

Золотко А.Н., Ушакова Н.А., Демирова М.В.

*Институт горения и нетрадиционных технологий
Одесский Национальный Университет им. И.И.Мечникова*

Гетерогенное воспламенение одиночной частицы с параллельными химическими реакциями на ее поверхности

В рамках классической теории теплового взрыва для гетерогенных систем решена задача о воспламенении частиц угля (антрацита) с учетом параллельных реакций, протекающих на поверхности частиц. Получены критические условия воспламенения, проведены расчеты температур воспламенения и самовоспламенения частиц как функции их размера. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментом. Показано, что учет параллельного образования двух продуктов реагирования углерода с кислородом воздуха CO_2 и CO объясняет снижение температур воспламенения частиц (в сравнении со случаем одной реакции до CO_2) и дает хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных. Проведенное исследование позволяет утверждать, что при расчете температур воспламенения частиц антрацита не следует пренебрегать учетом реакции $C + 0.5O_2 = CO$.

Введение.

При воспламенении и горении гетерогенных систем на практике часто реализуются процессы, в которых на поверхности реагента (частиц) образуют одновременно несколько газообразных продуктов реакций. При компьютерном анализе таких процессов многообразие реакций и их продуктов, по мере возможности, учитывается. Однако при этом выявить взаимосвязь параметров, определяющих характер реагирования, определить критические условия для рассматриваемых систем, оценить при этом роль той или иной реакции достаточно сложно. Поэтому, зачастую, для предварительных оценок критических ситуаций, и прежде всего, условий воспламенения, используют известные критические соотношения, полученные для случая протекания на поверхности реагента (частицы) одной химической реакции. Так, например, при оценке условий воспламенения одиночных угольных частиц в кислородосодержащих средах, полагают, что на их поверхности протекает одна химическая реакция $C + O_2 = CO_2 + q$, и используют для расчета критических условий воспламенения известный критерий Д.А.Франк-Каменецкого [1];

$$\delta_{кр} = \frac{qEC_{\infty}}{\alpha RT_g^2} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_g^2}\right) = \frac{1}{e}.$$

В то же время известно [1 – 3], что при реагировании угля (углерода) в кислородосодержащей среде образуется смесь газообразных продуктов CO и CO_2 , соотношение которых существенным образом зависит от термических режимов протекания процесса – растет с увеличением температуры поверхности.

В таком случае при анализе критических условий воспламенения частиц угля следовало бы учитывать факт существования на поверхности реагирующих частиц параллельных реакций образования CO и CO_2 .

Такая попытка была предпринята в работе [4], где в общем виде рассмотрена физическая картина процессов воспламенения и потухания одиночных частиц горючего и особенности этих процессов, обусловленные протеканием на поверхности частицы двух параллельных реакций. На примере двух гетерогенных экзотермических реакций показано, что пренебрежение их взаимным влиянием при соизмеримых скоростях тепловыделения в кинетическом и диффузионном режимах реагирования, может привести к существенным ошибкам при расчете температур воспламенения и потухания частицы.

Однако в работе рассматриваются только модельные химические реакции с произвольными кинетическими параметрами, не приведены выражения для расчета температур поверхности частицы в критических условиях, не выявлена связь между температурой воспламенения частиц и температурой их поверхности. Нет также информации о временных характеристиках частиц при протекании на их поверхности параллельных химических реакций.

В связи с этим, целью данной статьи является углубление подхода, развитого авторами работы [4], применительно к анализу критических условий воспламенения одиночной частицы горючего с учетом протекания на ее поверхности двух параллельных реакций. В качестве горючего выбраны частицы антрацита, 96% которого составляет углерод [3], и воспламенение которых не осложняется влиянием летучих, паров воды или зольных включений.

Что можно ожидать от учета реакции $2C + O_2 = 2CO$, протекающей параллельно с реакцией $C + O_2 = CO_2$? Нетрудно показать, что в этом случае за предвоспламенительный период в единицу времени на единице поверхности частицы прореагирует приблизительно в 1.5 раза больше углерода, чем в случае одной реакции до CO_2 . Соответственно, увеличивается теплоприход к частице и, как следствие, снизится T_e и время задержки воспламенения частицы. Таким образом, качественные изменения, которых следует ожидать при учете параллельных реакций, понятны. Обратимся теперь к количественному анализу процесса.

