

Калинчак В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Зуев А.А., Огороднюк В.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
кафедра теплофизики, НИЛ-5*

Горение и самопроизвольное потухание пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях при различных начальных температурах

Анализируется влияние начальной температуры пористой углеродной частицы различной пористости на характеристики временных зависимостей температуры, диаметра и плотности частицы при самопроизвольных и вынужденных переходах на высокотемпературные режимы тепломассообмена и кинетики химических реакций. Показано, что температура и время горения, диаметр частицы при самопроизвольном потухании практически не зависят от начальной температуры частицы. В отличие от самопроизвольного воспламенения при вынужденном зажигании после самопроизвольного потухания диаметр и плотность частицы практически перестают изменяться. В результате чего остаются частицы одинакового диаметра, но разной плотности. Анализ значений диффузионно-кинетических отношений показал на соизмеримость вкладов в тепломассообмен частицы с окружающим газом каждой из двух основных гетерогенных реакций окисления углерода.

Следует отметить возрастающий интерес к механизмам образования и горения углеродных частиц с газами, несмотря на обширное количество работ, сделанных в предыдущие годы. В настоящее время интенсивно продолжают работы по исследованию механизмов химических реакций различных модификаций углерода с различными окислителями в газовой фазе, а также образования углеродных частиц в виде фуллеренов, нанотрубок и сажи [1 – 5].

В зарубежной литературе в последнее время внимание исследователей смещается к изучению химических процессов при относительно низких температурах ~ 1000 К [6]. При сравнительно невысоких температурах тепловыделение и израсходование углеродного материала за счет химических реакций внутри пор частицы в зависимости от их удельной поверхности может на порядок превышать гетерогенное тепловыделение на поверхности частицы.

Важной задачей теоретического исследования является учет теплопотерь излучением и стефановского течения, способных заметно влиять на характеристики высокотемпературного тепломассообмена и самопроизвольного потухания пористых углеродных частиц при различных температурах частицы [7].

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 потухание.

Известно, что углеродные частицы в воздухе комнатной температуры нельзя перевести на квазистационарный высокоскоростной режим тепломассообмена. Как отмечалось в [8], в определенных границах исходных параметров системы «частица – газообразная среда» переход на высокоскоростной режим

окисления достигается путем увеличения концентрации окислителя и начальной температуры частицы выше критического значения. Это дает возможность сэкономить на нагреве большой массы газообразной среды.

Поэтому целью данной работы стало исследование временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой углеродной частицы в азотно-кислородных смесях при различных начальных температурах частицы.

1. Кинетика окисления углеродных частиц. При окислении пористой углеродной частицы в сухом воздухе протекают параллельные экзотермические гетерогенные реакции с кислородом воздуха:



эндотермическая гетерогенная химическая реакция с газообразной двуокисью углерода CO_2



Химическая реакция (III) существенно влияет на тепломассообмен углеродной частицы с окружающим газом только при высоких температурах, что объясняется большой энергией активации реакции и относительно малой концентрацией CO_2 на поверхности частицы.

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы по кислороду (масса кислорода, реагирующая за единицу времени и рассчитанная на единицу внешней поверхности) определяется скоростями химического реагирования по каждой из реакций (I) и (II) на внешней поверхности частицы и на поверхности пор внутри частицы:

$$\begin{aligned} W_{O_2} &= (W_{O_2})_{I,s} + (W_{O_2})_{II,s} + (W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,v}, \quad (1) \\ (W_{O_2})_{I,s} &= k_1 \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (W_{O_2})_{II,s} = k_2 \rho_{gs} C_{O_2s}, \\ (W_{O_2})_{I,v} &= \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad (W_{O_2})_{II,v} = \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{gs} \langle C_{O_2} \rangle_v, \\ k_1 &= k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \\ W_{O_2} &= (k_1 + k_2) \rho_{gs} \left[C_{O_2s} + \frac{F_v d}{6} \langle C_{O_2} \rangle_v \right]. \end{aligned}$$

Здесь $(W_{O_2})_{I,s}$, $(W_{O_2})_{II,s}$ – скорости химических реакций по кислороду (I) и (II) на внешней поверхности частицы, кг/(м²с); $(W_{O_2})_{I,v}$, $(W_{O_2})_{II,v}$ – скорости химических реакций по кислороду (I) и (II) на поверхности пор, кг/(м²с); k_1 , k_2 – константы скоростей химических реакций (I) и (II) м/с; k_{01} , k_{02} – предэкспоненциальные множители, м/с; E_1 , E_2 – энергии активации, Дж/моль; T – средняя по объему температура частицы, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); C_{O_2s} – относительная массовая концентрация кислорода на поверхности частицы; $\langle C_{O_2} \rangle_v$ – среднее значение относительной массовой концен-

трации кислорода внутри частицы в порах, d – диаметр частицы, м; ρ_{gs} – плотность газа на поверхности частицы, кг/м³; F_v – удельная поверхность пор, м²/м³.

Анализ экспериментальных данных по реагированию углеродных топлив с кислородом [9] показал, что имеет место связь энергии активации и предэкспоненциального множителя для разных реакций:

$$\lg k_{0i} = 0.2 \cdot 10^{-4} E_i + 2.$$

На основании исследований Л. А. Вулиса, В. В. Померанцева можно принять следующее соотношение между значениями энергий активации разных реакций:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{E_{2C+O_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 1.1.$$

Скорость химического превращения углерода в газообразные компоненты (масса углерода, реагирующая за единицу времени и рассчитанная на единицу внешней поверхности) на внешней поверхности частицы $W_{C,s}$ и на поверхности пор $W_{C,v}$ определяется скоростями химических реакций (I) и (II) по кислороду:

$$W_{C_s} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,s} + 2(W_{O_2})_{II,s} \right] = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} C_{O_2s},$$

$$W_{C_v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,v} + 2(W_{O_2})_{II,v} \right] = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} \frac{F_v d}{6} \langle C_{O_2} \rangle_v.$$

Здесь M_C , M_{O_2} – молярные массы углерода, кислорода, кг/кмоль.

