

УДК 536.46

Калинчак В.В., Черненко А.С., Мойса А.А.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра теплофизики*

Критические и устойчивые условия высокотемпературного теплообмена химически активной частицы для реакции первого порядка

Проведен анализ критических и устойчивых режимов высокотемпературного теплообмена, определяющих самовоспламенение, зажигание, самопроизвольное потухание и горение частиц в газообразном окислителе. Использование разложения Франк-Каменецкого аррениусовской экспоненты, которое не учитывает конечность доли способных прореагировать активных молекул, заметно сказывается на критических параметрах при воспламенении и потухании, а также на условиях вырождения критических условий. Получены выражения для безразмерных параметров и диффузионно-кинетического отношения в точке вырождения. Проиллюстрирована применимость стационарного подхода для предсказания поведения временных зависимостей диаметра и температуры химически активной частицы.

Одним из первых, кто в явном виде рассмотрел математическую теорию критических явлений теплообмена и получил критические условия гетерогенного воспламенения и потухания частиц для реакций первого порядка с учетом массопереноса к ее поверхности, был Д. Франк-Каменецкий [1, 2]. В предложенной модели Франк-Каменецким использовано линейное представление температурного показателя степени в аррениусовской экспоненте, основанное на предположении малости предвоспламенительного разогрева по сравнению с температурой газовой среды. Это предположение справедливо при описании критических условий при достаточно больших самоускорениях экзотермической химической реакции ($E / RT_g \gg 1$) и больших тепловых эффектах ($Q_a C_a / c_g T_g \gg 1$).

Рассмотрим систему уравнений для изменения температуры и диаметра химически активной частицы, обменивающейся теплом с окружающим ее газом по закону Ньютона-Рихмана [3,4]. На поверхности частицы протекает гетерогенная экзотермическая химическая реакция первого порядка $\nu_c A_c(\text{sol}) + \nu_o A_o(\text{gaz}) \rightarrow \nu_b B(\text{gaz})$ с образованием газообразного окислителя. Также учитывается массоперенос окислителя из газа к поверхности частицы. В этом случае, когда $Bi \ll 1$, $Lu = 1$ и $a_g \gg a_c$, динамика изменения температуры частицы описывается уравнениями:

$$\frac{1}{6} c_c \rho_c d \frac{\partial T}{\partial t} = Q_a C_a \rho_g \frac{k\beta}{k + \beta} - \alpha (T - T_g), \quad T(t=0) = T_b, \quad (1)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \alpha = c_g \rho_g \beta.$$

Диаметр частицы уменьшается с течением времени

$$-\frac{1}{2} \rho_c \frac{\partial d}{\partial t} = \frac{v_c M_c}{v_o M_o} C_a \rho_g \frac{k \beta}{k + \beta}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$\beta = \frac{D \cdot Nu}{d}, \quad D = D_0 \left(\frac{T_{g^*}}{T_{g0}}\right)^n.$$

Здесь Q_a – тепловой эффект реакции, рассчитанный на килограмм активного компонента; C_a – относительная массовая концентрация окислителя химической реакции, находящегося в газовой фазе; k – константа химической реакции; E – энергия активации; β – коэффициент массопереноса; α – коэффициент теплообмена; d – диаметр частицы, T , T_g – температура частицы и газа, M_c , M_o – молярные массы материала частицы и окислителя.

Для дальнейшего анализа критических условий тепломассообмена удобно ввести безразмерные величины:

$$\theta = \frac{T - T_g}{RT_g^2} E, \quad \delta = Se(T_g) \cdot \xi = \frac{Q_a C_a \rho_g k(T_g) E}{\lambda_g Nu \cdot RT_g^2} d, \quad \delta_b = \frac{Q_a C_a \rho_g k(T_g) E}{\lambda_g Nu \cdot RT_g^2} d_b,$$

$$\xi = \frac{\gamma_Q}{\gamma_g^2} = \frac{Q_a C_a E}{c_g RT_g^2}, \quad \tau = \frac{t}{t_{ch}}, \quad t_{ch} = \frac{V_c c_c \rho_c RT_g^2}{S_c Q_a \rho_g C_a k(T_g) E},$$

$$\gamma_Q = \frac{Q_a C_a R}{c_g E} = \frac{T_Q}{T_E}, \quad \gamma_g = \frac{RT_g}{E} = \frac{T_g}{T_E}, \quad \gamma_c = \frac{1}{3} \frac{v_c M_c}{v_o M_o} \frac{c_c}{c_g} C_a.$$

