

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 теплообмена 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. Остаются частицы одинакового диаметра, но разной плотности. Анализ значений диффузионно-кинетических отношений показал на соизмеримость вкладов в теплообмен 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 продолжаются 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 стефановского течения, способного заметно влиять на характеристики высокотемпературного теплообмена 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 графитовые частицы в воздухе комнатной температуры нельзя перевести на квазистационарный высокоскоростной режим теплообмена. Для такого перехода необходимо повысить выше критического значения либо температуру воздуха, либо содержание окислителя в газе. Как отмеча-

лось в [8], в определенных границах исходных параметров системы «частица – газообразная среда» переход на высокоскоростной режим окисления достигается путем увеличения начальной температуры частицы выше критического значения. Это дает возможность сэкономить на нагреве большой массы газообразной среды.

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:

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

Здесь $(W_O)_{I,s}$, $(W_O)_{II,s}$ – скорости химических реакций по кислороду (I) и (II) на внешней поверхности частицы, кг/(м²с); $(W_O)_{I,v}$, $(W_O)_{II,v}$ – 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 концентрации 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:

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

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

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 $W_{C,v}$:

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

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

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

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

где r, r_s – радиальная координата и радиус внешней поверхности частицы, м; D_V – коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м²/с.

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

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

Используя (6), получим

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

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:

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

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \quad T_* = \frac{1}{2} (T + T_{g\infty}),$$

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 на всей поверхности частицы:

$$I_O = 4\pi r_s^2 W_O,$$

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

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

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

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

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 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:

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

$$\lambda_g = \lambda_{g,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{0.75},$$

где T_g – температура газа на расстоянии r от центра частицы, К; λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·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:

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

Подстановка (13) в (9) и решение полученной задачи (15) относительно концентрации кислорода с предельными условиями

$$C_{O_2}(r=r_s) = C_{O_{2s}} \text{ и } C_{O_2}(r=r_f) = C_{O_{2\infty}}$$

дает уравнение для определения концентрации кислорода на поверхности углеродной частицы:

$$1 + \psi C_{O_{2s}} = (1 + \psi C_{O_{2\infty}}) \exp(-\xi_s), \quad (16)$$

$$\psi = \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2}, \quad \xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} d}{D_g Nu \rho_g}, \quad \xi_s = \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_{2s}}.$$

Здесь ξ_s – безразмерная скорость стефановского течения, β – коэффициент массопереноса кислорода в газе.

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

$$C_{O_{2s}} = C_{O_{2\infty}} \frac{\beta \rho_g}{\beta \rho_g + (k_1 + k_2 + U_{sk} + k_v) \rho_{gs}} \text{ или } C_{O_{2s}} = C_{O_{2\infty}} \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}},$$

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

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

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 каждой из реакции на поверхности, внутрипористого реагирования и стефановского течения по отношению к массопереносу окислителя к поверхности частицы.

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

$$q_g = \alpha (T - T_g) + U_s \rho_{gs} c_g T_*, \quad \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d},$$

где α – коэффициент теплообмена частицы с газом, Вт/(м²·К).

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:

