



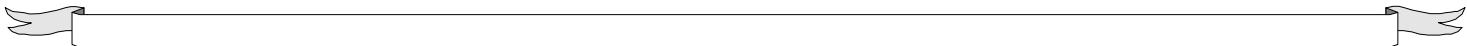
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И. И. МЕЧНИКОВА

В. В. Калинин, А. С. Черненко

ТЕПЛОФИЗИКА ГОРЕНИЯ ПЫЛЕУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

монография

ОДЕССА
ОНУ
2017



УДК 662.6:544.43/45
К172

Рекомендовано в печать Ученым Советом
ОНУ имени И. И. Мечникова.
Протокол № 6 от 28.02.2017 г.

Рецензенты:

Н. И. Шут – академик Национальной Академии педагогических наук Украины, академик Академии наук высшего образования Украины, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой общей и прикладной физики Национального педагогического университета имени Н. П. Драгоманова (г. Киев), профессор;

П. С. Харлашин – доктор технических наук, профессор кафедры «Металлургия стали» Приазовского государственного технического университета, г. Мариуполь;

В. П. Железный – доктор технических наук, профессор кафедры теплофизики и прикладной экологии Одесской национальной академии пищевых технологий.

Калинчак В. В.

К172 Теплофизика горения пылеугольного топлива: монография / В. В. Калинчак, А. С. Черненко – Одесса : Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2017. – 236 с.
ISBN 978-617-689-231-1

Монография содержит основы теории массообмена и химической кинетики при гомогенных и гетерогенных реакциях. Рассматривается массообмен и кинетика химических реакций углеродных частиц. Определяются и анализируются влияния различных механизмов тепло- и массообмена на характеристики высокотемпературного тепломассообмена углеродной частицы, а также в условиях совокупности и пылеугольного факела в фурменном очаге доменной печи.

УДК 662.6:544.43/45

ISBN 978-617-689-231-1

© Калинчак В. В., Черненко А. С., 2017

© Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Раздел 1. Основы теории массообмена и химической кинетики при гомогенных и гетерогенных реакциях	8
§ 1.1. Виды диффузии	8
§ 1.2. Основные законы диффузии. Первый и второй законы Фика	10
§ 1.3. Коэффициент диффузии в газах и порах	12
• Коэффициент молекулярной диффузии	12
• Диффузия газов внутри пор	16
§ 1.4. Влияние движения газа на тепло- и массообмен частицы	
Приведенная пленка	18
§ 1.5. Основы химической кинетики и термодинамики	22
Раздел 2. Массообмен и кинетика химических реакций углеродных частиц	30
§ 2.1. Схема окисления углерода	30
• Взаимодействие углерода с кислородом	31
• Взаимодействие углерода с двуокисью углерода	33
• Лимитирующая стадия окисления углерода	34
• Основные реакции и взаимосвязь между ними	36
§ 2.2. Сравнительный анализ реакций в системе углерод – кислород	38
§ 2.3. Экспериментальные исследования скорости горения угольных частиц	40
§ 2.4. Кинетика газообразования углеродных частиц с учетом внутреннего реагирования	42
• Среднее значение концентрации кислорода по объему частицы	44
• Среднее значение концентрации углекислого газа по объему частицы	45
• Изменение диаметра и плотности частицы во времени	46
§ 2.5. Решение задачи массообмена пористой углеродной частицы с газом	47
• Стефановское течение	47
• Профили концентраций компонент вдоль приведенной пленки	49
• Поверхностные концентрации компонентов смеси	50
• Кинетический и диффузионный режим	53
• Оценка влияния гомогенной реакции	54
§ 2.6. Влияние температуры и диаметра частицы на скорость химических реакций углеродных частиц с газами	55
• Анализ поверхностных концентраций газовых компонент при различных температурах и диаметрах частицы	55
• Влияние температуры углеродной частицы на скорости гетерогенных реакций	56
• Влияние диаметра углеродной частицы на скорости гетерогенных реакций при различных давлениях смеси	60

Раздел 3. Характеристики высокотемпературного тепломассообмена и горения углеродной частицы	66
§ 3.1. Анализ устойчивости стационарных состояний по температуре	66
§ 3.2. Особенности временных зависимостей при высокотемпературном окислении пористой углеродной частицы	70
• Самовоспламенение частицы	70
• Зажигание частицы	76
§ 3.3. Устойчивые и критические режимы высокотемпературного тепломассообмена частицы с газом	76
• Самовоспламенение частицы	78
• Зажигание частицы	83
§ 3.4. Влияние параметров газовой смеси на максимальную температуру горения углеродной частицы	88
§ 3.5. Некоторые экспериментальные и теоретические исследования высокотемпературного тепломассообмена и окисления углеродных частиц	94
§ 3.6. Горение и реакционная способность угольных частиц	98
• Константа и время горения частицы угля	101
• Коэффициент реакционной способности угля	105
• Взаимосвязь массы, диаметра и плотности углеродных горящих частиц	107
§ 3.7. Аналитическое определение периода индукции	110
§ 3.8. Аналитическое определение областей самовоспламенения и погасания углеродных частиц	119
§ 3.9. Влияние эндотермической реакции на характеристики воспламенения, зажигания, горения и погасания углеродных частиц	125
§ 3.10. Влияние поглощенного теплового излучения на характеристики горения и самопроизвольного погасания углеродной частицы при комнатной температуре	128
§ 3.11. Экспериментальные исследования зажигания и горения больших частиц древесного угля	137
§ 3.12. Влияние скорости движения на процесс горения угольной частицы	141
• Характер горения углеродных частиц при различных скоростях набегающего потока	141
• Влияние горения на движение частицы	143
• Влияние скорости потока на критические условия высокотемпературного тепломассообмена	145
Раздел 4. Особенности горения совокупности пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях	149
§ 4.1. Воспламенение и горение углеродной частицы в условиях совокупности	149
• Неплотная совокупность	152
• Плотная совокупность	157

§ 4.2. Зажигание и горение углеродных частиц в предварительно холодных азотно-кислородных смесях	158
§ 4.3. Основные процессы в фурменном очаге доменной печи	164
• Работа доменной печи	164
• Горение топлива в фурменных зонах	165
• Вдувание углеродсодержащих веществ в доменную печь	169
• Вдувание измельченного угля	170
§ 4.4. Высокотемпературный тепломассообмен и горение углеродных частиц в фурменном очаге	171
• Изменение температуры, диаметра и плотности частицы	174
• Изменение температуры газа	174
• Изменение концентраций газообразных веществ в газе	175
• Изменение скоростей потока и частиц	177
• Изменение радиуса пылеугольного факела	177
§ 4.5. Влияние диаметра и концентрации монодисперсного угольного порошка на характеристики его сжигания в пределах фурменного очага.	178
• Неплотная совокупность	178
• Плотная совокупность	179
• Влияние массового концентрации пылеугольного топлива	183
• Влияние дисперсности угольных частиц	183
§ 4.6. Влияние различных факторов на характеристики сжигания пыле- угольного топлива в пределах фурменного очага	187
• Влияние температуры и степени обогащения кислородом воздуш- ного дутья	187
• Влияние количества дутья и скорости истечения дутья из фурм	188
• Влияние давления дутья	190
• Влияние влажности дутья	190
§ 4.7. Влияние полидисперсности угольной пыли на характеристики ее сжигания в пределах фурменного очага	190
§ 4.8. Влияние массовой доли золы на характеристики сжигания пыле- угольного топлива в пределах фурменного очага	199
§ 4.9. Влияние летучих на характеристики горения пылеугольного фа- кела пористых частиц	208
• Доля летучих в углях и состав летучих	208
• Основные стадии горения угольной частицы с летучими	210
• Прогрев частицы до воспламенения летучих	212
• Воспламенение летучих	213
• Горение летучих на частицах выше 150 мкм	216
• Горение летучих на частицах менее 150 мкм	218
• Горение летучих в пылеугольном факеле.	220
Заключение	225
Список использованной литературы	228

ВВЕДЕНИЕ

Исследование параметров воспламенения и горения угольных частиц является немаловажным вопросом в нынешней промышленности [1-18]. Очень важно рассмотрение этой задачи для таких отраслей как: добыча и транспортировка угля, теплоэнергетика и металлургия. Так, при транспортировке угля важно знать, при каких условиях возможно возгорание сырья. Основная рассмотренная нами задача направлена на нахождение параметров, при которых воспламеняется и погасает частица угля.

Украинские металлурги ищут новые пути повышения собственной рентабельности и эффективности производства. Параллельно с повышением производительности, разрабатываются новые способы экономии сырья и ресурсов. При этом использование дешевых источников энергии в металлургическом производстве – самая актуальная проблема для этой отрасли. В Украине многие доменные производства ориентированы на потребление импортного природного газа и кокса, зависимость от которых успешно снижают, осваивая технологии ПУТ (пылеугольного топлива).

Технология ПУТ позволяет полностью отказаться от природного газа в доменном переделе и одновременно уменьшить расход кокса на 10-15%.

Важнейшим процессом в доменной печи является горение углерода, кокса и добавок у воздушных фурм, так как при этом выделяется необходимое для процесса тепло: образуются восстановительные газы (CO) и освобождается объем, который заполняется находящимися выше материалами, обеспечивая движение шихты в печи сверху вниз. Угарный газ CO необходим для восстановления железа из железной руды, подаваемой вместе с коксом и известняком сверху печи.

В промышленных условиях доказана возможность вдувания углеродсодержащих веществ через фурму для замены кокса. В доменных печах зачастую в качестве добавок используется природный газ. Однако в условиях существенного повышения цен на природный газ вполне очевидна необходимость его замены.

Исследование природы механической неполноты сгорания и состава продуктов сгорания пылеугольного топлива является актуальной задачей для металлургии и топливной энергетики. Как известно, механическая неполнота сгорания определяется массой несгоревшего угля в продуктах сгорания. В результате горения угольных частиц и уменьшения их диаметра и плотности до критических значений происходит их самопроизвольное погасание. После чего горение происходит в кинетическом режиме. Поэтому при расчете времени сгорания угольных частиц необходимо, во-первых, знать критические диаметры воспламенения, которые могут быть меньше начального размера, во-вторых, критические диаметры и плотности, при которых происходит самопроизвольное погасание, в-третьих, области горения частиц.

Поскольку разные марки угля отличаются по свойствам, то для полного его сгорания нужно выбирать оптимальный режим горения. Уголь разных марок имеют разные свойства. Очевидно, что при сжигании эти отличия будут обяза-

тельно проявляться. Их необходимо знать и учитывать при подборе топлива и выборе режимов сжигания.

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.

Важной задачей теоретического исследования является учет теплотермических потерь излучением и стефановского течения, способных заметно влиять на характеристики высокотемпературного теплообмена и самопроизвольного погасания пористых углеродных частиц при различных температурах частицы. 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.

Недостаточно исследована проблема о влиянии внутреннего реагирования в порах частицы на характеристики их высокотемпературных и критических состояний. Существующие на данный момент расчетные схемы реагирования в порах не могут претендовать на полное соответствие физике процесса. Об этом свидетельствует большое расхождение результатов, полученных по различным методикам. Недостаток существующих моделей состоит в неучете изменения плотности частицы, вследствие выгорания углерода в порах, и стефановского течения на поверхности.

Раздел 1

ОСНОВЫ ТЕОРИИ МАССООБМЕНА ПРИ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

§ 1.1. Виды диффузии

Все химические реакции, протекающие при горении угольной частицы можно разделить на два вида [1-11]: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенными называются такие реакции, при которых все исходные вещества и продукты химических реакций находятся в одной и той же фазе, например, в газовой фазе или в растворе; при этом атомы или молекулы реагирующих веществ взаимодействуют по всему занятому объему.

Гетерогенными называются такие реакции, при которых участвующие в реакции вещества (включая и возможный катализатор) находятся в различных фазах, а сам процесс химического превращения протекает на границе раздела этих фаз.

Отличительными особенностями всех гетерогенных процессов являются их сложность и многостадийность. Обычно гетерогенная реакция состоит, по меньшей мере, из трех стадий.

Первая стадия заключается в переносе реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – реакционной зоне.

Второй стадией является сама гетерогенная химическая реакция.

Третья стадия состоит в отводе продуктов реакции из реакционной зоны.

Так как скорости процессов во всех стадиях пропорциональны величине поверхности, то скорости гетерогенных реакций должны зависеть от отношения между величинами поверхности раздела фаз и объема. Стадией, определяющей скорость (лимитирующей или контролирующей процесс), является наиболее медленная. Процессы переноса реагирующих веществ, осуществляющиеся на первой и третьей стадиях, называются **массопередачей**.

Массообменом называют процесс, в результате которого вещество переносится из одного места пространства в другое. Массообмен наблюдается в системах, состоящих из нескольких компонентов, концентрация которых неодинакова в различных точках системы. **Компонентами** системы называют вещества, входящие в систему и имеющие массу, достаточную для образования всех фаз, т. е. гомогенных частей данной системы. Как известно, в термодинамике под **фазой** понимают равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний того же вещества. Переход вещества из одной фазы в другую (**фазовый переход**) связан с качественным изменением свойств вещества.

Наибольший интерес представляют те массообменные процессы, которые протекают в системах, состоящих из нескольких фаз. В этих случаях масса одного компонента (или нескольких компонентов) перемещается внутри одной из фаз, достигает поверхности раздела фаз. Затем пересекает ее и распространяется в другой фазе. В неподвижной среде и при ламинарном движении перенос массы осуществляется молекулярной диффузией, а при турбулентном – еще и конвективной диффузией.

Диффузия – неравновесный процесс, вызываемый молекулярным тепловым движением и приводящий к установлению равновесного распределения концентраций внутри фаз. В результате диффузии происходит выравнивание химических потенциалов компонентов смеси. В однофазной системе при постоянной температуре и отсутствии внешних сил диффузия выравнивает концентрацию каждого компонента фазы по объёму всей системы. Если температура не постоянна или на систему действуют внешние силы, то в результате диффузии устанавливается пространственно неоднородное равновесное распределение концентраций каждого из компонентов (термодиффузия, бародиффузия) [2, 12].

Молекулярной диффузией называют самопроизвольный процесс переноса массы, обусловленный движением (блужданием) частиц рассматриваемого компонента. Молекулярная диффузия может быть концентрационной, термо- и бародиффузией. Под **концентрационной** диффузией будем понимать такой вид молекулярной диффузии, в котором перенос массы происходит в системе, имеющей во всех точках одинаковую температуру и одинаковое давление, но различные концентрации масс компонентов.

Если в среде имеется разность температур, то более легкие молекулы, обладающие большей подвижностью стремятся перейти в теплые области, а тяжелые молекулы – в холодные (эффект Соре). Этот вид диффузии называется **термодиффузией**. При постоянном градиенте температуры устанавливается стационарный градиент концентрации вещества. Одновременно с термодиффузией, вызывающей частичное разделение смеси, возникает противоположно направленная градиентная диффузия, стремящаяся выровнять концентрации.

Если в неподвижной среде имеет место градиент давления, то тяжелые молекулы переходят в область высокого давления, а легкие – в область пониженного давления. Этот вид диффузии называется **бародиффузией**.

Конвективным массопереносом называют процесс переноса массы из одной фазы в другую, обусловленный перемещением мольных объемов компонентов, составляющих систему.

Перенос массы из одной фазы в другую наблюдается при наличии разных концентраций данного компонента в рассматриваемом и равновесном состояниях. Концентрацию можно задать различными способами:

1) **численная c_n** – отношение числа молекул данного компонента к объему системы, $1/\text{м}^3$: $c_n = N_i / V$;

2) **массовая c_m** – отношение массы данного компонента к объему системы, $\text{кг}/\text{м}^3$: $c_m = m_i / V$;

3) **объемная c_v** – отношение парциального объема компонента к объему всей смеси или доля объема данного компонента во всем объеме системы;

4) **молярная c_μ** – отношение числа молей данного компонента ко всему объему смеси, $\text{моль}/\text{м}^3$: $c_\mu = \nu_i / V$;

5) **относительная численная Y_N , массовая Y , молярная Y_μ** – отношение, соответственно, числа молекул, массы или числа молей данного компонента к общему числу молекул, массе или числу молей во всей системы.

§ 1.2. Основные законы диффузии. Первый и второй законы Фика

При **концентрационной диффузии** результатом движения и столкновения частиц рассматриваемого компонента будет перемещение их в ту сторону, где концентрация этих частиц меньше [1-12]. Масса данного компонента смеси, проходящая в единицу времени через произвольную поверхность называется **потокм массы**. Поток массы, обусловленный молекулярной диффузией, называется **диффузионным потокм массы**. Связь между количеством перемещающегося таким образом вещества и полем его концентрации в однородной по температуре и давлению макроскопически неподвижной двухкомпонентной смеси устанавливается первым **законом Фика**: плотность массового потока данного компонента (количество массы, проходящей через изоконцентрационную поверхность в единицу времени) пропорционально градиенту его концентрации

$$\vec{j}_i = -D_i \vec{\nabla} c_{m,i}; \text{ или } \vec{j}_i = -D_i \rho_g \vec{\nabla} Y_i; \quad (1.1.1)$$

где ρ_g – плотность среды, кг/м³; D_i – коэффициент молекулярной (концентрационной) диффузии данного компонента в рассматриваемой среде, м²/с.

Коэффициент диффузии – физический параметр, имеющий смысл коэффициента пропорциональности при градиенте концентрации определенного компонента смеси в первом законе Фика (1.1.1). В зависимости от числа компонентов смеси различают коэффициент диффузии бинарной смеси и коэффициент диффузии многокомпонентной смеси. Для однокомпонентной среды применяется термин коэффициент самодиффузии, характеризующий диффузию одних молекул среды по отношению к другим.

Вектор $\vec{\nabla}$ (оператор набла) в различных системах координат представляется через единичные орты следующим образом:

- декартовая: $\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z};$
- цилиндрическая: $\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z};$
- сферическая: $\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}.$

Количественно **термодиффузию** обычно оценивают зависимостью

$$\vec{j}_i = -\rho_g \frac{D_{T,i}}{T} \vec{\nabla} T, \quad D_{T,i} = k_{T,i} D_i, \quad (1.1.2)$$

где $D_{T,i}$ – коэффициент термодиффузии i -го компонента, $k_{T,i}$ – термодиффузионное отношение для i -го компонента. Явление термодиффузии учитывают только при больших градиентах температур, так как $k_{T,i}$ для смесей газов, как правило, меньше 0.1.

Перемещение компонентов, обусловленное неодинаковостью температуры в различных точках системы, вызывает неодинаковость концентрации компонентов в этих точках. Последнее, следовательно, создает появление в рассматриваемой системе градиентов концентрации компонентов. Поток массы, обу-

словленный концентрационной диффузией, противоположен потоку массы, обусловленному термодиффузией.

Плотность потока массы, обусловленного **бародиффузией**, прямо пропорциональна градиенту давления:

$$\vec{j}_i = -\rho_g \frac{D_{p,i}}{P} \vec{\nabla} P, \quad D_{p,i} = k_{p,i} D_i, \quad (1.1.3)$$

где P – общее давление смеси, Па; $D_{p,i}$ – коэффициент бародиффузии i -го компонента, $k_{p,i}$ – бародиффузионное отношение для i -го компонента. Легкий компонент переносится в область низких давлений.

Для системы, состоящей из двух компонентов, для определения $k_{p,i}$ рекомендуется зависимость

$$k_{sp} = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_g^2} \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu},$$

где ρ_1, ρ_2, ρ – плотности компонентов и смеси; μ_1, μ_2, μ – молекулярные массы соответственно компонентов и смеси.

Перемещение компонентов, обусловленное градиентом давления, вызывает появление градиента концентрации. Последнее обуславливает концентрационную диффузию. При равенстве молекулярных масс компонентов, составляющих систему, бародиффузия отсутствует.

Перенос массы при **конвективном массопереносе** обычно описывают в виде

$$\vec{j}_i = \vec{U} \rho_g Y_i, \quad (1.1.4)$$

где U – линейная скорость перемещения объемов компонентов, м/с.

Конвективная диффузия всегда сопровождается молекулярной диффузией.

Общее выражение для плотности массового потока i -го компонента в газовой смеси, используя (1.1.1) – (1.1.4), определяется как

$$\vec{j}_i = -D_i \rho_g \left(\vec{\nabla} Y_i + \frac{k_{T,i}}{T} \vec{\nabla} T + \frac{k_{p,i}}{P} \vec{\nabla} P \right) + \vec{U} \rho_g Y_i, \quad (1.1.5)$$

представляющий собой **обобщенный первый закон Фика**.

Второй закон Фика. Второй закон Фика устанавливает зависимость между концентрацией, координатами и временем для процесса распространения массы путем молекулярной диффузии. В наиболее общем случае при гомогенных химических реакциях он имеет вид:

$$\rho_g \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = -\text{div} \vec{j}_i \pm W_i, \quad (1.1.6)$$

где W_i – скорость гомогенной реакции по i -му компоненту, кг/(м³с). Знак «+» соответствует химической реакции с выделением i -го компонента, «–» – поглощением.