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы является суммой скоростей реагирования на поверхности частицы $W_{C,s}$ и внутри частицы $W_{C,v}$:

$$W_C = W_{C_s} + W_{C_v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{F_v d}{6} \frac{\langle C_{O_2} \rangle_v}{C_{O_2s}} \right] \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (2)$$

$$W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_C \frac{\pi}{6} d^3 \right), \quad W_{C,s} = -\frac{1}{2} \rho_C \frac{\partial d}{\partial t}, \quad W_{C,v} = -\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_C}{\partial t}.$$

Таким образом, уменьшение со временем диаметра и плотности пористой частицы в результате реагирования с кислородом воздуха представим в виде

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

$$\frac{\partial \rho_C}{\partial t} = -\frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} F_v \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad \rho_C(t=0) = \rho_{Cb}, \quad (4)$$

где d_b – начальный диаметр частицы, м; ρ_{Cb} – начальная плотность частицы, кг/м³.

Следовательно, для окончательного определения скорости изменения диаметра и плотности углеродной частицы необходимо найти концентрации кислорода на поверхности частицы и внутри пор.

2. Решение задачи внутренней диффузии. Радиальное распределение по объему частицы относительной концентрации кислорода найдем из решения задачи диффузии при наличии химических реакций (I) и (II) внутри частицы:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_V \rho_{gs} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right) - F_V (k_1 + k_2) \rho_{gs} C_{O_2} = 0, \quad (5)$$

$$4\pi r^2 D_V \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad C_{O_2}(r=r_s) = C_{O_2,s}.$$

Решение задачи (5) имеет вид

$$C_{O_2}(r) = C_{O_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{\text{sh} \left(Se_v \frac{r}{r_s} \right)}{\text{sh} Se_v}, \quad (6)$$

$$Se_v = \sqrt{\frac{F_V r_s^2 (k_1 + k_2)}{D_V}},$$

где r, r_s – радиальная координата и радиус внешней поверхности частицы, м; D_V – коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м²/с, Se_v – число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода внутри пор частицы.

Среднее значение концентрации кислорода в объеме пор найдем из условия полного реагирования кислорода, который проник внутрь частицы:

$$(W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,v} = -D_V \rho_{gs} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r_s=0} = (k_1 + k_2) \rho_{gs} \frac{F_V d}{6} \langle C_{O_2} \rangle_v.$$

Используя (6), получим

$$\langle C_{O_2} \rangle_v = C_{O_2,s} \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \frac{6}{F_V d}, \quad k_v = \frac{2D_V}{d} (Se_v \text{cth} Se_v - 1), \quad (7)$$

где k_v – эффективная константа внутреннего реагирования; м/с.

Таким образом, концентрация кислорода в середине пор частицы определяется концентрацией кислорода на поверхности частицы и удельной поверхностью пор. Суммарная скорость химического превращения пористой углеродной частицы в газообразные компоненты, с учетом (2) и (7), примет вид:

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} C_{O_2,s}. \quad (8)$$

3. Решение задачи массо- и теплообмена пористой частицы с газом. В результате химических превращений на поверхности частицы при появлении газов CO и CO_2 и исчезновении окислителя O_2 возникает стефановское течение, которое направлено в данном случае от поверхности частицы.

С учетом стефановского течения полный массовый поток азота (нейтрального компонента) равен нулю:

$$I_{N_2} = 4\pi r^2 D_{N_2} \rho_g \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} - 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{N_2} = 0, \quad (9)$$

где ρ_g – средняя плотность газа внутри приведенной пленки, кг/м³; T_g – температура газа вдали от частицы, К.

Массовый поток кислорода через любую сферическую поверхность в пределах приведенной пленки равен суммарной скорости химического реагирования пористой углеродной частицы по кислороду W_{O_2} на всей поверхности частицы:

$$I_{O_2} = 4\pi r_s^2 W_{O_2},$$

$$I_{O_2} = 4\pi r^2 D_{O_2} \rho_g \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} - 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{O_2} = 4\pi r_s^2 (k_1 + k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s}. \quad (10)$$

Аналогично для массовых потоков двуокиси и окиси углерода I_{CO_2} и I_{CO} запишем

$$I_{CO_2} = -4\pi r^2 D_{CO_2} \rho_g \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_1 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (11)$$

$$I_{CO} = -4\pi r^2 D_{CO} \rho_g \frac{\partial C_{CO}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{CO} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_2 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s}. \quad (12)$$

Здесь U_r – скорость стефановского течения на поверхности радиуса r , м/с; $D_{O_2}, D_{CO_2}, D_{CO}, D_{N_2}$ – коэффициенты диффузии кислорода, углекислого газа, окисла углерода и азота в газе, м²/с.