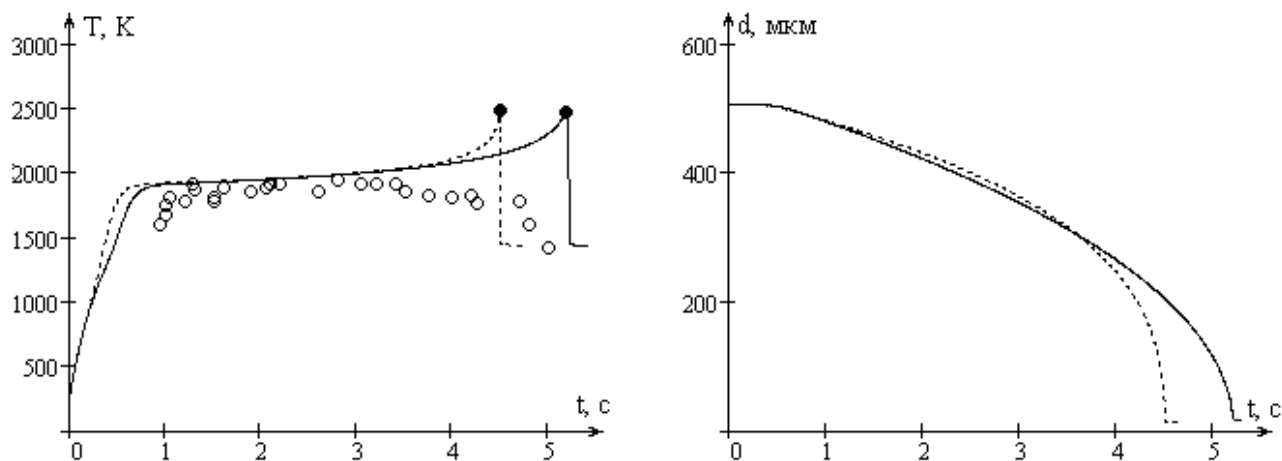


Рис. 1. Временные зависимости температуры и диаметра пористой углеродной частицы: $d_b = 505$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1400$ К, $C_{O_2\infty} = 0.23$, $T_b = 300$ К при $F_v = 2 \cdot 10^4$ м⁻¹ (сплошная), $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹ (пунктир). о – эксперимент [10].

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

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), $T_0 = 1273$ К. На применимость используемой модели и взятых параметров указывает удовлетворительное согласование экспериментальных и теоретических временных зависимостей температуры углеродной частицы размером 505 мкм (рис. 1).