В этом случае система уравнений (1) и (2) сведется к виду

$$\frac{\delta}{\delta_b} \cdot \frac{d\theta}{d\tau} = (1 + Se)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right) - \frac{\theta}{\delta}, \quad \theta(t=0) = \theta_b, \quad (3)$$

$$\frac{d\delta}{d\tau} = -\gamma_c \frac{\delta_b}{\xi} \cdot (1 + Se)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right), \quad \delta(t=0) = \delta_b, \quad (4)$$

$$Se = \frac{\delta}{\xi} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right).$$

Анализ критических и устойчивых условий удобно провести с помощью зависимостей эффективной плотности тепловыделения \tilde{q}_{eff} от температуры, где за \tilde{q}_{eff} обозначим правую часть уравнения (3):

$$\tilde{q}_{eff} = \tilde{q}_{ch} - \tilde{q}_h, \quad \tilde{q}_{ch} = \left(1 + \frac{\delta}{\xi} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right)\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right), \quad \tilde{q}_h = \frac{\theta}{\delta}.$$

В зависимости от значения δ существует несколько точек пересечения кривой зависимости эффективной плотности тепловыделения \tilde{q}_{eff} от температуры с

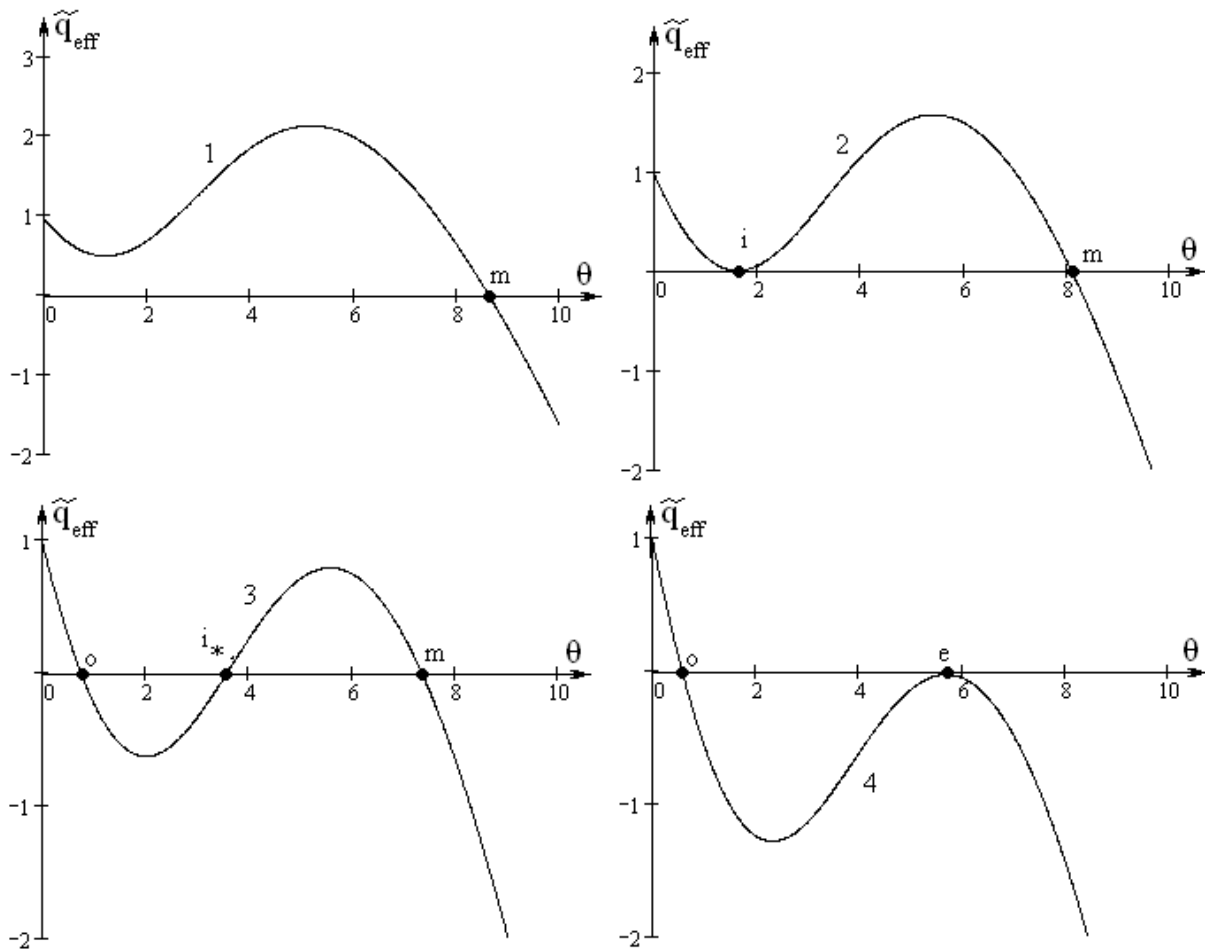


Рис. 1. Зависимость эффективной плотности тепловыделения от температуры $\tilde{q}_{eff}(\theta)$ при $\xi = 10, \gamma_g = 0.1$; 1) $\delta = 0.60$; 2) $\delta = 0.48$; 3) $\delta = 0.40$; 4) $\delta = 0.35$.