Подстановка (1.1.5) в (1.1.6) приводит к наиболее распространенной записи второго закона Фика, если $D \rho_g \neq f(x_i)$:

$$\rho_g \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = D_i \rho_g \left(\nabla^2 Y_i + \frac{k_{Ti}}{T} \nabla^2 T + \frac{k_{pi}}{P} \nabla^2 P \right) - \rho_g \vec{U} \vec{\nabla} Y_i \pm W_i. \quad (1.1.7)$$

Многие авторы конвективную составляющую во втором законе Фика объединяют с частичной временной производной концентрации в полную временную производную:

$$\frac{dY_i}{d\tau} = \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \vec{\omega} \vec{\nabla} Y_i = \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \omega_x \frac{\partial Y_i}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial Y_i}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial Y_i}{\partial z}.$$

В результате уравнение диффузии (второй закон Фика) примет вид:

$$\rho_g \frac{dY_i}{d\tau} = D_i \rho_g \left(\nabla^2 Y_i + \frac{k_{Ti}}{T} \nabla^2 T + \frac{k_{pi}}{P} \nabla^2 P \right) \pm W_i.$$

Оператор дельта $\Delta = \nabla^2$ в различных системах координат представляется следующим образом:

- декартовая: $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2};$
- цилиндрическая: $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2};$
- сферическая: $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right).$

Первый и второй законы Фика, строго говоря, справедливы только для бинарных систем. В тоже время, предполагается скорость переноса массы бесконечно большой, что обычно выполняется при обычных условиях, встречающихся на практике. Однако в разреженных средах при высокоинтенсивных процессах массообмена процесс передачи массы некоторого компонента происходит с очень большой, но конечной скоростью. В этом случае при наличии только лишь концентрационной диффузии выполняется закон Фика в следующем виде:

$$\vec{j}_i = -D_i \rho_g \vec{\nabla} Y_i - \tau_r \frac{\partial \vec{j}_i}{\partial \tau}.$$

Для стационарной плотности потока массы второе слагаемое отсутствует и получается обычный закон Фика.

§ 1.3. Коэффициент диффузии в газах и порых

Коэффициент молекулярной диффузии. Коэффициент молекулярной диффузии D_i , ($\text{м}^2/\text{с}$) численно равен массе рассматриваемого компонента, проходящего через единичную площадь изоконцентрационной поверхности в единицу времени при единичном градиенте концентрации этого компонента. Значение коэффициента молекулярной диффузии зависит от физических свойств как рассматриваемого компонента, так и других компонентов, входящих в изучаемую систему, от режимных параметров: температуры, давления (для газов), а также от концентрации компонентов. Для систем, состоящих из двух компо-

Таблица 1.1

Коэффициенты взаимной диффузии газов D_0 при нормальных условиях ($P_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 273$ К) [4]

Газы	$D_0 \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$	Газы	$D_0 \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$
$H_2 - O_2$	0.67 – 0.71	$O_2 - \text{воздух}$	0.178
$H_2 - N_2$	0.674 – 0.733	$O_2 - CO_2$	0.139
$H_2 - CO_2$	0.539-0.550	$CO_2 - CO$	0.137
$H_2 - CO$	0.537-0.651	$CO_2 - CH_4$	0.153
$H_2 - CH_4$	0.63	$CO_2 - \text{воздух}$	0.138
$H_2 - H_2O$	0.752	$CO_2 - N_2$	0.15
$H_2 - \text{воздух}$	0.592-0.634	$H_2O - O_2$	0.22
$O_2 - N_2$	0.181-0.187	$CO - N_2$	0.192
$O_2 - CO$	0.185		

Таблица 1.2

Коэффициенты Сазерленда для различных газов

Вещество	$S, \text{ К}$	Вещество	$S, \text{ К}$
Воздух	115	Окись углерода	102
Азот	107	Водород	83
Кислород	138	Метан	198
Углекислый газ	255	Водяной пар	670

нентов, в большинстве случаев принимают одинаковыми коэффициенты диффузии обоих компонентов, составляющих систему. В этом случае коэффициент молекулярной диффузии рассматривается как коэффициент взаимной диффузии и при его написании индекс опускается [4].

В газах диффузия определяется произведением средней длины свободного пробега $\bar{\ell}$ молекул (которая значительно больше среднего расстояния между ними) и средней арифметической скорости теплового движения молекул $\bar{v}$. Коэффициент диффузии для газа

$$D \cong \frac{1}{3} \bar{\ell} \cdot \bar{v}.$$

Коэффициент диффузии обратно пропорционален давлению газа (т. к. $\bar{\ell} \sim P^{-1}$) и пропорционален $T^{3/2}$ (т. к. $\bar{v} \sim \sqrt{T}$, $\bar{\ell} \sim T$).

Для вычисления коэффициента молекулярной диффузии паров или газов в воздухе или коэффициента взаимной молекулярной диффузии паров или газов (табл. 1.1) можно применять простую зависимость рекомендуется формула

$$D = D_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n, \quad 1.5 \leq n \leq 2,$$

где D_0, P_0, T_0 – коэффициент диффузии, давление и температура при нормальных условиях; D, P, T – то же при данных условиях.

При высоких температурах показатель n (как и для идеальных газов) приближается к 1.5. Однако в широком диапазоне температур показатель более высок и меняется слабо. В расчетах часто используют $n = 1.75$, что обычно отвечает среднему интервалу температуры при горении.

Таблица 1.3
Значения приведенного интеграла $\Omega_{11}(T^*)$
при использовании потенциала
Леннарда–Джонса

T^*	$\Omega_{1,1}$	T^*	$\Omega_{1,1}$
0.5	2.066	7.0	0.7896
1.0	1.439	8.0	0.7712
1.5	1.198	9.0	0.7556
2.0	1.075	10	0.7424
2.5	0.9996	20	0.6640
3.0	0.9490	30	0.6232
3.5	0.9120	50	0.5756
4.0	0.8836	100	0.5130
4.5	0.8610	200	0.4644
5.0	0.8422	400	0.4170
6.0	0.8124		

Таблица 1.4
Значения величин σ и ε
для некоторых газов

Газ	σ , А	ε/k_σ , К
H_2	2.92	38.0
Воздух	3.69	84.0
N_2	3.75	79.8
O_2	3.54	88.0
CO	3.71	88.0
CO_2	3.90	213.0
CH_4	3.80	144.0

Достаточно простой является формула Сазерленда для расчета коэффициента диффузии в смеси газов (1 и 2):

$$D_{12} = D_{120} \frac{P_0}{P} \left[\frac{(C_1 + T_0)(C_2 + T_0)}{(C_1 + T)(C_2 + T)} \right]^{1/2} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2},$$

где D_{120} – коэффициент диффузии при давлении P_0 и температуре T_0 ; C_1 и C_2 – коэффициенты Сазерленда для составляющих смеси (табл. 1.2), К.

Более детальные расчёты коэффициента диффузии в газах даёт решение кинетического уравнения Больцмана для неоднородного состояния газовой смеси при заданных градиентах концентраций для специальных моделей межмолекулярных сил методом Чепмена-Энскога.

Для низких давлений (включая атмосферное) согласно выводам кинетической теории Энскога и Чепмена коэффициент диффузии в бинарной среде

$$D_{12} = 2.66 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{T^3/\mu_{12}}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{11}(T^*)}, \quad (1.2.1)$$

где приведенная масса молекул 1 и 2 $\mu_{12} = \mu_1 \mu_2 / (\mu_1 + \mu_2)$; $T^* = k_\sigma T / \varepsilon_{12}$ – безразмерная приведенная температура; ε_{12} , σ_{12} – параметры функции, выражающей потенциальную энергию взаимодействия молекул первого и второго компонента; k_σ – постоянная Больцмана; $\Omega_{11}(T^*)$ – приведенный интеграл взаимодействия (столкновений) молекул первого и второго компонента. Давление P подставляется в формулу (1.2.1) в Паскалях, ε_{12} в джоулях, σ_{12} в ангстремах, величина D_{12} получается в м²/с.

Значения интеграла $\Omega_{11}(T^*)$, вычисленного с использованием потенциала Леннарда–Джонса, приводятся для некоторых значений T^* в табл. 1.3.

Для простейшей модели, в которой молекулы рассматриваются как твердые сферы, $\Omega_{11} \equiv 1$. Для жестких сфер $\sigma_{12}^2 \Omega_{11}(T^*) = d_{12}^2$, где $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ (d – диаметр молекулы).

С достаточной для практики точностью в расчетах можно использовать модель Леннарда-Джонса, по которой потенциальная энергия взаимодействия в зависимости от расстояния между молекулами r выражается формулой

$$\varphi_{12}(r) = 4\varepsilon_{12} \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{12}}{r} \right)^6 \right].$$

Величина σ_{12} выражается через величины σ_1 и σ_2 (близкие к диаметрам молекул первого и второго компонента) как среднее арифметическое:

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}.$$

Величина потенциальной энергии ε_{12} определяется через величины ε_1 и ε_2 для компонентов – как среднее геометрическое

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}.$$

Здесь ε и σ – параметры потенциала, характеризующие соответственно максимальное значение энергии притяжения и расстояние r между молекулами, при котором энергия взаимодействия равна нулю (табл. 1.4). Величины σ_{12} и ε_{12} характеризуют взаимодействие неодинаковых молекул в бинарных смесях, а σ_1 , σ_2 , ε_1 , и ε_2 – постоянные, характеризующие потенциал взаимодействия между одинаковыми молекулами.

В бинарной смеси газов, молекулы которых взаимодействуют как твёрдые сферы с диаметрами σ_1 и σ_2 , коэффициент диффузии равен

$$D = \frac{3}{8\pi\sigma_{12}^2} \left(\frac{kT}{2\pi m_*} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$ – средний диаметр частиц; m_* – приведённая масса: $m_* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, где m_1 и m_2 – массы частиц.

При диффузии лёгкого газа в тяжёлом ($m_1 < m_2$) коэффициент диффузии

$$D = \frac{T}{3p} \left\langle \frac{v}{\sigma_*} \right\rangle,$$

где v – скорость лёгких атомов, $\sigma_* = \int (1 - \cos \Theta) d\sigma$ – транспортное сечение столкновения, Θ – угол между траекториями частиц, $d\sigma$ – дифференциальное эффективное сечение. Усреднение $\langle \dots \rangle$ ведётся по распределению Максвелла лёгких частиц.

Для диффузии тяжёлого газа в лёгком коэффициент диффузии

$$D = \frac{3T^2}{m_1^2 p \langle \sigma_* v^3 \rangle}.$$

Коэффициент молекулярной диффузии газа A в газе B (в $\text{м}^2/\text{с}$) можно выразить через молярные объёмы газов

$$D_A = \frac{4.27 \cdot 10^{-2} \cdot T^{3/2}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{\mu_A} - \frac{1}{\mu_B}}, \quad \mu_A < \mu_B,$$

где P , T – полное давление (Па) и абсолютная температура (К) смеси; μ_A , μ_B – молярные массы газов A и B ; v_A , v_B – молярные объемы газов A и B .

Расчет диффузии в многокомпонентных газовых смесях сложен.

В задачах горения допустимо (ввиду общей сложности таких задач и необходимости упрощений) использовать квазибинарную модель диффузии, противопоставляя рассматриваемому компоненту (отметим его индексом 1) смесь остальных компонентов как единый газ. Соответствующий компонент диффузии может быть оценочно найден с помощью формулы

$$D_{1n} = \frac{1 - x_1}{x_2/D_{12} + x_3/D_{13} + x_4/D_{14} + \dots},$$

где $x_1 = P_1/P$, $x_2 = P_2/P$, $x_3 = P_3/P$ и т.д. – молярные доли компонентов в смеси; D_{12} , D_{13} , D_{14} и т.д. – коэффициенты взаимной (бинарной) диффузии компонента 1 в смеси с компонентом 2, компонентом 3 и т.д.

Диффузия газов внутри пор. При описании реагирования внутри углеродного массива необходимо учитывать диффузию газов внутри пор. В общем случае этот коэффициент связан с площадью поверхности, пористого материала, количества и размера пор, извилистости пор. Чем сложнее форма частиц и больше число неровностей на поверхности частиц, тем неоднороднее поры спеченного пористого материала.

Форма пор сложна и зависит от формы и размеров частиц, режимов спекания и т.п. Наиболее простую форму пор имеют пористые материалы из сферических частиц одного размера. Однако, даже в случае наиболее плотного расположения эта форма достаточно сложна. В пористых материалах, изготовленных из несферических частиц разного размера, форма пор носит ярко выраженный случайный характер. Поры имеют по всей длине большое число сужений и расширений; на поверхности пор, как правило, встречаются макронеровности в виде выступов и впадин.

Для больших пор (более 1 мкм), где происходит объемная диффузия, D_v равен коэффициенту молекулярной диффузии D_m в воздухе (газе):

$$D_v = D_m = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda, \quad D_m = \frac{2}{3} \left(\frac{RT}{\pi \mu} \right)^{0.5} \frac{kT}{\pi d_p^2 P}.$$

$\bar{v}$ – средняя тепловая скорость молекул, λ – средняя длина свободного пробега.

С уменьшением диаметра поры (или снижению давления), диаметр пор d_p меньше длины свободного пробега $\lambda \gg d_p$. Внутри пор с размером менее 1 мкм происходит диффузия Кнудсена и коэффициент диффузии через поры определяется как [81, 82]

$$D_{kn} = \frac{1}{3} \bar{v} d_p \quad \text{или} \quad D_{kn} = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

Здесь $\bar{v}$ – средняя скорость молекул, μ – молекулярный вес диффундирующего газа (кислорода), $\bar{r}_p$ – средний радиус пор.

Иногда используют эффективный коэффициент диффузии:

$$\frac{1}{D_v} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_{kn}}.$$

Однако для очень извилистых материалов эта величина неэффективна.

Сатерфильд [89] провел обзор теоретических и опытных данных по коэффициенту диффузии через поры. В самой простой модели пористой структуры этот коэффициент может быть рассчитан согласно формуле:

$$D_{v,eff} = D_g \frac{\chi}{\tau},$$

где $D_{v,eff}$ – эффективный коэффициент диффузии пор, D_g – коэффициент диффузии в газовой смеси, χ – пористость твердого вещества, τ – извилистость пор.

Под пористостью χ твердого вещества понимают отношение объема V_p пустот в материале к его полному объему V . Пористость определяют по формуле:

$$\chi = V_p/V.$$

Если известны объем и масса пористого тела, а также плотность компактного материала, то пористость материала определяют по формуле:

$$\chi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

где ρ – плотность частицы, ρ_{real} – плотность компактного материала частицы.

Удельная поверхность пор — это площадь внутренних поверхностей пор в единице объема $F_{Vуд} \cdot (\text{м}^2/\text{м}^3)$ или в единице массы $F_{m, y\partial} \cdot (\text{м}^2/\text{г})$, пористого материала. Величины $F_{Vуд}$ и $F_{m, y\partial}$ связаны соотношением:

$$F_{v,y\partial} = F_{m,y\partial} \rho_{real} (1 - \chi).$$

Извилистость пор τ учитывает то обстоятельство, что направление пор, вдоль которого диффундирует вещество, может составлять некоторый угол с направлением нормали к поверхности.

Минимальная длина поровых линий в порах всегда равна или больше толщины пористого тела в направлении диффузии компонента. Это увеличение длины пор по сравнению с толщиной пористого тела характеризует коэффициент извилистости пор. Так пористость частицы может варьироваться от 0.3 до 0.8, а коэффициент извилистости – от 1 до 6. Отношение χ/τ лежит в пределах от 0.05 до 0.95. Обычно значения коэффициента извилистости пор находятся в пределах 1.0–1.5 при изменении пористости от 0.84 до 0.26.

Уменьшение пористости, усложнение формы и увеличение дисперсности частиц сопровождается ростом коэффициента извилистости.

Распределение пор по размерам обычно подчинено либо нормальному, либо логарифмически нормальному распределению. Распределение пор по размерам используют для определения таких распространенных характеристик, как максимальный и средний размеры пор.

Средний диаметр цилиндрических пор [82] может быть определен как

$$\bar{d}_p = \frac{4\chi V}{S},$$

где $V = \pi d^3 / 6$ – объем частицы, d – диаметр частицы, S – общая реакционная поверхность и аппроксиматически равна

$$S = S_c \frac{1}{1 - A_p},$$

где S_c – видимая площадь поверхности частицы, A_p – массовая доля золы.

Средний радиус пор можно также оценить по формуле [83]:

$$\bar{r}_p = \frac{2\chi}{S_m \rho},$$

где S_m – удельная массовая площадь поверхности частицы в $\text{м}^2/\text{кг}$ (внешняя площадь частицы на единицу массы), ρ – плотность частицы.

Дополнительный учет шероховатости пор приводит к увеличению среднего радиуса пор в 2 [84] или $\tau^{0.5}$ [85] раза.

Например, для частиц антрацита АШ диаметром 100 и 1000 мкм с пористостью $\chi = 0.1$ и плотностью 1400 кг/м^3 расчеты дают для среднего радиуса пор 3 и 33 мкм, соответственно. Для частиц древесного угля тех же диаметров с пористостью $\chi = 0.5$ и плотностью 400 кг/м^3 имеем 17 и 170 мкм.

Для большинства коксов каменных углей большая часть внутренней площади поверхности пор связана с порами, размеры которых значительно ниже 1 мкм [85].

§ 1.4. Влияние движение газа на тепло- и массообмен частицы.

Приведенная пленка

Максвелл для описания диффузии рассмотрел простейший случай стационарного испарения неподвижной сферической капли в бесконечной среде [2-4, 6, 13]. Он предположил, что концентрация пара у поверхности равна концентрации насыщенного пара, что справедливо для капель, размеры которых значительно больше длины свободного пробега молекул пара. В этом случае массовый поток (масса в единицу времени) через любую сферическую поверхность концентрическую с каплей есть величина постоянная:

$$I = -4\pi r^2 D \rho_g \frac{\partial Y}{\partial r}. \quad (1.4.1)$$

После интегрирования, применив граничные условия

$$r = \infty \quad Y = Y_\infty,$$

$$r = r_s \quad Y = Y_s,$$

получим формулу Максвелла:

$$I = 4\pi r_s D \rho_g (Y_s - Y_\infty). \quad (1.4.2)$$

Так, как радиус капли и скорость испарения непрерывно уменьшаются, испарение можно считать квазистационарным при условии $Y_s \rho_g \ll \rho$ (ρ – плотность капли) и можно пользоваться формулой (1.4.2).

Таким образом, скорость испарения крупных капель полностью определяется скоростью диффузии пара в окружающую среду.

Дифференциальное уравнение для определения коэффициента массообмена имеет вид [24]:

$$\beta \rho_g (Y_{is} - Y_{i\infty}) = -D_i \rho_{gs} \left. \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right|_s. \quad (1.4.3)$$

Сравнение (1.4.1) – (1.4.3) показывает, что для неподвижной сферической капли коэффициент массообмена равен $\beta = D_i/r_s$ или $\beta = 2D_i/d$, где d – диаметр капли.

Таким образом, уравнение (1.4.2) представляет собой аналог закона Ньютона-Рихмана для массопереноса

$$I = 4\pi r_s^2 \beta \rho_g (Y_s - Y_{\infty})$$

или через плотность массового потока

$$j = \beta \rho_g (Y_s - Y_{\infty}). \quad (1.4.4)$$

Уравнение (1.4.4) справедливо при описании диффузии любого газового компонента в смеси [2-12]. Плотность газовой смеси в уравнении (1.4.4) в этом случае является некоторой эффективной в пределах приведенной пленки. Часто ее определяют при средней арифметической температуре между температурами частицы и газовой смеси:

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T + T_g}.$$

Вынужденная и естественная конвекции оказывает влияние на коэффициент массообмена через диффузионное число Нуссельта или число Шервуда:

$$\beta = \frac{D_i Nu_D}{2r_s} = \frac{D_i Sh}{2r_s}.$$

Число Нуссельта определяет толщину приведенной пленкой, которая уменьшается с ростом относительной скорости движения частицы. На границе приведенной пленки можно считать свойства газовой среды такими же, как и на бесконечности. Т.е. изменение концентрации паров или активного компонента происходит только в пределах приведенной пленки вокруг тела.

Для определения радиуса приведенной пленки запишем стационарное уравнение диффузии i -го компонента в газовой фазе:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_i r^2 \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) = 0$$

и дополним его граничными условиями на поверхности частицы $Y_i(r = r_s) = Y_{is}$ и на границе приведенной пленки $Y_i(r = r_f) = Y_{i\infty}$.

