

Калинчак В.В., Черненко А.С.

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

Пределы высокотемпературного тепломассообмена углеродных частиц при протекании параллельных химических реакций

Проводится совместный анализ зависимостей стационарных температур плотной углеродной частицы от ее диаметра и временных зависимостей температуры и диаметра с учетом стефановского течения и теплопотерь излучением для случаев протекания на поверхности частицы одной или двух параллельных химических реакций. Аналитически рассмотрены пределы высокотемпературных состояний при самопроизвольных и вынужденных переходах на высокотемпературные режимы тепломассообмена и кинетики химических реакций, причем верхний предел определяется теплопотерями излучением. Повышение температуры воздуха или содержания кислорода в смеси с азотом выше критических значений путем повышения начальной температуры выше критических значений, выбор которых предложен в работе, позволяет перевести частицу на высокотемпературный режим. Учет параллельных реакций на поверхности частицы уменьшает интервал размеров частицы, для которых возможны вынужденные переходы на высокотемпературный режим тепломассообмена.

Ранее [1-3] аналитически изучались пределы высокотемпературного тепломассообмена, критические условия, определяющие переходы на высокотемпературное окисление частицы углерода в нагретом воздухе с учетом теплообмена излучением со стенками при условии $T_w \ll T_g$. Показано, что в этом случае возможно существование четырех критических значений коэффициентов тепло- и массообмена, ограничивающих области самопроизвольного перехода на высокотемпературный режим (т.і) и вынужденного воспламенения (т.е). Не обращалось внимание на возможность перехода частиц углерода на высокотемпературные режимы тепломассообмена в холодных азотно-кислородных смесях при условии, что температуры газа и стенок равны $T_w = T_g$.

В данной работе аналитически определены пределы высокотемпературных состояний, значения начальной температуры, определяющих критический переход на высокотемпературное состояние в азотно-кислородных смесях комнатной температуры, а также выяснено влияния на них второй параллельной гетерогенной реакции.

Известно, что на поверхности углеродной частицы могут протекать параллельные экзотермические химические реакции



с разными константами скоростей химических реакций и тепловыми эффектами.

Плотность мощности химического тепловыделения на поверхности частицы определяется скоростями химических реакций (I) и (II) по активному газообразному компоненту – кислороду:

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) C_{as} \rho_{gs},$$

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

В результате образования дополнительных газообразных масс (CO_2 и CO) на поверхности частицы скорость стефановского течения направлена от поверхности углеродной частицы и ее величина U_s определяется скоростью химической реакции по углероду W_c :

$$U_s \rho_{gs} = W_c = \frac{12}{32} (k_1 + 2k_2) C_{as} \rho_{gs},$$

$$C_{as} = C_a \left(1 + \frac{(k_1 + k_2 + U_{s,k}) \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right), \quad U_{s,k} = U_s \frac{C_a}{C_{as}}.$$

По мере удаления от поверхности частицы скорость стефановского течения убывает обратно пропорционально квадрату расстояния: $U(r) = U_s \frac{r_s^2}{r^2}$.

Стефановский поток увеличивает ньютоновские теплопотери в результате теплообмена частицы с газом:

$$q_g = \alpha (T - T_g) + \frac{1}{2} U_s \rho_{gs} c_g (T + T_g),$$

$$\alpha = \beta c_g \rho_g = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T} \right), \quad \rho_g = \rho_{g0} \left(\frac{2T_0}{T + T_g} \right),$$

$$\lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T + T_g}{2T_0} \right)^n, \quad c_g = c_{g0} + \Omega (T - T_g).$$

Теплопотери излучением к стенкам реакционной установки определяются законами Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

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

Уравнение для изменения температуры частицы с течением времени для случая $Bi \ll 1$ имеет вид:

$$\frac{1}{6} c \rho d \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (1)$$

где q_{eff} эффективная плотность тепловыделения, теплопотерь, плотность мощности химического тепловыделения:

$$q_{eff} = q_{ch} + q_h, \quad q_h = q_g + q_w.$$

Здесь Bi – критерий Био, Q_1, Q_2 – тепловые эффекты первой и второй реакции, рассчитанные на 1 килограмм активного компонента (кислорода) в Дж/кг O_2 ; E_1, E_2 – энергии активации первой и второй реакции в Дж/моль, k_1, k_2 – константы химических реакций в м/с, k_{01}, k_{02} – передэкспоненциальные мно-