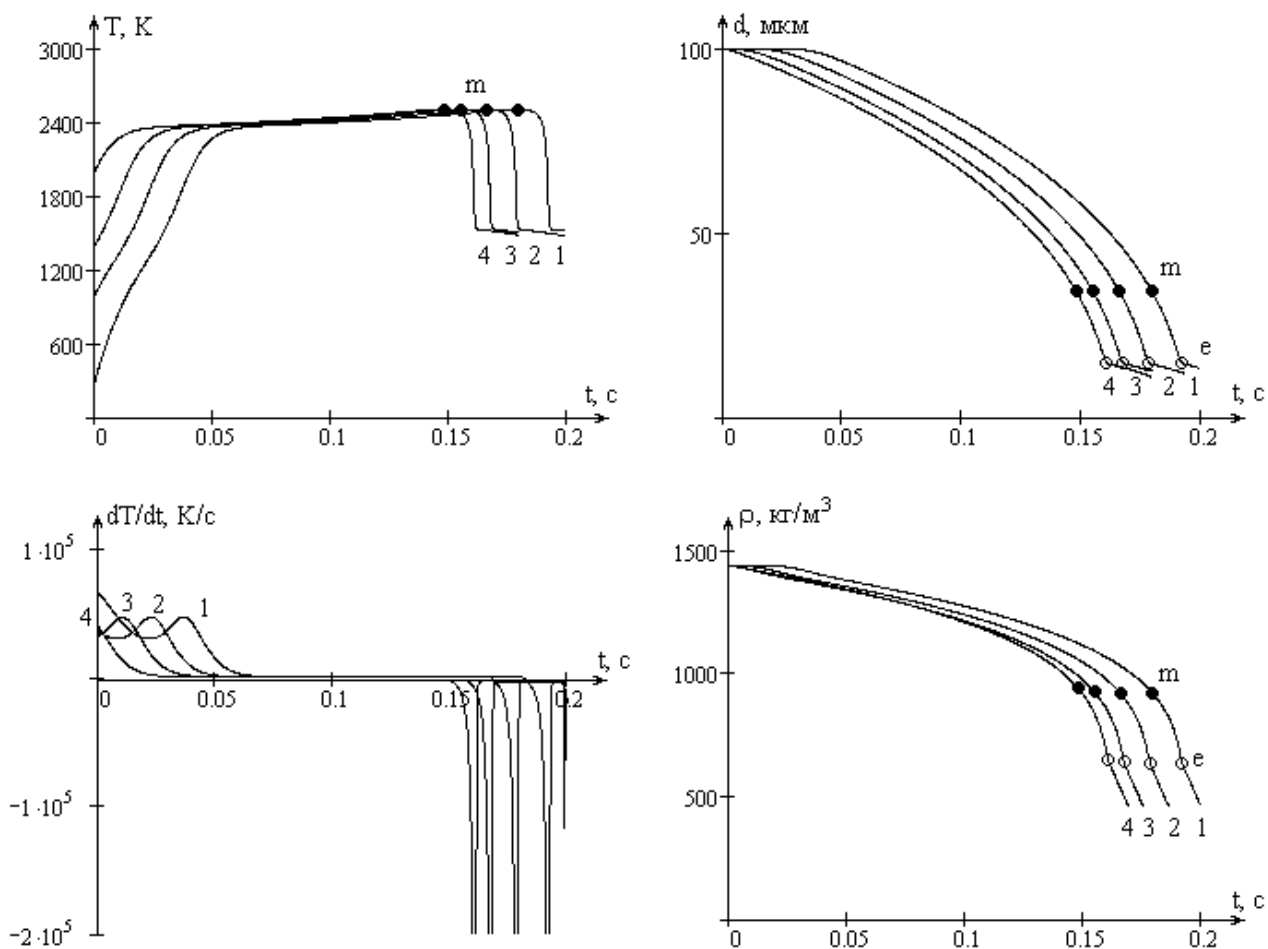


Рис. 2. Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы:

$$d_b = 100 \text{ мкм}, T_{g\infty} = T_w = 1400 \text{ К}, F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}; C_{O_2\infty} = 0.23$$

1.- $T_b = 300 \text{ К}$, 2.- $T_b = 1000 \text{ К}$, 3.- $T_b = 1400 \text{ К}$, 4.- $T_b = 2000 \text{ К}$.

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 (временная производная температуры частицы близка к нулю), определялась как период индукции t_{ind} . Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводило к медленному росту квазистационарной температуры горения. 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 их 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 самопроизволь-

Таблица 1. Влияние начальной температуры на период индукции плотной и пористой углеродной частицы $d_b = 100$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1400$ К, $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2\infty} = 0.23$, $T_b = 300$ К.

T_b , К	t_{ind} , мс		
	Плотная	Пористая $F_v = 2 \cdot 10^4$ м ⁻¹	Пористая $F_v = 3 \cdot 10^7$ м ⁻¹
300	94.7	90.0	69.4
1000	80.6	76.0	55.6
1400	60.7	56.4	43.7
2000	36.4	35.1	29.2

Таблица 2. Влияние пористости на максимальную температуру и время горения, критические значения диаметра и плотности d_e и ρ_e углеродной частицы $d_b = 100$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1400$ К, $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2\infty} = 0.23$, $T_b = 300$ К.

	Плотная	Пористая $F_v = 2 \cdot 10^4$ м ⁻¹	Пористая $F_v = 3 \cdot 10^7$ м ⁻¹
T_m , К	2472	2473	2504
t_{bur} , мс	145	143	139
d_e , мкм	17.9	17.9	14.7
ρ_e , кг/м ³	1440	1411	633

ного 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 влияние 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. е) 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. е) в случае самопроизвольных переходов слабо зависят от пористости образца при незначительных

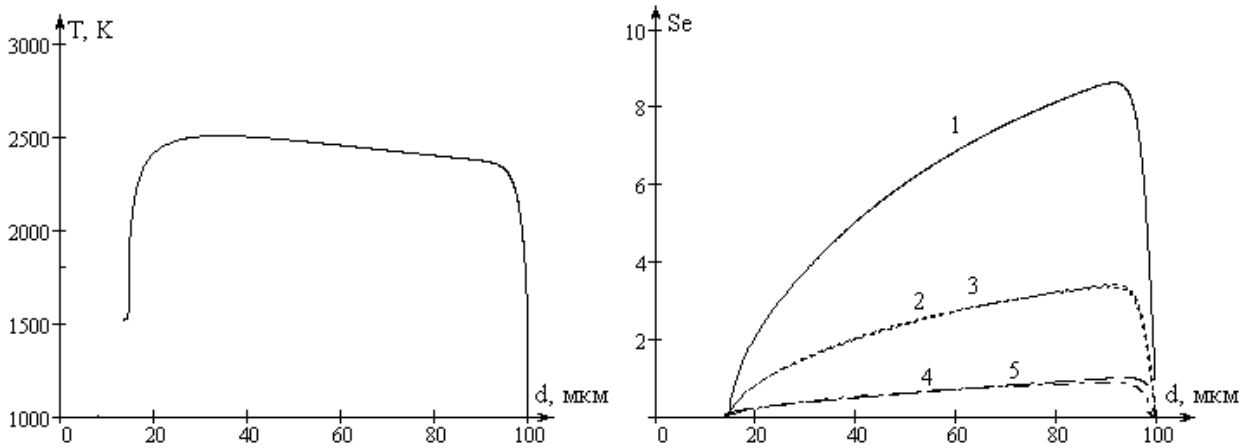


Рис. 3. Фазовые зависимости температуры и диффузионно-кинетических отношений от диаметра частицы при $d_b = 100$ мкм, $T_{g\infty} = T_w = 1400$ К, $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $C_{O_2\infty} = 0.23$

