимости критических значений диаметра (а) и температуры (б) частицы от концентрации кислорода в газе ($T_{g\infty} = T_w = 300$ К, $C_{O_2\infty} = 0.50$):

1 — пористая частица, $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹, 2 — плотная частица

Таблица 2

Время и путь падения углеродной частицы для случая $T_{g\infty} = T_w = 300$ К, $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2\infty} = 0.50$

Начальный диаметр, мкм	Длина пути до самопроизвольного погасания, мм	Время до момента самопроизвольного погасания, с
100	5	0.09
200	70	0.35
300	335	0.75
400	995	1.25

денно воспламенить, если они пористые.

В то же время в реальных условиях область диаметров частиц, из которых можно получить частицы одинакового размера, ограничена сверху длительностью пути, который проходит падающая частица в газовой смеси. В табл. 2 для примера представлены оценочное время падения и длина пути углеродной частицы кокса антрацита АШ до момента самопроизвольного погасания в холодном неподвижном воздухе. Путь частицы значительно возрастает с увеличением начального размера частицы. Однако область диаметров, которая является наиболее интересной, достаточно существенна.

ВЫВОДЫ

В случае вынужденного зажигания частицы в холодной азотно-кислородной среде после самопроизвольного погасания диаметр и плотность частицы перестают изменяться. Части-

цы получают одинакового размера с различной плотностью, зависящей от начальной температуры и диаметра. Частица с большим начальным диаметром и меньшей начальной температурой после самопроизвольного погасания имеет меньшую плотность. Сравнение нестационарных и стационарных зависимостей диаметра от температуры частицы показало применимость стационарного описания при определении размеров пористой углеродной частицы после самопроизвольного погасания, а также максимальной температуры горения. Существенную роль при определении границы области зажигания углеродных частиц играют теплотерии на излучение, стефановское течение, концентрация окислителя в газе и пористость частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гремячкин В. М. Горение пористых частиц углерода в воздухе // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 18–23.
2. Гремячкин В. М., Дудкин В. А., Рухин В. Б. Газификация графита в высокотемпературных газовых потоках, содержащих H₂O и CO₂ // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 7. — С. 45–50.
3. Калинин В. В., Зуй О. Н., Орловская С. Г. Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и тепло- и массообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. — 2005. — Т. 43, № 5. — С. 780–788.
4. Гремячкин В. М. О кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // Физика

- горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 11–22.
5. **Mermoud F., Goffier F., Salvador S., et al.** Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle // *Combust. Flame*. — 2006. — V. 145, is. 1-2. — P. 59–79.
 6. **Калинчак В. В.** Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмен углеродных частиц с газами // *Инж.-физ. журн.* — 2001. — Т. 74, № 2. — С. 51–55.
 7. **Калинчак В. В.** Влияние излучения на критические режимы тепло- и массообмена при параллельных реакциях на поверхности частицы // *Физика горения и взрыва*. — 1994. — Т. 30, № 4. — С. 63–74.
 8. **Калинчак В. В., Черненко А. С., Зуй О. Н., Мойса А. А.** Пределы высокотемпературного тепло- и массообмена углеродных частиц при протекании параллельных химических реакций // *Физика аэродисперсных систем*. — 2007. — № 44. — С. 47–57.
 9. **Основы** практической теории горения: учеб. пособие для вузов / В. В. Померанцев. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Энергоатомиздат, 1986.
 10. **Калинчак В. В., Орловская С. Г., Гулевая О. Н.** Высокотемпературный тепломассообмен и самопроизвольное погасание пористой углеродной частицы в воздухе // *Физика аэродисперсных систем*. — 2002. — № 38. — С. 138–147.
 11. **Курятников В. В.** Роль поверхностных свойств диспергированного угля в процессах его воспламенения // *Физика горения и взрыва*. — 1983. — Т. 19, № 5. — С. 18–21.

*Поступила в редакцию 23/І 2012 г.,
в окончательном варианте — 29/ІІІ 2012 г.*