жители в м/с, R – универсальная газовая постоянная в Дж/(моль·К), C_{as} , C_a – концентрация кислорода на поверхности частицы и в газовой фазе вдали от частицы; ρ_g, ρ_{gs} – плотность газа вдали и на поверхности частицы в кг/м³, c_g – удельная теплоемкость газа в Дж/(кг·К), λ_g – коэффициент теплопроводности газа в Вт/(м·К), ρ – плотность частицы в кг/м³, c – удельная теплоемкость частицы в Дж/(кг·К), Ω – температурный коэффициент теплоемкости газа в Дж/(кг·К²), α – коэффициент теплообмена в Вт/(м²·К), β – коэффициент массообмена в м/с, ε – коэффициент черноты частицы, σ – постоянная Стефана-Больцмана в Вт/(м²·К⁴), d – диаметр частицы в м, T_g – температура газа в К, T_w – температура стенок в К, t – время в с, Nu – критерий Нуссельта.

Представим условие стационарности $q_{eff} = 0$ из (1) в виде:

$$\begin{aligned} (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) C_a \rho_{gs} (1 + Se)^{-1} - \frac{1}{Se} (k_1 + k_2) \rho_{gs} c_g (T - T_g) - \\ - \frac{1}{2} U_{s,k} c_g C_a \rho_{gs} (1 + Se)^{-1} - q_w = 0, \end{aligned}$$

где $Se = \frac{(k_1 + k_2 + U_{st,k}) r_{gs} c_g}{\alpha}$.

Отсюда нетрудно получить квадратное уравнение относительно числа Se :

$$\frac{1}{Se + 1} - \frac{1}{Se} A_g - A_{st} \left(\frac{1}{Se + 1} \right) - A_w = 0$$

или

$$A_w Se^2 - 2A \cdot Se + A_g = 0,$$

где

$$\begin{aligned} A_g = \frac{c_g \rho_{gs} (k_1 + k_2 + U_{s,k}) (T - T_g)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \rho_{gs} C_a}, \quad A_w = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \rho_{gs} C_a}, \\ A_{st} = \frac{1}{2} \frac{U_{s,k} \rho_{gs} c_g (T + T_g)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) C_{as} \rho_{gs}}, \quad A = \frac{1}{2} (1 - A_g - A_w - A_{st}). \end{aligned}$$

Зависимость диффузионно-кинетического отношения от стационарной температуры частицы представим в виде:

$$Se = \frac{1}{A_w} \left(A^2 \pm \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right), \quad (2)$$

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.

С учетом стефановского течения, используя (2), зависимость диаметра частицы углерода от ее стационарной температуры, описывающую критические и устойчивые режимы тепломассообмена, представим в виде:

$$d = \frac{\lambda_g Nu}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) C_{as} \rho_{gs}} \frac{T - T_g}{\left(A^2 \pm \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right)}. \quad (3)$$

Критические параметры, характеризующие переходы с низко- на высокотемпературные режимы тепломассообмена, определяются системой:

$$\begin{cases} q_{eff} = 0 \\ \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \geq 0 \end{cases}, \quad (4)$$

Знак равенства в (4) характеризует критический переход на высокотемпературный режим окисления независимо от начальной температуры T_b (самопроизвольное воспламенение), знак больше определяет влияние T_b на изменение критических параметров, в частности диаметр частицы (вынужденное воспламенение). Изменение диаметра частицы в стационарном состоянии приводит к изменению ее стационарной температуры. Для сохранения условия стационарности необходимо, чтобы выполнялось равенство:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \partial d = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial d}{\partial T} = - \frac{\partial q_{eff} / \partial T}{\partial q_{eff} / \partial d}. \quad (5)$$

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

На рис.1 представлены зависимости стационарной температуры частицы от ее диаметра в нагретом воздухе различной температуры.