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

значениях удельной поверхности пор (табл. 2). 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 кинетическом 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 ее от размера частицы. В этом случае, пользуясь методом, предложенным в [8], определим максимальную температуру горения пористой углеродной частицы из выражения:

$$T_{\max} = T_g + \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} C_{O_2s}}{k_1 + k_2 + k_v} \left[1 - \sqrt{\frac{\varepsilon \sigma (T_{\max}^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right)}} \right]^2.$$

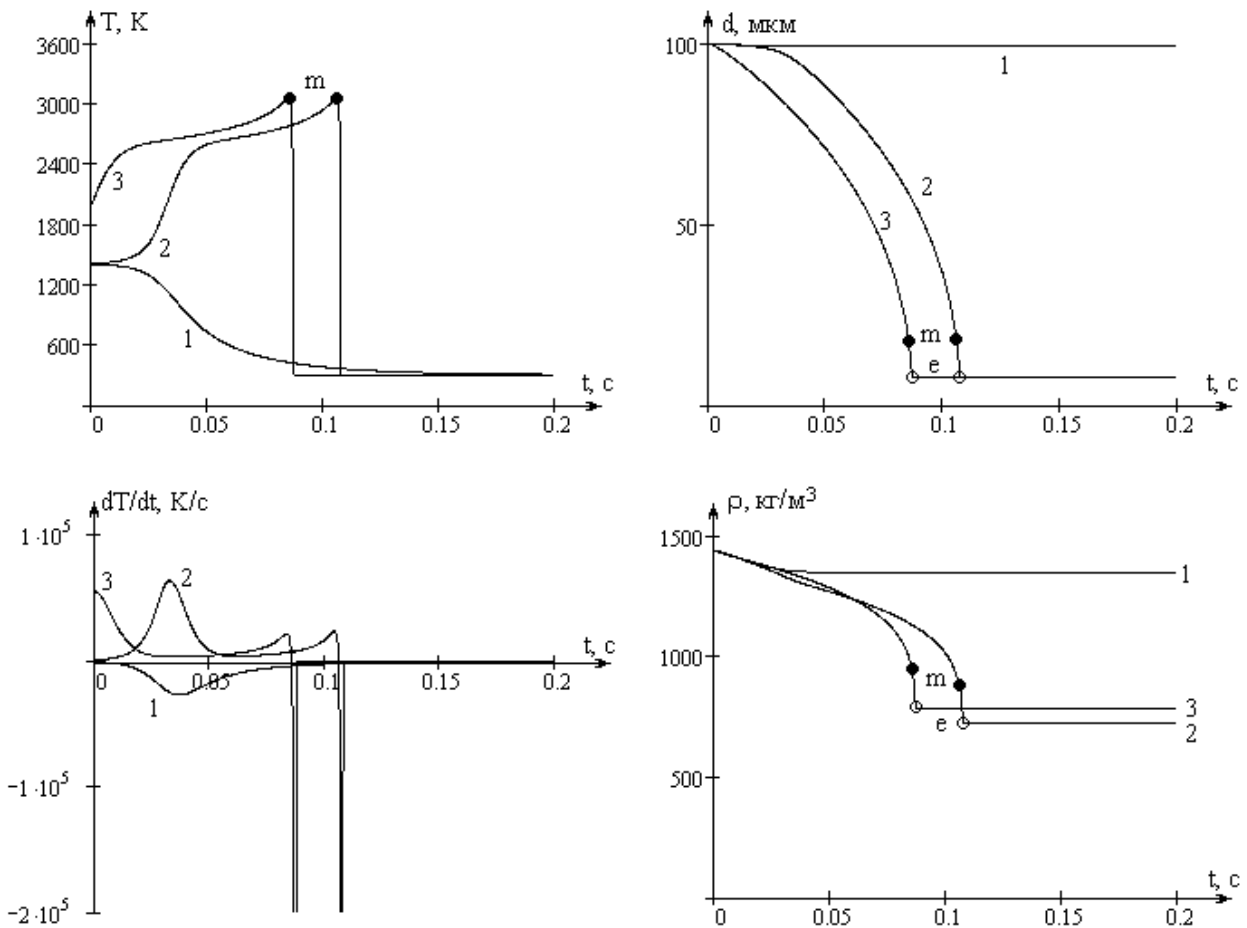


Рис. 4. Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы:

$$d_b = 100 \text{ мкм}, T_{g\infty} = T_w = 300 \text{ K}, F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}; C_{O_2\infty} = 0.50,$$

$$1. - T_b = 1400 \text{ K}, 2. - T_b = 1410 \text{ K}, 3. - T_b = 2000 \text{ K}.$$

Из-за относительно малого вклада в общее тепловыделение реагирования внутри частицы, температура пористой частицы увеличивается на 30 K 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 частица продолжает окисляться. Ее диаметр и плотность стремятся к нулю.

