

ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 536.4, 622.6

Черненко А. С., Корчагина М. Н., Калинин В. В.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

E-mail: teplophys@onu.edu.ua

Зажигание и горение частиц древесного угля в азотно-кислородных смесях комнатной температуры. Часть II. Аналитическое обоснование.

Проводится теоретическое обоснование поведения пористой частицы древесного угля, которая горит в неподвижном воздухе комнатной температуры. Показано, что наличие зольного слоя на поверхности частицы, возникающего в процессе горения, приводит к качественным особенностям изменения температуры и диаметра частицы.

Введение. В работе [1] экспериментально изучалось зажигание и дальнейшее горение крупных частиц древесного угля в воздухе комнатной температуры. Показано влияние зольного слоя, начального диаметра частицы и скорости обдува холодным воздухом на динамику изменения температуры, диаметра и плотности частицы при ее горении.

Наличие зольного поверхностного слоя определяет динамику изменения температуры, диаметра и плотности пористой зольной частицы. Наличие зольного поверхностного слоя уменьшает теплообмен излучением частицы древесного угля с окружающими телами. Поскольку температура частицы определяется скоростью диффузии кислорода через поверхностный слой, то сдувание этого слоя в результате обтекания потоком газа способствует повышению температуры частицы в процессе выгорания частицы. Причиной служит повышение скорости тепловыделения вследствие возрастания массопереноса кислорода к единице реакционной поверхности в суммарном тепловом балансе более сильное, чем возрастание теплообмена с газом за счет существенной доли теплового излучения в суммарных теплопотерях.

Решение квазистационарной плоской задачи диффузии в предположении горения в диффузионной области и малости внешнего сопротивления в сравнении с сопротивлением зольной оболочки представлено в [2]. Однако, полученный параболический закон нарастания зольного слоя применим при значительных его толщинах.

В работе [3] теоретически рассматривается воспламенение и горение одиночной частицы высокозольного угля с учетом возможного смены агрегатного состояния золы и начальных размеров зольных включений. Принималось, что по мере выгорания частицы, на внешней поверхности накапливалась зола в виде сферических частиц, занимающих часть внешней поверхности частицы.

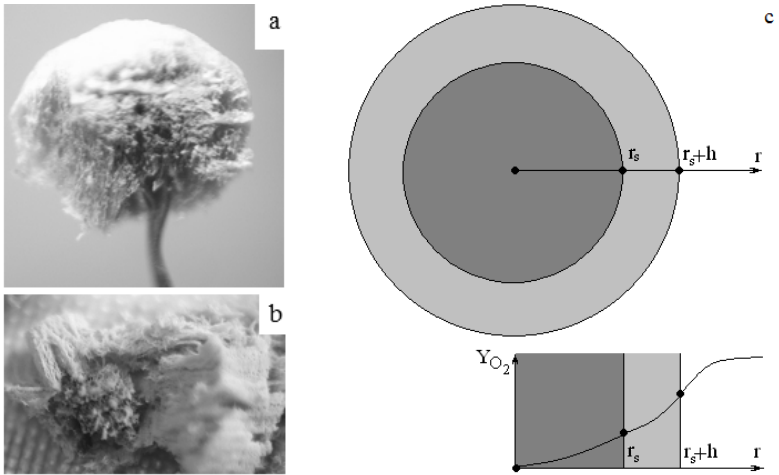


Рис. 1. Частица со слоем золы (а и б) и распределение концентрации кислорода по радиальной координате (с)

На внешней поверхности горящих частиц древесного угля, массовая доля золы которого составляет около 2%, образуется равномерный слой, который не плавится [1].

Целью данной работы является аналитическое обоснование качественных отличий временных зависимостей температуры частицы древесного угля при наличии и отсутствии золыного слоя.