Используем условие постоянства давления в любой точке пространства вокруг частицы, что эквивалентно $C_{O_2} + C_{CO_2} + C_{CO} + C_{N_2} = 1$. Предположим, что коэффициенты диффузии компонентов газовой смеси практически равны

$$D_g = D_{O_2} = D_{CO_2} = D_{CO} = D_{N_2}.$$

Таким образом, из (9) – (12) получим, что массовая скорость стефановского течения U_s на поверхности частицы определяется скоростью химического превращения пористой углеродной частицы в газообразные компоненты

$$I_{CO_2} + I_{CO} - I_{O_2} - I_{N_2} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s},$$

$$4\pi r^2 \rho_g U_r = 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s = 4\pi r_s^2 W_C. \quad (13)$$

Тепловой поток через любую поверхность радиуса r в пределах приведенной пленки связан со скоростью стефановского течения:

$$\mathcal{Q}_g = -4\pi r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r c_g T_g = 4\pi r_s^2 q_g, \quad (14)$$

где T_g – температура газа на расстоянии r от центра частицы, К; q_g – плотность теплового потока на поверхности частицы, Вт/(м²·К).

Используя полученное выражение для скорости стефановского потока, можно из (9) – (14) в общем виде получить профили концентраций газообразных компонентов и температуры газа внутри приведенной пленки:

$$\frac{T_g - T_{gs}}{T_{g\infty} - T_{gs}} = \frac{C_i - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}} = \frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}, \quad (15)$$

$$C_i(r=r_s) = C_{is}, \quad C_i(r=r_f) = C_{i\infty},$$

$$T_g(r=r_s) = T_{gs} = T \quad \text{и} \quad T_g(r=r_f) = T_{g\infty},$$

$$\xi = \xi_s \frac{r_s}{r}, \quad \xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f}, \quad \xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} d}{D_g Nu \rho_g},$$

$$\frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu}{Nu - 2}, \quad \beta = \frac{D_g Nu}{d} = \frac{\alpha}{\rho_g c_g}, \quad D_g = a_g, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

$$c_g = c_{g0} + 0.125(T_* - T_0), \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n, \quad T_* = \frac{T_{gs} + T_{g\infty}}{2}, \quad T = T_{gs}.$$

Здесь ξ_s – безразмерная скорость стефановского течения на поверхности частицы; β – коэффициент массопереноса кислорода в газе, м/с; α – коэффициент теплообмена частицы с газом, Вт/(м²·К); λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К); Nu – число Нуссельта.

Подстановка (15) в (10) с учетом (13) дает уравнение для определения концентрации кислорода на поверхности углеродной частицы:

$$1 + \psi C_{O_2s} = (1 + \psi C_{O_2\infty}) \exp(-\xi_s), \quad (16)$$

$$\psi = \frac{M_c}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2}, \quad \xi_s = \frac{M_c}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2s}.$$

Для практически важных значений диаметров и температур углеродных частиц величина безразмерной скорости стефановского течения $\xi_s \ll 1$. Поэтому, используя это условие, из (16) концентрацию кислорода на поверхности частицы представим в виде

$$C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \frac{\beta \rho_g}{\beta \rho_g + (k_1 + k_2 + U_{sk} + k_v) \rho_{gs}} \quad \text{или} \quad C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}},$$

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

$$Se_{s1} = \frac{k_1 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{s2} = \frac{k_2 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{sv} = \frac{k_v \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{sf} = \frac{U_{sk} \rho_{gs}}{\beta \rho_g}.$$

Здесь U_{sk} – скорость стефановского течения на поверхности углеродной частицы при протекании химических реакций в кинетической области. 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.

Плотность теплового потока на поверхности частицы q_g находим после подстановки (15) в (14), с учетом (13):

$$q_g = \alpha(T - T_g) + U_s \rho_{gs} c_g T_*$$

4. Динамика изменения температуры частицы со временем. Изменение средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением при протекании химических реакций, теплообменом частицы с газом и стенками реакционной установки:

$$\frac{c_c \rho_c d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_{ch} - q_g - q_w, \quad T(t=0) = T_b, \quad (17)$$

где c_c – удельная теплоемкость частицы; ρ_c – плотность частицы; T_b – начальная температура частицы; t – время.

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

$$q_{ch} = Q_1(W_{O_2})_{I,s} + Q_2(W_{O_2})_{II,s} + Q_1(W_{O_2})_{I,v} + Q_2(W_{O_2})_{II,v},$$

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

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

Плотность теплообмена излучением частицы со стенками q_w определяется согласно законам Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

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

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

Таким образом, уравнения (3), (4), (17) позволяют проанализировать влияние начальной температуры пористой углеродной частицы на характеристики высокотемпературного теплообмена с окружающим газом.

5. Анализ влияния начальной температуры частицы. Рассмотрим одиночную пористую углеродную частицу. Расчеты проводились для кокса антрацита марки АШ при следующих параметрах: $Q_1 = 12.343$ МДж/кг O_2 , $Q_2 = 6.844$ МДж/кг O_2 ; $E_1 = 140030$ Дж/моль; $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8}$ м²/с. Постоянные: $\rho_{g0} = 0.277$ кг/м³; $\lambda_{g0} = 8.19 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К); $c_{g0} = 1110$ Дж/(кг·К); $T_0 = 1273$ К; $c_c = 947$ Дж/(кг·К); $\rho_{cb} = 1440$ кг/м³; $\varepsilon = 0.78$; $Nu = 2$; $n = 0.75$. На применимость используемой модели и взятых параметров указывает удовлетворительное согласование экспериментальных и теоретических временных зависимостей температуры углеродной частицы размером 505 мкм (рис. 1): в частности, по времени горения для частицы с удельной пористостью $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹.