При анализе использовались следующие теплокинетические и теплофизические постоянные: $E_1 = 140030$ Дж/моль, $E_2 = 154000$ Дж/моль, $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$ м/с, $k_{02} = 13 \cdot 10^4$ м/с, $Q_1 = 12.343 \cdot 10^6$ Дж/кгO₂, $Q_2 = 6.844 \cdot 10^6$ Дж/кгO₂, $R = 8.31$ Дж/(моль·К), $T_0 = 273$ К, $\lambda_{g0} = 0.244 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м³, $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $C_a = 0.23$, $\Omega = 0.195$ Дж/(кг·К²), $\varepsilon = 0.8$, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴), $n = 0.75$.

Критические параметры коэффициентов тепло- и массообмена, характеризующие самопроизвольные переходы на высокотемпературную стадию окисления, определяются условиями (i_1):

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial d}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} > 0, \quad \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} < 0.$$

Предельные высокотемпературные состояния тепломассообмена (T_e , d_e) определяются условиями:

$$\begin{aligned} \text{т. } e_1: \quad & \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial d}{\partial T} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \right|_{e_1} < 0, \quad \left. \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} \right|_{e_1} < 0. \\ \text{т. } e_2: \quad & \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial d}{\partial T} = 0, \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \right|_{e_2} > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} \right|_{e_2} > 0. \end{aligned}$$

Изменение внешних параметров таких, например, как температура газа (температура стенок) или концентрация активного компонента (окислителя), приводит к изменению критических параметров, определяющие область самопроизвольных переходов с низко- на высокотемпературные режимы теплообмена.

При высоких температурах газа и стенок (рис 1а) при концентрации кислорода $C_a = 0.23$ существует только один явно выраженный предел высокотемпературного состояния ($t. e_1$). Самопроизвольно (т.е. независимо от начальной температуры) воспламеняются только те частицы, размеры которых больше d_{i1} . Частицы, размеры которых принадлежат интервалу (d_{e1}, d_{i1}) переходят на высокотемпературный режим теплообмена только при увеличении их начальной температуры выше температуры, соответствующей кривой, соединяющей критические точки ($t. i_1$ и e_1). Частицы больших диаметров $d \gg d_{i1}$ при уменьшении их размера (окисление происходит при любой температуре) плавно переходят из низкотемпературного на высокотемпературный режим теплообмена.

При уменьшении температур газа и стенок происходит увеличение критических значений диаметра d_{i1} и d_{e1} , и при некотором значении происходит вырождение критических условий, соответствующих воспламенению (рис. 2а, $t.\gamma_2$). При дальнейшем понижении температуры газа, существуют два предела высокотемпературной стадии по диаметру частицы (коэффициентам тепло- и массообмена) (рис.1б). Частицы с размерами $d \in (d_{e1}, d_{e2})$ могут воспламениться при повышении начальной температуры частицы выше значения температуры, соответствующей нижней части кривой, соединяющей точки e_1 и e_2 . Вынужденным воспламенением назовем процесс перехода на высокотемпературный режим теплообмена в результате первоначального нагрева химически

