

УДК 536.4, 622.6

Калинчук В. В., Черненко А. С.

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

Влияние реакции взаимодействия углекислого газа с углеродом на характеристики высокотемпературного теплообмена пористой углеродной частицы

Проведен анализ влияния вторичной гетерогенной реакции $C+CO_2 \rightarrow 2CO$, протекающей одновременно с основными реакциями $C+O_2 \rightarrow CO_2$ и $2C+O_2 \rightarrow 2CO$, на значения концентраций газообразных исходных веществ и продуктов реакций у поверхности углеродной пористой частицы. Исследуются температурные зависимости скорости реагирования углерода при различных температурах. Показана необходимость учета эндотермической реакции $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ при изучении характеристик высокотемпературного теплообмена и кинетики окисления мелких частиц при их зажигании в азотно-кислородных смесях комнатной температуры.

В [1-2] показано, что углеродные частицы в азотно-кислородных смесях комнатной температуры можно перевести на квазистационарный высокоскоростной режим теплообмена. Это достигается путем увеличения концентрации окислителя и начальной температуры частицы выше критического значения. Таким образом, при этих условиях частица находится в так называемой гистерезисной области.

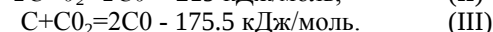
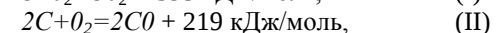
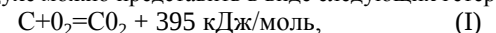
Установлено, что в случае вынужденного зажигания частицы в холодной кислородно-воздушной среде после самопроизвольного погасания диаметр и плотность частицы перестают изменяться. Частицы получают одинакового размера с различной плотностью, зависящей от начальных значений температуры и диаметра частицы. Частица с большим начальным диаметром и меньшей начальной температурой после самопроизвольного погасания имеет меньшую плотность.

Недостатком работы [1] является предположение о протекании на поверхности и внутри пористой частицы реакций $C + O_2 = CO_2$ и $2C + O_2 = 2CO$. Не учитываются гетерогенная реакция $C + CO_2 = 2CO$ и гомогенная реакция $2CO + O_2 = 2CO_2$, хотя при высоких температурах эти реакции могут играть значительную, если не определяющую, роль в процессе горения частиц углерода.

Поэтому целью данной работы стало исследование влияния реакции взаимодействия углекислого газа с углеродом на характеристики высокотемпературного теплообмена пористой углеродной частицы в азотно-кислородных смесях комнатной температуры при различных начальных температурах и диаметрах частицы с учетом теплопотерь на излучение и стефановского

течения. 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 погасание.

1. Постановка задачи. Химическое взаимодействие углеродной частицы в сухом воздухе можно представить в виде следующих гетерогенных реакций:



Анализ экспериментальных данных по реагированию углеродных топлив с кислородом [3] показал, что имеет место связь энергии активации и предэкспоненциального множителя для разных реакций (наличие полюса вблизи температуры сублимации $k^*=100 \text{ м/с}$ и $T^*=2600 \text{ К}$):

$$k_{0i}=k_* \exp(E_i/RT), \quad E_2=1.1E_1, \quad E_3=2.2E_1 \quad (1)$$

В [3] предлагаются энергии активации первой реакции $C+O_2 \rightarrow CO$ и различных типов коксов углей, включая антрациты, для которых E_1 лежит в интервале 140 - 146 кДж/моль.

Роль гомогенной реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ (IV) оценивают по числу Семенова ГЗ1:

$$Se_4 = \frac{\sqrt{k_4 D_{CO}}}{\beta} = \frac{\sqrt{k_4 D_{CO}}}{D_{O_2} Nu} d.$$

Кинетические константы гомогенной реакции предлагаются $E_4=96.3 \text{ кДж/моль}$ и $k_{04}=7.05 \cdot 10^6 \text{ л/с}$ [3]. При оценке можно считать, что коэффициенты диффузии кислорода и углекислого газа в многокомпонентной смеси примерно равны. Например, для частицы 100 мкм при температуре 2000 К, когда коэффициенты диффузии равны $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, число Семенова $Se_4 = 0.3 < 0.4$. Это говорит о негорящем пограничном слое. И, следовательно, при данных температурах гомогенной реакцией можно пренебречь.