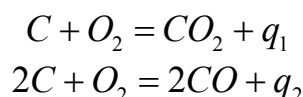
Конкретные задачи, которые предстоит решить в данной работе, можно сформулировать следующим образом:

- Получить критические условия воспламенения одиночной частицы углерода с учетом двух параллельных реакций на ее поверхности, что даст взаимосвязь параметров на пределе воспламенения и, в том числе, вклады двух реакций в процесс тепловыделения.
- Установить взаимосвязь между температурами воспламенения частиц и температурами их поверхности в момент воспламенения и рассчитать значения температур воспламенения и поверхности как функций размера частиц. Окислительная среда – воздух.
- Показать возможность использования разложения экспоненты по методу Франка-Каменецкого для оценки критических условий в случае протекания на поверхности двух параллельных реакций.

- Сопоставить расчетные данные с экспериментом и показать возможность (или невозможность) пренебрежения одной из химических реакций при определении условий воспламенения частиц углерода в воздухе.

1. Модель гетерогенного воспламенения одиночной частицы с учетом параллельных химических реакций.

Пусть на поверхности частицы исходного вещества – углерода протекают две параллельные химические реакции, энергии активации и тепловые эффекты которых различны:



При записи уравнений теплового и массового баланса воспользуемся следующими упрощающими предположениями:

- 1) Будем считать продукты реакций не обладающими защитными свойствами, устойчивыми и не подвергающимися дальнейшему превращению.
- 2) Скорости параллельных реакций зависят только от концентрации окислителя и температуры.
- 3) Градиентом температуры по радиусу частицы ($Bi \ll 1$), пористостью, стефановским потоком и теплотерями на излучение будем пренебрегать [4].

Тогда в нестационарной постановке тепловой режим на равнодоступной поверхности реагирующей частицы описывается уравнением теплового баланса

$$c_p m \frac{dT}{dt} = SC_\infty (k_1 q_1 + k_2 q_2) - \alpha S (T - T_\infty) \quad (1)$$

и уравнением выгорания горючего, которое для дальнейших преобразований удобно представить в безразмерном виде:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \gamma_1 \exp\left(\frac{\theta_1}{1 + \beta^* \theta_1}\right) \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right). \quad (2)$$

Здесь :

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{r}{r_0}, \quad k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_\infty}\right) \exp\left(\frac{\theta_1}{1 + \beta^* \theta_1}\right), \\ \beta^* &= \frac{RT_\infty}{E_1}, \quad \theta_i = \frac{E_i}{RT_\infty} (T - T_\infty), \quad \gamma_1 = \frac{c_p RT_\infty^2}{q_1 E_1}, \quad \tau = \frac{3C_\infty q_1 E k_{01} \exp(-E_1/RT_\infty)}{r_0 c_p \rho_f RT_\infty^2} t, \end{aligned}$$

$S = 4\pi r^2$ – площадь частицы, $\alpha = \frac{Nu\lambda}{d_0}$ ($Nu = 2$) – коэффициент теплообмена частица – газ, C_∞ – концентрация окислителя в среде, m – масса частиц, c_p – теплоемкость углерода, k_{01} , k_{02} – предэкспоненциальные множители, q_i – тепловые эффекты реакций, E_i – энергии активации реакций, ρ_f – плотность горючего, T_∞ – искомая температура среды, при которой произойдет воспламенение частицы ($T_\infty \equiv T_g$).

Будем считать, что выгорание горючего за предвоспламенительный период η мало, что верно при малом значении γ_1 . Это упрощение позволяет решать задачу о воспламенении частицы только по тепловому уравнению. После нахождения (по расчету) температур воспламенения и поверхности частиц проверим справедливость сделанного упрощения, рассчитав значение γ_1 . Кроме того, оценим значение параметра β^* . Напомним, что при малых значениях β^* применимо приближенное разложение экспоненты по методу Франк-Каменецкого.

Для нахождения T_g и T будем рассматривать, следуя [5], стационарный вариант задачи. Тогда, для определения критических условий воспламенения воспользуемся двумя уравнениями:

Равенство скоростей тепловыделения и теплоотвода на единице поверхности частицы:

$$Q^+ = Q^- \left[\frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \text{с}} \right] \quad \text{или} \quad C_\infty (k_1 q_1 + k_2 q_2) = \alpha (T - T_\infty). \quad (3)$$

Условие касания кривых скоростей тепловыделения и теплоотвода:

$$\frac{dQ^+}{dT} = \frac{dQ^-}{dT} \quad \text{или} \quad C_\infty \left(q_1 \frac{dk_1}{dT} + q_2 \frac{dk_2}{dT} \right) = \alpha. \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (3) и (4) получим критические условия воспламенения одиночной частицы при параллельных химических реакциях [6]:

$$\frac{C_\infty q_1 E_1 k_{01}}{\alpha R T^2} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \left(1 + \frac{k_2 q_2 E_2}{k_1 q_1 E_1}\right) = 1. \quad (5)$$

При известных параметрах частицы и среды из уравнения (5) не трудно найти температуру поверхности частицы в момент ее воспламенения (температуру самовоспламенения).