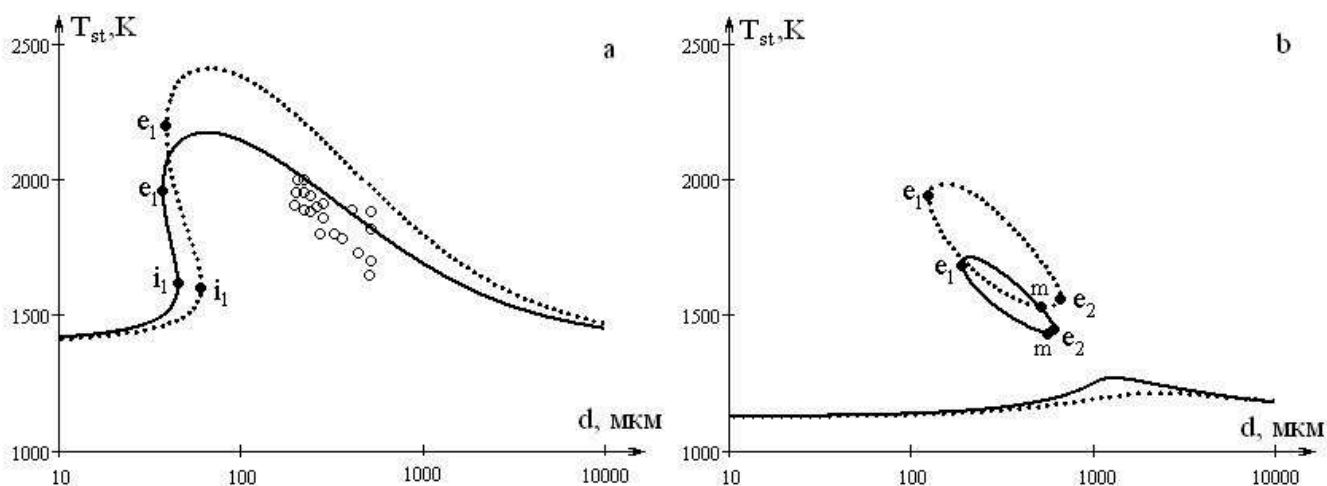


Рис.1 Зависимость стационарной температуры частицы от ее диаметра при $T_g = T_w = 1400K$ и $T_g = T_w = 1125K$. O – экспериментальные данные[4]. — — две реакции. - - - - одна реакция.

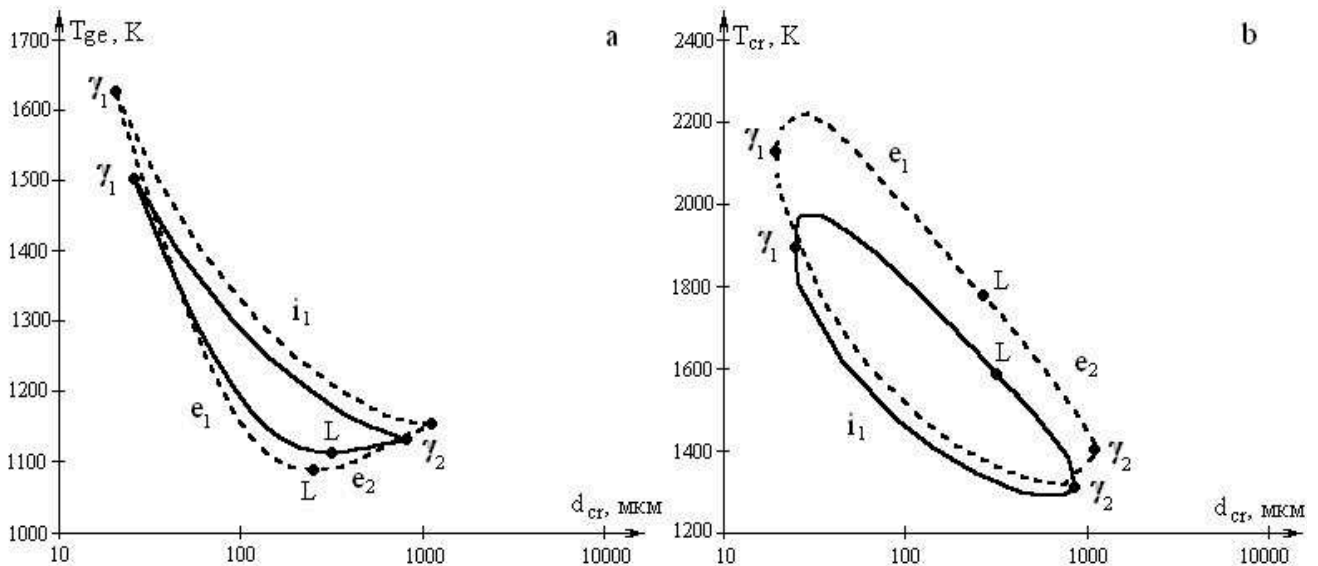


Рис.2 Зависимости критических значений а) температуры газа и б) температур углеродных частицы от ее диаметра при $T_g = T_w, C_a = 0.23$.

————— — две параллельные реакции,
 - - - - - — одна реакция.