Постановка задачи. Температуры горения частиц древесного угля в воздухе комнатной температуры сравнительно невысокие (до 1200 К). Поэтому химическое преобразование углеродной частицы в газообразные продукты, в основном, определяется двумя экзотермическими реакциями, идущими параллельно



Скорости этих химических реакций (I) и (II) по кислороду пропорциональны массовой концентрации кислорода на поверхности частицы и увеличиваются с ростом температуры по закону Аррениуса

$$\begin{aligned} (W_{O_2})_{I,s} &= k_1 \rho_{gs} Y_{O_2,s}, & (W_{O_2})_{II,s} &= k_2 \rho_{gs} Y_{O_2,s} \\ k_1 &= k_{01} \exp\left[-\frac{E_1}{RT}\right], & \rho_{gs} &= \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, & k_2 &= k_{02} \exp\left[-\frac{E_2}{RT}\right], \end{aligned}$$

где ρ_{gs} – плотность газа на поверхности частицы, кг/м³; k_1, k_2 – константы скоростей химических реакции (I) – (II), м/с; k_{0i} – предэкспоненты; E_i – энергии активации химических реакции, Дж/моль; T – температура частицы, К; $Y_{O_2,s}$ – массовая доля кислорода на поверхности частицы, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Уменьшение диаметра частицы обусловлено химическими реакциями (I), (II) на ее внешней поверхности [4]:

$$-\frac{1}{2}\rho \frac{\partial d}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{gs}Y_{O_2,s}, \quad d(t=0) = d_b; \quad (1)$$

Химическое преобразование углерода на поверхности пор в газообразные компоненты определяет уменьшение плотности частицы со временем согласно закону [4]

$$-\frac{1}{6}d \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2} k_v \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \quad \rho(t=0) = \rho_b. \quad (2)$$

$$k_v = \frac{2D_v}{d}(\text{Se}_v \text{cthSe}_v - 1), \quad \text{Se}_v = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2)r_s^2 F_v}{D_v}},$$

где k_v – эффективная константа внутреннего реагирования кислорода с углеродом; м/с, Se_v – внутренний критерий Семенова, определяющий отношение скорости реагирования кислорода внутри пор к его массопереносу; D_v – коэффициент внутренней диффузии, м²/с, F_v – удельная поверхность пор, м⁻¹.

Коэффициент внутренней диффузии и удельная поверхность пор выражаются через пористость частицы [5, С. 84]:

$$D_v = \chi^2 \cdot D_g, \quad D_g = D_{g0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad \chi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

$$\frac{F_v}{F_{v0}} = \frac{\chi(1-\chi)}{\chi_b(1-\chi_b)} = \left(\frac{1-\rho/\rho_{real}}{1-\rho_b/\rho_{real}} \right) \cdot \frac{\rho}{\rho_b},$$

где D_{g0} – коэффициент диффузии кислорода в воздухе при температуре T_0 , м²/с; χ – пористость частицы, F_{v0} и χ_0 – начальная удельная поверхность пор и пористость; ρ_{real} – плотность сплошного вещества частицы. Вторая степень пористости в зависимости коэффициента внутренней диффузии учитывает извилистость пор.

Влияние зольного слоя на скорость реагирования частицы кокса. Скорость тепловыделения q_{ch} на единице реакционной поверхности частицы в результате поверхностного и внутреннего реагирования определяется тепловыми эффектами и скоростями химических реакций на поверхности и в объеме частицы [4]:

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2)(1-A) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2,s}$$

где Q_1, Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кгО₂, A – зольность угля.

Для определения концентрации кислорода на поверхности частицы кокса необходимо решить задачу массопереноса кислорода в газовой смеси и внутри зольного слоя.

На внешней поверхности частицы (нет стока кислорода) выполняется равенство

$$\beta \rho_g (Y_{O_2,0} - Y_{O_2,h}) = D_z \rho_{gs} \left. \frac{dY_{O_2}}{dr} \right|_{r=r_s+h=0}, \quad (3)$$

где $Y_{O_2,0}$, $Y_{O_2,h}$ – массовые доли кислорода в газовой среде и на поверхности зольного слоя; β – коэффициент массопереноса кислорода в газовой смеси, м/с; D_z – коэффициент диффузии кислорода внутри зольного слоя, м²/с.