В результате реакций (I) и (II) происходит уменьшение диаметра d со временем в результате реакций на поверхности и плотности ρ_c пористой частицы за счет реагирования внутри пор:

$$\frac{dd}{dt} = -\frac{2M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_C} C_{O_2s} - \frac{2M_C}{M_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho_C} C_{CO_2s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$\frac{d\rho_C}{dt} = -\frac{6}{d} \cdot \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{k_1 + k_2} \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad \rho_C(t=0) = \rho_{Cb}, \quad (3)$$

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v \text{cth} Se_v - 1), \quad Se_v = \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4D_v}}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T},$$

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

где k_1, k_2 - константы химических реакций (I) и (II), м/с; k_v - константа внутреннего реагирования, м/с; $C_{0л}$ - относительная массовая концентрация окислителя на поверхности частицы; D - коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м²/с; F_v - удельная поверхность пор, м⁻¹; Se_v - число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода в порах частицы; ρ_g - плотность газа у поверхности частицы, кг/м³; d_0 - начальный диаметр частицы, м; ρ_{gs} - начальная плотность частицы.

Изменение среднего по объему значения температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением в результате протекания химических реакций q_{ch} теплообменом частицы с газом q_g и стенками реакционной установки q_w

$$\frac{c_c \rho_c d}{6} \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (4)$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_g - q_w,$$

где c_c - удельная теплоемкость частицы; T_b - начальная температура частицы.

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

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} C_{O_2s} - Q_3 k_3 \rho_{gs} C_{CO_2s},$$

:

где Q_1, Q_2 - тепловые эффекты химических реакций (I), и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кгO₂; Q_3 - тепловой эффект химической реакции (ИГ), рассчитанный на единицу массы углекислого газа, Дж/кгCO₂.

Плотность теплообмена излучением частицы со стенками q_w описывается законами Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

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

где ε - коэффициент черноты частицы; T_w - температура стенок, К.

Теплообмен газа с нагретой поверхностью частицы происходит за счет теплопроводности, конвекции и стефановского течения, что учитывается в модели приведенной пленкой. Стефановское течение увеличивает теплоотдачу частицы за счет образования дополнительных масс газов и определяется скоростью химического превращения углерода $w_{\blacksquare}$. Плотность теплового потока на поверхности частицы определим согласно [1,4, 5]:

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

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad U_s = \frac{M_c}{M_{O_2}} \left(k_1 + 2k_2 + k_1 \frac{Se_{s3}}{1 + Se_{s3}} \right) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2s},$$

$$Se_{s3} = \frac{k_3 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad \beta = \frac{D_g Nu}{d}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n.$$

Здесь $T_{g\infty}$ - температура газа на границе приведенной пленки; T_{gs} - температура газа непосредственно у поверхности частицы; 3 - коэффициент массо- переноса газообразных компонентов в газе, м/с; α - коэффициент теплообмена частицы с газом, Вт/(м²-К); λ_g - коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м-К); Nu - число Нуссельта, T_g - температура окружающего газа, К; U_s - скорость стефановского течения вблизи поверхности частицы, м/с.

В тоже время, стефановское течение для случая окисления углеродной частицы ухудшает массоперенос кислорода к поверхности частицы, но способствует массопереносу углекислого и угарного газа от поверхности частицы. Соответствующие концентрации определяются согласно выражениям [5]: кислорода O_2

$$C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \frac{1}{1 + Se},$$

углекислого газа CO₂

$$C_{CO_2s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{Se_{s1}}{(1 + Se_{s3})(1 + Se_{sf}/2)} \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}} \right) C_{O_2s},$$

угарного газа CO

$$C_{COs} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{1}{(1 + Se_{sf}/2)} \left(Se_{s2} + \frac{Se_{s1} Se_{s3}}{1 + Se_{s3}} \right) \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}} \right) C_{O_2s},$$

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

$$U_{sk} = \frac{M_c}{M_{O_2}} \left(k_1 + 2k_2 + k_1 \frac{Se_{s3}}{1 + Se_{s3}} \right) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2\infty}, \quad \beta = \frac{D_g Nu}{d} = \frac{\alpha}{\rho_g c_g},$$

$$D_g = a_g, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \quad c_g = c_{g0} + \Omega(T_* - T_0), \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}.$$

Здесь U_{sk} - скорость стефановского течения на поверхности углеродной частицы при протекании химических реакций в кинетической области; C_{O_2a} -

относительная массовая концентрация кислорода в газе на удалении от частицы; c_g , ρ_g - удельная теплоемкость и плотность газа внутри приведенной пленки.