реагирующей системы (частицы) до температуры выше критического значения. С дальнейшим уменьшением температуры газа область вынужденного воспламенения уменьшается и при некотором значении температуры газа вырождается (рис.2а, точка L). Следовательно, существует минимальная температура воздуха (т. L), при которой возможно вынужденное воспламенение частиц углерода.

Следует обратить внимание, что учет второй экзотермической параллельной реакции на поверхности частицы углерода увеличивает область воспламенения по диаметру (рис. 1а) и уменьшает область вынужденного воспламенения (рис. 1б). Уменьшение области вынужденного воспламенения связано с увеличением роли массопереноса при включении второй реакции и преобладанием при больших температурах реакции с большей энергией активации (реакция до оксида углерода) и, следовательно, с меньшим тепловым эффектом. Таким образом, критическое значение температуры окружающих тел T_{gL} при учете параллельных реакций больше, чем при учете всего лишь одной реакции.

Таким образом, получена область значений диаметров и начальных температур частицы, приводящих к возникновению высокотемпературных режимов окисления в предварительно нагретом воздухе (рис.3). На обратной зависимости критической начальной температуры от диаметра частицы (рис. 3) может наблюдаться минимум (т. m), который разделяет всю область критических диаметров на две: области малых и больших диаметров.

Для малых диаметров (больших коэффициентов тепло- и массообмена) свойственно уменьшение критического значения начальной температуры с увеличением диаметра. Это связано, с тем, что с увеличением диаметра уменьшаются теплотери с газом. При этом химическая реакция определяется кинети-

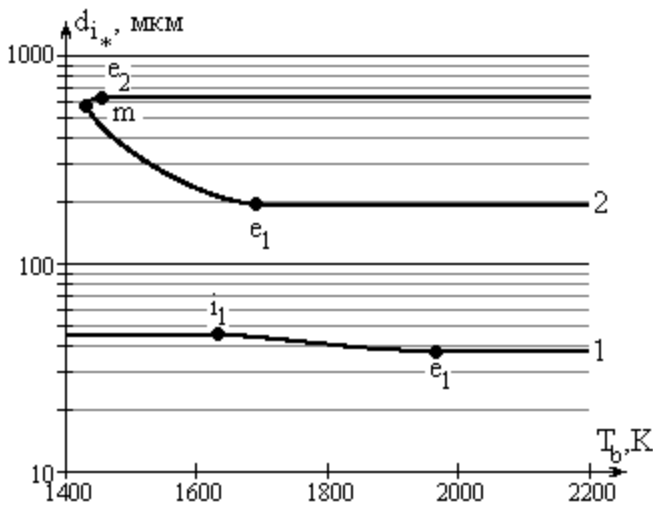


Рис. 3. Зависимость диаметра от критического значения начальной температуры при протекании на поверхности частицы двух параллельных реакций в воздухе 1) $T_g = T_w = 1400\text{K}$ и 2) $T_g = T_w = 1125\text{K}$.

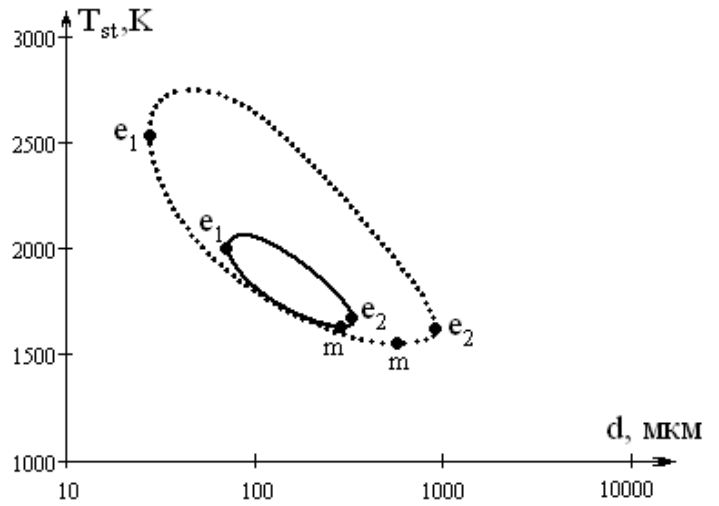


Рис. 4 Зависимость стационарной температуры частицы от ее диаметра при $T_g = T_w = 293\text{K}$, $Ca = 0.45$.
— — две реакции. - - - - одна реакция.