Из совместного решения уравнений (3) и (5) найдем связь между температурой самовоспламенения частицы T и искомой температурой ее воспламенения – критической температурой среды $T_\infty^{kp} \equiv T_g$

$$T_g = T - RT_g^2 \frac{k_1 q_1 + k_2 q_2}{k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2} = T - \frac{RT_g^2}{E_{\text{эфф}}}, \quad (6)$$

где
$$E_{\text{эфф}} = \frac{k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2}{k_1 q_1 + k_2 q_2}. \quad (6a)$$

Уравнение (6) – второе критическое условие воспламенения для нахождения температур воспламенения.

После нахождения (для данных d_0, C_∞) T и T_g рассчитаем $\theta_1, \theta_2, \beta^*, \gamma_1$.

Если θ_i слабо отличаются от 1 и $\beta^* \ll 1$, что возможно при близких E_1 и E_2 , (для используемых в работе значениях E_i это условие соблюдается с малой погрешностью: $E_1/E_2 = 0.94$, применим приближенное разложение Франк-Каменецкого для нахождения критических условий воспламенения:

$$\frac{C_{\infty} q_1 E_1}{\alpha R T_{\infty}^2} k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{R T_{\infty}}\right) \cdot \exp \theta_1 \cdot \left(1 + \frac{k_{02} q_2 E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{R T_{\infty}}\right) \cdot \exp \theta_2}{k_{01} q_1 E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R T_{\infty}}\right) \cdot \exp \theta_1}\right) = 1$$

И считая, что $\theta_1 \approx \theta_2 \approx 1$, получим приближенное критическое условие воспламенения в следующем виде:

$$\frac{C_{\infty} q_1 E_1}{\alpha R T_{\infty}^2} k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{R T_{\infty}}\right) \left(1 + \frac{k_{02} q_2 E_2}{k_{01} q_1 E_1} \cdot \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{R T_{\infty}}\right)\right) \approx \frac{1}{e}. \quad (7)$$

Численный расчет критических условий и искомых безразмерных величин проводится при следующих значениях входящих параметров, заимствованных из [7];

$$q_1 = 2945 \left[\frac{\text{кал}}{\text{г O}_2} \right]; k_{01} = 0.48 \cdot 10^6 \left[\frac{\text{см}}{\text{с}} \right]; E_1 = 23300 \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right];$$

$$q_2 = 1634 \left[\frac{\text{кал}}{\text{г O}_2} \right]; k_{02} = 1.25 \cdot 10^6 \left[\frac{\text{см}}{\text{с}} \right]; E_2 = 24700 \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right];$$

$$C_{\infty} = m_{\text{O}_2} \rho_0 \left(\frac{273}{T} \right) \left[\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right] \text{ при } m_{\text{O}_2} = 0.23 \text{ и } T = \frac{T_{\infty} + T_{\text{св}}}{2};$$

$$\lambda = 8.4 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{273} \right)^{0.75} \left[\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}} \right].$$

Результаты расчетов сведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчетов и опытов по воспламенению антрацита.
Эксперимент: 1) – [8], 2) – [2]

d , мкм	T , К		$T_{\text{в}}$, К		θ_1	θ_2	$E_{\text{эфф}}$, кал/моль	γ_1	β^*
	расч.	эксп.	расч.	эксп.					
5	1950		1700		1.01	1.07	24390	0.25	0.15
10	1800		1590		0.99	1.05	24038	0.22	0.13
20	1650		1470		0.97	1.03	24038	0.18	0.12
30	1550		1390		0.96	1.02	23923	0.16	0.12
40	1500		1350		0.96	1.02	23980	0.15	0.11
50	1460		1310	1330 ¹⁾	0.97	1.00	24096	0.14	0.11
80	1405	1450	1270	1260 ²⁾	0.97	1.01	24096	0.14	0.11
100	1350		1225	1215 ¹⁾	0.97	1.03	24096	0.13	0.10
150	1285		1170	1170 ¹⁾	0.97	1.04	23809	0.12	0.10
200	1250		1140	1130 ¹⁾	0.96	1.07	23809	0.11	0.09