Числа Семенова $Se_{s1}, Se_{s2}, Se_{s3}, Se_{sv}, Se_{sf}$ определяют роль реакций на внешней поверхности частицы, внутри на поверхности пор и стефановского течения в виде отношений характерных величин $k_1, k_2, k_3, k_v, U_{sk}$ к коэффициенту массо-переноса окислителя к поверхности частицы.

Для падающей углеродной частицы в газовой смеси ее скорость изменяется согласно уравнению:

$$\frac{dU}{dt} = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho} \right) g - 18 \frac{\rho_g v_g^2}{\rho d^3} Re \left(1 + \frac{Re^{2/3}}{6} \right), \quad U(t=0) = U_b, \quad (5)$$

где $Re = Ud/v_g$ - число Рейнольдса, v_g - кинематическая вязкость газа.

Расчеты проводились на примере кокса антрацита марки АШ при следующих параметрах: $Q_1 = 12.343$ МДж/кгO₂, $Q_2 = 6.844$ МДж/кгO₂; $Q_3 = 4.00$ МДж/кгCO₂, $E_1 = 140030$ Дж/моль [3]; $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8}$ м²/с [6]. 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; $c_e = 947$ Дж/(кг·К); $\rho_{cb} = 1440$ кг/м³; $U_b = 0$ м/с, $\varepsilon = 0.78$; $n = 0.75$. Используя (1) и (2), было получено $E_2 = 154000$ Дж/моль, $E_3 = 308060$ Дж/моль, $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$ м/с, $k_{02} = 13 \cdot 10^4$ м/с, $k_{03} = 1.56 \cdot 10^8$ м/с.

Расчеты для графита ЭГ-14 проводились при следующих параметрах: $E_1 = 167.0$ кДж/моль, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹; $m = 0.2$. Коэффициент внутренней диффузии D_v рассчитывался по формуле $D_v = m^2 D_g$.

Поверхностные концентрации газовых компонентов при разных значениях температуры и диаметра частицы.

Зависимости поверхностных концентраций компонентов от температуры качественно сходны для частиц разных диаметров. С ростом температуры частицы концентрация кислорода у поверхности частицы монотонно уменьшается и приближается к нулевым значениям (рис. 1). Влиянием реакции (III), так как кислород в ней не участвует, можно пренебречь при определении поверхностной концентрации кислорода.

При низких температурах частицы преимущественно протекают основные реакции (I) и (II). Поэтому с ростом температуры на поверхности частицы растут практически в равных пропорциях концентрации продуктов этих реакций: CO и CO₂. При некоторой температуре, которая монотонно уменьшается с ростом диаметра (табл.1), становится существенной эндотермическая гетерогенная химическая реакция взаимодействия углерода с углекислым газом. Это связано с выходом данной реакции из кинетической области и возрастанием числа Семенова

$$Se_{s3} = \frac{k_{03} \rho_{gs}}{D_g \rho_g} \frac{d}{Nu} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right).$$

Например, для частицы кокса антрацита АШ при увеличении диаметра в 100 раз эта температура уменьшается на 300 К.

С ростом температуры концентрация углекислого газа резко уменьшается (наблюдается максимум на $C_{CO_2}(T)$), а концентрация угарного газа возрастает. В продуктах реакции превалирует угарный газ.

С повышением температуры за счет эндотермической реакции (III) наблюдается максимум также и на зависимости $C_{CO_2}(d)$, который с ростом температуры смещается в область меньших диаметров. Уже при температурах выше 2000 К для широкого диапазона размеров частиц ($d > 10$ мкм) необходим учет гетерогенной реакции окисления углекислого газа. При относительно низких температурах, например при 1500 К, с увеличением диаметра поверхностная концентрация кислорода падает, а концентрация углекислого газа возрастает монотонно быстрее, чем концентрация угарного газа.