кой реакции и практически не зависит от размера частицы. В (3) таким частицам соответствует знак “+”. Поэтому связь между диаметром и критическим значением начальной температуры частицы в этом случае можно описать зависимостью:

$$\alpha = \beta c_g \rho_g = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad d_{i*} = \frac{\lambda_g Nu}{(Q_{1a} k_1 + Q_{2a} k_2) C_{as} \rho_{gs}} \frac{T_b - T_g}{\left(A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right)}. \quad (6)$$

Для больших размеров частиц (малых коэффициентов тепло- и массообмена) возрастают теплотери на излучение по сравнению с теплообменом молекулярно-конвективным путем. Поэтому для больших диаметров частиц для ее воспламенения необходимо поднять ее начальную температуру. Большим диаметрам частиц в (3) соответствует знак “-” и критическое значение начальной температуры частицы определяется из зависимости:

$$d_{i*} = \frac{\lambda_g Nu (Q_{1a} k_1 + Q_{2a} k_2) C_a \left(A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right)}{c_g (k_1 + k_2 + U_{s,k}) \varepsilon \sigma (T_b^4 - T_w^4)}. \quad (7)$$

Для определения области изменения критических диаметров и значений начальных температур частиц для данной температуры воздуха можно воспользоваться зависимостями на рис.2.

Углеродные частицы, как видно из рис. 2а, не воспламеняются в воздухе комнатной температуры при любой начальной температуре частицы. Оставляя температуру газовой среды постоянной и увеличивая концентрацию кислорода в нем, можно добиться воспламенения углеродных частиц определенных раз-

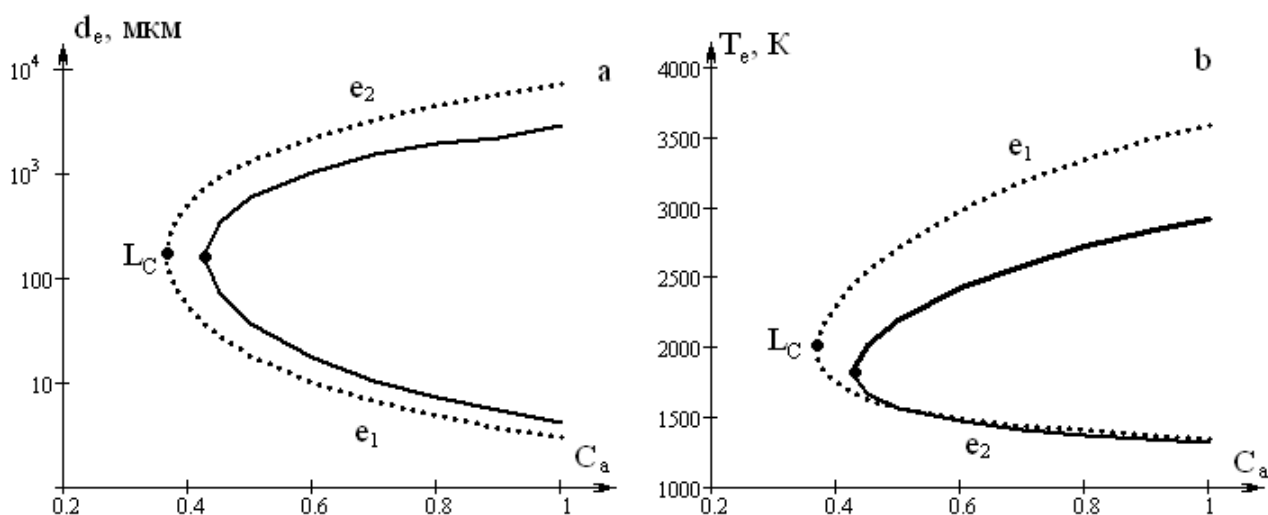


Рис. 5 Область гистерезисных режимов по диаметру и начальной температуре в зависимости от концентрации кислорода в газе при $T_g = T_w = 293\text{K}$.

————— — две параллельные реакции,

----- — одна реакция.