На внутренней поверхности зольного слоя или поверхности углеродной частицы выполняется равенство (подводящий кислород расходуется в химических реакциях на внешней поверхности кокса и внутри его пор)

$$D_z \rho_{gs} \left. \frac{dY_{O_2}}{dr} \right|_{r=r_s+0} = (k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs} Y_{O_2,s}. \quad (4)$$

Профиль концентрации кислорода внутри сферического слоя получается из решения задачи диффузии:

$$Y_{O_2} = Y_{O_2,s} + (Y_{O_2,h} - Y_{O_2,s}) \frac{\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r}}{\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_s + h}}. \quad (5)$$

В результате подстановки (5) в (3) и (4) получим систему уравнений для определения концентрации кислорода на внутренней поверхности зольного слоя $Y_{O_2,s}$:

$$\begin{cases} \beta \rho_g (Y_{O_2,0} - Y_{O_2,h}) = D_z \rho_{gs} (Y_{O_2,h} - Y_{O_2,s}) \frac{r_s}{(r_s + h)h}, \\ D_z \rho_{gs} (Y_{O_2,h} - Y_{O_2,s}) \frac{(r_s + h)}{r_s h} = (k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs} Y_{O_2,s}. \end{cases}$$

Отсюда искомая концентрация $Y_{O_2,s}$ равна

$$Y_{O_2,s} = Y_{O_2,0} \cdot \left(1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \left(1 + \frac{h}{r_s} \right)^{-2} + \frac{(k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs}}{D_z \rho_g / h} \left(1 + \frac{h}{r_s} \right)^{-1} \right)^{-1}. \quad (6)$$

При приближении толщины слоя золы к нулю ($h \rightarrow 0$) приходим к известному выражению без учета стефановского течения:

$$Y_{O_2,s} = Y_{O_2,0} \frac{\beta \rho_g}{(k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs} + \beta \rho_g}.$$

Если внешнее диффузионное сопротивление мало в сравнении с сопротивлением зольной оболочки, то имеем

$$Y_{O_2s} = Y_{O_2,0} \cdot \left(1 + \frac{(k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs}}{D_z \rho_g / h} \left(1 + \frac{h}{r_s} \right)^{-1} \right)^{-1}.$$

Для выяснения скорости нарастания толщины золыного слоя примем тот факт, что на месте выгоревшей части коксовой частицы остается только лишь зола. Следовательно, можно принять равенство объема образованного слоя зола и объема выгоревшей части коксовой частицы. Это эквивалентно равенству:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{\partial d}{\partial t}, \quad h(t=0) = h_0. \quad (7)$$

Коэффициент внутренней диффузии кислорода D_z внутри золыного слоя выражается через порозность слоя χ_z :

$$D_z = \chi_z^2 \cdot D_g.$$

Теплообмен частицы со слоем золы. На внешней поверхности золыного слоя частицы выполняется равенство

$$\alpha(T_h - T_g) = -\lambda_z \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_s+h-0}, \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2}; \quad Nu = 2 + 0.16 Re_{eff}^{2/3},$$

$$Re_{eff} = \sqrt{0.5 Gr} = \sqrt{0.5 \frac{g(d+2h)^3(T-T_g)}{273\nu_g^2}},$$

а на внутренней поверхности золыного слоя:

$$q_g = \alpha_{ef}(T_s - T_g) = -\lambda_z \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_s-0}, \quad (9)$$

где T_g, T_{gh} – температуры газовой среды и внешней поверхности золыного слоя; α, α_{ef} – коэффициент теплообмена с газовой смесью на внешней поверхности золыного слоя и эффективный на внутренней, Вт/(м²К); λ_z – коэффициент теплопроводности внутри золыного слоя, Вт/(м·К), T_g – температура газа на границе приведенной пленки; T – температура поверхности частицы; λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К); Nu – число Нуссельта; ν_g – коэффициент кинематической вязкости воздуха, м²/с.

Профиль температур получаем из решения задачи теплопроводности внутри слоя:

$$T - T_s = (T_h - T_s) \frac{\frac{1}{1} - \frac{1}{\frac{r}{r_s + h}}}{\frac{1}{1} - \frac{1}{\frac{r}{r_s}}}. \quad (10)$$

В результате подстановки (10) в (8) и (9) получим систему уравнений для определения плотности теплового потока на внутренней поверхности зольного слоя q_g :

$$\begin{cases} \alpha(T_h - T_g) = \lambda_z (T_s - T_h) \frac{r_s}{(r_s + h)h}, \\ \lambda_z (T_s - T_h) \frac{r_s + h}{r_s h} = q_g \end{cases}$$

Отсюда искомая величина q_g равна

$$q_g = \alpha \left(1 + \frac{h}{r_s}\right)^2 (T - T_g) \left(1 + \frac{\alpha h}{\lambda_z} \left(1 + \frac{h}{r_s}\right)\right)^{-1}. \quad (11)$$

Первый множитель, содержащий толщину зольного слоя, учитывает влияния увеличения внешней поверхности на теплоотдачу, а второй – уменьшение теплоотдачи за счет торможения теплопроводностью в слое золы.