Решая это уравнение, найдем явное выражение для профиля концентрации внутри приведенной пленки:

$$Y_i(r) = Y_{is} + \frac{Y_{is} - Y_{i\infty}}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r} + \frac{Y_{is} - Y_{i\infty}}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r_s}. \quad (1.4.5)$$

Используя (1.4.5), найдем градиент концентрации и подставим его в уравнение для коэффициента массообмена (1.4.3). Тогда получим:

$$\frac{Nu_D D_i}{2r_s} (Y_{is} - Y_{i\infty}) = -D_i \frac{(Y_{is} - Y_{i\infty})}{\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_s}} \cdot \frac{1}{r_s^2},$$

где введен безразмерный критерий Нуссельта (диффузионный)

$$Nu_D = Sh = \frac{\beta \cdot 2r_s}{D_i}.$$

Отсюда после сокращений в конечном выражении получим:

$$\frac{r_s}{r_f} = 1 - \frac{2}{Nu_D} \quad \text{или} \quad \frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu_D}{Nu_D - 2}.$$

С помощью приведенной пленки можно учесть влияние относительной скорости движения частицы на кинетику химических реакций и массообмен. В случае отсутствия вынужденной и естественной конвекции (частица неподвижная относительно газа, $Nu_D = 2$) радиус приведенной пленки r_f равняется бесконечности. С ростом интенсивности вынужденной и естественной конвекции ($Nu_D \rightarrow \infty$) r_f уменьшается, приближаясь к радиусу частицы r_s .

Для сферической капли [4] толщина приведенной пленки определяется как

$$r_f = r_s \left(1 - \frac{2}{Nu_D} \right)^{-1}.$$

Между явлениями тепло- и массообмена существует аналогия, позволяющая изучать закономерности теплообмена и переносить результаты на явления массообмена и наоборот. Коэффициенты теплообмена α и массообмена β связаны между собой

$$\alpha = \beta c_g \rho_g Le^{-1+m}, \quad Le = \frac{D_i}{a}, \quad a = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

где Le – число Льюиса, a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; λ_g – коэффициент теплопроводности газовой смеси, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; c_g – удельная теплоемкость газовой смеси, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; m – показатель степени при числе Прандтля (Шмидта) в зависимости числа Нуссельта (Шервуда). Здесь число Прандтля $\nu_g = a_g \text{Pr}$ и число Шмидта $\nu_g = D_i \text{Sc}$, ν_g – коэффициент кинематической вязкости смеси, $\text{м}^2/\text{с}$.

Применение аналогии возможно при двух общих условиях:

- 1) поглощение одного из компонентов (выделение его) на поверхности подобно тому, как тепло из среды входит (отводится) от поверхности нагрева;
- 2) соблюдение гидродинамического подобия и подобия граничных условий.

Достоинством является моделирование теплоотдачи диффузией и легкость создания любой конфигурации [12]. При этом полная изотермичность системы исключает влияние излучения и естественной конвекции.

Формулы для расчета теплообмена также можно использовать для расчета массообмена, если заменить Nu на Sh , а также Pr на Sc , или наоборот.

Изучая теплообмен сферических частиц в стационарных условиях, Кацнельсон и Тимофеева получили следующую зависимость

$$Nu = 2 + 0.03 Pr^{0.33} Re^{0.54} + 0.35 Pr^{0.36} Re^{0.8},$$

$$Re = \frac{Ud}{\nu_g},$$

где U – относительная скорость движения, м/с; ν_g – кинематическая вязкость окружающей среды, м²/с.

Формула Кацнельсона-Тимофеевой справедлива при значениях $Pr^{0.33} Re^{0.54}$ от 0 до 800. Числа Рейнольдса и Прандтля рассчитаны при температуре набегающего потока.

Например, в опытах Ляховского определялась теплоотдача закрепленных частиц в потоке воздуха. При этом применялись шарики диаметром от 2.48 до 14.84 мм. Для области чисел Рейнольдса от 150 до 30000 Ляховичем была получена зависимость:

$$Sh = 0.62 Re^{1/2}.$$

При этом значение числа Pr было постоянным и равнялось ~ 0.7 .

Позже, используя аналогию между явлениями диффузии и теплообмена Вырубов, получил для интервала $Re = 200 - 3000$ зависимость, подобную формуле Ляховского:

$$Sh = 0.54 Re^{1/2}.$$

Для определения коэффициента массообмена при малых числах Re Сокольским были поставлены опыты по изучению скорости диффузии водяного пара с поверхности водяных капель с диаметром 1-2 мм, находящихся в потоке воздуха. В результате установлена следующая зависимость для стационарных условий при Re от 0.3 до 200:

$$Sh = 2 + 0.16 Re^{2/3}.$$

Из этой формулы видно, что при малых значениях числа Рейнольдса, приближающемуся к нулю, критерий Sh стремится к постоянному значению и при $Re \leq 0.3$ практически равняется 2.

Применяя методику, принципиально аналогичную методике Сокольского, Фреслинг исследовал скорость испарения капель в потоке воздуха. В пределах изменения числа Рейнольдса от 2 до 1200 и числа Прандтля от 0.7 до 2.7 Фреслинг получил формулу:

$$Sh = 2 + 0.552 Re^{1/2} Sc^{1/3}.$$

На основании опытов испарения капель воды с диаметром 0.5 мм, подвешенных на капилляре и обдуваемом снизу сухим воздухом, Ранц и Маршалл получили следующую зависимость:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}.$$

Для оценки влияния свободной конвекции используем формулу для среднего по поверхности сферы критерия Нуссельта:

$$Nu = 2 + 0.56 \left(Pr / (0.846 + Pr) \right)^{0.25} (Gr \cdot Pr)^{0.25},$$

$$Gr = \frac{g d^3 |T - T_g|}{273 \nu_g^2},$$

где g – ускорение свободного падения, d – диаметр сферы.

Формула справедлива при произвольных значениях критерия Прандтля и при значениях критерия Грасгофа от 10^{-2} до 10^6 .

Для числа $Pr = 0.7$ предыдущая зависимость трансформируется в

$$Sh = 2 + 0.42 Gr^{0.25}.$$

Существует также подход учета естественной конвекции, основанный на введении эффективного числа Рейнольдса, учитывающий и вынужденную, и естественную конвекции:

$$Re_{eff} = Re + \sqrt{0.5 Gr}.$$

При быстропротекающих процессах плотность массового потока выбранного компонента, как следует из решения нестационарной задачи диффузии вблизи сферической частицы, содержит следующую поправку [14]

$$j = \beta \rho_g (Y_s - Y_\infty) \left(1 + \sqrt{\frac{r_s^2}{\pi D_i t}} \right).$$

Аналогичным образом в быстропротекающих процессах определяется и плотность теплового потока:

$$q = \alpha (T_s - T_\infty) \left(1 + \sqrt{\frac{r_s^2}{\pi a_i t}} \right).$$

Только при протекании некоторого характерного времени процесс переноса массы можно считать квазистационарным.

§ 1.5. Основы химической кинетики и термодинамики

Для практического использования любой реакции необходимо знать скорость, с которой она будет совершаться, так как от этого будет зависеть интенсивность производственного процесса, в котором используется эта реакция. Изучение влияния различных факторов на скорость реакции позволяет наметить пути интенсификации производственных процессов, использующих химические реакции, в том числе и процессов сжигания и газификации топлива [2-11].

Под **скоростью гомогенной химической реакции** понимается скорость изменения массы какого-либо компонента в единице объема за единицу времени (в $\text{кг}/(\text{м}^3 \text{с})$)

$$W_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dm_i}{d\tau}. \quad (1.5.1)$$

Под **скоростью гетерогенной химической реакции** понимается скорость изменения массы какого-либо компонента на единице реакционной поверхности за единицу времени (в кг/(м²с))

$$W_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dm_i}{dt}. \quad (1.5.2)$$

По определению скорость химического реагирования углеродной частицы по кислороду и углероду является скоростью уменьшения массы кислорода и углерода, соответственно, в процессе реагирования, которая приходится на единицу внешней поверхности частицы:

$$W_{O_2} = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{O_2}}{\partial t}, \quad W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_C}{\partial t}.$$

Знак производной может быть и положительным, и отрицательным, в зависимости от того, возрастает или убывает концентрация и масса рассматриваемого реагирующего вещества. Скорость химической реакции при сохранении внешних условий не остается постоянной. По мере расходования исходных веществ их концентрация непрерывно падает, а, следовательно, согласно закону действующих масс (см. ниже), должна непрерывно падать и скорость реакции.

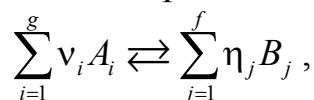
При протекании химической реакции справедлив закон Ломоносова-Лавуазье – закон сохранения массы, т.е. $m = \sum_i m_i = \text{const}$. Тогда, учитывая, что

плотность газовой смеси $\rho_g = m/V$, а относительная массовая концентрация $Y_i = m_i/m$, получим, что скорость химической реакции (1.5.1) при изменении массы компонента определяется как

$$W_i = \pm \rho_g \frac{dY_i}{dt}. \quad (1.5.3)$$

В связи с тем, что компоненты химической реакции связаны между собою определенными стехиометрическими уравнениями, нет необходимости изучать изменение концентрации всех реагентов, достаточно изучить скорость изменения концентрации одного из реагентов.

Если реакция описывается стехиометрическим уравнением



где ν_i, η_j – стехиометрические коэффициенты при исходных компонентах и продуктах реакции; A_i, B_j – исходные вещества и продукты реакции, то между изменением масс веществ и, следовательно, изменением концентраций устанавливается соотношение

$$-\frac{1}{\nu_1 \mu_{A_1}} \rho_g \frac{dY_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2 \mu_{A_2}} \rho_g \frac{dY_{A_2}}{d\tau} = \dots = \frac{1}{\eta_1 \mu_{B_1}} \rho_g \frac{dY_{B_1}}{d\tau} = \frac{1}{\eta_2 \mu_{B_2}} \rho_g \frac{dY_{B_2}}{d\tau}.$$

Скорость реакции зависит от природы веществ, их концентрации, температуры и от наличия некоторых веществ, которые не входят в состав получаемых продуктов, но оказывают влияние на протекание реакции (катализаторы). Зави-

симось скорости реакции от концентрации исходных продуктов выражается **законом действия масс**:

$$W = k \rho_g^{v_1+v_1+\dots+v_i} Y_{A_1}^{v_1} Y_{A_2}^{v_2} \dots Y_{A_i}^{v_i} = k \rho_g^{\sum v_i} \prod_{i=1}^g Y_{A_i}^{v_i}. \quad (1.5.4)$$

Величина k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от вида и количества катализатора, температуры, от природы реакции и называется **константой скорости химической реакции**. Величина k определяется по **закону Аррениуса**

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации; T – абсолютная температура.

Порядок реакции определяется по виду уравнения, выражающего зависимость скорости химической реакции от концентраций реагирующих веществ. Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций $\sum v_i$ в кинетическом уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Примером реакции первого порядка может служить реакция разложения окиси углерода в присутствии железного катализатора $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, так как скорость этой реакции описывается уравнением

$$W_{\text{CO}} = -\rho_g \frac{dY_{\text{CO}}}{dt} = k \rho_g Y_{\text{CO}},$$

где сумма показателей степеней концентраций равна единице.

Примером реакции второго порядка может служить реакция горения CO при концентрациях кислорода менее 6%. Уравнение скорости этой реакции ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$)

$$W_{\text{CO}_2} = \rho_g \frac{dY_{\text{CO}_2}}{dt} = k \rho_g^2 Y_{\text{CO}} Y_{\text{O}_2}.$$

Помимо реакций первого, второго и третьего порядков существуют реакции нулевого и дробного порядков.

Тепловым эффектом реакции при условиях $T, V = \text{const}$ [15] называется количество теплоты, равное изменению внутренней энергии сложной системы в процессе перераспределения массы при данных условиях:

$$Q_v = -\Delta U.$$

Тепловым эффектом реакции при условиях $T, P = \text{const}$ называется количество теплоты, равное изменению энтальпии сложной системы в процессе перераспределения массы при данных условиях:

$$Q_p = -\Delta H.$$

Иначе, тепловым эффектом химической реакции называют теплоту, выделенную или поглощенную в процессе, протекающем необратимо при постоянстве объема или давления, причем продукты реакции имеют ту же температуру, что и исходные вещества.

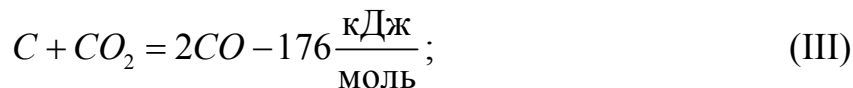
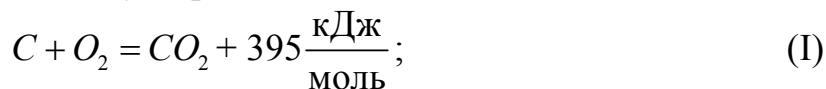
При постоянной температуре в изохорных процессах тепловой эффект Q_v , а в изобарных процессах Q_p не зависят от пути процесса и однозначно определяются начальным и конечным состоянием системы. Это и есть **закон Гесса**.

Из **закона Гесса** вытекают ряд важных положений:

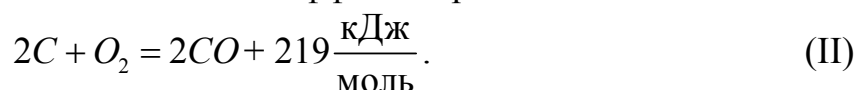
1. Тепловой эффект разложения химического соединения до определенных продуктов равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту образования этого соединения из тех же продуктов. То есть, тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции.
2. Разность между тепловыми эффектами превращения двух различных химических систем в одинаковые продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одной системы в другую.
3. Разность между тепловыми эффектами превращения двух одинаковых химических систем в различные продукты реакции равна тепловому эффекту перехода одних продуктов реакции в другие.

На основании закона Гесса термохимические уравнения можно складывать и вычитать подобно алгебраическим (Термохимическим уравнением называется запись химической реакции с указанием теплового эффекта реакции). Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет вычислить тепловые эффекты таких реакций, для которых они непосредственно не могут быть измерены.

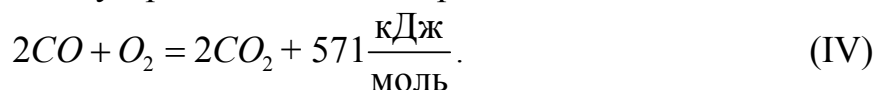
Например, зная тепловые эффекты окисления углерода до угарного газа и восстановления углекислого газа на углероде



можно определить тепловые эффекты других реакций. Например, сложив термохимические уравнения (I) и (III), получим термохимическое уравнение окисления углерода до угарного газа с тепловым эффектом реакции



Найдя разность термохимических уравнений (I) и (III), получим термохимическое уравнение окисления угарного газа с кислородом



Для расчетов на основе закона Гесса большое значение имеют тепловые эффекты образования и сгорания, с помощью которых может быть найден тепловой эффект любой реакции.

Тепловым эффектом образования химического соединения называется тепловой эффект реакции образования 1 моля данного соединения из элементов при условии $T, V = \text{const}$ ($-\Delta U$) или $T, P = \text{const}$ ($-\Delta H$). Определение тепловых эффектов образования веществ осуществляется для стандартных условий (при температуре 298 К и давлении $P = 0.1012$ МПа) участвующих в реакции ве-

ществ. Поэтому изменение энтальпии или внутренней энергии при стандартных условиях записывают в виде ΔH_{298}^0 и ΔU_{298}^0 .

Принято считать, что энтальпии всех элементов равны нулю при стандартных условиях. Поэтому теплота образования соединения равна энтальпии соединения.

Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между тепловыми эффектами образования всех веществ в правой части уравнения химической реакции и тепловыми эффектами образования всех веществ в левой части уравнения, взятых с коэффициентами, равными стехиометрическим коэффициентам:

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^m (\eta_j \Delta H_{j,обр}^0)_{прод} - \sum_{i=1}^n (\nu_i \Delta H_{i,обр}^0)_{исх},$$

где $\Delta H_{обр}^0$ – теплота образования, рассчитанного на 1 моль выбранного вещества, при стандартных условиях.

Полученное значение относится к ν_i молям i – го вещества, принимаемого участие в реакции. Для получения теплового эффекта на 1 моль определенного вещества реакции, то необходимо разделить полученный результат на стехиометрический коэффициент ν_i этого вещества в уравнении реакции. Поэтому для простоты обычно уравнение химической реакции записывается так, чтобы стехиометрический коэффициент, по крайней мере, одного из веществ в нем был равен единице.

Жидкие и газообразные органические топлива зачастую представляют собою сложные углеводороды и их производные, в результате полного сгорания которых образуются углекислый газ и вода. При горении в атмосферном воздухе, состав которого в объемных и молярных долях в % составляет 21% кислорода и 79% азота, в продуктах сгорания топлива содержится азот. Если количество воздуха, больше чем необходимо для полного сгорания, то в продуктах реакции появится кислород, если воздуха меньше, – топливо, если оно находится в газообразном состоянии.

Из закона Гесса следует также, что тепловой эффект реакции равен разности между тепловыми эффектами сгорания веществ, стоящих в левой части уравнения, и тепловыми эффектами сгорания веществ, стоящих в правой части уравнения реакции, взятых с коэффициентами, соответствующим стехиометрическим коэффициентам:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n (\nu_i \Delta H_{i,сгор}^0)_{исх} - \sum_{j=1}^m (\eta_j \Delta H_{j,сгор}^0)_{прод}.$$

Таким образом, используя следствия из закона Гесса, можно определять тепловые эффекты химических реакций. Необходимо помнить, что при суммировании тепловые эффекты сгорания следует относить к одинаковым условиям (температура, давление или объем). Следует отметить, что стандартные теплоты образования и сгорания веществ приводятся в справочных таблицах.

У топлив, содержащих водород и влагу, различают так называемую **высшую теплоту сгорания и низшую**. Если все водяные пары, образованные при

сгорании такого топлива, будут сконденсированы при достижении ими исходной температуры, то они возвратят теплоту, пошедшую на испарение. Тепловой эффект при этом называется высшей теплотой сгорания. Если водяные пары не сконденсируются при достижении ими исходной температуры, то они не возвратят теплоту, затраченную на испарение, и тепловой эффект называется низшей теплотой сгорания.

Термодинамическими потенциалами являются внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия или **энергия Гельмгольца F** , **энергия Гиббса G** .

Свободная энергия F (изохорно-изотермический потенциал) и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) G определяются уравнениями:

$$F = U - T \cdot S;$$

$$G = H - T \cdot S.$$

Величины F и G являются функциями состояния, изменение которых позволяет решить вопрос о направлении самопроизвольного процесса, протекающего при постоянных объеме и температуре или при постоянных давлении и температуре, соответственно [11, 101, 102].

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \eta_1 B_1 + \eta_2 B_2$, при котором скорость прямой реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \eta_1 B_1 + \eta_2 B_2$ равна скорости обратной реакции $\eta_1 B_1 + \eta_2 B_2 \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2$. Для его описания использую **константу равновесия**, являющейся отношением константы скорости прямой реакции к константе обратной реакции $K = \frac{k_1}{k_2}$.

При химическом равновесии из равенства скоростей обратной и прямой реакций согласно закону действующих масс (1.5.4) для данного химического процесса при заданных условиях протекания реакции отношение произведения концентраций веществ, получающихся при обратной реакции $\rho_g^{\eta_1+\eta_2} Y_{B_1}^{\eta_1} Y_{B_2}^{\eta_2}$, к произведению концентраций исходных веществ $\rho_g^{\nu_1+\nu_2} Y_{A_1}^{\nu_1} Y_{A_2}^{\nu_2}$ есть постоянная величина, называемая константой химического равновесия K_c :

$$K_Y = \frac{\rho_g^{\eta_1+\eta_2} Y_{B_1}^{\eta_1} Y_{B_2}^{\eta_2}}{\rho_g^{\nu_1+\nu_2} Y_{A_1}^{\nu_1} Y_{A_2}^{\nu_2}}, \quad (1.5.5)$$

где $Y_{A_1}, Y_{A_2}, Y_{B_1}, Y_{B_2}$ – равновесные концентрации, т. е. концентрации веществ в состоянии равновесия.

Если при вычислении константы равновесия пользоваться не концентрациями, а величинами, им пропорциональными, то численное значение константы равновесия будет уже иным. Так, для расчета констант равновесия реакций, идущих в газовой фазе, удобно применять парциальные давления реагирующих веществ. Для ранее написанной реакции в общем виде выражение константы равновесия через парциальные давления K_p примет вид

$$K_p = \frac{P_{B_1}^{\eta_1} P_{B_2}^{\eta_2}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2}}, \quad (1.5.6)$$

где $P_{A_1}, P_{A_2}, P_{B_1}, P_{B_2}$ – равновесные давления реагирующих веществ.

Числовое значение константы равновесия зависит от того, как написано уравнение реакции. Например, если реакцию окисления угарного газа написать $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$, то выражение константы равновесия примет вид

$$K'_p = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{O_2} P_{CO}^2}.$$

Если ту же реакцию написать $CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$ то

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} P_{CO}} \text{ и } K_p \neq K'_p, K_p^2 = K'_p.$$

При записи уравнения реакции в обратном направлении константа равновесия реакции будет равна K_p^{-1} .