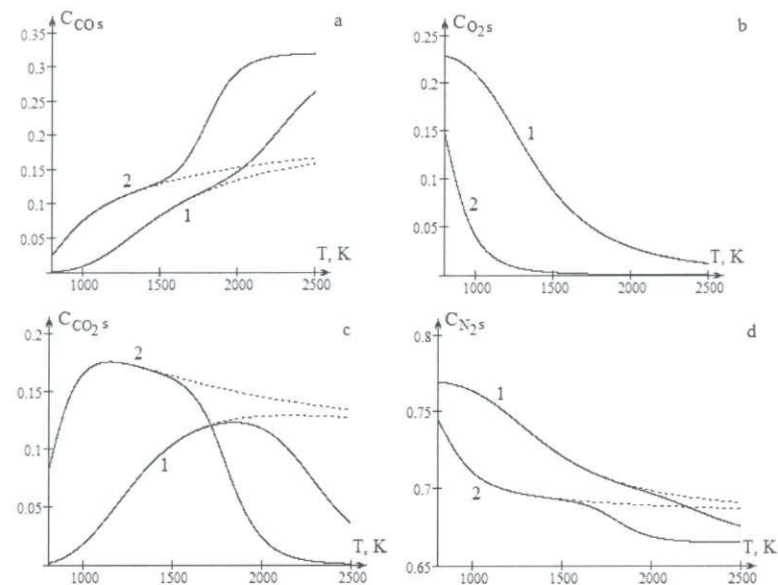


Рис.1. Зависимости поверхностных концентраций газообразных компонент при различных температурах для частицы кокса антрацита АШ 1) 100 мкм и 2) 10 мкм.

Сплошная линия – учет реакций (I) - (III), пунктирная – учет реакций (I) - (II).
Температура частицы $T = 1500$ К.

Табл. 1. Влияние диаметра частицы кокса антрацита АШ на температуру, выше которой следует учитывать химическую реакцию (III).

d, мм	0.1	0.2	0.5	1	5	10
T, К	1750	1670	1600	1485	1535	1430

Скорость химического реагирования углеродной частицы при различных температурах. Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы определяется как

$$W_c = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} C_{O_2,s} + \frac{M_c}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{gs} C_{CO_2,s},$$

а скорости химической реакции на поверхности и внутри пор равны

$$W_{c,s} = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} C_{O_2,s} + \frac{M_c}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{gs} C_{CO_2,s},$$

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left(\frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2} \right) k_v \rho_{g,s} C_{O_2,s}.$$

Согласно соответствию скоростей по исходным веществам и продуктам реакций (I) – (III), скорости расходования углерода в каждой из реакций:

$$(W_C)_I = \frac{M_C}{M_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{g,s} C_{O_2,s},$$

$$(W_C)_{II} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{g,s} C_{O_2,s},$$

$$(W_C)_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}.$$

При невысоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова малы ($Se_v < 1$, $Se < 1$, $Se_3 < 1$), химические реакции протекают в кинетической области. При этом константа внутреннего реагирования (для $Se_v < 0.55$) практически линейно возрастает с увеличением диаметра:

$$k_v \approx \frac{D_v}{r_s} \frac{Se_v^2}{3} = (k_1 + k_2) \frac{F_v d}{6}$$

Ввиду малости внешнего числа Семенова Se концентрация кислорода практически постоянна в газе и внутри пор $C_{O_2,s} \approx C_{O_2,\infty}$ и, следовательно,

$$W_{C,кин} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{F_v d}{6} \right) \rho_{g,s} C_{O_2,\infty},$$

$$C_{O_2,s} = C_{O_2,\infty}, \quad C_{CO_2,s} = 0, \quad C_{CO,s} = 0, \quad C_{N_2,s} = 1 - C_{O_2,\infty}.$$

Таким образом, при кинетическом режиме реакций суммарная скорость химического преобразования углеродной частицы W_C не зависит от гетерогенной реакции (III). С ростом диаметра возрастает доля внутреннего реагирования.