меров. На рис 4 представлены зависимости стационарной температуры от диаметра углеродной частицы в холодном газе при относительной массовой концентрации активного компонента (кислорода) в газе 0.45. Увеличение концентрации выше критического значения приводит к появлению области вынужденного воспламенения, ширина которой по диаметру уменьшается при учете параллельных реакций.

На рис. 5а,б показано влияние концентрации кислорода в газовой фазе комнатной температуры на критические значения диаметров температур углеродных частиц, т.е. область вынужденного воспламенения. На зависимости концентрации кислорода от критического диаметра наблюдается минимум, который можно объяснить так. По мере увеличения диаметра частицы уменьшается теплоотдача к газу, поэтому воспламенение возможно при меньших нагревах химической реакции, и, следовательно, при меньшей концентрации кислорода. По мере дальнейшего увеличения размера частицы возрастают теплопотери на излучение. Поэтому для воспламенения необходимо повысить концентрацию кислорода в газовой фазе.

Существует минимальное значение концентрации C_{a,L_c} , ниже которой невозможно воспламенение частиц углерода при любой начальной температуре частицы. Задавая концентрацию кислорода, определяется область диаметров (рис. 5а) и, следовательно, область начальных температур частиц (рис. 5б), до которых необходимо разогреть частицы для их воспламенения.

Учет параллельных реакций увеличивает скорость израсходования кислорода в гетерогенной химической реакции. Тем самым возрастает роль массопереноса кислорода к поверхности реакции, концентрация которого на поверхности может значительно отличаться от концентрации в среде. Повысить концентрацию на поверхности можно либо увеличением концентрации в среде, либо

понижением температуры частицы. Поэтому учет параллельных реакций приводит к увеличению критических значений концентраций кислорода и уменьшений критических значений начальных температур при вынужденном воспламенении.

Дополнительный расчет диффузионно-кинетического отношения в этих точках (рис. 5) показал, что число $1 < Se < 4$, что указывает на переходную область протекания химических реакций. В предельной точке L число Se близко к 3. С увеличением концентрации в случае протекания одной химической реакции значения Se монотонно убывают, а в случае протекания двух параллельных реакций – Se_{e2} , в отличие от Se_{e1} возрастает.

С ростом концентрации окислителя область вынужденного воспламенения возрастает. Однако даже в чистом кислороде невозможен самопроизвольный переход частицы на высокотемпературное состояние тепломассообмена.

В качестве примера использования полученных аналитических и графических зависимостей рассмотрим изменение температуры и диаметра плотных углеродных частиц с различной начальной температурой в кислородно-азотной смеси ($C_a = 0.5$) комнатной температуры.

Уменьшение диаметра углеродной частицы со временем определим согласно уравнению

$$\frac{\partial d}{\partial t} = -2 \frac{M_c}{M_{O_2}} \frac{\rho_{gs}}{\rho} C_{as} (k_1 + 2k_2), \quad d(t=0) = d_b. \quad (8)$$

Совместное решение (1) и (8) позволяет получить путем исключения времени и выбора для каждого интервала времени диаметра и температуры частицы фазовые зависимости температуры частицы от ее диаметра. Если частица