Анализ временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой углеродной частицы при различных концентрациях кислорода в газе показал, что углеродная частица в смеси комнатной температуры самопроизвольно не может перейти на высокотемпературные режимы окисления. Для такого перехода необходимо повысить начальную температуру частицы выше критического значения (рис. 4), которое зависит от пористости углеродной частицы. При сравнительно небольших значениях удельной поверхности пор критическое значение начальной температуры частицы практически не отличается от соответствующего значения плотной углеродной частицы. При высоких зна-

Таблица 3. 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, $C_{O_2\infty} = 0.50$.

	$F_v, \text{ м}^{-1}$	$T_b, \text{ К}$		
		1410	1650	2000
$t_{\text{ind}}, \text{ мс}$	$3 \cdot 10^7$	54.2	29.4	23.0
	$2 \cdot 10^4$	–	37.4	24.6
$T_{\text{max}}, \text{ К}$	$3 \cdot 10^7$	3055	3055	3055
	$2 \cdot 10^4$	–	3031	3031
$t_{\text{bur}}, \text{ мс}$	$3 \cdot 10^7$	53	57	64
	$2 \cdot 10^4$	–	56	61
$d_e, \text{ мкм}$	$3 \cdot 10^7$	7.86	7.86	7.99
	$2 \cdot 10^4$	–	8.61	8.61
$\rho_e, \text{ кг/м}^3$	$3 \cdot 10^7$	726	772	794
	$2 \cdot 10^4$	–	1417	1418

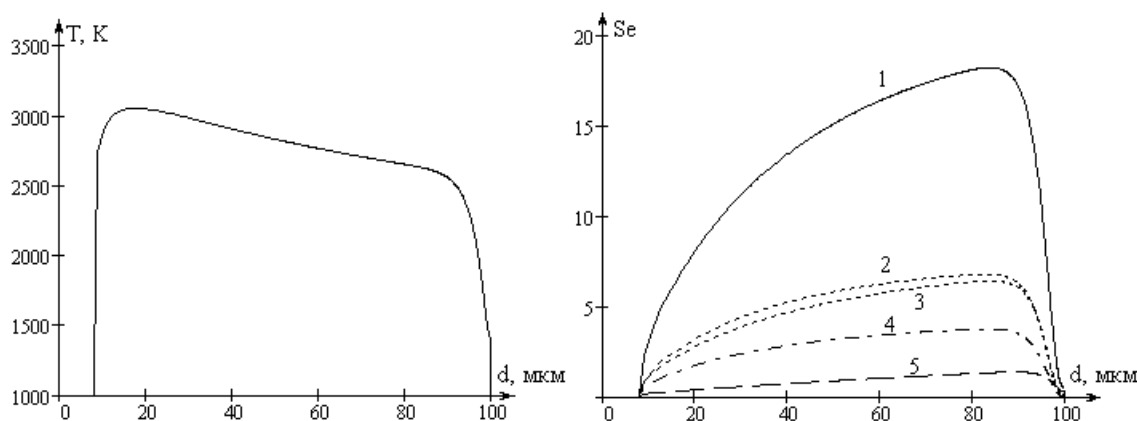


Рис. 5. Фазовые зависимости температуры и диффузионно-кинетических отношений от диаметра частицы при $d_b=100$ мкм, $T_{g\infty}=T_w=300$ К, $F_v=3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$; $C_{O_2\infty}=0.50$; 1) Se ; 2) Se_{s1} ; 3) Se_{s2} ; 4) Se_{sf} ; 5) Se_{sv} .

чениях пористости 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.