Используя молярные концентрации веществ [15, 101, 102], часто применяют константу химического равновесия K_c в виде:

$$K_c = \frac{c_{\mu B_1}^{v'_1} c_{\mu B_2}^{v'_2}}{c_{\mu A_1}^{v_1} c_{\mu A_2}^{v_2}}, \quad (1.5.7)$$

где $c_{\mu A_1}, c_{\mu A_2}, c_{\mu B_1}, c_{\mu B_2}$ – равновесные молярные концентрации.

Изменение энергии Гиббса (энергии Гельмгольца) равно максимальной немеханической работе $A_{\text{немех}}$, совершаемой телом, при постоянных давлении (объеме) и температуре:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S = -A_{\text{немех}}; \\ \Delta F &= \Delta U - T \cdot \Delta S = -A_{\text{немех}}. \end{aligned}$$

Величину изменения изобарного потенциала при термодинамически обратимом протекании химической реакции $v_1 A_1 + v_2 A_2 \rightleftharpoons v'_1 B_1 + v'_2 B_2$ можно вычислить по уравнению изотермы

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_{B_1}^{n_1} P_{B_2}^{n_2}}{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2}} - \ln K_p \right). \quad (1.5.8)$$

При изохорном протекании химической реакции величина изменения изохорного потенциала также может быть вычислена по уравнению

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{c_{m B_1}^{v'_1} c_{m B_2}^{v'_2}}{c_{m A_1}^{v_1} c_{m A_2}^{v_2}} - \ln K_c \right). \quad (1.5.9)$$

В данном случае парциальные давления и концентрации относятся к начальным, или в более общем случае к текущим значениям. Так для любого процесса, где $\Delta G < 0$ или $\Delta F < 0$, то при постоянных давлении и температуре процесс идет самопроизвольно в прямом направлении; где $\Delta G > 0$ или $\Delta F > 0$, то при тех же условиях процесс идет самопроизвольно в обратном направлении; в случае $\Delta G = 0$ или $\Delta F = 0$ система находится в равновесии.

Способность различных химических реакций к самопроизвольному их протеканию сопоставляют друг с другом при стандартных условиях исходной

смеси. Именно при таких условиях принято определять константу равновесия при различных температурах. За стандартные принимают условия [15, 101, 102], когда концентрация исходных веществ и конечных продуктов в начале реакции равны 1 кмоль/м³ или парциальное давление каждого компонента равно 1 атм. В таком случае уравнение изотермы химической реакции может быть представлено

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_c.$$

При условии, если K_p выражено в атмосферах,

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{или} \quad K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right). \quad (1.5.10)$$

Если давления выражены в Па, то уравнение изотермы химической реакции согласно (1.5.8) может быть представлено как

$$\Delta G_T^\circ = \Delta v \cdot RT \ln P_0 - RT \ln K_p, \quad (1.5.11)$$

где $P_0 = 1.0133 \cdot 10^5$ Па – стандартное давление, $\Delta v = \eta_1 + \eta_2 - \nu_1 - \nu_2$ – изменение числа молей газообразных конечных и начальных продуктов реакции.

Константа равновесия сложной реакции находится перемножением или делением [4, 101] констант равновесия промежуточных реакций в зависимости от того, суммируются или вычитаются эти реакции.

Например, температурную зависимость константы равновесия [103] реакции $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ (I) можно записать в виде $\ln K_{P(I)} = 0.343 + \frac{47350}{T}$, а для реакции $C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$ (II) в виде $\ln K_{P(II)} = 10.958 + \frac{13230}{T}$.

Так, как при вычитании из удвоенного уравнения (II) уравнение (I) получаем термохимическое уравнение $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ (III), а уравнение гомогенной реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$ (IV) определим, найдя разность уравнений (I) и (II). Таким образом, константы равновесия реакции (III) и (IV) определяется как

$$K_{P(III)} = \frac{K_{P(II)}^2}{K_{P(I)}}, \quad K_{P(IV)} = \frac{K_{P(I)}}{K_{P(II)}}.$$

Видно (см. табл. 1.5), что равновесие реакции (IV) сильно смещено в сторону образования CO_2 . Равновесие в восстановительной реакции (III) с ростом температуры смещается в сторону образования CO с поглощением теплоты.

Таблица 1.5

Константы равновесия K_p для реакций горения

Реакция	T, K			
	300	1000	2000	3000
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$5.0 \cdot 10^{68}$	$5.1 \cdot 10^{20}$	$2.7 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^7$
$C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	$8.2 \cdot 10^{23}$	$3.2 \cdot 10^{10}$	$4.3 \cdot 10^7$	$4.7 \cdot 10^6$
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$1.3 \cdot 10^{-21}$	2.0	$6.8 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^6$
$CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$6.1 \cdot 10^{44}$	$1.6 \cdot 10^{10}$	$6.3 \cdot 10^2$	2.1

Раздел 2

МАССООБМЕН И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ С ГАЗАМИ

§ 2.1. Схема окисления углерода

Взаимодействие углеродных частиц с кислородом воздуха – гетерогенный процесс, определяемый как кинетикой горения (на поверхности и в глубине) углеродного массива частицы, так и диффузионным переносом кислорода и продуктов сгорания у горячей поверхности частицы [2-10, 16]. На кинетику процесса окисления большое влияние оказывает структура углеродного материала частицы твердого топлива. Углерод коксового остатка составляет основную часть органической массы большинства твердых топлив. Горение углерода топлива является основным источником тепловыделения (табл.2.1), от интенсивности которого зависит интенсивность протекания других стадий процесса.

Наиболее распространенные в природе виды чистого углерода – алмаз и графит. Алмаз – типичное кристаллическое образование с четким размещением атомов в кристаллической решетке. Графит – аморфное углеродное образование, имеющее структуру, состоящую из хаотически расположенных кристаллитов. Графит является поликристаллическим материалом: его поверхность образована различными кристаллографическими поверхностями. Размеры кристаллитов в графите колеблются в широких пределах, от десяти до десятков тысяч ангстрем.

Углерод кокса топлива – практически чистый углеродный материал, по своей структуре он близок к графиту. Содержание кристаллитов в коксе зависит от температуры коксования и обычно увеличивается с возрастанием температуры процесса. Неоднородность углеродной поверхности будет изменяться в зависимости от доли различных кристаллографических плоскостей, составляющих поверхность, и от их площади.

Наряду с микрокристаллической неоднородностью поверхность углерода топлива имеет и другой вид неравномерности – порозность. Углеродная поверхность изрезана огромным количеством микротрещин и пор самой разнообразной формы и размеров. Неравномерность, шероховатость и пористость структуры углеродной поверхности являются следствием отсутствия четкой кристаллической структуры углерода топлива. Углерод кокса имеет еще более пористую поверхность, так как выделение влаги и летучих приводит к образованию новых пор, к увеличению их размеров. Необходимо учитывать влияние пористой структуры углеродной поверхности на выгорание углерода. Поры, проникая глубоко внутрь углеродной частицы и соединяясь между собой, образуют обширную внутреннюю поверхность углеродной частицы, иногда значительно превосходящую внешнюю. При определенных условиях окислитель может проникнуть глубоко в поры и тогда реакция происходит и внутри частицы, на ее внутренней поверхности. Пренебрежение внутренним реагированием может привести в некоторых условиях к серьезным ошибкам при обработке опытного материала и расчетах выгорания.

Таблица 2.1

Относительная теплота сгорания коксового остатка

Топливо	Низшая теплота сгорания горючей массы топлива, МДж/кг	Коксовый остаток, %	Относительная теплота сгорания коксового остатка от общей теплоты сгорания топлива, %
Донецкий антрацит	33.4	96.5	95.0
Донецкий тощий	34.7	88.0	83.5
Донецкий газовый	32.4	61.0	60.5
Донецкий длиннопламенный	30.6	57.0	59.5
Торф	22.0	30.0	40.5
Дрова	18.7 – 19.2	15.0	20.0

Схематически взаимодействие твердого углерода с газами можно разбить на несколько последовательно протекающих процессов.

Первым их них является доставка окислителя из газовой атмосферы к поверхности раздела фаз путем молекулярной и конвективной диффузии.

Второй этап заключается в физической или химической адсорбции молекул окислителя, сопровождающийся в ряде случаев объемным расширением. В результате взаимодействие углерода с газами (O_2 , CO_2 , H_2O) протекает с участием промежуточных нестабильных образований, которые в течение более или менее длительного времени находятся в адсорбированном состоянии на наружной поверхности углеродного массива и на поверхности пор. Таким образом, взаимодействие идет через образование адсорбированного слоя газа на углеродной поверхности.

Третий этап сводится к взаимодействию адсорбированного окислителя с поверхностными атомами углерода и образованию продуктов реакции, также адсорбированных на графите.

Четвертый и пятый этапы представляют собой десорбцию продуктов реакции и удаление (редиффузию) их в газовую фазу.

Таким образом, процесс в целом включает в себя три вида процессов: диффузионные, адсорбционные и химические.

Рассмотрим подробнее понятие **адсорбции**. Если две несмешивающиеся фазы привести в соприкосновение, то обычно концентрация одной из фаз на границе раздела окажется больше, чем в объеме. Это сгущение вещества у поверхности раздела и называется адсорбцией. Оно обусловлено тем, что атомы на поверхности твердого тела обычно подвержены действию неуравновешенных сил. В объеме тела все атомы уравниваются силами притяжения со стороны соседних атомов, а у поверхности такого равновесия может и не быть. Тогда у поверхности массива возникает поле сил притяжения, направленное перпендикулярно к поверхности. Насыщение связей атомов на поверхности обычно происходит при адсорбции одного слоя молекул. Такая адсорбция называется **мономолекулярной**.

Иногда при адсорбции образуется несколько поверхностных слоев (**полимолекулярная** адсорбция). Адсорбция может происходить под воздействием разных сил: физического притяжения, химических сил и др.

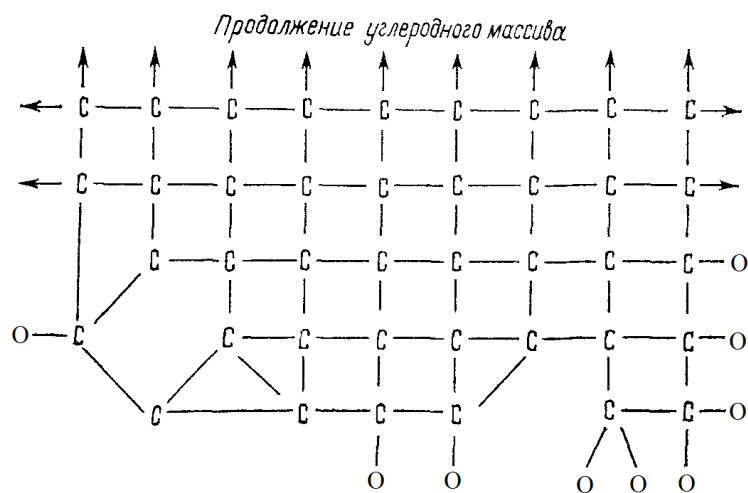


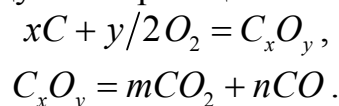
Рис. 2.1. Схема насыщения связей атомов на поверхности углеродного массива: С – атомы углерода, О – адсорбированные молекулы газа

Поверхность многих тел инертна в том смысле, что валентности их атомов насыщены связями со стороны соседних атомов. В этом случае адсорбция может быть вызвана силами физического притяжения и называется обычно **физической сорбцией**. Иногда поверхность массива обладает большой насыщенностью связей атомов. Схема поверхности углерода для этого случая представлена на рис. 2.1. При адсорбции такая поверхность стремится образовать химические связи с веществом соприкасающейся с ней фазы. Такой вид адсорбции называют хемосорбцией (**химическая адсорбция**). Это главный вид адсорбции на поверхности металлов и углерода. Отличие химической адсорбции от физической заключается в том, что при химической адсорбции происходит перенос электронов между адсорбентом и адсорбатом и объединение их электронных оболочек, т. е. имеют место процессы, сопутствующие химическим взаимодействиям.

Поверхность углерода чрезвычайно неоднородна, что делает ее участки в различной степени доступными для адсорбции. При сравнительно низких температурах только небольшая часть поверхности углерода доступна хемосорбции. Хемосорбция заметно зависит от температуры, возрастая с ее увеличением. Хемосорбции, как и другим видам химических взаимодействий, присуща энергия активации. В силу того, что с ростом температуры в хемосорбцию вовлекаются все новые, менее активные участки поверхности энергия активации хемосорбции обычно по мере заполнения поверхности несколько повышается.

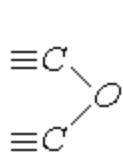
Взаимодействие углерода с кислородом. При взаимодействии твердого углерода с кислородом образуются два продукта CO и CO_2 .

Рид и Уиллер высказали предположение о возникновении адсорбционного комплекса C_xO_y , при разложении которого возникают одновременно CO и CO_2 , являющимися первичными продуктами реакции:

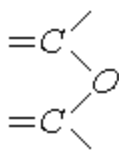


Начальная стадия процесса заключается в хемосорбции кислорода. Данная модель подтверждалась фактом, что при горении угля количество расходуемого кислорода заметно больше содержащегося в продуктах реакции CO и CO_2 . Кислород, поглощенный углеродом, невозможно удалить простым откачиванием. При нагревании в вакууме происходит выделение не кислорода, а смеси CO и CO_2 . Полагается, что адсорбированные комплексы имеют разнообразную структуру, распад которых зависит от температуры. В зависимости от количества каждого из таких соединений при разрушении поверхностного слоя образуется различные по составу газовые смеси, в которых преобладает либо CO , либо CO_2 .

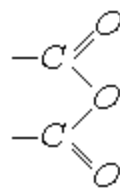
Поверхностные углерод-кислородные соединения были открыты Шиловым при изучении процесса адсорбции кислорода углем. Он предложил существование трех типов окислов:



окисел А



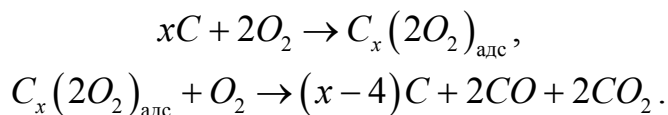
окисел В



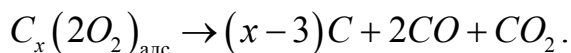
окисел С

В зависимости от условий опыта (температуры и давления) стабильным является один из окислов, при разрушении которого образуются CO и CO_2 или оба окисла в соотношении 1:1.

Мейер сделал предположение, что до 1500 К адсорбируются две молекулы кислорода, которые при ударе третьей молекулы дают равное количество CO_2 и CO :

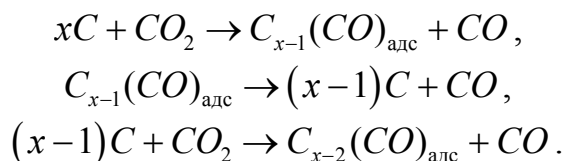


При температурах выше 1800 К удаление хемосорбированных молекул происходит термическим путем с образованием двух молекул CO и одной молекулы CO_2 :



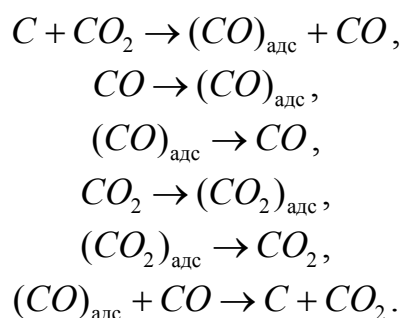
Взаимодействие углерода с двуокисью углерода. Мартин и Мейер, изучая кинетику реакции $C + CO_2 = 2CO$ в глубоком вакууме, показали, что взаимодействие углерода с CO_2 в определенном интервале температур практически не зависит от давления CO_2 , т.е. является реакцией нулевого порядка. При более высоких температурах наблюдается увеличение скорости процесса с ростом парциального давления CO_2 . Авторы объясняют это тем, что в начальный момент соприкосновения CO_2 с углеродом происходит частичная адсорбция образующейся окиси углерода. Покрытие поверхности угля адсорбированными таким путем частицами CO достигается очень быстро, а количество прореагировавшего при этом CO_2 ничтожно. Реакция будет продолжаться, если произойдет десорбция CO . Она открывает доступ к атомам углерода и позволяет им вступать во взаимодействие с новыми порциями CO_2 . Если десорбция невозможна, реакция прекращается после покрытия адсорбированной окисью угле-

рода. В вакууме реакция складывается из трех стадий. Первая из них ведет к покрытию устойчивым кето-комплексом $C_{x-1}(CO)_{\text{адс}}$. Вторая, представляет собой десорбцию CO (разрушение кето-комплексов). Третья стадия заключается во взаимодействии CO_2 со свободными в результате десорбции CO поверхностными атомами углерода:



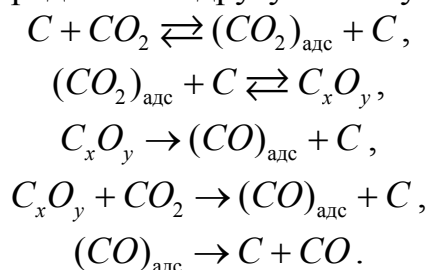
Так, как удар молекул CO_2 о кето-группы способствует их разрушению, то последние две стадии могут сливаться в одну.

Франк-Каменецким была предложена схема взаимодействия CO_2 с твердым углеродом:



Не учитывая математически три последних реакции, Франк-Каменецкий получил кинетическое уравнение, связывающее парциальные давления окиси и двуокиси углерода с константами скоростей первых трех реакций.

Чуханов и Альтшуллер предложили другую схему:



Первые две стадии показывают, как образуется поверхностный комплекс C_xO_y , третья стадия отражает термический распад поверхностного комплекса, четвертая – разрушение поверхностного комплекса за счет удара молекулы CO_2 и пятая – процесс десорбции окиси углерода.

Исходя из современных представлений о хемосорбции, одну молекулу кислорода можно рассматривать хемосорбированной как на одном активном центре, так и на двух, а молекулу CO_2 – даже на трех и четырех активных центрах.

Лимитирующая стадия окисления углерода. Вследствие стадийного характера процесса скорость процесса газообразования будет определяться скоростью протекания наиболее медленной стадии. По мере изменения скорости протекания отдельных стадий будет меняться интенсивность процесса в целом. Процесс протекает нестационарно. Однако в зависимости от макро- и микроскопической структуры углеродной поверхности и температурных условий от-

носительная скорость и влияние этих стадий на процесс адсорбции могут сильно меняться. Учитывая интенсивный характер сорбции, скорость поверхностного взаимодействия можно описать выражением $W \approx k' S_{adc}$, где S_{adc} – площадь активной поверхности, покрытой адсорбированным газом.

Согласно адсорбционной изотерме Ленгмюра активная доля поверхности пропорциональна концентрации газообразного компонента у поверхности [17], то есть

$$W = \frac{k' \rho_g Y_a}{\Phi + \rho_g Y_a},$$

где k' – кажущаяся константа скорости поверхностной реакции, зависящая от температуры по закону Аррениуса; Y_a – массовая доля реагирующего у поверхности газа (активного); Φ – опытная величина, зависящая от температуры процесса и структуры углеродной поверхности и имеющая размерность концентрации. Комплекс $\rho_g Y_a / (\Phi + \rho_g Y_a)$ представляет собой величину, пропорциональную доле активной поверхности, доступной адсорбируемым газам. Скорость процесса пропорциональна площади этой поверхности. С ростом температуры скорость распада поверхностных комплексов сильно возрастает и доля поверхности, занятой адсорбированным газом, стремится к нулю. В этих условиях $\Phi \gg \rho_g Y_a$ и

$$W \approx \frac{k' \rho_g Y_a}{\Phi} = k \rho_g Y_a,$$

где k – опытная константа поверхностной (гетерогенной) реакции.

Это выражение представляет собой скорость поверхностной химической реакции при высокотемпературном горении.

Большинство исследователей [2-10, 16, 18] в широком диапазоне температур и давлений принимает первый порядок реакций углерода с кислородом, с углекислотой и водяным паром. Если для реакции углерода с CO_2 до температуры 1800 К доказан первый порядок реакции по CO_2 , то порядок реакций углерода с O_2 и H_2O по исследованиям Франк-Каменецкого, Паркера и Хоттеля, Палеева, Поляцкого и других исследователей явно меньше единицы. Однако предположение о первом порядке реакции сильно упрощает как обработку опытных данных, так и расчетный анализ процесса горения, не внося существенных ошибок.

При низкотемпературном окислении углерода сорбционный механизм развития процесса целиком определяет интенсивность выгорания углерода и количество и качество получаемых продуктов. Заметим, что понятие низкотемпературного окисления углерода топлива является весьма условным. Сорбционный механизм взаимодействия с кислородом даже для наименее активных углей (графит, электродный уголь, высокотемпературный кокс) перестает явно сказываться уже при температурах 600 – 800 К, и процесс приобретает устойчивый характер. Сорбционные процессы протекают практически мгновенно, и механизм окисления приобретает ударный характер [9].