На рис. 2. изображены временные зависимости температуры, диаметра, производной температуры и плотности пористой частицы при разных ее начальных температурах. Длительность начальной стадии, когда температура частицы повышается и достигает квазистационарного значения, определялась как

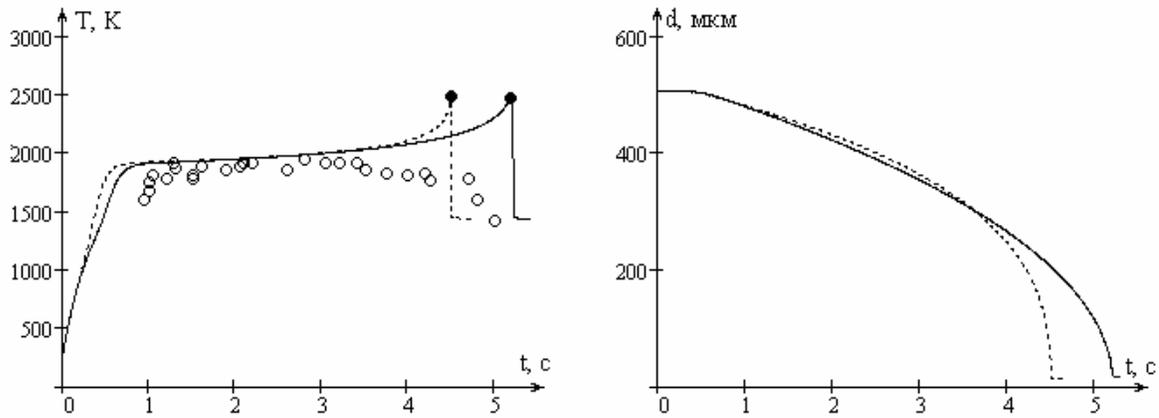


Рис. 1. Временные зависимости температуры и диаметра пористой углеродной частицы:
 $d_b = 505$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1400$ К, $C_{O_2\infty} = 0.23$, $T_b = 300$ К при
 $F_v = 2 \cdot 10^4$ м⁻¹ (сплошная), $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹ (пунктир). о – эксперимент [10].

Таблица 1. Влияние начальной температуры на период индукции, максимальную температуру и время горения, критические значения диаметра и плотности d_e и ρ_e плотной и пористой углеродной частицы
 $d_b = 100$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1400$ К, $C_{O_2\infty} = 0.23$.

	T_b, K				F_v, M^{-1}
	300	1000	1400	2000	
t_{ind}, MC	54.2	40.5	28.3	14.6	$3 \cdot 10^7$
	73.1	59.2	39.2	14.6	$2 \cdot 10^4$
	74.3	60.4	40.0	14.6	0
T_{max}, K	2504	2504	2504	2504	$3 \cdot 10^7$
	2473	2473	2473	2473	$2 \cdot 10^4$
	2472	2472	2472	2472	0
t_{bur}, MC	138	138	139	146	$3 \cdot 10^7$
	150	150	150	158	$2 \cdot 10^4$
	150	150	151	159	0
d_e, MKM	14.7	14.7	14.7	14.7	$3 \cdot 10^7$
	17.9	17.9	17.9	17.8	$2 \cdot 10^4$
	18.0	17.9	17.9	17.9	0
$\rho_e, KГ/M^3$	633	636	638	651	$3 \cdot 10^7$
	1411	1411	1412	1413	$2 \cdot 10^4$
	1440	1400	1400	1400	0

период индукции t_{ind} . Моментом достижения квазистационарного значения температуры и окончания периода индукции выбиралось следующее условие

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

Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводило к медленному росту квазистационарной температуры горения. Это связано с тем, что с учетом теплотерь излучением общие теплотери с уменьшением диаметра частицы увеличиваются не так быстро, как тепловыделение за счет