При приближении толщины слоя золы к нулю ($h \rightarrow 0$) приходим к известному выражению без учета стефановского течения:

$$q_g = \alpha(T - T_g).$$

Излучение через слой золы. Плотность теплового потока излучением частицы со стенками q_w описывается законами Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

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

где ε – коэффициент черноты частицы; T_w – температура стенок, К.

По мере нарастания слоя золы коэффициент черноты частицы должен смениться от значения для древесного угля ($\varepsilon_1 = 0.78$) до значения золы (взят $\varepsilon_2 = 0.35$). Уменьшение плотности теплового излучения в слое золы можно учесть через длину свободного пробега излучения, которую можно оценить как диаметр макропор в слое золы ($l_{rad} \approx d_p$, взято $l_{rad} \approx 200$ мкм):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{l_{rad}}{h}\right)\right) + \varepsilon_2 \exp\left(-\frac{l_{rad}}{h}\right).$$

Таким образом, по мере нарастания зольной пленки происходит плавная смена коэффициента черноты, учитывающая поглощение и излучение самого слоя золы.

Учет теплоотвода через терморпару. В опытах [1] крупные частицы древесного угля располагались на хромель-алюмелевой терморпаре с диаметрами электродов $d_m = 0.3$ мм. Для учета теплоотвода через оба электрода использовалась формула, полученная в [6]:

$$Q_t = 2 \cdot \pi d^2 q_t = 2 \cdot \frac{\pi}{2} d_m \lambda_m \sqrt{2 \frac{\lambda_g}{\lambda_m}} (T - T_g).$$

Множитель 2 учитывает теплоотвод через оба электрода ввиду того, что для копеля и алюмеля соответствующие коэффициенты теплопроводности

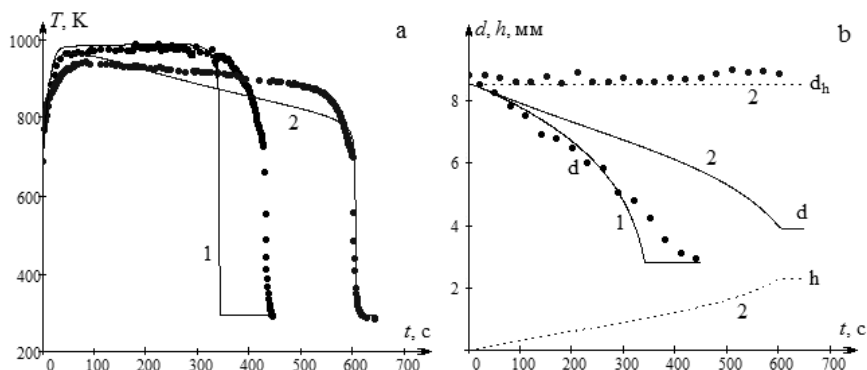


Рис. 2 Временные зависимости температуры центра частицы (а), диаметра частицы и толщины золяного слоя (б) с отсутствием (кривые 1) и наличием золяного слоя на поверхности горячей частицы древесного угля с начальным диаметром 8.5 мм и плотностью 525 кг/м³. Температура воздуха 293 К. Начальная температура частицы $T_b = 700$ К, диаметр $d_b = 8.5$ мм

близки: соответственно, при 293 К – 17.6 Вт/(м·К), а при 1100 К – 34.3 и 44.4 Вт/(м·К).

Таким образом, изменение средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением в результате протекания химических реакций q_{ch} , теплообменом частицы с газом q_g и стенками реакционной установки q_w , а также теплообменом через электроды термопары:

$$\frac{c_c \rho_c d}{6} \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (10)$$

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

где c_c – удельная теплоемкость частицы; T_b – начальная температура частицы.

В результате имеем систему дифференциальных уравнений (1), (2), (6) и (10) для описания поведения коксовой частицы со слоем золы.