В то же время при взаимодействии углерода с углекислотой или водяным паром сорбционные явления оказывают свое влияние даже при температурах 1000 – 1200 К. Можно отметить общее правило, что по мере повышения химической активности угля и увеличения экзотермического эффекта реакции наблюдается снижение тех температур, после достижения которых, роль сорбционных процессов значительно сокращается.

При высокотемпературном горении скорости адсорбции и десорбции настолько велики, что можно пренебречь нестационарностью, связанной с сорбционными процессами. Механизм горения в этих условиях вследствие быстроты сорбционных процессов приобретает так называемый «ударный» (мгновенный) характер.

Таким образом, при анализе выгорания углерода надо помнить, что существуют две температурные области протекания горения:

1. Низкотемпературное медленное окисление, при котором преобладающую роль играют сорбционные процессы и их необходимо учитывать в расчетах. Примером может служить окисление топлива при его длительном хранении, сушке.

2. Высокотемпературное горение, при котором скорость адсорбции и десорбции настолько велика, что можно пренебречь нестационарностью, связанной с сорбционными процессами. В этой области температур протекают топочные и металлургические процессы.

Основные реакции и взаимосвязь между ними. Основными газами, реагирующими с углеродом кокса топлива или с углеродом сажи, являются кислород, углекислота, водяной пар. Экспериментально доказано, что независимо от того, по какому механизму развивается окисление углерода, первичными продуктами горения являются углекислота и окись углерода. При высокой влажности сжигаемого топлива в продуктах сгорания может находиться значительное количество водяных паров, или при окислении углерода водяным паром (при «мокрой» газификации) в первичных продуктах возможно появление водорода и метана. При одновременном получении ряда первичных продуктов существует возможность взаимодействия углерода с несколькими окислителями, если только они будут находиться в контакте с углеродной поверхностью.

Основным результатом процесса химического превращения углерода (рис. 2.2) при высоких температурах является соединение кислорода с углеродом по реакциям $C + O_2 = CO_2$ и $2C + O_2 = 2CO$. Эти реакции принято называть первичными. Наряду с ними у поверхности углеродной частицы возможно взаимодействие образовавшейся окиси углерода с диффундирующим из объема кислородом: $2CO + O_2 = 2CO_2$, а на поверхности частицы возможно восстановление образовавшейся углекислоты: $C + CO_2 = 2CO$. Эти реакции обычно называют вторичными. При определенных условиях либо первичные, либо вторичные реакции могут играть основную роль в процессе. Каждая из реакций имеет свой тепловой эффект Q , знак которого может быть различным. Исходя из этого предположения, можно считать, что при высокотемпературном процессе превращения углерода протекают следующие основные итоговые реакции на внешней поверхности частицы и на поверхности пор [4]:

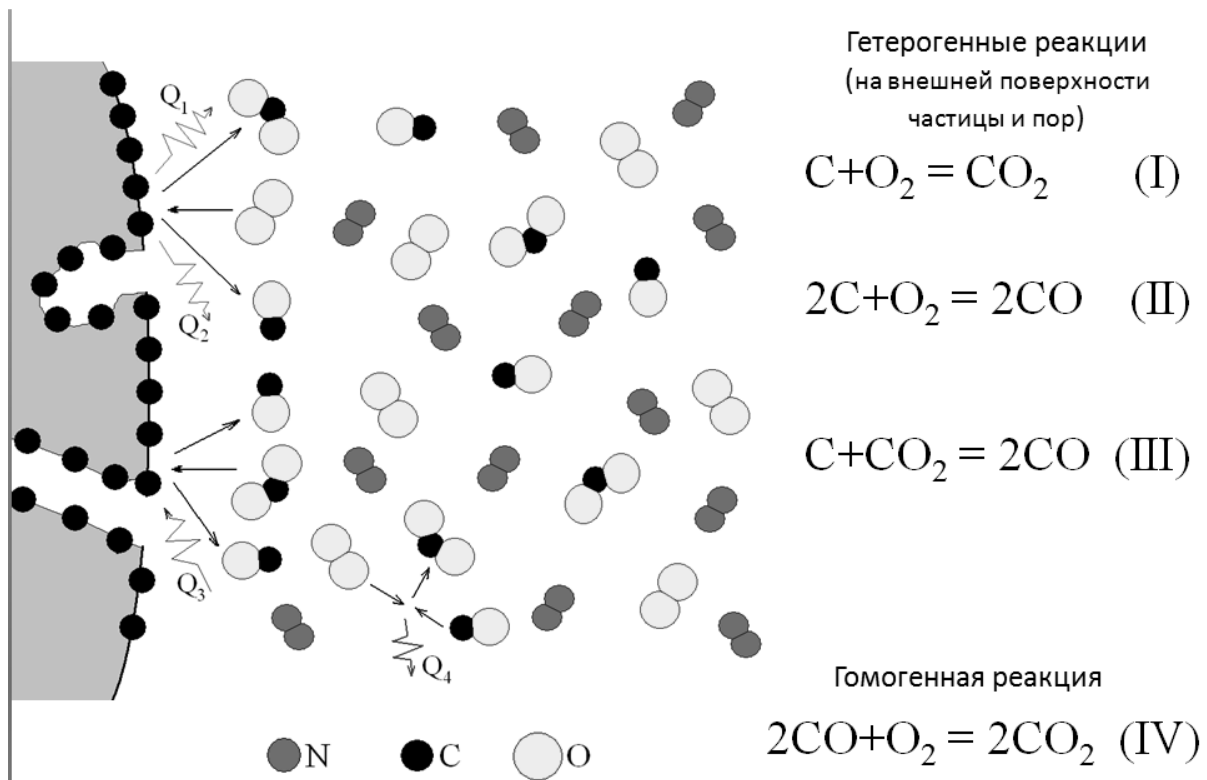
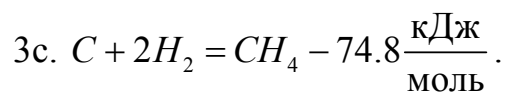
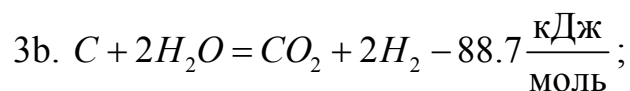
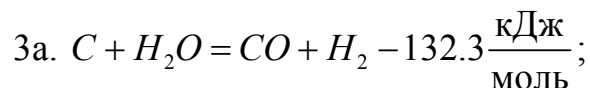
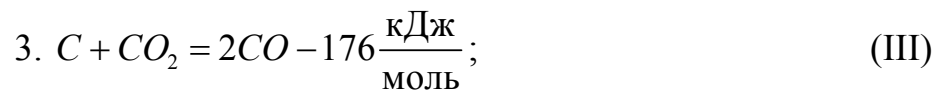
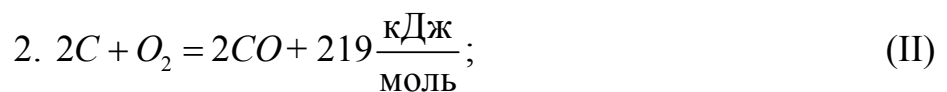
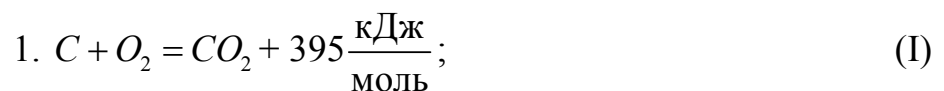


Рис. 2.2 Основные реакции при окислении углерода в сухом воздухе



Большое различие энергий активации даже для одного вида углеродного материала вызвано не только неоднородностью углеродных материалов, но и недостаточно строгим учетом диффузионного влияния. Многие исследователи ввиду трудности разделения реакций (I) и (II) углерода с кислородом пользуются суммарными константами этих реакций, определение которых затруднено вследствие большого теплового эффекта реакций, приводящего к разогреву поверхности частиц и искажению констант.

Константы скоростей химических реакций увеличивается с ростом температуры по закону Аррениуса

$$k_i = k_{0i} \exp \left[-\frac{E_i}{RT} \right].$$

Хайкина [79], исследуя взаимодействие с кислородом сферических углеродных шариков из электродного угля диаметров 5-6мм в среде с температурой 400 – 500 °С, установила, что энергия активации электродного угля при концентрации кислорода выше 10% равнялась 168 кДж/моль; при понижении концентрации кислорода энергия повышается и при 2 % составляет 218 кДж/моль (рис. 2.3). Причиной такого изменения считается изменение механизма окисления и одновременное протекание нескольких реакций.

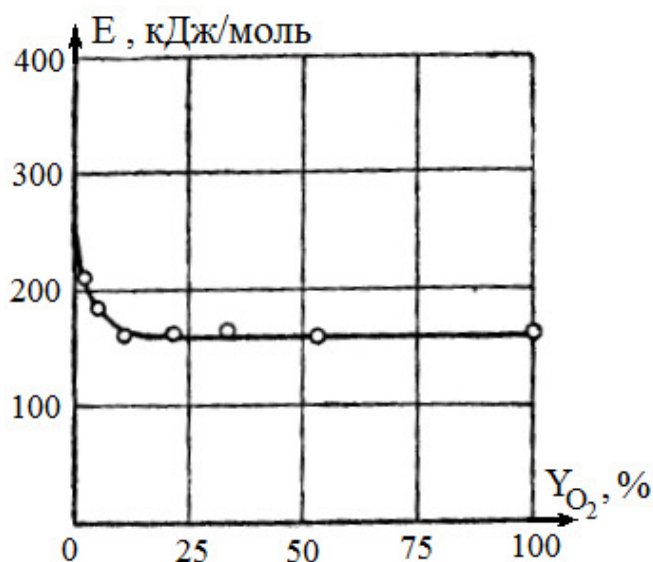


Рис. 2.3 Зависимость величины энергии активации электродного угля от содержания кислорода в окислительной зоне

Обработка экспериментальных данных по кинетике взаимодействия углерода с газами в полулогарифмических координатах Аррениуса показывает [4], что линии зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры по мере роста температуры сходятся, что позволяет сделать предположение о наличии некоторой условной точки – полюса.

Введение полюса, в котором сходятся линии констант скорости реакций, позволяет связать между собой энергию активации и предэкспоненциальный множитель

$$k_{0i} = k_* \exp \left[\frac{E_i}{RT_*} \right].$$

Это дает возможность выразить константу скорости реакции [4], зная только энергию активации, через координаты полюса k_* и T_* по формуле

$$k_i = k_* \exp \left[-\frac{E_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_*} \right) \right] = k_* \exp \left[\frac{E_i (T - T_*)}{RTT_*} \right].$$

Анализ экспериментального материала приводит к выводу, что полюс должен быть расположен в области достаточно высоких температур. По мере повышения температуры линии констант скоростей сближаются и, начиная с

Таблица 2.3 Значение энергии активации реакции $C+O_2 = CO_2$ для коксов разных видов твердого топлива.[4]

Марка угля	Энергия активации, кДж/моль
Торф	83.6 – 85
Бурый уголь	90 – 105
Каменный уголь	115 – 135
Тощий уголь и антрацит	140 – 146
Электродный уголь	167

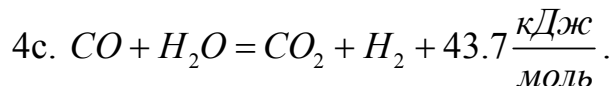
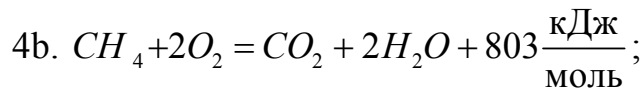
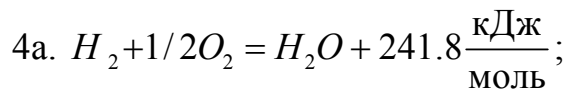
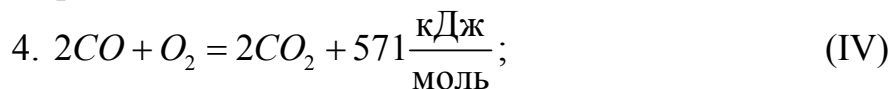
некоторой температуры, близкой к температуры возгонки углерода, должны сливаться в одну, поскольку исчезают отличия, вызванные разной структурой и строением решетки кокса отдельного угля. Одним из возможных вариантов такого полюса может быть полюс, предложенный С. Г. Шестаковым, с координатами: $k_* = 100$ м/с и $T_* = 2600$ К.

Исследование Л. А. Вулиса, В. В. Померанцева и др.[4] показывают, что между значениями энергии активации разных реакций углерода с O_2 и CO_2 для одного и того же кокса существует определенная связь. На основании анализа многочисленных данных можно принять следующие соотношения между значениями энергии активации разных реакций:

$$\frac{E_{2C+O_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 1.1, \quad \frac{E_{C+CO_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 2.2.$$

Таким образом, зная энергию активации только одной реакции углерода, можно легко получить константы других реакций (табл. 2.3).

В условиях встречной диффузии продуктов неполного его превращения от поверхности углеродного массива в поток окислителя, диффундирующего навстречу им из окружающего частицу объема, неизбежно взаимодействие вблизи углеродной поверхности по реакциям:



В общем случае, скорость гомогенной реакции горения может зависеть от концентраций обоих участвующих в реакции компонентов. Однако опытные данные показывают, что в основном скорость химического превращения CO , H_2 и CH_4 с кислородом определяется содержанием этих компонентов в смеси по первому порядку реакций. И лишь при малых концентрациях кислорода начинает зависеть также и от содержания последнего.

§ 2.2. Сравнительный анализ реакций в системе углерод – кислород

Имея в распоряжении уравнения (1.5.10) для стандартного изменения энергии Гиббса (стандартное химическое сродство [15]) реакций в системе углерод – кислород, можно осуществить их термодинамический анализ.

Прямая АВ относится к реакции неполного химического превращения углерода $2C + O_2 = 2CO$. Легко заметить, что стандартное химическое сродство твердого углерода к кислороду при образовании окиси углерода заметно возрастает с повышением температуры, поскольку при более высоких температурах АВ уменьшается.

Прямая CD выражает зависимость стандартного изменения энергии Гиббса от температуры для реакции полного химического превращения углерода $C + O_2 = CO_2$. Эта линия занимает на рис. 2.4 почти горизонтальное положение. Отсюда следует, что стандартное химическое сродство углерода к кислороду при образовании двуокси углерода также очень большое, но оно почти не изменяется по своей величине в интервале 600 – 3000 К.

Линии АВ и CD пересекаются в точке 1. Правее точки 1 прямая АВ проходит ниже прямой CD. Следовательно при высоких температурах ($T > 1000$ К) реакция $2C + O_2 = 2CO$ протекает с более отрицательным стандартным изменением энергии Гиббса системы, чем реакция $C + O_2 = CO_2$. Это значит, что окись углерода является в этих условиях термодинамически более устойчивым химическим соединением, чем двуокись углерода.

При более низких температурах ($T < 1000$ К), прямая АВ – проходит выше прямой CD. Следовательно, более отрицательные значения изменения энергии Гиббса системы будут иметь место при развитии реакции $C + O_2 = CO_2$, чем при реакции $2C + O_2 = 2CO$.

Поднимающаяся кверху прямая KL характеризует температурную зависимость стандартного изменения энергии Гиббса реакции распада окиси углерода $2CO = CO_2 + C$ (IIIa).

Прямая MN устанавливает функциональную зависимость энергии Гиббса от температуры для реакции химического превращения окиси углерода $2CO + O_2 = 2CO_2$ (IV).

В области низких температур ($T < 1000$ К) стандартное изменение энергии Гиббса реакции (IIIa), равное отрицательному значению для реакции (III), делается меньше нуля (прямая KL). Это означает, что распад окиси углерода по реакции (IIIa) в этих условиях термодинамически вероятен и может иметь место в системе $CO - C - CO_2$. На этом основании можно утверждать, что при низких температурах ($T < 1000$ К) в равновесной системе $CO - C - CO_2$ более устойчивым газом является двуокись углерода. В области более высоких температур ($T > 1000$ К), то есть правее точки 1 стандартное изменение энергии Гиббса реакции (IIIa) больше нуля, что свидетельствует о малой вероятности (правильнее сказать, о невозможности) развития реакции распада окиси углерода по реакции (IIIa). Иными словами, при высоких температурах ($T > 1000$ К) с термоди-

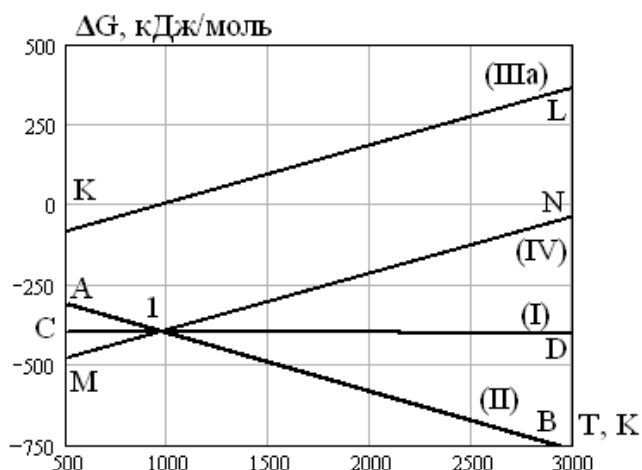


Рис. 2.4. Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса от температуры для реакций в системе углерод - кислород

намической точки зрения более устойчивым химическим соединением является окись углерода, которая будет возникать в системе $CO - C - CO_2$.

В практических условиях взаимодействия углерода и кислорода происходит либо при избытке кислорода (сжатие твердого топлива в колосниковых топках и печах), либо при избытке твердого углерода.

Поскольку MN при повышении температуры становится менее отрицательной величиной, термодинамические условия для существования двуокиси углерода при сильном ее нагреве делаются менее благоприятными.

Из предыдущего видно, что низший окисел углерода (CO) имеет большую устойчивость по сравнению с высшим окислом (CO_2) при высоких температурах. Высший же окисел углерода (CO_2) является более устойчивым по сравнению с низшим окислом (CO) при низких температурах.

§ 2.3. Экспериментальные исследования скорости горения угольных частиц

Рассмотрим влияние температуры частицы на скорость реакции углерода с O_2 и CO_2 при атмосферном давлении. В работе [18] сферическая углеродная частица подвешивалась на графитовой подвеске, прикрепленной к подвеске весового механизма, и помещалась в нагретую печь. Нагрев частиц производили индукционным методом внутри высокочастотного генератора. В качестве объектов исследования использовались графитизированные углерод марки ЭГ-14 ($d = 15$ мм) плотностью $\rho = 1730$ кг/м³ и углерод марки ВТМ-4 ($d = 12.5$ мм). Для такого графита характерны произвольная ориентация кристаллитов и отсутствие четкой границы между зернами, где не наступает полной графитизации углерода даже при нагревании до 3900 К. Рентгенографический анализ для выбранного графита показал, что исходный размер кристаллитов по перпендикулярным осям равны 15.4 нм и 95.8 нм. Материал имеет значительное количество пор. Пористость достигает иногда 25%, при этом основную массу составляют поры размером 0.5-5 мкм.

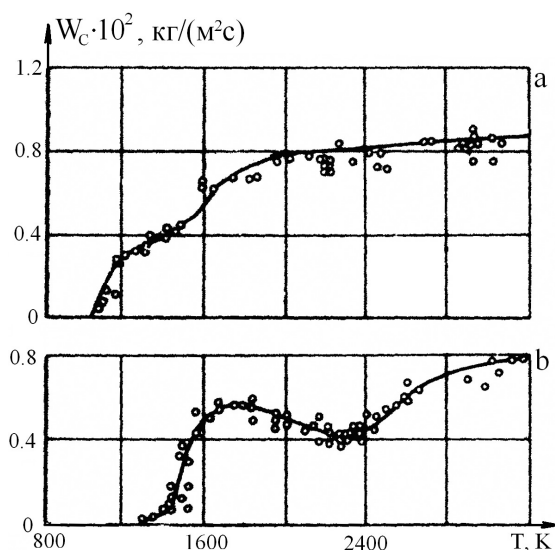


Рис. 2.5. Зависимость удельной скорости взаимодействия углерода W_c от температуры (графит марки ЭГ-14): а) для реакции в воздухе; б) для реакции $C + CO_2$.

Экспериментальный материал [18] для трех основных гетерогенных реакций (I) – (III) с углеродом марки ЭГ-14 представлен в виде зависимости удельной скорости реакции по углероду от температуры. Экспериментальные данные по взаимодействию углерода с газами получены при скорости потока 0.6 м/с. Опытным путем было установлено, что при этой скорости наблюдается равномерное обтекание сферической частицы диа-

метром 12 – 15 мм. После опыта при всех температурах частица сохранила сферическую форму.