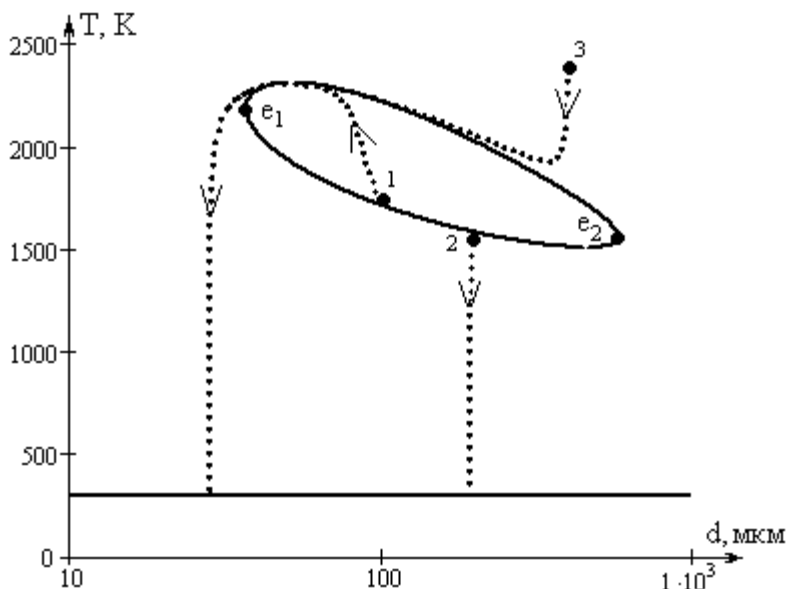


Рис. 6 Зависимость температуры частицы от ее диаметра в кислородно-азотной смеси ($C_a = 0.5$) комнатной температуры при протекании двух параллельных реакций для случая:

- 1) $d_b = 100$ мкм; $T_b = 1750$ К; 2) $d_b = 200$ мкм; $T_b = 1540$ К;
- 3) $d_b = 400$ мкм; $T_b = 2400$ К.

(рис.6., кривая 1 и 3) имеет начальную температуру выше критического значения (даже выше максимальной температуры горения), то до момента потухания она проходит через стационарные состояния, соответствующие высокотемпературному режиму окисления. При горении в холодной азотно-кислородной смеси, углеродные частицы ведут себя перед потуханием практически одинаково.

Таким образом, показано, что воспламенение углеродных частиц в нагретом воздухе и в азотно-кислородных смесях комнатной температуры возможно только для определенной области размеров частиц. Предельные значения диаметров, определяющие эту область, зависят от системных параметров и схемы окисления. Полученные зависимости могут быть полезны при получении углеродных частиц определенных одинаковых размеров.

Литература:

1. *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.
2. *Калинчак В.В., Черненко А.С., Орловская С.Г., Копыт Н.Н.* Аналитическое определение двух пределов гетерогенного воспламенения частиц углерода и металлов // *Физика аэродисперсных систем.* – 2004. – Т. 41. – С. 177.
3. *Золотко А.Н., Клячко Л.А.* Критические условия в гетерогенных системах с параллельными реакциями. – *Физика горения и взрыва.* – 1979. – Т.15, № 3. – С.3-10.
4. *Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов // В.В. Померанцев, К.М.Арефьев, Д.Б. Ахмедов и др., под редакцией В.В. Померанцева.* – Л., Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

Калинчак В.В., Черненко А.С.

Межі високотемпературного тепломасообміну вуглецевих частинок при протіканні паралельних хімічних реакцій

АНОТАЦІЯ

Проводиться сумісний аналіз залежностей стаціонарних температур цільної вуглецевої частинки від її діаметру і часових залежностей температури і діаметру з урахуванням стефановської течії і тепловтрат випромінюванням для випадків протікання на поверхні частинки однієї або двох паралельних хімічних реакцій. Аналітично розглянуті межі високотемпературних станів при самовільних і вимушених переходах на високотемпературні режими тепломасообміну і кінетики хімічних реакцій, причому верхня межа визначається тепловтратами випромінюванням. Підвищення температури повітря або вмісту кисню в суміші з азотом вище за критичні значення шляхом підвищення початкової температури вище за критичні значення, вибір яких запропонований в роботі, дозволяє перевести частинку на високотемпературний режим. Врахування паралельних реакцій на поверхні частинки зменшує інтервал розмірів частинки, для яких можливі вимушені переходи на високотемпературний режим тепломасообміну.

Kalinchak V.V., Chernenko A.S.

Limits of high temperature heat-mass transfer of carbon particle with parallel chemical reaction

SUMMARY

Analysis of carbon particle steady-state temperature of diameter, the particle temperature and diameter histories with account of Stefan flow and radiation heat losses was carried out in case of one or two parallel chemical reactions on the surface. High temperature state limits in spontaneous and forced transition to high temperature mode of heat-mass transfer and chemical reaction kinetics were considered analytically. Upper limit was determined with radiation heat losses account. The particle could be turned to high temperature mode by ambient gas temperature rise as well as by oxygen concentration augmenting. In case of two parallel surface reactions the range of particle diameters which permitted forced transition to high temperature heat transfer mode decreased.