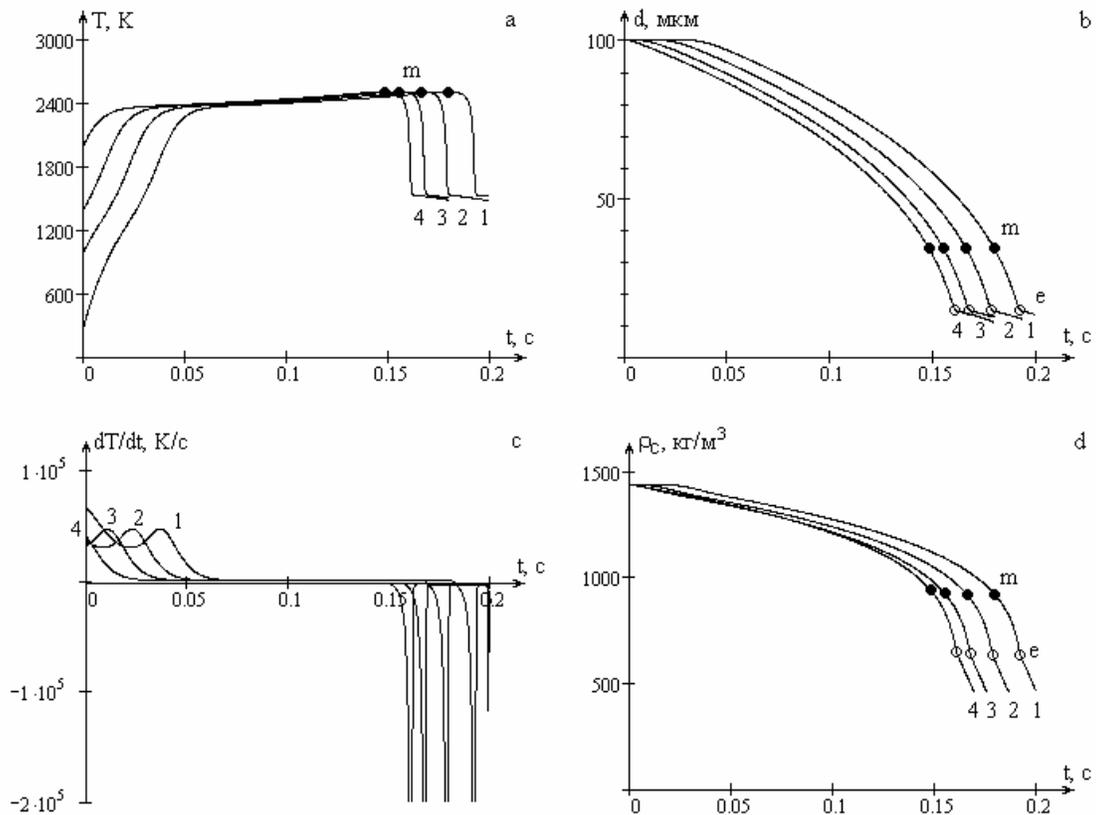


Рис. 2. Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы:
 $d_b=100$ мкм, $T_{g\infty}=T_w=1400$ К, $F_v= 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2\infty} = 0.23$,
 1) $T_b = 300$ К, 2) $T_b = 1000$ К, 3) $T_b = 1400$ К, 4) $T_b = 2000$ К.

увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности частицы. При достижении максимальной температуры горения эти скорости сравниваются. И дальнейшее понижение температуры горения связано с преобладающим увеличением общих теплотерь над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы. Во время протекания высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю. Следовательно, для определения температуры горения частицы можно применить стационарную задачу теплопроводности.

При достижении критических значений d_e и ρ_e наступало резкое уменьшение температуры частицы. Таким образом, происходило самопроизвольное потухание пористой углеродной частицы. Длительность стадии от начала квазистационарного высокотемпературного окисления до момента самопроизвольного потухания определялась как время горения t_{bur} . За момент самопроизвольного потухания (т. е) считалось достижение минимума на временной производной температуры.

При данных условиях, когда пористая частица самопроизвольно переходит с низко- на высокотемпературный режим окисления и высокоскоростной режим тепломассообмена, начальная температура оказывает значительное влия-

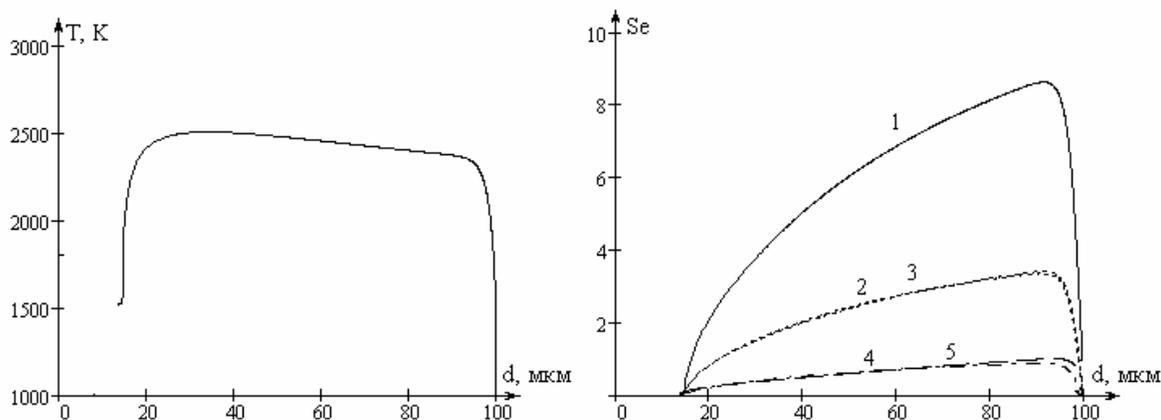


Рис. 3. Фазовые зависимости температуры и диффузионно-кинетических отношений от диаметра частицы при $d_b = 100$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1400$ К, $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2,\infty} = 0.23$

1) Se ; 2) Se_{s1} ; 3) Se_{s2} ; 4) Se_{sf} ; 5) Se_{sv} .

ние на величину периода индукции (табл. 1) и незначительное на характеристики высокотемпературной стадии (рис. 2). Величина периода индукции монотонно, практически линейно, уменьшается с ростом начальной температуры.

Реагирование в порах понижает период индукции приблизительно в полтора раза при высокой пористости частицы ($3 \cdot 10^7$ м⁻¹) и практически не влияет – при низкой ($2 \cdot 10^4$ м⁻¹).

За время индукции диаметр и плотность частицы остаются практически неизменными. Поэтому высокотемпературные процессы на поверхности частицы по окончании периода индукции протекают независимо от предыстории, что отображается в неизменных температуре и времени горения. Самопроизвольное потухание углеродной частицы (т. e) происходит вследствие достижения диаметра и плотности частицы критических значений. На начальной стадии, когда плотность частицы за счет реакций внутри пор частицы значительно не уменьшилась, квадрат диаметра частицы изменяется практически по линейному закону.

Скорость изменения диаметра и плотности частицы перед моментом потухания заметно возрастает. Это связано с обратной зависимостью скорости изменения диаметра (плотности) от плотности (диаметра) частицы (см. (3) и (4)).

Характеристики самопроизвольного потухания (т. e) в случае самопроизвольных переходов слабо зависят от пористости образца при незначительных значениях удельной поверхности пор (табл. 1). При значениях $F_v > 2 \cdot 10^4$ м⁻¹ диаметр и плотность частицы становятся существенно меньше значений, соответствующие плотной частице.