Для реакции углерода с кислородом в диапазоне температур 1500 – 1900 К наблюдается небольшое уменьшение скорости реакции по углероду O_2 с углеродом (рис. 2.5а). Далее скорость вновь растет с увеличением температуры. При $T > 1900$ К она слабо зависит от температуры: обнаруживается четко выраженная диффузионная область в широком температурном интервале. С учетом этих результатов более очевидна аномалия, которая наблюдается в процессе взаимодействия углерода с CO_2 . Здесь характерно наличие максимума кривой для $W_{C,s}$ в области 1700 – 1800 К, последующее снижение $W_{C,s}$ вплоть до 2300 К и новый рост $W_{C,s}$ при $T > 2300$ К.

Аномальная температурная зависимость скорости реакции наблюдалась при горении и газификации не только углерода, но и натурального топлива. Хитрин и Ревзин наблюдали отчетливый минимум скорости горения мелкой пыли торфяного кокса при $T = 2000$ К.

В опытах Блинова было исследовано горение сферических частиц диаметром 5 мм при различном содержании кислорода (от 21% и выше) и при разных скоростях потока (от 1.9 до 27.4 см/сек), при температурах 700–800°. Скорости горения частиц измеряли с помощью чувствительных весов оптическим отсчетом. Температуру поверхности частицы измеряли посредством оптического пирометра. В момент воспламенения наблюдалось возникновение голубого пламени CO , которое в дальнейшем принимало характер ореола вокруг частицы, что указывало на содержание CO в продуктах сгорания.

Большой интерес представляют опыты Канцельсона. Опыты проводились с угольной пылью диаметром 100 – 900 мкм из электродного угля, а также черемховского угля и угля Печерского бассейна и его полукокса как при атмосферном, так и при повышенных давлениях: 3 и 5 атм (рис. 2.6).

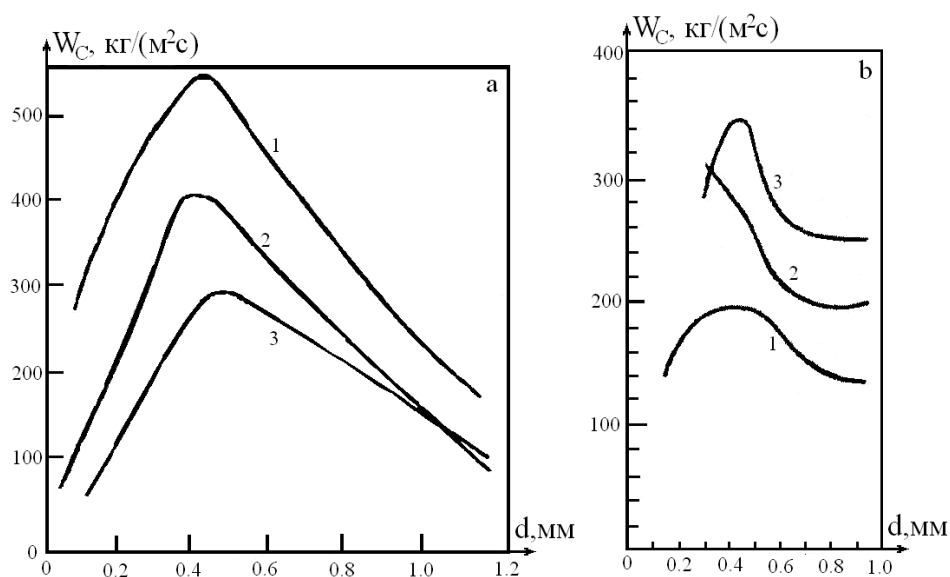


Рис. 2.6. Изменение удельной скорости горения угольной частицы в зависимости от диаметра d и давления P среды (по данным Канцельсона [6]): а) печерский уголь, б) кокс печерского угля. 1) 1 атм; 2) 3 атм; 3) 5 атм.

На рис. 2.6 показан график, иллюстрирующий результаты опытов [5]. Из него видно, что удельная скорость горения сначала с увеличением диаметра частицы возрастает, а затем уменьшается. Максимум кривой объясняется переходом реакции (по мере увеличения размера частицы) из внутреннего кинетического во внешний кинетический режим и наконец в диффузионный режим.

Опыты Кацнельсона подтвердили большое значение внутреннего реагирования в процессе горения угольной пыли для углей со значительной пористостью (даже при высоких температурах 1200 – 1300°C).

§ 2.4. Кинетика газообразования углеродных частиц с учетом внутреннего реагирования

При определении суммарной скорости химического преобразования углеродной частицы в результате химических реакций $C + O_2 = CO_2$ (I), $2C + O_2 = 2CO$ (II) и $C + CO_2 = 2CO$ (III), и плотности химического тепловыделения необходимо рассмотреть массоперенос и химические реакции, которые происходят на поверхности углеродной частицы и внутри нее на поверхности пор (рис. 2.7).

По определению скорость химической реакции по исходному компоненту (i) или продукту реакции (j) – это скорость уменьшения или увеличения, соответственно, массы исходного вещества или продукта реакции, приходящейся на единицу внешней поверхности частицы:

$$W_i = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_i}{\partial t}, \quad W_j = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_j}{\partial t}.$$

В частности, скорости реагирования углеродной частицы по кислороду, угарному газу, двуокиси углерода и углероду определяются выражениями:

$$W_{O_2} = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{O_2}}{\partial t}, \quad W_{CO} = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{CO}}{\partial t},$$

$$W_{CO_2} = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{CO_2}}{\partial t}, \quad W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_C}{\partial t}.$$

Связь между соответствующими скоростями по газообразным компонентам определяют из уравнений химических реакций на основе закона сохранения массы [19, 20]:

$$(W_C)_I = \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (W_{O_2})_I, \quad (W_C)_{II} = \frac{2\mu_C}{\mu_{O_2}} (W_{O_2})_{II},$$

$$(W_{CO_2})_I = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} (W_{O_2})_I,$$

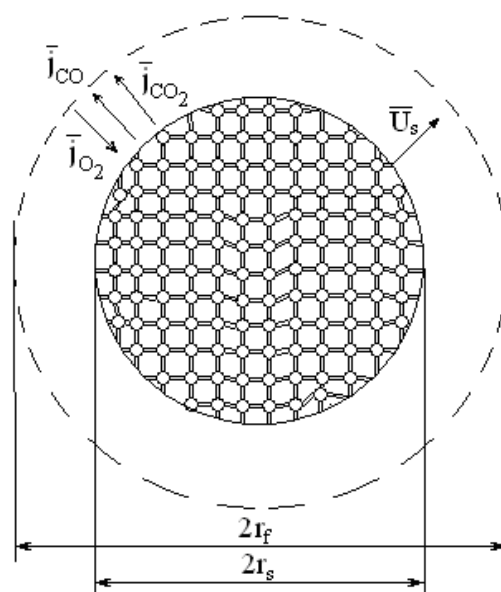


Рис. 2.7. Пористая частица углерода: r_s – радиус частицы, r_f – радиус приведенной пленки

$$(W_{CO})_{II} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}}(W_{O_2})_{II}, (W_C)_{III} = \frac{\mu_C}{\mu_{\tilde{N}O_2}}(W_{\tilde{N}O_2})_{III}, (W_{CO})_{III} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}}(W_{CO_2})_{III}.$$

Здесь μ_C , μ_{O_2} , μ_{CO_2} , μ_{CO} – молярные массы углерода, кислорода, углекислого и угарного газов.

Согласно теории столкновений и закону действующих масс скорости гетерогенных химических реакций (I) – (III) по активному компоненту (газообразному веществу, находящемуся в недостатке) пропорциональны концентрациям активного компонента и увеличиваются с ростом температуры по закону Аррениуса. Скорость химической реакции (I) и (II) по кислороду прямо пропорциональна концентрации кислорода, а скорость реакции (III) прямо пропорциональна концентрации углекислого газа:

$$(W_{O_2})_{I,s} = k_1 \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \quad (W_{O_2})_{II,s} = k_2 \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \quad (W_{CO_2})_{III,s} = k_3 \rho_{gs} Y_{CO_2,s}, \quad (2.4.1)$$

$$k_i = k_{0i} \exp \left[-\frac{E_i}{RT_2} \right], \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_2} \frac{P}{P_0},$$

где $(W_{O_2})_{I,s}$, $(W_{O_2})_{II,s}$, $(W_{CO_2})_{III,s}$ – скорости химических реакций по кислороду и углекислому газу в реакциях (I) – (III) на поверхности частицы, кг/(м²с); ρ_{gs} – плотность газа на поверхности частицы, кг/м³; k_1, k_2, k_3 – константы скоростей химических реакции (I) – (III), м/с; k_{0i} – предэкспоненты констант скоростей химических реакции (I) – (III), м/с; E_i – энергии активации скоростей химических реакции (I) – (III), Дж/моль; T – температура частицы, К; $Y_{O_2,s}$, $Y_{CO_2,s}$ – относительные массовые концентрации кислорода и углекислого газа на поверхности частицы, P – давление газа, Па; ($P_0 = 0.1$ МПа), R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Суммарную скорость химического реагирования углеродной частицы по кислороду, углекислому газу и угарному газу, соответственно, представим как сумму скоростей реакций на внешней поверхности частицы и пор внутри нее:

$$W_{O_2} = (W_{O_2})_{I,s} + (W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,s} + (W_{O_2})_{II,v},$$

$$W_{CO_2} = (W_{CO_2})_{I,s} + (W_{CO_2})_{I,v} - (W_{CO_2})_{III,s} - (W_{CO_2})_{III,v},$$

$$W_{CO} = (W_{CO})_{II,s} + (W_{CO})_{II,v} + (W_{CO})_{III,s} + (W_{CO})_{III,v}.$$

Согласно модели равнодоступной поверхности кинетика химических реакций на поверхности пор внутри пористой частицы определяется удельной поверхностью пор и средней концентрацией кислорода и углекислого газа по частице

$$(W_{O_2})_{I,v} = \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle Y_{O_2} \rangle_v, \quad (W_{O_2})_{II,v} = \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{gs} \langle Y_{O_2} \rangle_v, \quad (2.4.2)$$

$$(W_{CO_2})_{I,v} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle Y_{O_2} \rangle_v, \quad (W_{CO})_{II,v} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{gs} \langle Y_{O_2} \rangle_v, \quad (2.4.3)$$

$$(W_{CO_2})_{III,v} = \frac{F_v d}{6} k_3 \rho_{gs} \langle Y_{CO_2} \rangle_v, \quad (W_{CO})_{III,v} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} \frac{F_v d}{6} k_3 \rho_{gs} \langle Y_{CO_2} \rangle_v, \quad (2.4.4)$$

где $\frac{F_v d}{6} = \frac{\sum_i N_i S_i}{S}$ – отношение поверхности всех пор к внешней поверхности частицы, N_i – число пор с поверхностью S_i , F_v – удельная поверхность пор, то есть общая поверхность пор в единице объема частицы, m^2/m^3 ; $\langle Y_{O_2} \rangle_v$, $\langle Y_{CO_2} \rangle_v$ – среднее значение концентрации кислорода и углекислого газа по объему частицы.

Здесь, согласно определению, скорость химической реакции по газообразному компоненту определяется как скорость изменения массы в расчете на единицу внешней поверхности частицы. С другой стороны, общее изменение массы компонента пропорционально общей реакционной поверхности, т.е. площади поверхности пор.

Среднее значение концентрации кислорода по объему частицы. Зависимость концентрации кислорода внутри частицы от радиальной координаты несложно найти из решения задачи диффузии при наличии химических реакций (I) и (II) внутри частицы [4, 21, 22]

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} \right) - (k_1 + k_2) \rho_{gs} F_v Y_{O_2} = 0,$$

с граничными условиями $Y_{O_2}(r=r_s) = Y_{O_2,s}$: $r^2 \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$.

Решение представим в виде:

$$Y_{O_2} = Y_{O_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{sh \left(Se_v \frac{r}{r_s} \right)}{sh Se_v}, \quad Se_v = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2) r_s^2 F_v}{D_v}} = \frac{r_s}{h}, \quad h = \sqrt{\frac{D_v}{(k_1 + k_2) F_v}}.$$

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

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

Отсюда

$$\langle Y_{O_2} \rangle_v = Y_{O_2,s} \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \frac{6}{F_v d}, \quad k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v cth Se_v - 1), \quad (2.4.5)$$

где k_v – эффективная константа внутреннего реагирования кислорода с углеродом; м/с; r , r_s – радиальная координата и радиус внешней поверхности частицы, м; Se_v – внутренний критерий Семенова, определяющий отношение скорости реагирования кислорода внутри пор к его массопереносу внутри пор; D_v – коэффициент внутренней диффузии, m^2/c ; h – глубина реакционной зоны внутреннего реагирования, м; F_v – удельная поверхность пор, m^{-1} .

Среднее значение концентрации углекислого газа по объему частицы. Аналогичным образом найдём среднюю по объёму относительную концентрацию углекислого газа из решения уравнения диффузии при наличии химических реакций (I) и (III) внутри частицы:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial r} \right) + \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} F_v k_1 \rho_{gs} Y_{O_2} - F_v k_3 \rho_{gs} Y_{CO_2} = 0$$

с граничными условиями: $r^2 \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$, $Y_{CO_2}(r=r_s) = Y_{CO_2,s}$.

Решение данной задачи позволяет определить профиль концентрации углекислого газа внутри частицы:

$$Y_{CO_2} = Y_{CO_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{sh(Se_{v3} r/r_s)}{sh(Se_{v3})} + \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} \frac{k_1 r_s^2 F_v}{D_v} \frac{r_s}{r} \left(\frac{sh(Se_v r/r_s)}{sh Se_v} - \frac{sh(Se_{v3} r/r_s)}{sh(Se_{v3})} \right) \frac{Y_{O_2s}}{(Se_{v3}^2 - Se_v^2)},$$

$$Se_{v3} = \sqrt{\frac{k_3 r_s^2 F_v}{D_v}}, \quad h_3 = \sqrt{\frac{D_v}{k_3 F_v}}.$$

Среднее значение концентрации углекислого газа в объеме пор найдем как:

$$\langle Y_{CO_2} \rangle_v = \frac{3 \int_0^{r_s} Y_{CO_2}(r) 4\pi r^2 dr}{4\pi r_s^3}.$$

В результате получим

$$\langle Y_{CO_2} \rangle_v = Y_{CO_2,s} \frac{k_{v3}}{k_3} \frac{6}{F_v d} + \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} a_{v3} \frac{6}{F_v d} Y_{O_2s}, \quad (2.4.6)$$

$$k_{v3} = \frac{2D_v}{d} (Se_{v3} cth Se_{v3} - 1), \quad a_{v3} = \frac{k_1 d^2 F_v}{4D_v} \frac{1}{(Se_{v3}^2 - Se_v^2)} \left(\frac{k_v}{(k_1 + k_2)} - \frac{k_{v3}}{k_3} \right).$$

Первое слагаемое в (2.4.6) определяет его потребление в реакции (III), второе – появление в качестве продукта реакции (I).

Изменение диаметра и плотности частицы во времени. Таким образом, с учетом (2.4.1), (2.4.2) и (2.4.5) суммарная скорость реагирования по кислороду приобретет вид:

$$W_{O_2} = (k_1 + k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2,s}.$$

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы по углероду на основе формул (2.4.1) – (2.4.6):

$$W_C = \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2,s} +$$

$$+ \frac{\mu_C}{\mu_{CO_2}} k_3 \left(1 + \frac{k_{v3}}{k_3} \right) \rho_{gs} Y_{CO_2,s} + \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s}. \quad (2.4.7)$$

С другой стороны, суммарная скорость химического реагирования углеродной частицы определяется суммой скоростей химического реагирования на внешней поверхности и внутри пор:

$$W_c = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \pi d^3}{6} \right) = -\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} - \frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = W_{c,s} + W_{c,v}. \quad (2.4.8)$$

Первое слагаемое (2.4.8) учитывает реагирование на внешней поверхности углеродной частицы, которое приводит к уменьшению ее диаметра. Второе слагаемое (2.4.8) учитывает внутреннее реагирование на поверхности пор, которое приводит к уменьшению плотности частицы.

Уменьшение диаметра частицы обусловлено химическими реакциями (I), (II) и (III) на ее внешней поверхности:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} &= W_{c,s}, \quad d(\tau = 0) = d_b; \\ W_{c,s} &= \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,s} + 2(W_{O_2})_{II,s} \right] + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III,s}; \\ W_{c,s} &= \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} Y_{O_2,s} + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \rho_{gs} Y_{CO_2,s}. \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

Скорость химического преобразования углерода на поверхности пор в газообразные компоненты определяется как:

$$W_{\tilde{N},v} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,v} + 2(W_{O_2})_{II,v} \right] + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III,v}.$$

Используя (2.4.2) – (2.4.6), получим

$$W_{c,v} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s} + \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s} + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s}.$$

Таким образом, уменьшение плотности частицы со временем происходит согласно закону

$$-\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = W_{c,v}, \quad \rho(\tau = 0) = \rho_b. \quad (2.4.10)$$

Известно, что в практической теории горения [2, 4] пористость вещества описывается удельной поверхностью пор F_v (отношение поверхности пор к объёму частицы) и порозностью χ (отношение объёма пор к объёму частицы)

$$\chi = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_{real}},$$

где ρ_{real} – плотность сплошного вещества частицы. Текущее значение удельной поверхностью пор F_v определяется через χ и текущее значение плотности частицы

$$\frac{F_v}{F_{v0}} = \frac{\chi(1 - \chi)}{\chi_b(1 - \chi_b)} = \left(\frac{1 - \rho/\rho_{real}}{1 - \rho_b/\rho_{real}} \right) \cdot \frac{\rho}{\rho_b}, \quad (2.4.11)$$

где F_{v0} и χ_b – начальная удельная поверхность пор и порозность.

Учёт влияния плотности частицы на коэффициент внутренней диффузии проводится через порозность частицы [4, 84, 85],

$$D_v = \chi^2 \cdot D_g, \quad D_g = D_{g0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \frac{P_0}{P}, \quad (2.4.12)$$

где D_g – коэффициент диффузии кислорода в газе, $\text{м}^2/\text{с}$.

§ 2.5. Решение задачи массообмена пористой углеродной частицы с газом

Для определения значений концентраций у поверхности (индекс s) через соответствующие значения концентраций вдали от частицы (индекс 0) необходимо рассмотреть задачу диффузии в газовой фазе.

Стефановское течение. С появлением на поверхности частицы новых масс газообразных продуктов химических реакций (I) – (III), возникает стефановское течение – дополнительные массовый и тепловой потоки, направленные от поверхности частицы [2, 4]. При этом суммарный поток инертного компонента (азота) в любой точке равен нулю. Тепломассообмен и химическое преобразование углеродных частиц в воздухе нужно рассматривать с учетом стефановского течения на их поверхностях [23, 24]. При химических реакциях на поверхности частицы потоки исходных веществ к поверхности и потоки продуктов реакций от поверхности связаны стехиометрическим соотношением. Сумма относительных концентраций газообразных компонентов в газовой смеси равна единице.

Для определения массовой скорости стефановского течения используются законы сохранения массы отдельного газообразного компонента у поверхности частицы [19, 20]:

кислорода

$$D_{O_2} \rho_{gs} \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=r_s} - U_s \rho_{gs} Y_{O_2,s} = W_{O_2(I)} + W_{O_2(III)} = (k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \quad (2.5.1)$$

углекислого газа

$$\begin{aligned} -D_{CO_2} \rho_{gs} \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial r} \Big|_{r=r_s} + U_s \rho_{gs} Y_{CO_2,s} &= W_{CO_2(I)} - W_{CO_2(III)} = \\ &= \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2,s} - (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2,s} - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

угарного газа

$$\begin{aligned} -D_{CO} \rho_{gs} \frac{\partial Y_{CO}}{\partial r} \Big|_{r=r_s} + U_s \rho_{gs} Y_{CO,s} &= W_{CO(II)} + W_{CO(III)} = \\ &= \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_2 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2,s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2,s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

азота

$$-D_{N_2} \rho_{gs} \frac{\partial Y_{N_2}}{\partial r} \Big|_{r=r_s} + U_s \rho_{gs} Y_{N_2,s} = 0. \quad (2.5.4)$$

Предположим, что коэффициенты концентрационной диффузии компонент газовой смеси равны между собой

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

что приводит к равенству коэффициентов переноса

$$\beta = \beta_{O_2} = \beta_{CO_2} = \beta_{CO} = \beta_{N_2},$$

где $\beta = \frac{D_g Nu}{d}$ – коэффициент массопереноса кислорода к поверхности.

Число Нуссельта определяет интенсивность массообмена частицы с окружающим газом внутри приведенной пленки. Число Нуссельта является функцией числа Рейнольдса (по частице):

$$Nu = 2 + 0.16 Re^{2/3}, \quad Re = \frac{|U - U_g| d}{\nu_{gm}}.$$

Здесь U , U_g – скорости частицы и потока, м/с, ν_{gm} – молекулярный кинематический коэффициент вязкости, м²/с.