осью абсцисс. При достаточно больших δ (рис.1, кривая 1) существует только одна точка **m**, которая соответствует высокотемпературному устойчивому квазистационарному состоянию: при любых малых изменениях температуры частицы вблизи этой точки она стремится к своему стационарному значению. Данная ситуация относится к случаю самопроизвольного перехода на высокотемпературный режим тепломассообмена. Точка **m** характеризуется следующими условиями:

$$q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial \theta} < 0.$$

При уменьшении δ при некотором его значении возникает точка **i**, соответствующая неустойчивому стационарному состоянию, и определяющая критическое условие воспламенения независимо от начальной температуры (рис.1, кривая 2). При значениях $\delta > \delta_i$ (рис.1, кривая 1) частица будет самопроизвольно переходить на высокотемпературный режим окисления. Для определения параметров точки **i** необходимо рассмотреть условия

$$q_{eff} = 0, \frac{\partial q_{eff}}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial \theta^2} > 0.$$

Точка **e** соответствует критическому условию потухания (рис.1, кривая 4) и определяется условиями

$$q_{eff} = 0, \frac{\partial q_{eff}}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial \theta^2} < 0.$$

При значениях $\delta < \delta_e$ частица будет самопроизвольно переходить на низкотемпературный режим окисления.

В интервале значений $\delta_e < \delta < \delta_i$ существует три стационарных состояния, которая носит название гистерезисной области (рис.1, кривая 3). Низкая и высокая стационарная температура соответствуют низко- (точка **o**) и высокотемпературным (точка **m**) устойчивым стационарным режимам теплообмена и скоростей химических реакций. Среднее значение температуры (т. **i***) определяет влияние начальной температуры на критические условия вынужденного воспламенения. При этом выполняются следующие условия:

$$q_{eff} = 0, \frac{\partial q_{eff}}{\partial \theta} > 0.$$

При начальных температурах частицы ниже этой критической величины ($\theta_b < \theta_{bi*}$) температура частицы убывает до тех пор, пока не наступит низкотемпературный режим окисления (точка **o**). При начальных температурах частицы выше критического значения ($\theta_b > \theta_{bi*}$) происходит ее вынужденное зажигание и температура частицы повышается до температуры горения (высокотемпературного режима теплообмена, точка **m**).

Рассмотрим все стационарные состояния, которые образуются в результате изменения параметра δ , что приводит к изменению температуры частицы θ_{st} . При этом должно выполняться условие стационарности. Т. е. совокупность стационарных состояний описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta} \partial \theta + \frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \delta} \partial \delta = 0 \text{ или } \frac{\partial \delta}{\partial \theta} = - \frac{\frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \theta}}{\frac{\partial \tilde{q}_{eff}}{\partial \delta}}.$$

В критических точках **i** и **e**, соответствующих воспламенению и потуханию, выполняется условие Семенова $\partial q_{eff} / \partial T = 0$ и, так как величина $\partial \tilde{q}_{eff} / \partial \delta$ всегда положительна (несложно проверить), и, следовательно, $\partial \delta / \partial \theta = 0$ при условии постоянства концентрации активного компонента. Несложно показать, что точка **i** – максимум на зависимости безразмерного диаметра от температуры частицы, а точка **e** – минимум. Точки стационарного низкотемпературного (окисление, точка **o**) и высокотемпературного (горение, точка **m**) окисления характеризуются условием $\partial \tilde{q}_{eff} / \partial \theta < 0$ и, следовательно, условием $\partial \delta / \partial \theta > 0$.

Таким образом, критические условия воспламенения и потухания х.р.с. можно определить, как экстремумы на зависимости безразмерного диаметра