Как и в случае самопроизвольных переходов на высокотемпературный режим, при вынужденном переходе максимальная температура горения, диаметр частицы при потухании не зависит от начальной температуры частицы (табл. 3). 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 на-

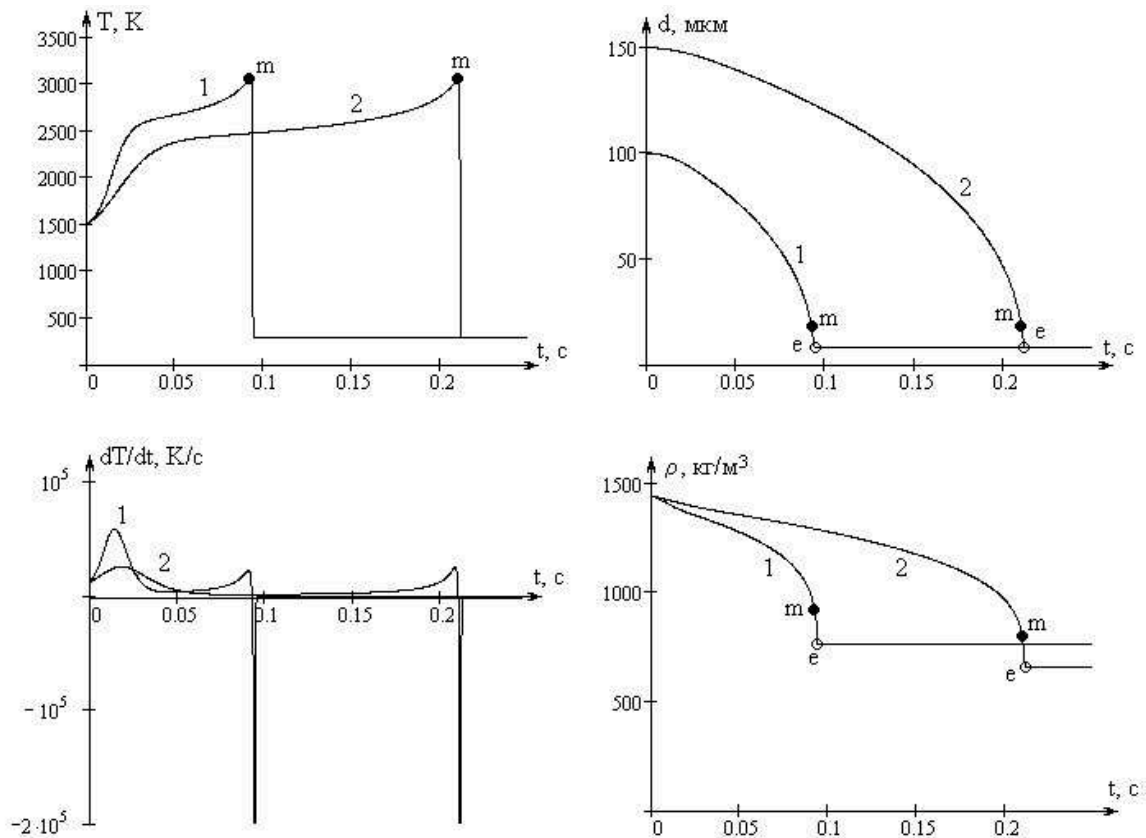


Рис. 6 Временные зависимости температуры частицы, концентрации кислорода на поверхности, диаметра и плотности частицы при $T_{w\infty} = T_g = 293$ K, $C_{O_2,\infty} = 0.23$; $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$: 1 – $d_b = 100$ мкм, 2 – $d_b = 150$ мкм.

чальной температуры вблизи критического значения; 2) практически линейное уменьшение периода индукции при больших начальных температурах частицы.

На рис. 6 представлены временные зависимости температуры, диаметра, плотности углеродных частиц различных начальных диаметров. Независимо от начального диаметра самопроизвольное потухание частицы происходит при одинаковом критическом диаметре, однако, при различной плотности.

Таким образом, показано, что в случае самопроизвольного перехода на высокотемпературный режим окисления (воспламенения) пористой углеродной частицы начальная температура частицы практически не оказывает влияние на температуру и время горения. После самопроизвольного потухания в этом случае, скорости изменения диаметра и плотности частицы значительны (из-за высокой квазистационарной температуры) и вскоре частица практически полностью израсходуется. В случае вынужденного зажигания частицы в холодной кислородно-воздушной среде после самопроизвольного потухания диаметр и плотность частицы перестают изменяться. Частицы получаются одинакового размера с различной плотностью, зависящей от начальной температуры и диаметра.

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. *Калинчак 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. *Калинчак 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 отделение, 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.

Kalinchak V.V., Chernenko A. S., Zyj 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 і 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.