На рис. 3. представлены фазовые диаграммы в виде зависимостей температуры и диффузионно-кинетического отношения от диаметра. С уменьшением диаметра частицы на стадии высокотемпературного окисления температура частицы медленно монотонно увеличивается, а общее число Семенова уменьшается. Самопроизвольное потухание частицы происходит практически в ки-

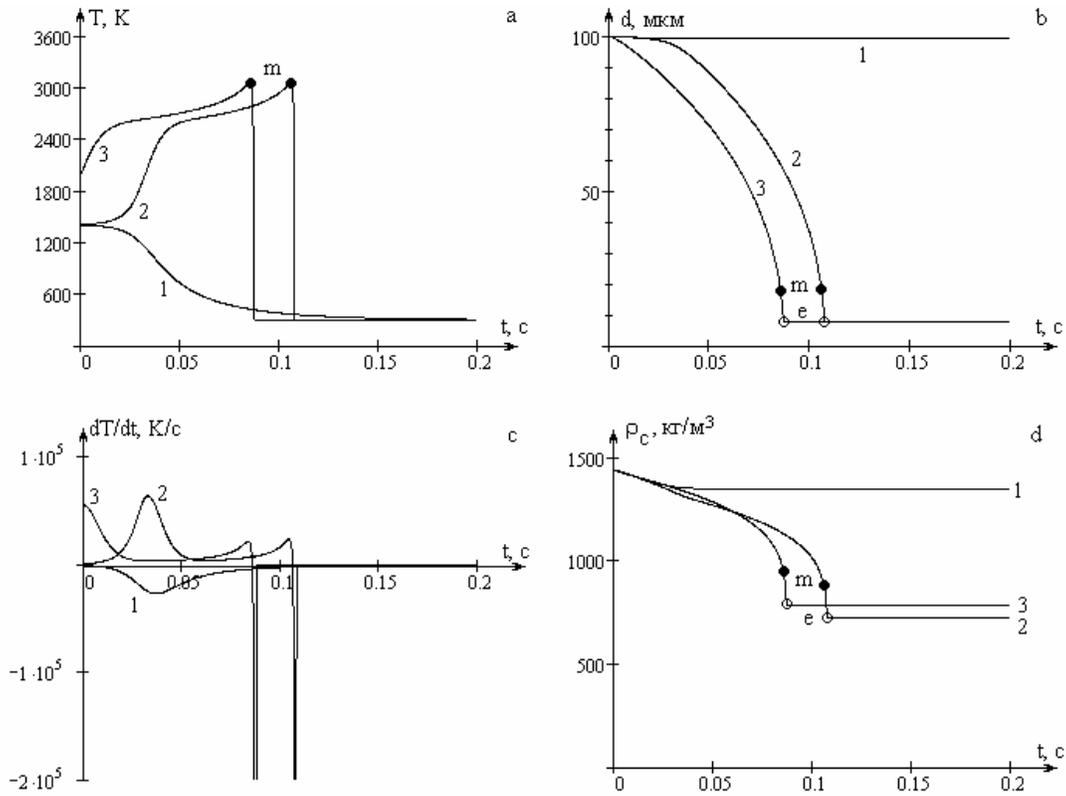


Рис. 4. Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы:
 $d_b=100$ мкм, $T_{g\infty}=T_w=300$ К, $F_v= 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2\infty}=0.50$,
 1) $T_b = 1400$ К, 2) $T_b = 1410$ К, 3) $T_b = 2000$ К.

нетическом режиме ($Se < 0.25$), а не в диффузионном, как это утверждается в специальной литературе.

При полученных высоких температурах образование оксида углерода CO и диоксида CO_2 на поверхности частицы идет с соизмеримыми скоростями. Общее тепловыделение на поверхности частицы в режиме высокотемпературного окисления более чем в 8 раз превышает тепловыделение внутри частицы. Дополнительное исследование временных зависимостей (рис.2) показало, что число Семенова Se_v на протяжении всего процесса изменяется от 10^4 до 10 (при $F_v > 2 \cdot 10^4$ м⁻¹). Это позволяет представить 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, с учетом теплотерь излучением, из равенства скоростей изменения общих теплотерь и тепловыделения при изменении диаметра ($\partial q_{ch}/\partial d = \partial(q_g + q_w)/\partial d$) и условия стационарности определим максимальную температуру горения пористой углеродной частицы из выражения:

Таблица 2. 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, $C_{O_2\infty} = 0.50$.

	T _b , К			F _v , м ⁻¹
	1410	1650	2000	
t _{ind} , мс	45.0	20.9	14.4	3·10⁷
	–	27.9	14.6	2·10⁴
	–	28.7	14.6	0
T _{max} , К	3055	3055	3055	3·10⁷
	–	3031	3031	2·10⁴
	–	3031	3031	0
t _{bur} , мс	62.2	68.7	72.5	3·10⁷
	–	70.8	76.6	2·10⁴
	–	70.7	76.7	0
d _e , мкм	7.9	7.9	7.9	3·10⁷
	–	8.6	8.6	2·10⁴
	–	8.7	8.7	0
ρ _e , кг/м ³	727	779	785	3·10⁷
	–	1417	1418	2·10⁴
	–	1440	1440	0

$$T_{\max} = T_g + \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) C_{O_2\infty}}{c_g (k_1 + k_2 + k_v)} \left[1 - \sqrt{\frac{\varepsilon \sigma (T_{\max}^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} C_{O_2\infty}}} \right]^2.$$

Из-за относительно малого вклада при высоких температурах в общее тепловыделение реагирования внутри частицы, максимальная температура пористой частицы увеличивается на 30 К по сравнению с плотной частицей.