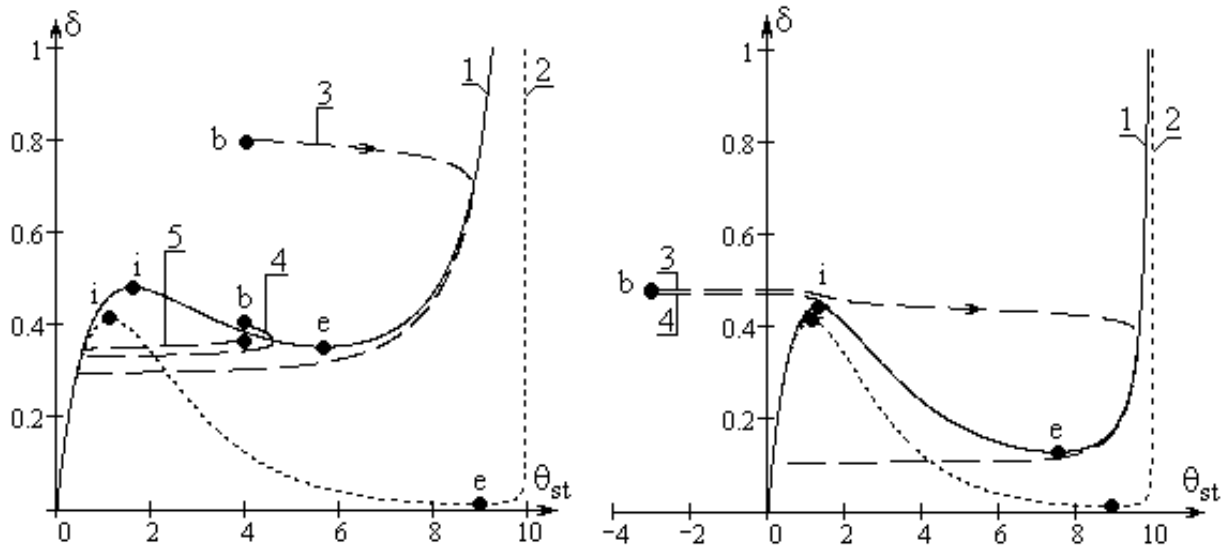


Рис. 2. Зависимость безразмерного диаметра от стационарной температуры $\delta(\theta)$, найденная по формуле (5) (сплошная, кривая 1) и (6) (пунктир, кривая 2) при $\xi = 10$,
 а) $\gamma_g = 0.1, \gamma_Q = 0.1$; б) $\gamma_g = 0.05, \gamma_Q = 0.025$.

Фазовые зависимости $\delta(\theta)$ из решения системы уравнений (3), (4):
 а) $\theta_b = 4$; $\delta_b = 0.8$ (кривая 3), $\delta_b = 0.4$ (кривая 4), $\delta_b = 0.37$ (кривая 5)
 б) $\theta_b = -3$; $\delta_b = 0.48$ (кривая 3), $\delta_b = 0.47$ (кривая 4).

или безразмерного коэффициента теплообмена $\tilde{\alpha} = 1/\delta$ от стационарной температуры. Из условия стационарности $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0$ из (3) имеем:

$$\delta = \theta \left(1 - \frac{\theta}{\xi} \right)^{-1} \exp \left(-\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta} \right). \quad (5)$$

Франк-Каменецкий в [1, 2], применяя знаменитое разложение аррениусовской экспоненты ($\gamma_g \theta \ll 1$), анализирует критические условия воспламенения и потухания, исследуя условие стационарности в виде

$$\delta = \theta \left(1 - \frac{\theta}{\xi} \right)^{-1} \exp(-\theta). \quad (6)$$

Рассмотрим, каким образом сказывается на критических условиях тепло-массообмена частицы с газом, предположение $\gamma_g \theta \ll 1$. Учет параметра γ_g в аррениусовской экспоненте, ограничивает значение экспоненты и определяет конечность доли активных молекул, способных прореагировать.

На рис. 2 представлены зависимости в безразмерном виде диаметра (δ) от стационарной температуры частицы (5) и (6). На данных зависимостях наблюдается два экстремума: максимум соответствует критическому условию воспламенения (i – *ignition*), минимум – критическому условию потуханию (e – *extinction*). Отметим, что при сравнительно больших значениях ξ (рис. 2а) критические значения δ_i и θ_i , соответствующие воспламенению и полученные из (5) и (6), уже значительно отличаются друг от друга. Для критических условий при