При высоких температурах и диаметрах частицы, соответствующих большому числу Семенова ($Se_v \gg 1$, $Se \gg 1$, $Se_{s3} \gg 1$), реализуется диффузионный режим реагирования.

Для $Se_v > 5$ константа внутреннего реагирования не зависит от диаметра частицы:

$$k_v \approx \frac{2D_v}{d} Se_v = \sqrt{(k_1 + k_2) D_v F_v}.$$

После преобразований получим приближенное выражение для скорости химического преобразования углеродной частицы в диффузионной области

$$W_{C,диф} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \beta \rho_{g,s} C_{O_2,\infty} \cdot \frac{k_1 \left(1 + \left(1 + \xi_s/2 \right)^{-1} \right) + 2k_2}{(k_1 + k_2) \cdot \left(1 + \frac{2M_C}{M_{O_2}} C_{O_2,\infty} \right)},$$

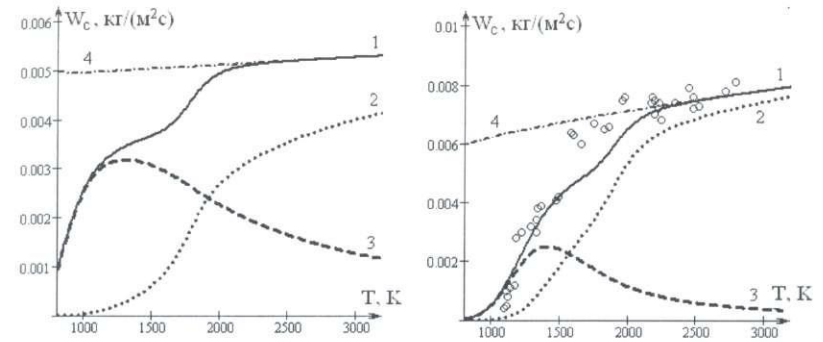


Рис. 2. Температурные зависимости скорости химических реакций пористых углеродных частиц в воздухе ($U = 0.6$ м/с, $T_g = 293$ К):

а) частицы кокса антрацита АШ $d = 10$ мм

б) частицы графита ЭГ-14 $d = 15$ мм, о – эксперимент [7].

1 – W_C , 2 – поверхностная $(W_C)_s$, 3 – внутренняя $(W_C)_v$, 4 – $W_{C,диф}$.

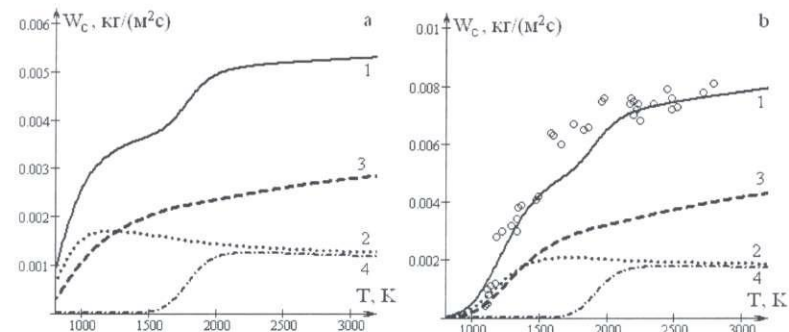


Рис. 3. Температурные зависимости скорости химических реакций пористых углеродных частиц в воздухе ($U = 0.6$ м/с, $T_g = 293$ К):

а) частицы кокса антрацита АШ $d = 10$ мм

б) частицы графита ЭГ-14 $d = 15$ мм, о – эксперимент [7].

1 – W_C , 2 – $(W_C)_s$, 3 – $(W_C)_v$, 4 – $(W_C)_{III}$.