Используем условие постоянства давления на поверхности частицы, которое эквивалентно $Y_{I_2} + Y_{\tilde{N}I_2} + Y_{\tilde{N}I} + Y_{N_2} = 1$. В результате, складывая (2.5.1) – (2.5.4), получим, что массовая скорость стефановского течения (скорость переноса единицы массы газа) у поверхности частицы определяется химическим преобразованием твердой частицы в газообразные компоненты [19, 20]:

$$\begin{aligned} U_s \rho_{gs} = W_c = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2,s} + \\ + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2,s} + \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s}. \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

Стефановское течение направлено от частицы и определяется суммарной массовой скоростью реагирования углерода.

Профили концентраций компонент вдоль приведенной пленки. Используя полученное выражение для скорости стефановского течения (2.5.5), можно в общем виде получить профили концентраций газообразных компонентов ($Y_{O_2}(r)$, $Y_{CO_2}(r)$, $Y_{CO}(r)$, $Y_{N_2}(r)$) внутри приведенной пленки $r_s < r < r_f$, (где r_f – радиус приведенной пленки) из решения уравнения диффузии для соответствующих газообразных компонентов:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_g \rho_g \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g U Y_i) \quad (2.5.6)$$

с такими граничными условиями: $Y_i(r = r_s) = Y_{is}$, $Y_i(r = r_f) = Y_{i0}$.

Решение уравнения диффузии имеет вид:

$$\frac{r^2 D_g \rho_g}{r_s^2 U_s \rho_{gs}} \frac{\partial Y_i}{\partial r} = Y_i - a_1,$$

где a_1 – некоторая постоянная, которую найдем позднее.

Проведя замену переменных:

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} 2r_s}{D_g Sh \rho_g}, \quad \xi = \xi_s \frac{r_s}{r}, \quad \xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f} = \xi_s \left(1 - \frac{2}{Sh}\right), \quad \beta = \frac{D_g Sh}{2r_s};$$

и учтя, что $\frac{\partial Y_i}{\partial r} = \frac{\partial Y_i}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} = -\frac{\partial Y_i}{\partial \xi} \frac{r_s}{r^2} \xi_s$, уравнение (2.5.6) можно свести к виду:

$$-\frac{\partial Y_i}{\partial \xi} - \frac{Sh}{2} Y_i = a_1 \frac{Sh}{2}. \quad (2.5.7)$$

Решение уравнения (2.5.7) с учетом граничных условий имеем вид:

$$\begin{cases} Y_{is} = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_s\right) \\ Y_{i0} = a_1 + a_2 \exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_f\right) \end{cases}.$$

Далее находим постоянные интегрирования:

$$Y_{i0} - Y_{is} = a_2 \left(\exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_s\right) \right) = a_2 \exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_f\right) \cdot (1 - \exp(-\xi_s)).$$

Поскольку $\exp\left(-\frac{Sh}{2}(\xi_s - \xi_f)\right) = \exp(-\xi_s)$, то $a_2 = \frac{Y_{i0} - Y_{is}}{\exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_f\right)(1 - \exp(-\xi_s))}$.

Подставляя значение постоянной a_2 в систему, найдем неизвестную постоянную a_1 : $a_1 = Y_{is} - \frac{Y_{i0} - Y_{is}}{(1 - \exp(-\xi_s))} \exp(-\xi_s)$. В результате чего, получаем конечное выражение:

$$Y_i = Y_{is} + (Y_{i0} - Y_{is}) \frac{\exp(-\xi_s) - \exp\left(-\frac{Sh}{2}(\xi - \xi_f)\right)}{\exp(-\xi_s) - 1},$$

которое сводим к виду:

$$\begin{aligned} \frac{Y_i - Y_{is}}{Y_{i0} - Y_{is}} &= \frac{\exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi\right) - \exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Sh}{2} \xi_s\right)}, \\ \xi_s &= \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) Y_{i_{2s}}. \end{aligned} \quad (2.5.8)$$

Поверхностные концентрации компонентов смеси. Подстановка скорости стефановского течения в законы сохранения массы газообразных компо-

нентов позволяет определить концентрации компонентов газа у поверхности частицы [19-24]. Например, при определении поверхностной концентрации кислорода уравнение (2.5.1) после подстановки (2.5.8) примет вид

$$(Y_{i,0} - Y_{i,s}) \frac{\exp\left(-\frac{Sh}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Sh}{2}\xi_f\right) + \exp\left(-\frac{Sh}{2}\xi_s\right)} \frac{Sh}{2}\xi_s - U_s \rho_{gs} Y_{O_2,s} = (k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs} Y_{O_2,s}.$$

Учтя, что $\frac{\exp\left(-\frac{Sh}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Sh}{2}\xi_f\right) + \exp\left(-\frac{Sh}{2}\xi_s\right)} = \frac{1}{\exp\xi_s + 1}$, получаем конечное вы-

ражения для определения поверхностной концентрации кислорода у поверхности частицы:

$$\frac{U_s}{\exp\xi_s - 1} (Y_{O_2,0} - Y_{O_2,s}) - Y_{O_2,s} U_s = (k_1 + k_2 + k_v) Y_{O_2,s}.$$

Введем безразмерные величины (диффузионно-кинетические отношения, числа Семенова): $Se_1 = \frac{k_1 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$, $Se_2 = \frac{k_2 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$, $Se_{sv} = \frac{k_v \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$, в результате имеем:

$$Y_{O_2,0} \frac{\xi_s \exp(-\xi_s)}{1 - \exp(-\xi_s)} - Y_{O_2,s} \frac{\xi_s}{1 - \exp(-\xi_s)} = (Se_1 + Se_2 + Se_{sv}) Y_{O_2,s}. \quad (2.5.9)$$

Так, как безразмерная скорость стефановского течения зависит от концентрации кислорода на поверхности, определить напрямую концентрацию на поверхности нельзя. Поскольку, обычно, $\xi_s \ll 1$, то экспоненту можно разложить в ряд Маклорена и, ограничившись первым членом, получить $\exp(-\xi_s) \cong 1 - \xi_s$.

Представим ξ_s в виде

$$\xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_{s,k} \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \frac{Y_{O_2,s}}{Y_{O_2,0}} = Se_{sf,k} \frac{Y_{O_2,s}}{Y_{O_2,0}}, \quad U_{sf,k} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) Y_{O_2,0}.$$

В результате (2.5.9) примет вид

$$Y_{O_2,0} (1 - Se_{sf,k} \frac{Y_{O_2,s}}{Y_{O_2,0}}) \cong (Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + 1) Y_{O_2,s},$$

откуда получаем приближенную формулу для поверхностной концентрации кислорода:

$$Y_{O_2,s} = \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf,k}} Y_{O_2,0}. \quad (2.5.10)$$

С другой стороны, если в выражении (2.5.9) произвести разложение в ряд Маклорена $\exp\xi_s \cong 1 + \xi_s$, то (2.5.9) можно свести к виду

$$Y_{O_2,0} - Y_{O_2,s} (1 + \xi_s) = (Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv}) Y_{O_2,s}$$

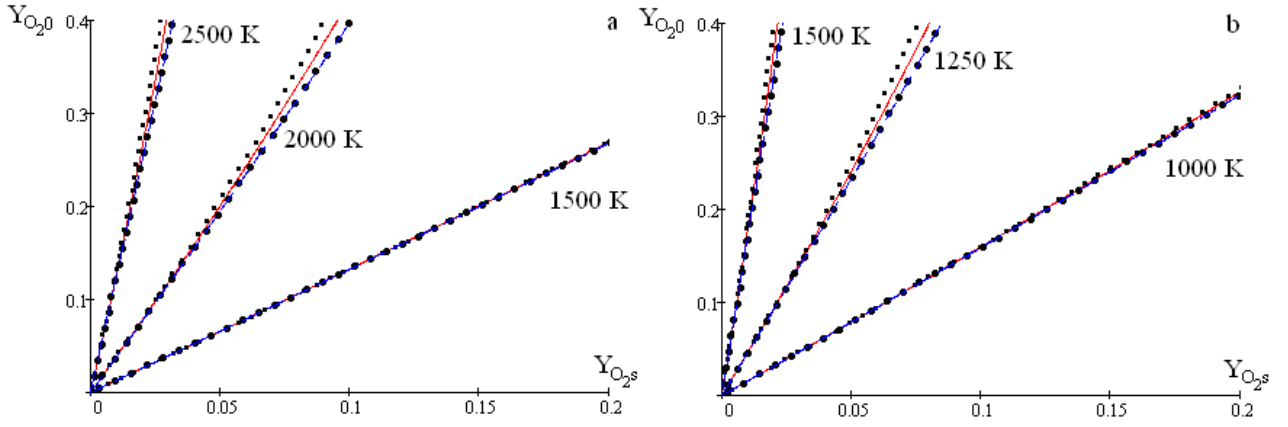


Рис. 2.8. Взаимосвязь концентраций кислорода у поверхности частицы в газовой среде при различных температурах для частицы антрацита АШ диаметром а) 100 мкм и б) 5 мм. — (2.5.9), •••• (2.5.10), •—•• (2.5.11)

или

$$Y_{O_{2,s}} = \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}} Y_{O_{2,0}}. \quad (2.5.11)$$

В этом случае, используя метод последующих приближений, величину безразмерной скорости стефановского течения $Se_{sf} = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$ можно определить

в качестве первого приближения как $Se_{sf} = \frac{U_{s0} \rho_{gs}}{\beta \rho_g}$. Здесь значение скорости стефановского течения U_{s0} найдено приближенно при подстановке в (2.5.5) выражений для концентраций кислорода и углекислого газа (см. формулу (2.5.12)) без учета стефановского течения:

$$U_{s0} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} \left((k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) + k_3 a_{v3} \right) \left(\frac{1}{1 + Se_0} \right) Y_{O_{2,0}} +$$

$$+ \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \left(\frac{\mu_{CO_2}}{\mu_c} \frac{\left(k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - k_3 a_{v3} \right) \rho_{gs}}{\beta \rho_g (1 + Se_{30})} \left(\frac{1}{1 + Se_0} \right) Y_{O_{2,0}} + \left(\frac{1}{1 + Se_{30}} \right) Y_{CO_{2,0}} \right).$$

$$Se_0 = \frac{(k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{30} = \frac{(k_3 + k_{v3}) \rho_{gs}}{\beta \rho_g}.$$

Возможность применимости используемых приближений (2.5.10) и (2.5.11) проиллюстрирована на рис. 2.8, где производится сравнение с зависимостью $Y_{O_{2,0}}(Y_{O_{2,s}})$, полученной напрямую из (2.5.9).

Уравнение (2.5.11) можно также записать в виде

$$Y_{O_{2,s}} = Y_{O_{2,0}} (1 + Se)^{-1},$$

$$Se = Se_1 + Se_2 + Se_{sv} + Se_{sf0}.$$

Здесь Se – общий критерий Семенова, который показывает роль кинетики реакций на поверхности и внутри углеродной частицы, стефановского течения относительно массопереноса окислителя в газе.

Аналогично нетрудно получить и поверхностные концентрации углекислого газа CO_2

$$Y_{CO_2,s} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} \left(\frac{Se_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - a_{v3} Se_3}{1 + Se_{s0} + Se_3 + Se_{sv3}} \right) Y_{O_2,s} + \frac{1}{(1 + Se_{s0} + Se_3 + Se_{sv3})} Y_{CO_2,0}, \quad (2.5.12)$$

угарного газа CO

$$Y_{CO,s} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} \frac{Se_2}{(1 + Se_{sf0})} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Y_{O_2,s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} \left(\frac{Se_3 + Se_{v3}}{1 + Se_{sf0}} \right) Y_{CO_2,s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} \frac{Se_3 a_{v3}}{(1 + Se_{sf0})} Y_{O_2,s} + \frac{1}{1 + Se_{sf0}} Y_{CO,0}, \quad (2.5.13)$$

азота N_2

$$Y_{N_2,s} = \frac{1}{1_g + Se_{sf0}} (1 - Y_{O_2,0} - Y_{CO_2,0} - Y_{CO,0}). \quad (2.5.14)$$

Кинетический и диффузионный режим. Время протекания гетерогенной химической реакции определяется в наиболее простом случае временем диффузии молекулы (атома) активного компонента к поверхности реагирования и временем непосредственно химического превращения. В зависимости от соотношения этих времен выделяют два предельных случая, когда время протекания химической реакции лимитируется временем наиболее медленной стадии, т.е. кинетический и диффузионный режим протекания химической реакции.

Кинетический режим характеризуется существенно малым временем диффузии по сравнению со временем химического превращения. Следовательно, скорость диффузии существенно больше скорости химического превращения. Если учесть, что скорость диффузии определяет коэффициент массопереноса, а скорость химического превращения – константа химической реакции, то для кинетического режима характерно соотношение: $k_i \ll \beta$ или $Se \ll 1$. При этом, как следует из (2.5.11) концентрация кислорода на поверхности углерода практически не изменяется, вследствие большой скорости диффузии: $Y_{O_2,s} \approx Y_{O_2}$. При этом скорость химической реакции по кислороду определяется кинетикой реакции:

$$W_{O_2} = (k_1 + k_2 + k_v + U_{s0}) \rho_{gs} Y_{O_2}. \quad (2.5.15)$$

Кинетический режим наблюдается при невысоких температурах и для малых размеров частиц.

Диффузионная область характерна малым временем химического превращения в сравнении со временем массопереноса кислорода к поверхности частицы. Следовательно, скорость массопереноса существенно меньше скорости хими-

ческого превращения: $k_i \gg \beta$ или $Se \gg 1$. Концентрация кислорода вблизи поверхности углерода при этом резко уменьшается: $Y_{O_2s} \approx Y_{O_2}/Se$. Скорость же химической реакции по кислороду определяется диффузией:

$$W_{O_2} = \beta \rho_g Y_{O_2 0}. \quad (2.5.16)$$

Диффузионный режим наблюдается при высоких температурах и для крупных размеров углеродных частиц.

Определить число Семенова помимо отношения скорости химического превращения к скорости диффузии, как следует из (2.5.15) и (2.5.16), можно в виде отношения скоростей химической реакции в кинетическом и диффузионном режиме.

В качестве примера определим область горения частиц антрацита в топке при температуре газа 1400 К, если известно, что размеры частиц $d = 50, 100$ и 1000 мкм. Энергия активации реакции полного окисления антрацита 140 кДж/моль. По формуле Шестакова получим $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$ м/с, а для реакции образования угарного газа с $E_2 = 1.1E_1 = 154$ кДж/моль – $k_{02} = 12.4 \cdot 10^4$ м/с. Тогда, используя зависимость Аррениуса, найдем, что при $T = 1400$ К константы скоростей будут $k_1 = 0.388$ м/с и $k_2 = 0.223$ м/с.

Для малых частичек 50 и 100 мкм, скорость витания которых небольшая, можно считать $Nu = 2$. Отсюда коэффициент массообмена $\beta = 2D_g/d$. Для $T = 1400$ К коэффициент диффузии $D_{O_2-N_2-CO_2} \approx 2.8 \cdot 10^{-4}$ м²/с (для диффузии кислорода в многокомпонентной смеси отличие от этого значения в этих условиях будет небольшой). При этом для частицы 50 мкм коэффициент массообмена $\beta = 11.2$ м/с. Границы кинетической области соответствует $Se_1 + Se_2 = 0.1$. Для частицы $d = 50$ мкм имеем

$$k_1/\beta + k_2/\beta = 0.388/11.2 + 0.223/11.2 = 0.055,$$

а для $d = 100$ мкм: $Se_1 + Se_2 = k_1/\beta + k_2/\beta = 0.109$. То есть процесс горения протекает в кинетической области.

Для крупной частицы $d = 10^3$ мкм скорость витания в воздухе (плотность частиц 1440 кг/м³) при температуре 1400 К (коэффициент кинематической вязкости $2.66 \cdot 10^{-4}$ м²/с) равна $U_c = 11.7$ м/с. По формуле Сокольского и Тимофеевой имеем:

$$Re = U_c d / \nu_g = 11.7 \cdot 10^{-3} / (2.656 \cdot 10^{-4}) \approx 44, \quad Nu = 2 + 0.16 Re^{2/3} \approx 4.$$

В этих условиях $\beta = 4 \cdot 2.8 \cdot 10^{-4} / 10^{-3} \approx 1.12$ м/с и

$$(k_1 + k_2)/\beta = (0.424 + 0.23)/1.12 \approx 0.55,$$

то есть, имеем промежуточную область, когда диффузия и кинетика практически равноценно определяют выгорание.

Оценка влияния гомогенной реакции. Роль гомогенной реакции $CO + 1/2O_2 = CO_2$ также можно оценить определенным критерием Семенова [4]. Для выяснения критерия рассмотрим стационарную задачу диффузии CO около частицы в изотермическом случае:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_g D_g \frac{\partial Y_{CO}}{\partial r} \right) - k_4 \rho_g Y_{CO} = 0.$$

Введем безразмерную координату $\xi = r/d_*$, где $d_* = d/Sh$. Так, как температура считается постоянной, то $\rho_g D_g$ можно вынести за знак производной. В результате имеем:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial Y_{CO}}{\partial \xi} \right) = \frac{k_4 d_*^2}{D_g} Y_{CO}.$$

Если учесть, что коэффициент массопереноса определяется как $\beta = D_g/d_*$, то роль гомогенной реакции (IV) в выгорании углеродной частицы можно оценить через следующий критерий Семенова

$$Se_4 = \frac{\sqrt{k_4 D_g}}{\beta} = \sqrt{\frac{k_{04} d^2}{D_g Sh^2} \exp\left(-\frac{E_4}{RT_g}\right)}, \quad k_4 = k_{04} \exp\left(-\frac{E_4}{RT_g}\right), \quad D_g = D_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T_g}{T_0}\right)^{n+1},$$

где k_4 – константа скорости химической реакции (IV), 1/с; D_g – коэффициент диффузии угарного газа, м²/с; D_0 – коэффициент диффузии угарного газа в воздухе при $T_0 = 273$ К, м²/с; β – коэффициент массообмена углеродной частицы, м/с; T_g – температура газа, К; P, P_0 – давление газа при температуре T_g и T_0 , соответственно; n – показатель степени температурной зависимости коэффициента теплопроводности газа (для идеального газа $n = 0.5$).

Расчеты показывают, что при $Se_4 \leq 0.4$ можно пренебречь гомогенной химической реакцией окисления CO до CO_2 в пределах приведенной пленки. Такой случай имеет место при горении мелких пылевых частиц в условиях умеренных температур 1200 – 1600 К, характерных для пылеугольных топочных устройств. Поэтому в дальнейшем гомогенную реакцию (IV) при горении одиночной частицы учитывать не будем.

Химическая реакция (III) из-за большой энергии активации ($E_3/E_1 \approx 2.2$) и относительно малой концентрации CO_2 на поверхности частицы может вносить существенный вклад только при довольно высоких температурах. В условиях топочных процессов при анализе теплообмена углеродной частицы ее можно не учитывать.

§2.6. Влияние температуры и диаметра частицы на скорость химических реакций углеродных части с газами

Анализ поверхностных концентраций газовых компонент при различных температурах и диаметрах частицы. Рассмотрим влияние температуры частицы на поверхностные концентрации газообразных компонент и скорости реагирования углерода и кислорода, а также образования угарного и углекислого газов [19, 20].

Качественное поведение температурных зависимостей поверхностных концентраций сходно для различных диаметров. При высоких температурах

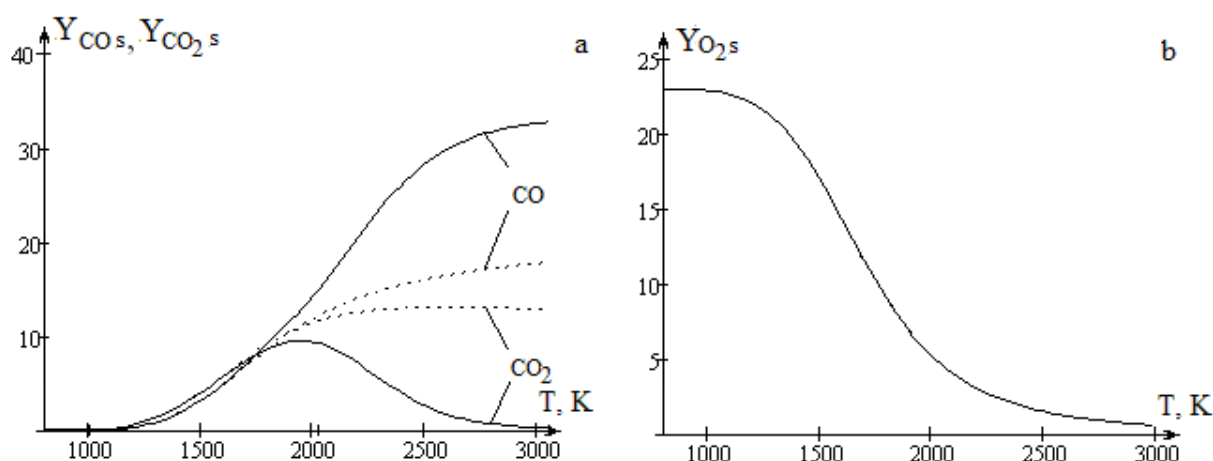


Рис. 2.9. Температурные зависимости поверхностных концентраций газообразных веществ для частицы кокса антрацита АШ диаметром 100 мкм.