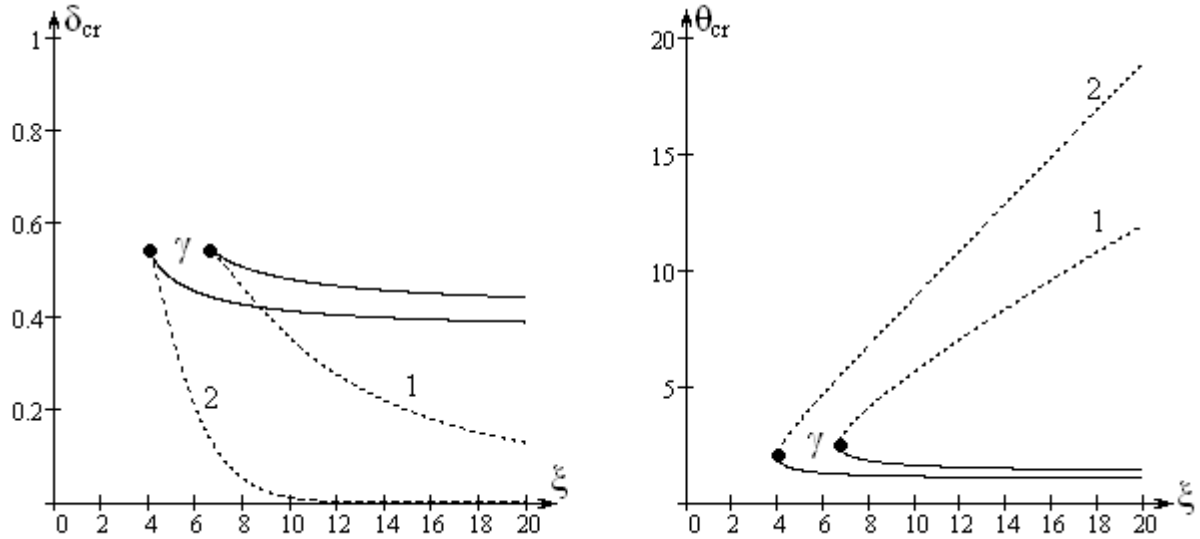


Рис. 3. Зависимость критических значений безразмерного диаметра $\delta_{i,e}$ (а) и температуры $\theta_{i,e}$ (б) от параметра ξ при $\gamma_g = 0.1$:

1) зависимости (7) и (8); 2) зависимость (9).

— — критические значения, соответствующие воспламенению,

- - - - - критические значения, соответствующие потуханию.

потуханию это отличие еще более существенное. С уменьшением параметра γ_g различие между критическими условиями при воспламенении достаточно быстро уменьшается (рис.2б). Однако, критические условия при потухании даже при небольших значениях γ_g могут существенно отличаться. Вырождение критических условий происходит при некотором минимальном значении ξ_{γ} , величина которого зависит от параметра γ_g . Поэтому просто необходимо при определении критических условий учитывать конечность числа молекул, которые реагируют, т.е. параметр γ_g в аррениусовской экспоненте.

Для определения критических условий воспользуемся условием экстремума на зависимости $\delta(\theta)$: $\frac{\partial \delta}{\partial \theta} = 0$. В результате применения его для (5) получим квадратное уравнение для определения критических температур, решение которого

$$\theta_{i,e} = \frac{1}{\gamma_g^2 + \frac{1}{\xi}} \left(\frac{1}{2} - \gamma_g \mp \frac{1}{2} \sqrt{1 - 4\gamma_g - \frac{4}{\xi}} \right). \quad (7)$$

С учетом (5) безразмерный критический диаметр равен

$$\delta_{i,e} = \theta_{i,e} \left(1 - \frac{\theta_{i,e}}{\xi} \right)^{-1} \exp \left(-\frac{\theta_{i,e}}{1 + \gamma_g \theta_{i,e}} \right). \quad (8)$$

Знак «+» в (6) соответствует потуханию, а «-» – воспламенению.

Применение условия экстремума на зависимости (6) дает следующие значения критических параметров:

$$\begin{cases} \theta_{i,e} = \frac{\xi}{2} \left(1 \mp \sqrt{1 - \frac{4}{\xi}} \right), \\ \delta_{i,e} = \theta_{i,e} \left(1 - \frac{\theta_{i,e}}{\xi} \right)^{-1} \exp(-\theta_{i,e}). \end{cases} \quad (9)$$

Как видно из рис. 3, существует минимальное значение параметра ξ (что соответствует некоторой минимальной концентрации активного компонента или максимальной температуре газа), при которой происходит вырождение критических условий при воспламенении и потухании. Это возможно, как следует из анализа (6), при равенстве нулю выражения под корнем:

$$\xi_\gamma = \frac{4}{1 - 4\gamma_g}. \quad (10)$$

Так, как $\gamma_g > 0$, то частица может воспламениться только при $\xi_\gamma > 4$. Применение разложения Франк-Каменецкого аррениусовской экспоненты дает значение $\xi_\gamma = 4$, которое является минимальным в более общем случае.

Подстановка (10) в (8) даст значения $\delta_i = \delta_e = \delta_\gamma$ и $\theta_i = \theta_e = \theta_\gamma$ в точке вырождения:

$$\delta_\gamma = \frac{4}{e^2}, \quad \theta_\gamma = \frac{2}{1 - 2\gamma_g}.$$

С ростом температуры газа δ_γ остается неизменным, а θ_γ возрастает. Пренебрежение γ_g в аррениусовской экспоненте приводит к тому же результату для δ_γ , и з значению температуры $\theta_\gamma = 2$.