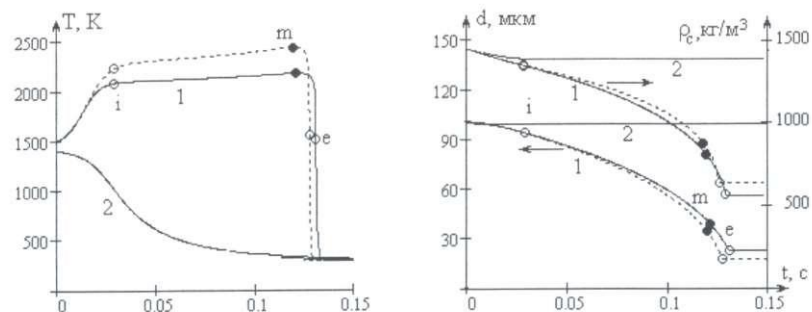


Рис. 4. Временные зависимости а) температуры, б) диаметра и плотности пористой углеродной частицы: $d_b=100$ мкм, $T_{g\infty}=T_w=300$ К, $F_v=3 \cdot 10^7$ м³/с; $C_{O_2\infty}=0.50$, $U_b=0$ м/с
1) $T_b=1400$ К, 2) $T_b=1500$ К.

$$\xi_{ss} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2\infty}.$$

Таким образом, в диффузионной области скорость W_c не зависит от внутреннего реагирования. Это объясняется тем, что молекулы кислорода, которые диффундируют к внешней поверхности частицы, там практически сразу реагируют с углеродом. Вглубь частицы кислород фактически не проникает.

С увеличением температуры углеродной частицы в определенном диапазоне температур (например, для частицы графита ЭГ-14 диаметром 10 мм - 1500 - 1900 К) наблюдается небольшое замедление роста скорости химического преобразования углерода (рис. 2), что связано с завершением кинетического режима реакций и уменьшением доли внутреннего реагирования. Последующий рост скорости химической реакции с увеличением температуры обусловлен активацией гетерогенной реакции (III) (рис. 3). Слабо выраженная температурная зависимость скорости реакции при высоких температурах объясняется переходом реакций в диффузионную область.

Влияние начальной температуры углеродной частицы.

На рис. 4. представлены результаты решения системы (2) - (5) в виде временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой частицы при разных значениях начальной температуры для случая вынужденного воспламенения (зажигания). Как было показано в [1], для зажигания углеродной частицы в холодной азотно-кислородной смеси необходимо предварительно повысить концентрацию окислителя.

Видно, что существует определенное критическое значение начальной температуры. При меньших значениях начальной температуры температура частицы монотонно уменьшается, диаметр и плотность частицы практически не отличаются от начальных значений (рис.4, кривая 2). Следовательно, частица

Скорости уменьшения диаметра и плотности частицы становится существенным. При высоких значениях начальной температуры на начальной стадии температура частицы возрастает до квазистационарного высокотемпературного значения (рис.4, кривая 1) за время t_{ind} ($t. i_3$), которое может быть оценено из условия

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

венными. Следовательно, происходит вынужденное воспламенение углеродной частицы. Уменьшение диаметра в процессе высокотемпературного окисления приводит к росту суммарных теплотер с единицы поверхности. Но вследствие теплоотдачи излучением это увеличение медленнее, чем рост тепловыделения в результате интенсификации массопереноса кислорода к поверхности частицы. Этот факт объясняет увеличение со временем квазистационарной температуры частицы (рис.4а). При определенном размере частицы и достижении максимальной температуры горения ($t. t$) эти скорости сравниваются. Последующее снижение температуры горения связано с преобладанием общих теплотер над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы.

При достижении критических значений d_L и p_e ($t. e$, минимум на временной производной температуры) температура частицы резко уменьшается, и пористая углеродная частица самопроизвольно погасает.

Учет эндотермической реакции окисления углекислого газа приводит (рис. 4) к понижению температуры высокотемпературного окисления (для выбранного диаметра 100 мкм уменьшение составляет немного больше 200 К). Время высокотемпературного окисления незначительно увеличивается, а период индукции не изменяется. Именно за счет уменьшения температуры частицы, самопроизвольное погасание происходит при большем значении диаметра, чем в случае не учета реакции (III).

На высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю. Следовательно, для определения температуры горения частицы можно применить стационарную задачу теплопроводности.