При расчетах использовались следующие параметры: $E_1 = 75$ кДж/моль; $Q_1 = 12.34 \cdot 10^3$ МДж/кгO₂; $k_{01} = 6.44 \cdot 10^3$ м/с; $E_2 = 82.5$ кДж/моль; $Q_2 = 6.86 \cdot 10^3$ МДж/кгO₂; $k_{02} = 9.11 \cdot 10^3$ м/с; $F_{v0} = 5 \cdot 10^3$ м⁻¹; $\rho_{real} = 1600$ кг/м³; $\rho_b = 530$ кг/м³, $\chi_z = 0.5$, $\rho_{g0} = 0.277$ кг/м³; $\lambda_{g0} = 0.082$ Вт/(м·К), $T_0 = 1273$ К; $c_c = (17.15 + 4.2 \cdot 10^{-3} T - 8.79 \cdot 10^{-5} T^2) / 0.012$ Дж/(кг·К).

Анализ результатов. В воздухе комнатной температуры горение частиц древесного угля наступает после предварительного их нагрева выше 600-650К, т.е. после из зажигания [1]. Прочность золяного слоя достаточно слабая. Поэтому наблюдение горения частицы без золяного остатка осуществлялось периодическим резким сдуванием слоя с внешней поверхности частицы (рис.2, кривые 1). Температура частицы в процессе горения медленно повышается, что связано с уменьшением относительной роли теплоотдачи излучением. По мере

выгорания роль теплопотерь через концы термопары возрастает, что и приводит к плавному понижению температуры частицы перед ее самопроизвольным погасанием.

По мере нарастания зольного слоя рост температуры частицы (рис. 2, кривая 2) довольно быстро сменяется на медленное понижение. Анализ (10) показал, что в данном случае тепловым сопротивлением зольного слоя можно пренебречь. Однако слой золы заметно снижает суммарную скорость массопереноса кислорода к внешней поверхности углеродного остатка, что заметно понижает вблизи нее концентрацию кислорода, а, следовательно, и скорость химического тепловыделения.

Выводы. Таким образом, в результате рассмотрения задачи массообмена и теплообмена для частицы с нарастающим зольным слоем было объяснено особенности изменения во времени температуры и диаметра частицы древесного угля, которая загорается и горит в неподвижном воздухе комнатной температуры.

Литература:

1. *Черненко А.С.* Зажигание и горение частиц древесного угля в холодных азотно-кислородных смесях комнатной температуры. Часть I. Экспериментальные исследования. // *Физика аеродисперсних систем.* – 2014. – № 51. – С. 67-72.
2. Основы практической теории горения / под ред. *Померанцева В.В.* – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. Отд-ние, 1986. – 312 с.
3. *Яровой Т.А., Вовчук Я.И., Золотко А.Н., Полетаев Н.И.* Воспламенение, горение и потухание частиц высокозольных углей. Часть II. Горение одиночной частицы высокозольного угля // *Физика аеродисперсних систем.* – 2001 – Т. 38. – С. 71-80.
4. *Калинчук В.В., Зинченко Ю.А., Черненко А.С., Куземко Р.Д.* Влияние диаметра и температуры пористых углеродных частиц на высокотемпературную кинетику образования оксида углерода и углекислого газа // *Физика аеродисперсних систем.* – 2013. – № 50. – С. 69-85.
5. *Высокотемпературное горение и газификация углерода / под ред. Е.С. Головиной.* – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 176 с.
6. *Черненко О. С., Калінчук В. В., Дараков Д.С., Конійка О.К.* Вплив підвісу на кінетику випаровування краплі рідкого палива // *Физика аеродисперсних систем.* – 2015. – № 52. – С. 47-62.

Черненко О. С., Корчагіна М. М., Калінчак В. В.

Запалювання і горіння частинок деревного вугілля в азотно-кисневих сумішах кімнатної температури. Частина II. Аналітичне обґрунтування.

Проводиться теоретичне обґрунтування поведінки поруватої частинки деревного вугілля, яка горить в нерухомому повітрі кімнатної температури. Показано, що наявність зольного шару на поверхні частинки, що виникає в процесі горіння, приводить до якісних особливостей зміни температури і діаметру частинки.

Chernenko A.S., Korchagina M.N., Kalinchak V.V.

Ignition and combustion of charcoal particles in nitrogen-oxygen mixtures at room temperature. Part II Analytic justification.

A theoretical substantiation of a porous charcoal particle behavior, which burns in still air at room temperature, is carried out. It is shown that the presence of the ash layer on the particle's surface arising in the combustion process leads to qualitative features of the change in temperature and particle diameter.