При воспламенении критерий Семенова, являющийся отношением диффузионного к кинетическому сопротивлений ($Se = k/\beta$) и указывающийся на область протекания химической реакции, меньше единицы. Это указывает, что лимитирующей стадией химического преобразования является именно скорость химической реакции. Критерий в точке вырождения уменьшается с ростом параметра γ_g .

$$Se_\gamma = 1 - 4\gamma_g.$$

В случае подхода Франк-Каменецкого эта величина постоянна и равна $Se_\gamma = 1$.

Представляя параметр $\xi = \frac{\gamma_Q}{\gamma_g^2}$ из (6) определим предельные значения безразмерных параметров, связанных напрямую с концентрацией активного компонента γ_Q и температурой газа γ_g при постоянном значении другого параметра:

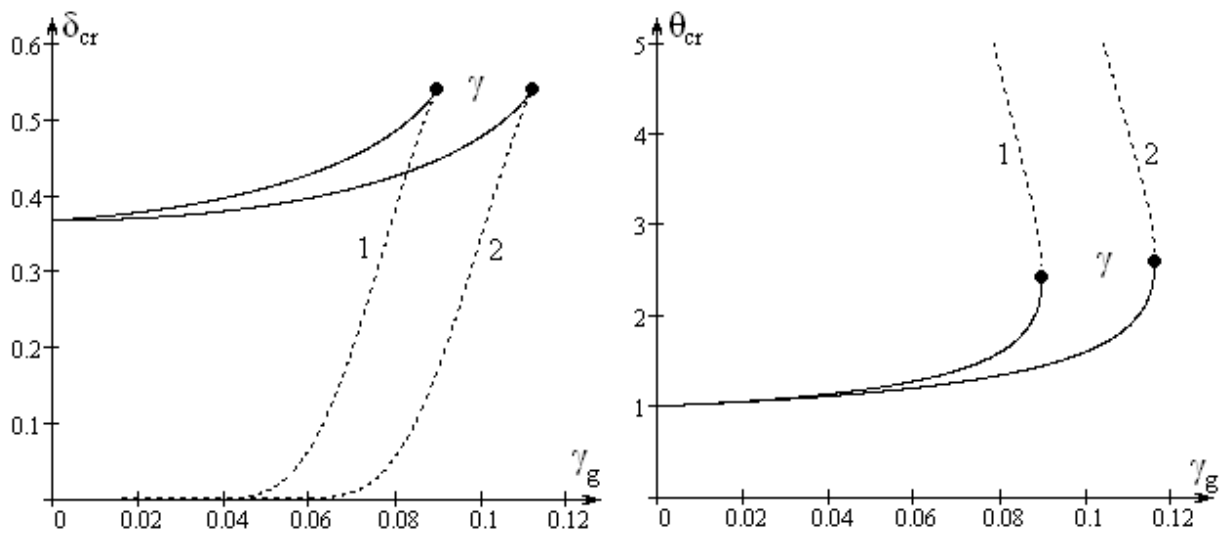


Рис. 4. Зависимость критических значений безразмерного диаметра $\delta_{i,e}$ (а) и температуры $\theta_{i,e}$ (б) от безразмерной температуры газа γ_g при $\gamma_Q = 0.5$:

1) зависимости (7) и (8); 2) зависимость (9).

----- критические значения, соответствующие потуханию,

———— критические значения, соответствующие воспламенению.

$$\gamma_{gr} = \frac{1}{2(1 + \sqrt{1 + 1/\gamma_Q})}, \quad \gamma_{Qr} = \frac{4\gamma_g^2}{1 - 4\gamma_g}. \quad (11)$$

Так, как безразмерная величина ξ зависит и от концентрации активного компонента и температуры газа, рассмотрим каким образом от них зависят безразмерные параметры, определяющие воспламенение и потухание. На рис. 4 представлены зависимости $\delta_{i,e}(\gamma_g)$ и $\theta_{i,e}(\gamma_g)$. Как и следует из (11), с ростом величины γ_Q (при больших тепловых эффектах реакции или большом содержании окислителя) температура газа, при которой происходит вырождение критических условий, возрастает. При уменьшении температуры газа критические значения безразмерных диаметра δ и температуры θ , соответствующих условию воспламенению, стремятся к постоянным значениям, равным

$$\delta|_{\gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow e^{-1}, \quad \theta|_{\gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow 1.$$

Представленные выше стационарные и критические зависимости позволяют предсказывать поведение со временем температуры и диаметра частицы при различных значениях параметров. Наиболее интересны такие зависимости в случае самопроизвольных переходов на высокотемпературный режим тепло-массообмена (рис.5, кривая 1), т.е. $\delta_b > \delta_i$. В этом случае через некоторое время (период индукции) температура θ и число Франк-Каменецкого δ достигают квазистационарных значений (рис.2, кривая 3). При дальнейшем окислении температура высокотемпературного тепло-массообмена падает с уменьшением безразмерного диаметра частицы, что объясняется увеличением теплотерь с газом. При достижении определенных критических значений температуры и