После самопроизвольного потухания, из-за высокой квазистационарной температуры (близкой к температуре нагретого газа), скорость изменения диаметра и плотности остаются довольно существенными (рис. 2). Углеродная час-

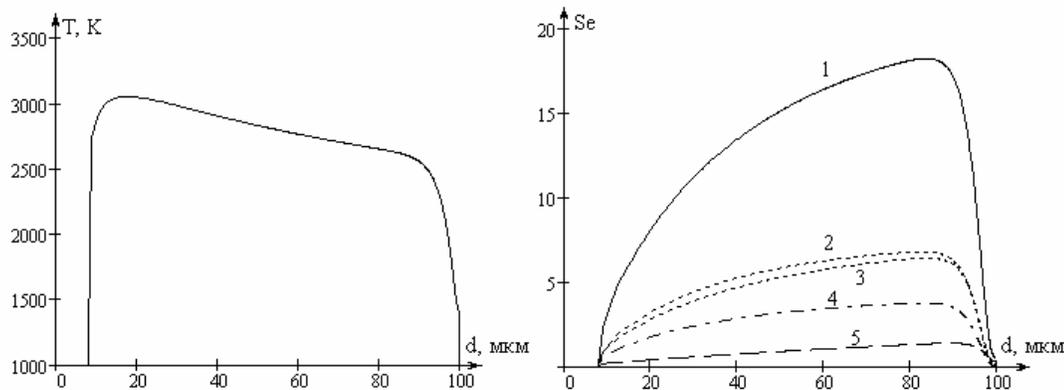


Рис. 5. Фазовые зависимости температуры и диффузионно-кинетических отношений от диаметра частицы при $d_b = 100$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 300$ К, $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2\infty} = 0.50$; 1) Se; 2) Se_{s1} ; 3) Se_{s2} ; 4) Se_{sf} ; 5) Se_{sv} .

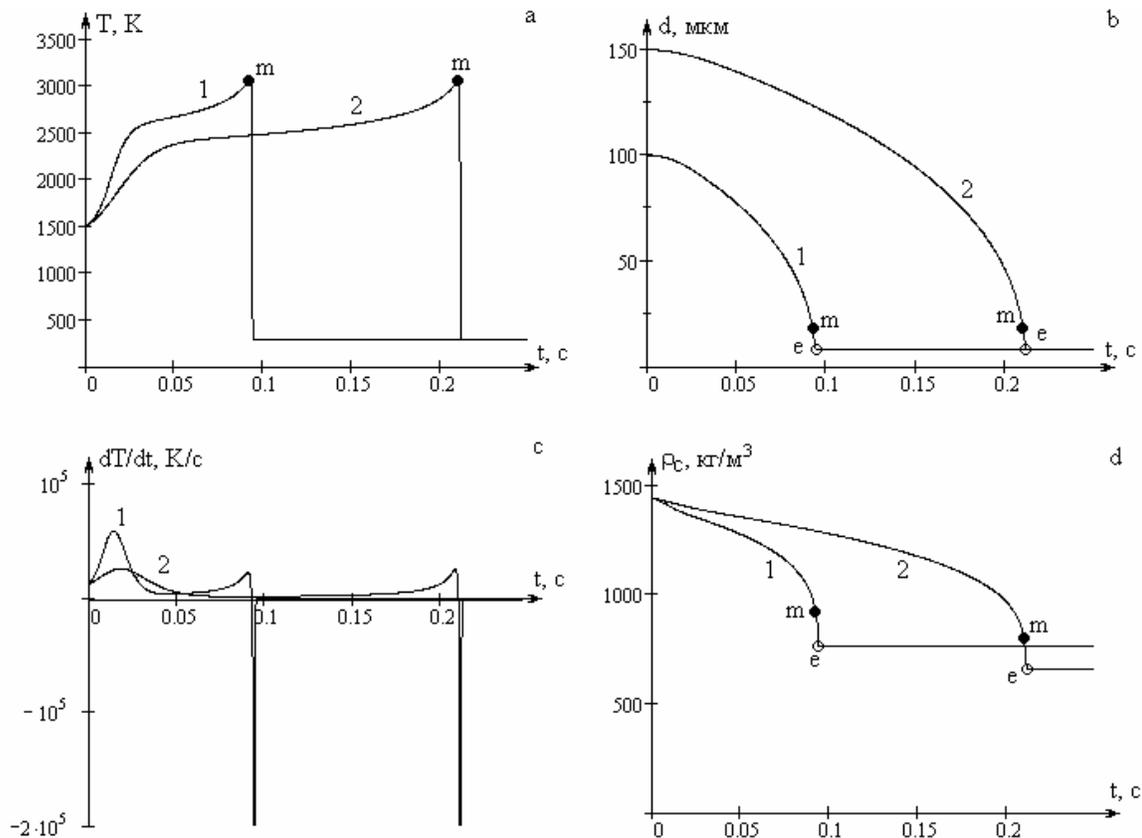


Рис. 6 Временные зависимости температуры частицы, временной производной температуры, диаметра и плотности частицы при $T_{\infty} = T_g = 293 \text{ K}$, $C_{O_2, \infty} = 0.50$; $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$: 1) $d_b = 100 \text{ мкм}$, 2) $d_b = 150 \text{ мкм}$.

тица продолжает окисляться. Ее диаметр и плотность стремятся к нулю.

Анализ временных зависимостей температуры, ее временной производной, диаметра и плотности пористой углеродной частицы показал, что углеродная частица в азотно-кислородной смеси комнатной температуры (рис. 4, кривая 1) самопроизвольно не может перейти на высокотемпературные режимы окисления. Для такого перехода необходимо повысить начальную температуру частицы выше критического значения (рис. 4, кривые 2, 3).