При рассмотрении протекания на поверхности углеродной частицы только двух химических реакций (I)-(II) и предположении, что число Семенова $Se_c \gg 1$ (выполняется для рассматриваемого диапазона размеров частиц), удастся получить в аналитическом виде зависимость диаметра частицы от стационарной температуры (рис. 5):

$$d = \frac{\lambda_g Nu}{q_{ch,m}} \cdot \frac{T - T_g}{\left(A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right)}, \quad (6)$$

и

$$d = \frac{\lambda_g Nu}{c_g \rho_{gs}} \cdot \frac{q_{ch,m}}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} \cdot \frac{\left(A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right)}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}, \quad (7)$$

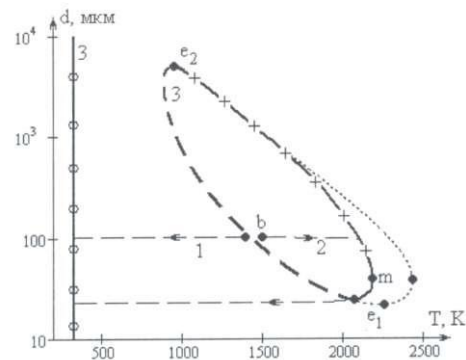


Рис. 5. Зависимость диаметра частицы от стационарной температуры углеродной частицы (кривая 3) при $T_{g\infty}=T_w=293$ K, $C_{O_2\infty}=0.50$.

Сплошная (—) — учет реакций (I)-(III), пунктирная (···) — учет реакций (I)-(II).
Условные обозначения: +—+ — высокотемпературные режимы; o—o — низкотемпературные; — — критические условия зажигания.
Нестационарные зависимости (— —): $d_b = 100$ мкм, 1) $T_b = 1400$ K, 2) $T_b = 1500$ K.

$$q_{ch,m} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} C_{O_2\infty}, \quad A_g = \frac{c_g \rho_{gs} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) (T - T_g)}{q_{ch,m}},$$

$$A_w = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{q_{ch,m}}, \quad A_{st} = \frac{1}{2} \frac{U_{sk} \rho_{gs} c_g (T + T_g)}{q_{ch,m}},$$

$$A = \frac{1}{2} (1 - A_g - A_w - A_{st}), \quad k_v \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}.$$

Для частиц малых размеров $d < d_m$ (рис. 5) теплотери излучением незначительны ($A_w \ll A_g$). Стационарная зависимость диаметра частицы от температуры определяется выражением (6). Для углеродных частиц с размерами $d > d_m$ основную роль играют теплотери излучением. Стационарная зависимость диаметра от температуры определяется зависимостью (7).

Сравнение нестационарных и стационарных зависимостей диаметра частицы от ее температуры (рис. 2а) позволяет объяснить и определить критическое значение начальной температуры по зависимостям (6) и (7). В области диаметров частиц $d_{e1} < d < d_m$ критическое значение начальной температуры увеличивается с уменьшением диаметра, что объясняется ростом теплообмена с газом на единице поверхности частицы. В области диаметров частицы $d_m < d < d_{e2}$ критическое значение начальной температуры уменьшается с уменьшением диаметра частицы, что объясняется относительно малым ростом теплотери излучением и уменьшением массопереноса окислителя к единице поверхности частицы. При начальной температуре частицы меньше критического значения для данного диаметра (рис. 4а и 5а, кривая 1) частица практически инертно охлаждается. При начальной температуре частицы выше критического значения происходит переход на

высокотемпературный режим теплообмена и кинетики химических реакций (рис. 4а и 5а, кривая 2). Сравнительно невысокие значения критического значения начальной температуры позволяет не учитывать реакции (III) при определении условий зажигания углеродных частиц и использовании зависимостей (6) и (7).

Как было показано в [1], при высокотемпературном окислении при протекании лишь гетерогенных реакций (I)-(II), температура частицы очень близка к стационарным значениям, полученных из зависимостей (6) и (7). Это согласование нестационарных и стационарных зависимостей позволяет для рассматриваемого в работе случая (учет реакции (III)) корректировать стационарную зависимость (рис. 5, кривая 3).

Таким образом, учет эндотермической реакции окисления углекислого газа (рис. 5) приводит, как и отмечалось ранее, к понижению температуры высокотемпературного окисления. Наиболее существенно это наблюдается для частиц с диаметром менее 1 мм. Максимальная температура частицы одинакова для частиц с начальным диаметром $d_m < d_b < d_{e2}$.