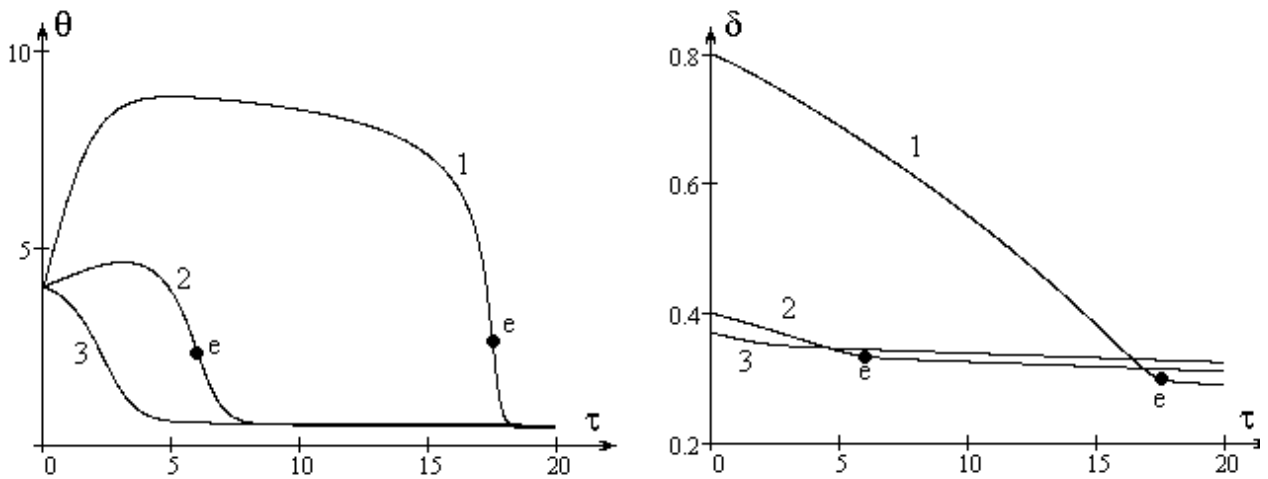


Рис. 5. Временные зависимости безразмерной температуры θ и диаметра δ при $\theta_b = 4$, $\xi = 10$, $\gamma_g = 0.1$, $\gamma_c = 0.025$.
 1) $\delta_b = 0.8$, 2) $\delta_b = 0.4$, 3) $\delta_b = 0.37$.

диаметра частицы происходит самопроизвольное потухание частицы. При этом практически скачкообразно меняется скорость изменения диаметра частицы и температура заметно понижается до устойчивого стационарного значения. Условия, при котором происходит самопроизвольное потухание (точка *e*, рис.5), можно охарактеризовать условием минимума на эффективной плотности тепловыделения (временной производной температуры):

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

Для области вынужденных переходов на высокотемпературные режимы тепломассообмена ($\delta_e < \delta_b < \delta_i$) достижение высокотемпературных квазистационарных состояний может не наблюдаться. Для выбранного значения начальной температуры при $\delta_b > \delta_{i*}$ температура частицы начинает повышаться (рис. 5, кривая 2). В связи с превышением скорости уменьшения диаметра над скоростью увеличения температуры частицы частица начинает потухать не достигнув высокотемпературного режима окисления (рис.2, кривая 4). При $\delta_b < \delta_{i*}$ температура частицы монотонно уменьшается (рис.5, кривая 3) до устойчивого стационарного низкотемпературного состояния (рис.2, кривая 5).

Как отмечалось ранее, при $\delta_b > \delta_i$ частица самопроизвольно переходит на высокотемпературный режим тепломассообмена независимо от начальной температуры. Однако вследствие уменьшения диаметра в процессе окисления величина δ_i (в зависимости от начальной температуры) может быть больше соответствующей величины, рассчитанной из стационарной зависимости (рис. 2б). При достаточно низкой начальной температуре частицы, на начальном этапе она ведет себя практически как инертная (рис. 6). В точке i_1 , которая характеризует окончание начальной стадии (стадии прогрева), при $\delta_b > \delta_i$ начинается существенное увеличение температуры за счет экзотермической химической