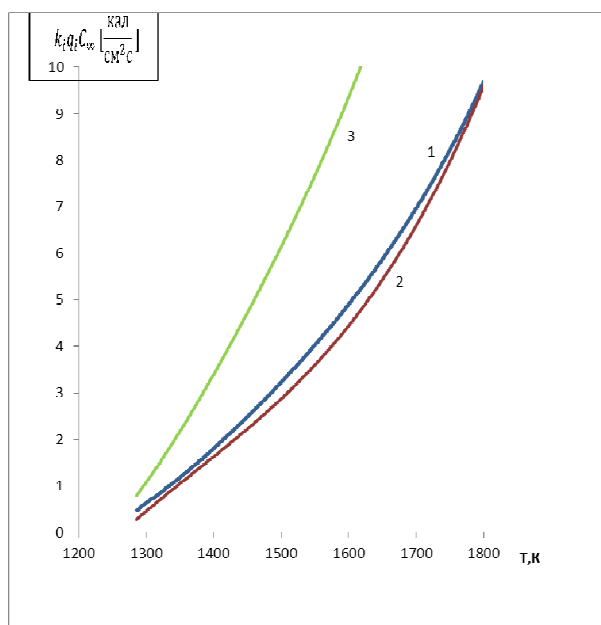


Рис.1 Зависимость скорости тепловыделения от температуры поверхности. 1 - реакция $CO + O_2 = CO_2$; 2 - реакция $2C + O_2 = 2CO$; 3 - обе реакции.

Иллюстрацией соизмеримости тепловых вкладов от двух параллельных реакций углерода антрацита с кислородом воздуха являются кривые зависимости скоростей тепловыделения на единицу поверхности частицы от температуры поверхности – рис.1.

Зависимости температур воспламенения частиц от их диаметра в воздухе при различных вариантах протекания гетерогенного реагирования на поверхности представлены на рис.2.

2. Анализ результатов расчета. Сопоставление с экспериментом.

1) Значение β^* , как показывает расчет, много меньше единицы, это значит, что мы можем пользоваться разложением экспоненты по методу Франк-Каменецкого и использовать для расчетов T_g приближенную формулу (7).

2) Малость значения γ_1 позволяет пренебречь вторым уравнением и решать задачу только по тепловому уравнению даже при увеличении выгорания углерода за счет реакции $2C + O_2 = 2CO$. Заметим, что по мере уменьшения размеров частиц значение γ_1 растет. Это значит, что процесс воспламенения приближается к вырождению: растущие по мере уменьшения d_0 теплотери требуют компенсации за счет повышения скорости тепловыделения. Это ведет к росту T_g и дополнительному расходу горючего. То есть при росте γ_1 увеличивается и докритическая полнота превращения горючего. Влияние этих факторов приводит к тому, что пренебрежение выгоранием частицы - уравнение (2) в исходной системе уравнений - становится некорректным. Как видно из расчетов, решение полной системы уравнений требуется для размера частиц $d_0 < 5$ мкм.

3) Значение θ_1 , при воспламенении близко к единице, а θ_2 даже несколько пре-

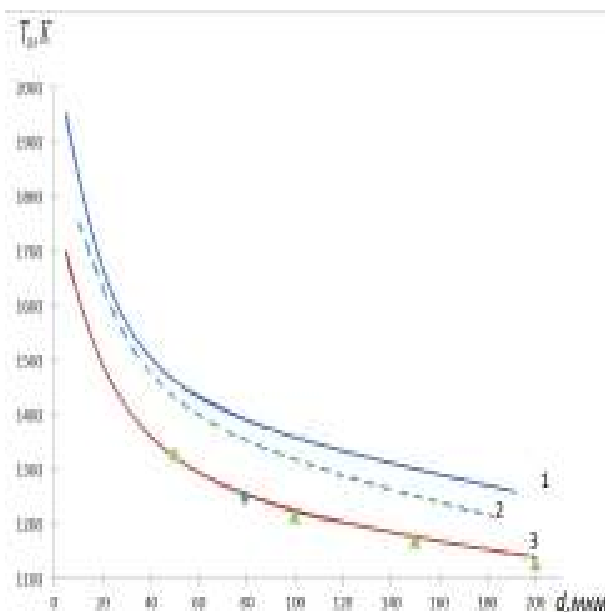


Рис.2 Зависимость температуры воспламенения частиц от их диаметра.

1 - расчет для одной реакции $2C + O_2 = 2CO$;

2 - расчет для одной реакции $C + O_2 = CO_2$;

3 - расчет для двух реакций;

4 - расчет для двух реакций с использованием приближенного разложения экспоненты по методу Франка – Каменецкого;

экспериментальные данные: \diamond - [2]; Δ - [8].

вышает ее, то есть оба продукта CO и CO_2 обеспечивают тепловой вклад (Q^+ , необходимый для преодоления теплотерь и воспламенения частиц.