Критический диаметр, соответствующий самопроизвольному погасанию частицы, незначительно отличается от предельного значения d_{eb} , являющийся нижним пределом высокотемпературного квазистационарного окисления при данных внешних условиях. Снижение температуры горения за счет эндотермической реакции (III) приводит к уменьшению скорости химического преобразования углерода. В результате это позволяет объяснить незначительное увеличение размера частицы при самопроизвольном потухании.

Стефановское течение играет существенную роль при определении температур горения и характеристик самопроизвольного потухания. Учет теплообмена излучением, естественно, необходим при рассмотрении высокотемпературных состояний (режимов горения) и верхнего предела по диаметру области зажигания углеродных частиц. Влиянием этих процессов можно пренебречь при определении условий зажигания в достаточно большом интервале размеров углеродных частиц.

Выводы. Таким образом, показано, что гетерогенная эндотермическая реакция взаимодействия углекислого газа с поверхностью углерода, идущая с выделением угарного газа, оказывает существенное влияние на суммарную скорость превращения углеродных частиц при высоких температурах. Минимальная температура частицы, выше которой следует учитывать эту реакцию, снижается с увеличением диаметра, что объясняется выходом данной реакции из кинетической области и возрастанием числа Семенова.

При невысоких температурах частицы на ее поверхности образуются практически в равных количествах углекислый CO_2 и угарный газ CO . За счет включения эндотермической реакции на поверхности преимущественно появляется только угарный газ CO . Поэтому на зависимости поверхностной концентрации углекислого газа от температуры и диаметра наблюдается максимум. При высоких температурах углерод преимущественно исчезает в реакции с образованием угарного газа. Уменьшение температуры горения при учете эндотермической реакции объясняет увеличение диаметра при самопроизвольном погасании углеродной частицы.

Литература:

1. *Калинчук В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Зуев А.А., Огороднюк В.А.* Горение и самопроизвольное потухание пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях при различных начальных температурах // Физика аэродисперсных систем. - 2009. - №46. - С. 80-94.
2. *Калинчук 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.
3. Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев*. 2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. - 312с.
4. *Калинчук В.В.* Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмен углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. - 2001. - Т. 74, №2. - С.51-55.
5. *Калинчук В.В., Зуй О.Н., Орловская С.Г.* Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и тепломассообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. - 2005. - Т.43, №5. - С.780-788.
6. *Курытников В.В.* Роль поверхностных свойств диспергированного угля в процессах его воспламенения // Физика горения и взрыва. - 1983. - Т. 19, № 5. - С. 18-21.
7. *Головина Е.С.* Высокотемпературное горение и газификация углерода. - М.: Энергоатомиздат, 1983. - 173 с.

Калинчук В.В., Черненко О. С.

Вплив реакції взаємодії вуглекислого газу з вуглецем на характеристики високотемпературного тепломасообміну поруватої вуглецевої частинки

АНОТАЦІЯ

Проведений аналіз впливу вторинної гетерогенної реакції $C+CO_j \rightarrow 2CO$, що протікає одночасно з основними реакціями $C+O_2 \rightarrow CO_2$ і $2C+O_2 \rightarrow 2CO$, на значення концентрацій газоподібних вихідних речовин і продуктів реакцій поблизу поверхні вуглецевої поруватої частинки. Досліджуються температурні залежності швидкості реагування вуглецю при різних температурах. Показана необхідність врахування ендотермічної реакції $C+CO \rightleftharpoons 2CO$ при вивченні характеристик високотемпературного тепломасообміну і кінетики окислення дрібних частинок при їх запаленні в азотно-кисневих сумішах кімнатної температури.

Kalinchak V. V., Chernenko A.S.

Influence of carbon dioxide reaction with carbon on characteristics of high temperature heat and mass transfer of porous carbon particle

SUMMARY

Effect of the secondary heterogeneous reaction $C+CO$: $\rightarrow 2CO$, which accompanies the basic reactions $C+O_2 \rightarrow CO_2$ and $2C+O_2 \rightarrow 2CO$, on gaseous species concentrations near porous carbon particle is analyzed. Temperature dependencies of chemical reactions rates are studied. It is shown that endothermic reaction should be taken into account to study fine particles ignition at room temperature in air.