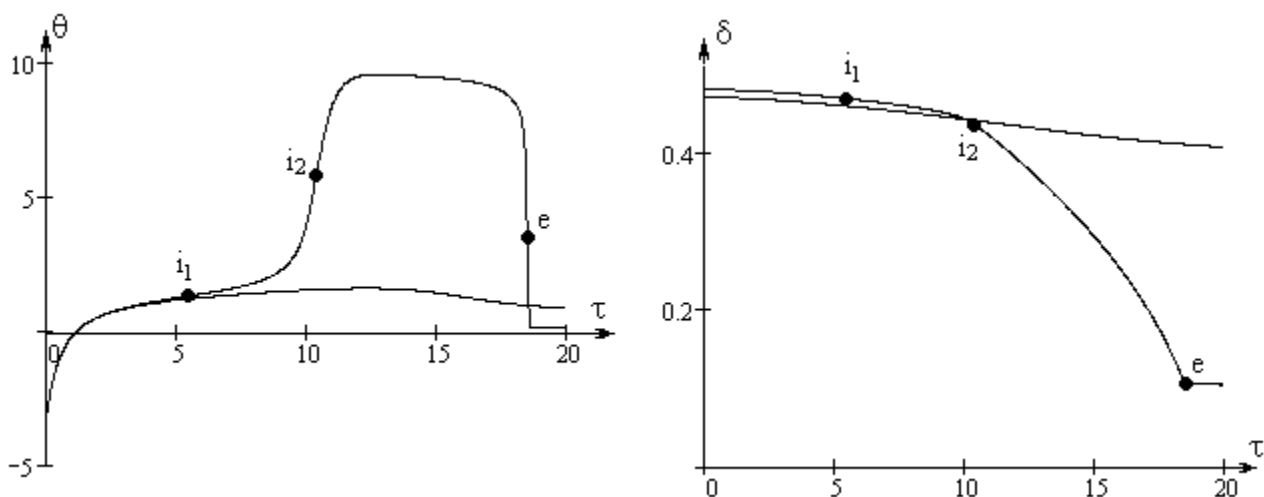


Рис. 6. Временные зависимости безразмерной температуры θ и диаметра δ при $\theta_b = -3$, $\xi = 10$, $\gamma_g = 0.05$, $\gamma_c = 0.025$.
1) $\delta_b = 0.48$, 2) $\delta_b = 0.47$.

реакции. Точка i_2 характеризует окончание процесса воспламенения. Частицы выходит на квазистационарный режим теплообмена, при котором скорость изменения диаметра существенна.

Таким образом, в работе показана необходимость учитывать в разложении аррениусовской экспоненты параметр γ_g , что связано конечностью доли активных молекул, способных прореагировать. Это заметно сказывается на критических параметрах при воспламенении и потухании, а также на условия их вырождения. Получены выражения для безразмерных параметров и диффузионно-кинетического отношения в точке вырождения. Проиллюстрирована применимость стационарных зависимостей для предсказания поведения временных зависимостей диаметра и температуры химически активной частицы.

Литература:

1. Франк - Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
2. Золотко А.Н. Теория воспламенения: учебное пособие.– Одесса. – 1985. – 82с.
3. Вулис Л.А. Тепловой режим горения. – М.-Л.: Госэнергоиздат. – 1954. – с.
4. Калинин В.В., Орловская С.Г. К стационарной теории гетерогенного воспламенения и потухания частицы в нагретом газообразном окислителе // Инженерно-физический журнал. – 1988.– Т.55, № 2. – С. 232–236.
5. Калинин В.В., Орловская С.Г., Калинин А.И. Гетерогенное воспламенение и потухание частицы с учетом теплообмена излучением // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 62., № 3. – С. 436-442.

Kalinchak V.V., Chernenco A.S., Moysa A.A.

Critical and stable conditions of reactive particle high-temperature heat mass exchange for first order reaction

SUMMARY

Analysis of critical and stable modes of high-temperature heat mass exchange is carried out. These modes determine spontaneous combustion, ignition, spontaneous extinction and burning of particles in gaseous oxidizer. Applying Franck-Kameneckiy expansion of Arrhenius exponent, that doesn't consider fraction finiteness of capable-to-react active molecules, substantially influences critical parameters during ignition and extinction as well as degeneracy condition of critical conditions. Expressions of dimensionless parameters and diffusion-kinetic ratio at point of degeneracy are obtained. Applying of stationary approach for behavior prediction of reactive particle diameter and temperature time dependences is illustrated.

Калінчак В.В., Черненко О.С., Мойса О.А.

Критичні та стійкі умови тепломасообміну хімічно активної частинки для реакції першого порядку

АНОТАЦІЯ

Проведений аналіз критичних і стійких режимів тепломасообміну, що визначають самозаймання, запалення, самовільне потухання і горіння частинок в газоподібному окислювачі. Використання розкладання Франка-Каменецького арреніусівської експоненти, яке не враховує скінченність частки здатних прореагувати активних молекул, помітно позначається на критичних параметрах при займанні і потуханні, а також на умовах виродження критичних умов. Отримані вирази для безрозмірних параметрів і дифузійно-кінетичного відношення в точці виродження. Проілюстрована застосовність стаціонарних залежностей для прогнозу поведінки часових залежностей діаметру і температури хімічно активної частинки.