4) Обращает на себя внимание то, что комплекс $E_{эфф} = \frac{k_1 q_1 E_1 + k_2 q_2 E_2}{k_1 q_1 + k_2 q_2}$ практиче-

ски не зависит от температуры и играет роль эффективной энергией активации $E_{эфф} = 23950$, что близко к среднеарифметическому выражению $(E_1 + E_2)/2 =$

$24000 \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right]$. Это значение $E_{эфф}$ можно использовать для оценки температу-

ры поверхности частицы (см.(6)).

5) Из рис.1 видно, что с уменьшением d_0 и, соответственно ростом T , доля CO в реагировании углерода с O_2 растет, что соответствует термодинамике. При этом, как при низких T_s (большие d_0), так при высоких (малые d_0), тепловой вклад от обеих реакций соизмерим, то есть пренебрегать той или иной химической реакцией нецелесообразно.

6) На рис.2 приведены экспериментальные данные [7, 2], для антрацита, воспламеняемого в воздухе. Как видно, согласование опытных и расчетных данных с кривой, считанной для параллельных химических реакций лучше, чем с кривой, рассчитанной для одной химической реакции $C + O_2 = CO_2$.

7) Температура воспламенения при параллельных химических реакциях меньше чем температура воспламенения в случае одной химической реакции из – за того, что на той же поверхности включен еще один источник тепловыделения – химическая реакция до CO . Так как скорости тепловыделения от обеих реакций близки во всем диапазоне температур поверхностей частиц горючего при вариации их размеров, произошло практически удвоение Q^+ , что и привело к снижению температуры воспламенения соответственно увеличению предэкспонента в два раза.

8) Заметим, что при существенном отличии k_1q_1 и k_2q_2 , что абсолютно реально для иных типов углей, тепловой вклад химических реакций будет заметно отличаться при различных температурах и, соответственно, будет разным соотношение (CO/CO_2). В такой ситуации может появиться возможность пренебрежения вкладом той или иной реакцией при анализе процесса воспламенения частиц горючего.

9) Хорошее согласование расчетов с экспериментом показывает, что принятая здесь модель работоспособна, и пренебрежение химической реакцией до CO заведомо завышает расчетные температуры воспламенения частиц антрацита, что может негативным образом повлиять на прикладные аспекты.

Литература:

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – Москва: Наука. – 1987. – 502 с..
2. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. – Москва, АН СССР. – 1958. – 174 с.
3. Хзмяян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. – Энергия, М. – 1976. 484 с.
4. Золотко А.Н., Клячко Л.А. Критические условия в гетерогенных системах с параллельными реакциями. – Физика горения и взрыва. – 1979. – № 3. – С. 3 -10.
5. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Дибрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва // под ред. Фролова Ю.В. – Москва, Наука. – 1981. – 478 с.
6. Калинин В.В. Высокотемпературный теплообмен, критические явления при фазовых и химических превращениях в дисперсных системах: автореф. дис...д-ра физ-мат.наук: 01.04.14. – Одеса, 1996. – 32 с.
7. Крайнов А.Ю., Баймлер В.А. Критические условия воспламенения искрой смеси газообразного окислителя и горючего с реагирующими частицами. – ФГВ. – Т. 38, №.4. – 2002. – С. 30 – 37.
8. Киро С.А. Критические явления в дисперсных гетерогенных системах со стадийным образованием конечных продуктов. – Канд. диссертация, Одеса, 1983. – С. 1 – 45.

Золотко А.Н., Ушакова Н.А., Демирова М.В.

Гетерогенне займання одиночної частинки з паралельними хімічними реакціями на її поверхні

АНОТАЦІЯ

Розроблена модель займання частинок вугілля (антрациту) при наявності двох паралельних реакцій на їх поверхні. Отримані аналітичні вирази для розрахунку критичних умов займання частинок. Результати розрахунків температур займання частинок різних розмірів в повітрі добре узгоджуються з експериментом. Згідно з розрахунками температур займання частинок вугілля показано, що необхідно враховувати утворення обох продуктів реагування (CO та CO₂).

Zolotko A.N., Ushakova N.A., Demirova M.V.

Heterogeneous self-ignition of single particle with parallel chemical reactions on its surface

SUMMARY

The model of ignition of coal particles with taking in to account two different parallel reactions on its surface is developed. Analytical expressions for calculation of critical conditions of particle ignition are obtained. The results of calculations of ignition temperatures for two different particle sizes in air are in good agreement with experimental data. It is shown that the formation of both reaction product (CO and CO₂) should be considered while calculating the ignition temperatures of coal particles.