Как и в случае самопроизвольных переходов на высокотемпературный режим (рис 2.), при вынужденном переходе максимальная температура горения, диаметр частицы при потухании не зависит от начальной температуры частицы (табл. 2). В тоже время плотность частицы после потухания и время горения слабо увеличиваются с ростом начальной температуры. Тепловыделение внутри пор на порядок меньше, чем на поверхности частицы; вклад за счет первой и второй реакций соизмерим (рис. 5).

Зависимость периода индукции от начальной температуры частицы имеет некоторые особенности: 1) резкое падение периода индукции с ростом начальной температуры вблизи критического значения; 2) практически линейное уменьшение периода индукции при больших начальных температурах частицы.

Установлено, что при сравнительно небольших значениях удельной поверхности пор критическое значение начальной температуры частицы практически не отличается от соответствующего значения плотной углеродной частицы. При высоких значениях удельной поверхности пор понижение критического значения начальной температуры частицы значительно. Например, для двух пористых углеродных частиц с удельной поверхностью пор $2 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ отличие критических значений начальной температуры составляет больше 200 К.

На рис. 6 представлены временные зависимости температуры, диаметра, плотности углеродных частиц различных начальных диаметров в азотно-кислородной смеси с $C_{O_2\infty} = 0.50$. Из рис. 2 видно, что независимо от начального диаметра самопроизвольное потухание частицы происходит при одинаковом критическом диаметре, однако, при различной плотности. Частицы с большим начальным размером после потухания имеет меньшую плотность.

Выводы. Таким образом, показано, что в случае самопроизвольного перехода на высокотемпературный режим окисления (воспламенения) пористой углеродной частицы нагретом воздухе, ее начальная температура практически не оказывает влияния на температуру и время горения. После самопроизвольного потухания скорости изменения диаметра и плотности частицы значительны (из-за высокой квазистационарной температуры). В случае вынужденного зажигания частицы в холодной кислородно-воздушной среде после самопроизвольного потухания диаметр и плотность частицы перестают изменяться. Частицы получают одинакового размера с различной плотностью, зависящей от начальной температуры и диаметра. Частица с большим начальным диаметром и меньшей начальной температурой после самопроизвольного потухания имеет больше плотность.

Литература:

1. Гремячкин В.М., Дудкин В.А., Рухин В.Б. Газификация графита в высокотемпературных газовых потоках, содержащих H_2O и CO_2 // Химическая физика. – 2008. – Т. 27, № 7. – С. 45-50.
2. Яндер Х., Вагнер Г. Дж. Образование ионов, кластеров, нанотрубок и частиц сажи в углеводородном пламени // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 27, №6. – С. 81-88
3. Заводинский В.Г., Михайленко Е. А. Моделирование горения углерода в среде молекулярного и атомарного кислорода // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т.27, №6.– С. 3-10.
4. Калинин В.В., Зуй О.Н., Орловская С.Г. Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и теплообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т.43, №5. – С.780-788.
5. Гремячкин В. М. О кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 27, №6.– С. 11-22.
6. Mermoud F., Golfier F., Salvador S. et al Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle // Combustion and Flame. – 2006. – V. 145, Issue 1-2.– P. 59-79.
7. Калинин В.В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и теплообмен углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т.74, №2. – С.51-55.

8. *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.
9. *Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов // В.В. Померанцев.* 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312с.
10. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. М. – 1986. – 289с.
11. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Мойса А.А.* Пределы высокотемпературного теплообмена углеродных частиц при протекании параллельных химических реакций // *Физика аэродисперсных систем.* – 2007. – № 44. – С. 47-57.
12. *Курятников В.В.* // *Физика горения и взрыва.* – 1983. – Т.19, № 5. – С. 18-21.

Kalinchak V.V., Chernenko A. S., Zuj O.N., Zuev. A.A., Ogorodnyuk V.A.

Porous carbonic particles burning and spontaneous extinction in nitrogen-oxygen mixtures at different initial temperatures

SUMMARY

Different porosity carbonic particle initial temperature influence on time-temperature dependence characteristics, diameter and particle density in spontaneous and stimulated high temperature heat-mass exchange and chemical reaction kinetics transitions is analyzed. In case of spontaneous ignition on initial temperature induction period dependence four areas with different slopes can be defined. It is shown that diameter; burning temperature and time during spontaneous extinction almost don't depend from particle initial temperature. In contrast to spontaneous inflammation during stimulated ignition after spontaneous extinction, particle's diameter and density stop to change. Diffusion-kinetic ratio values analysis showed two main heterogeneous carbonic oxidation reactions commensurability contribution in particle's heat-mass exchange with ambient gas.

Калінчак В.В., Черненко О.С., Зуй О.М., Зуєв О.О., Огороднюк В.В.

Горіння і самовільне погасання поруватих вуглецевих частинок в азотно-кисневих сумішах при різних початкових температурах

АНОТАЦІЯ

Аналізується вплив початкової температури поруватої вуглецевої частинки різної поруватості на характеристики часових залежностей температури, діаметру і густини частинки при самовільних і вимушених переходах на високотемпературні режими тепломасообміну та кінетики хімічних реакцій. Показано, що температура і час горіння, діаметр частинки при самовільному погасанні практично не залежать від початкової температури частинки. На відміну від самовільного займання при вимушеному запаленні діаметр і густина частинки після самовільного погасання перестають змінюватися. Залишаються частинки однакового діаметру, але різної густини. Аналіз значень дифузійно-кінетичних відношень показав на сумірність внесків в тепломасообмін частинки з навколишнім газом кожної з двох основних гетерогенних реакцій окислення вуглецю.