а) угарного газа (2.5.13) и углекислого газа (2.5.12), б) кислорода (2.5.11).

Сплошная – учет реакций (I) - (III), пунктирная – учет реакций (I) - (II)

Таблица 2.3

Температура активации химической реакции (III) при окислении частицы кокса антрацита АШ в воздухе

d , мм	0.01	0.1	0.2	0.5	1	5	10
T , К для неподвижной частицы	2075	1725	1625	1525	1475	1325	1250

концентрация кислорода монотонно уменьшается и приближается к нулевым значениям (рис. 2.9b).

Расчеты проводились для антрацита АШ при следующих параметрах [25, 26]: $E_1 = 140.3 \cdot \text{кДж/моль}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 0.1$. Для графита ЭГ-14: $E_1 = 167 \cdot \text{кДж/моль}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 0.2$. Постоянные величины $D_{g0} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $\rho_{g0} = 0.277 \text{ кг/м}^3$; $\lambda_{g0} = 0.0819 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ определялись для $T_0 = 1273 \text{ К}$. $n = 0.75$. Давление газовой смеси $P = 1 \text{ атм}$.

При низких температурах преимущественно протекают основные реакции (I) - (II) (рис. 2.9). Поэтому с ростом температуры на поверхности частицы растут практически в равных пропорциях концентрации продуктов этих реакций: CO и CO_2 . При некоторой температуре частицы, которая зависит от диаметра, становится существенной эндотермическая гетерогенная химическая реакция восстановления углекислого газа. Концентрация углекислого газа с ростом температуры начинает резко уменьшаться, а концентрация угарного газа возрастать. Угарный газ начинает преобладать в продуктах реакции и при высоких температурах углекислый газ практически отсутствует у поверхности частицы.

Температура, при которой становится существенной третья реакция, монотонно уменьшается с ростом диаметра (табл. 2.3). На нее слабо влияют начальные концентрации кислорода, углекислого и угарного газов.

Таким образом, уже при температурах выше 2000 К для широкого диапазона размеров неподвижных частиц (в том числе и при движении в ламинарном

потоке), применяемого в качестве пылеугольного топлива при подаче в фурменный очаг ($d > 10$ мкм), требуется учет эндотермической гетерогенной реакции (III).

С ростом диаметра при заданной температуре частицы поверхностная концентрация кислорода падает. Концентрация углекислого газа возрастает быстрее, чем концентрация угарного газа. При увеличении температуры за счет эндотермической реакции (III) на зависимости поверхностной концентрации двуокиси углерода от диаметра частицы $Y_{CO_2,s}(d)$, как и на зависимости $Y_{CO_2,s}(T)$, наблюдается максимум, который смещается в область меньших диаметров с ростом температуры.

Влияние температуры углеродной частицы на скорости гетерогенных реакций. Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы определяется формулой (2.4.7). Скорости убыли углеродного материала в каждой из реакций (I) и (III):

$$\begin{aligned}(W_C)_I &= \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (W_{O_2})_I = \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \\(W_C)_{II} &= \frac{2\mu_C}{\mu_{O_2}} (W_{O_2})_{II} = \frac{2\mu_C}{\mu_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \\(W_C)_{III} &= \frac{\mu_C}{\mu_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III} = \frac{\mu_C}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2,s} + \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s}.\end{aligned}$$

Суммарная скорость образования **угарного газа** в реакциях (I) и (III):

$$\begin{aligned}W_{CO} &= (W_{CO})_{II} + (W_{CO})_{III} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2,s} + \\&+ \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2,s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s},\end{aligned}$$

Суммарная скорость образования **углекислого газа** в реакции (I) и его поглощения в реакции (III)

$$\begin{aligned}W_{CO_2} &= (W_{CO_2})_I - (W_{CO_2})_{III} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2,s} - \\&- (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2,s} - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s}.\end{aligned}$$

Проведем анализ скоростей реакций при различных температурах и диаметрах. Рассмотрим два предельных случая [21].

Кинетическая область. При невысоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова малы ($Se_v < 1$, $Se << 1$, $Se_3 << 1$) реализуется кинетическая область протекания химических реакций.

При этом константу внутреннего реагирования приближенно можно написать в виде (для $Se_v < 0.55$)

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v cth Se_v - 1) \approx \frac{2D_v}{d} \left(\frac{1 + \frac{Se_v^2}{2}}{1 + \frac{Se_v^2}{6}} - 1 \right) \approx \frac{2D_v}{d} \frac{Se_v^2}{3} = (k_1 + k_2) \frac{F_v d}{6}.$$

Т.е. константа внутреннего реагирования линейно возрастает при увеличении диаметра.

Малость числа Семенова Se приводит к практически постоянной по координате концентрации кислорода $\langle Y_{O_2} \rangle_v \approx Y_{O_2,s} \approx Y_{O_2,0}$ и, следовательно,

$$W_C = \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{F_v d}{6} \right) \rho_{gs} Y_{O_2,0} + \frac{\mu_C}{\mu_{CO_2}} k_3 \left(1 + \frac{F_v d}{6} \right) \rho_{gs} Y_{CO_2,0},$$

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

Видно, что при протекании реакций в кинетической области суммарная скорость W_C определяется внутренними реакциями и с ростом температуры увеличивается по аррениусовской зависимости, а с ростом диаметра частицы – по линейному закону, а также не зависит от относительной скорости движения частицы.

Диффузионная область. При высоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова имеют значительную величину ($Se_v \gg 1$, $Se \gg 1$, $Se_3 = k_3/\beta \gg 1$).

Для $Se_v > 5$ имеем $cth Se_v \approx 1$. Итак, константа внутреннего реагирования в этом случае не зависит от диаметра частицы:

$$k_v \approx \frac{2D_v}{d} Se_v = \frac{2D_v}{d} \sqrt{\frac{(k_1 + k_2) F_v d^2}{4D_v}} = \sqrt{(k_1 + k_2) D_v F_v}.$$

Для $2 < Se_v < 5$ константу внутреннего реагирования можно приближенно описывать следующей зависимостью, которая показывает обратно пропорциональную зависимость от диаметра частицы:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v - 1) = \frac{2D_v}{d} \left(\sqrt{\frac{k F_v d^2}{4D_v}} - 1 \right) = \sqrt{k D_v F_v} - \frac{2D_v}{d}.$$

Большое значение числа Семенова Se приводит к резкому понижению у поверхности частицы концентрации кислорода

$$Y_{O_2,s} = \frac{\beta \rho_g}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) \rho_{gs}} Y_{O_2,0},$$

и углекислого газа

$$Y_{CO_2,s} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} \left(\frac{k_1}{k_3} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - a_{v3} \right) \frac{\beta \rho_g}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) \rho_{gs}} Y_{O_2,0} + \frac{\beta \rho_g}{k_3 \rho_{gs}} Y_{CO_2,0}.$$

В результате простых преобразований суммарную скорость газификации углерода в диффузионной области можно приближенно описать следующим выражением

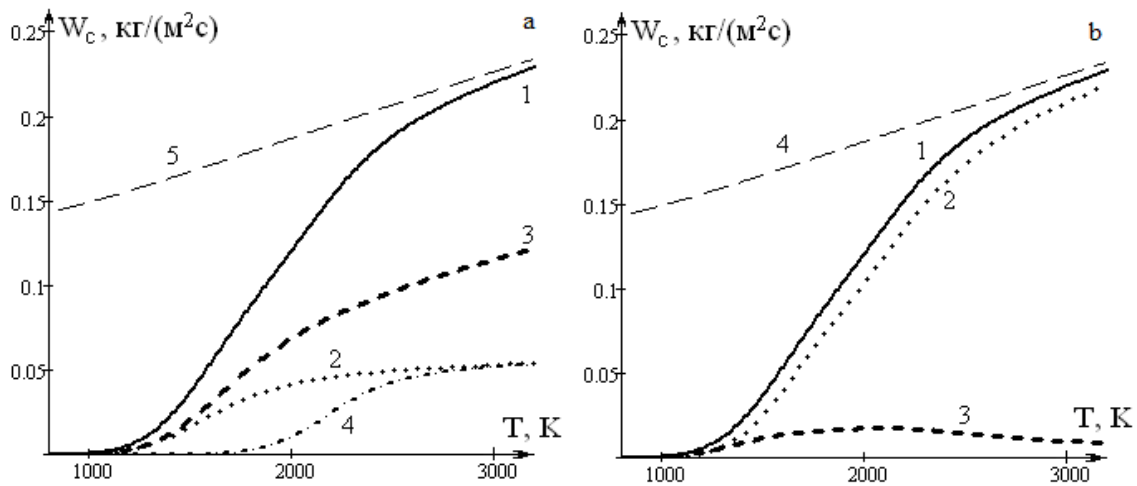


Рис. 2.10. Температурные зависимости скоростей реакции W_c для пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ ($d = 100$ мкм) в ламинарном воздушном потоке ($U = 0.6$ м/с): а) 1 – W_c , 2 – $(W_c)_I$, 3 – $(W_c)_{II}$, 4 – $(W_c)_{III}$, 5 – W_{cd} ; б) 1 – W_c , 2 – $(W_c)_v$, 3 – $(W_c)_s$, 4 – W_{cd} .

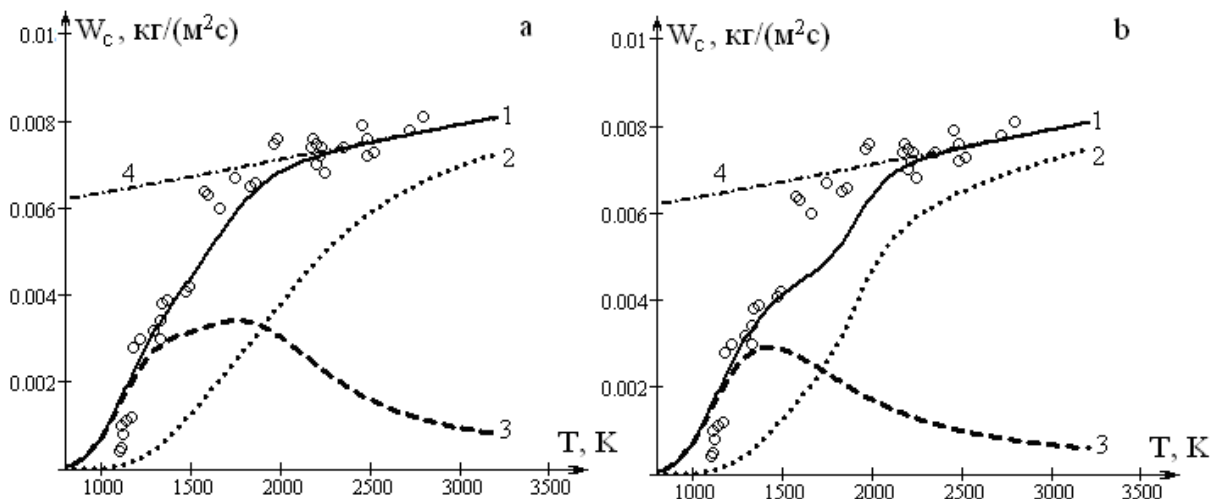


Рис. 2.11. Температурные зависимости скоростей химических реакций (1 – W_c , 2 – $W_{c,s}$, 3 – $W_{c,v}$, 4 – W_{cd}) пористой частицы графита ЭГ-14 ($d = 15$ мм) в ламинарном воздушном потоке ($U = 0.6$ м/с): а) учет и б) без учета эндотермической реакции (III) внутри пор. о – эксперимент Головиной [18]

$$W_{cd} \approx \frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}} \beta \rho_g Y_{O_2,0} + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} \beta \rho_g Y_{CO_2,0}.$$

Таким образом, в диффузионной области скорость W_{cd} не зависит от внутреннего реагирования. Это объясняется тем, что молекулы кислорода и углекислого газа, которые диффундируют к внешней поверхности частицы, там практически сразу реагируют с углеродом. Вглубь частицы кислород и углекислый газ фактически не проникают. Скорость убыли углерода уменьшается обратно пропорционально диаметру частицы.

На рис. 2.10 представлены температурные зависимости скорости химической реакции по углероду. Сравнение с экспериментальными данными окисле-

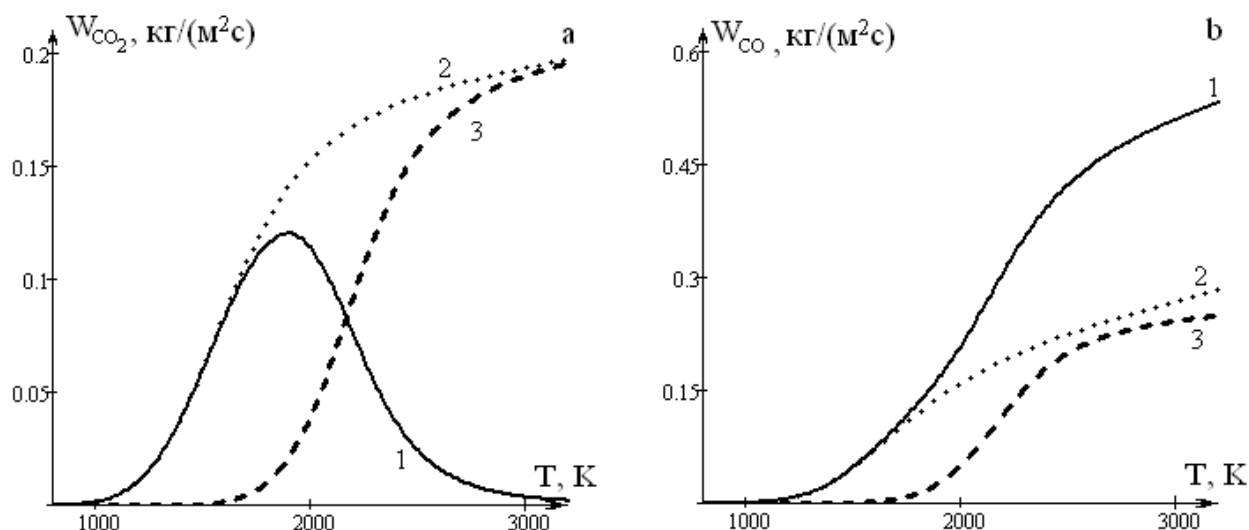


Рис. 2.12. Температурные зависимости скоростей реакции W_{CO_2} и W_{CO} для пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ ($d = 100$ мкм) в ламинарном воздушном потоке ($U = 0.6$ м/с):

а) 1 – W_{CO_2} , 2 – $(W_{CO_2})_I$, 3 – $(W_{CO_2})_{III}$; б) 1 – W_{CO} , 2 – $(W_{CO})_I$, 3 – $(W_{CO})_{III}$

ния крупных сферических ($d = 15$ мм) частиц графита ЭГ-14 в воздухе при скорости потока 0.6 м/с (рис.2.11), при которой наблюдалось равномерное их обтекание, позволяет судить об адекватности данной модели [71,74]. Качественное поведение слабо зависит от концентраций газообразных компонентов при наличии кислорода в газе.

В кинетической области (низкие температуры, рис. 2.10а) газификация углерода происходит практически с равными скоростями в основных гетерогенных реакциях (I) и (II). Причем, естественно, основная доля углерода преобразуется в порах. В переходной области скорость реакции (I) замедляется вследствие перехода в диффузионную область и начинает медленно возрастать с ростом температуры. При этом возрастает роль реакции (III) в газификации углерода. Основным газообразным продуктом реакций становится угарный газ. Роль реагирования внутри пор с ростом температуры частиц маленьких размеров становится несущественной (рис. 2.10б).

Для реакции углерода с кислородом в диапазоне температур 1500 – 1900 К наблюдается небольшое уменьшение скорости взаимодействия O_2 с углеродом (рис. 2.11). При дальнейшем увеличении температуры скорость снова растет, а при $T_2 > 1900$ К она слабо зависит от температуры: следовательно, существует четко выраженная диффузионная область в широком температурном интервале.

Для крупных частиц за счет повышения роли эндотермической реакции скорость реагирования углерода внутри пор слабо возрастает при повышении температуры в области от 1500 до 2000 К, что позволяет более точно объяснить экспериментальные данные (рис. 2.11).

Дополнительный анализ скоростей по газообразным компонентам показал, что при активации третьей реакции (при высоких температурах) скорости расходования кислорода в реакциях (I) и (II) становятся соизмеримыми. Аналогич-

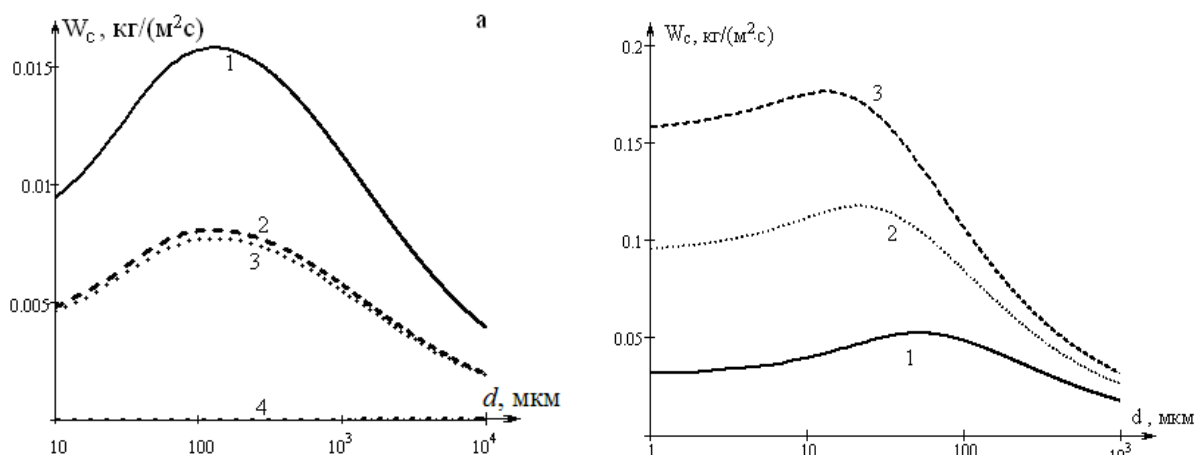


Рис. 2.13. а) Зависимости скоростей химических реакций W_C пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ от ее диаметра в ламинарном воздушном потоке ($U = 0.6$ м/с), температура частицы $T = 1300$ К: 1 – W_C , 2 – $(W_C)_I$, 3 – $(W_C)_{II}$, 4 – $(W_C)_{III}$. б) Удельная поверхностная скорость горения частиц кокса печорского угля (W_C) в зависимости от их диаметра при различных давлениях 1, 3 та 5 атм. Расчет по данной модели при температуре 1500 К, $F_v = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹

но, скорости образования угарного газа в реакциях (II) и (III) также становятся соизмеримыми (рис. 2.12).

Влияние диаметра углеродной частицы на скорости гетерогенных реакций при различных давлениях смеси. Исследование влияния диаметра частицы на скорость химического реагирования были проведены с электродным углем и с коксом печорского угля [5]. Плотность электродного угля составляет 1830 кг/м³, а кокса печорского угля 1750 кг/м³. Уголь размалывался в пылевой мельнице и рассеивался на ситах. Принималось, что каждая фракция состоит из одинаковых частиц шарообразной формы.

На рис. 2.13 построена зависимость $W_C = f(d)$ при давлении 1 атм для кокса печорского угля [21]. Из графиков видно, что с уменьшением диаметра W_C растет, однако начиная с некоторого значения d наблюдается прекращения роста и даже уменьшение значений W_C . С ростом давления скорость химического реагирования углерода возрастает и максимум кривой смещается в область меньших диаметров.

На рис. 2.14 а-ф представлены кривые $W_C(d)$, $W_{C,s}(d)$, $W_{C,v}(d)$ и $Y_{j,s}(d)$ для разных температур частицы $T = 1000, 1500, 2000$ К. С повышением температуры качественный ход этих зависимостей меняется. При низких температурах на кривой $W_C(d)$ наблюдается максимум. Максимум на кривой $W_C(d)$ определяется конкуренцией между скоростью реакций внутри пор, которая увеличивается с ростом диаметра, и плотностью массового потока кислорода, которая уменьшается с ростом диаметра углеродной частицы по закону $W_C \sim 1/d_*$, где величина $d_* = d / Nu$ является приведенным диаметром. При низких температурах частицы ($T \approx 1000$ К) в исследуемом интервале диаметров (10 мкм $< d < 10$ см) большая роль внутренних реакций (рис. 2.14а) и суммарная скорость химичес-

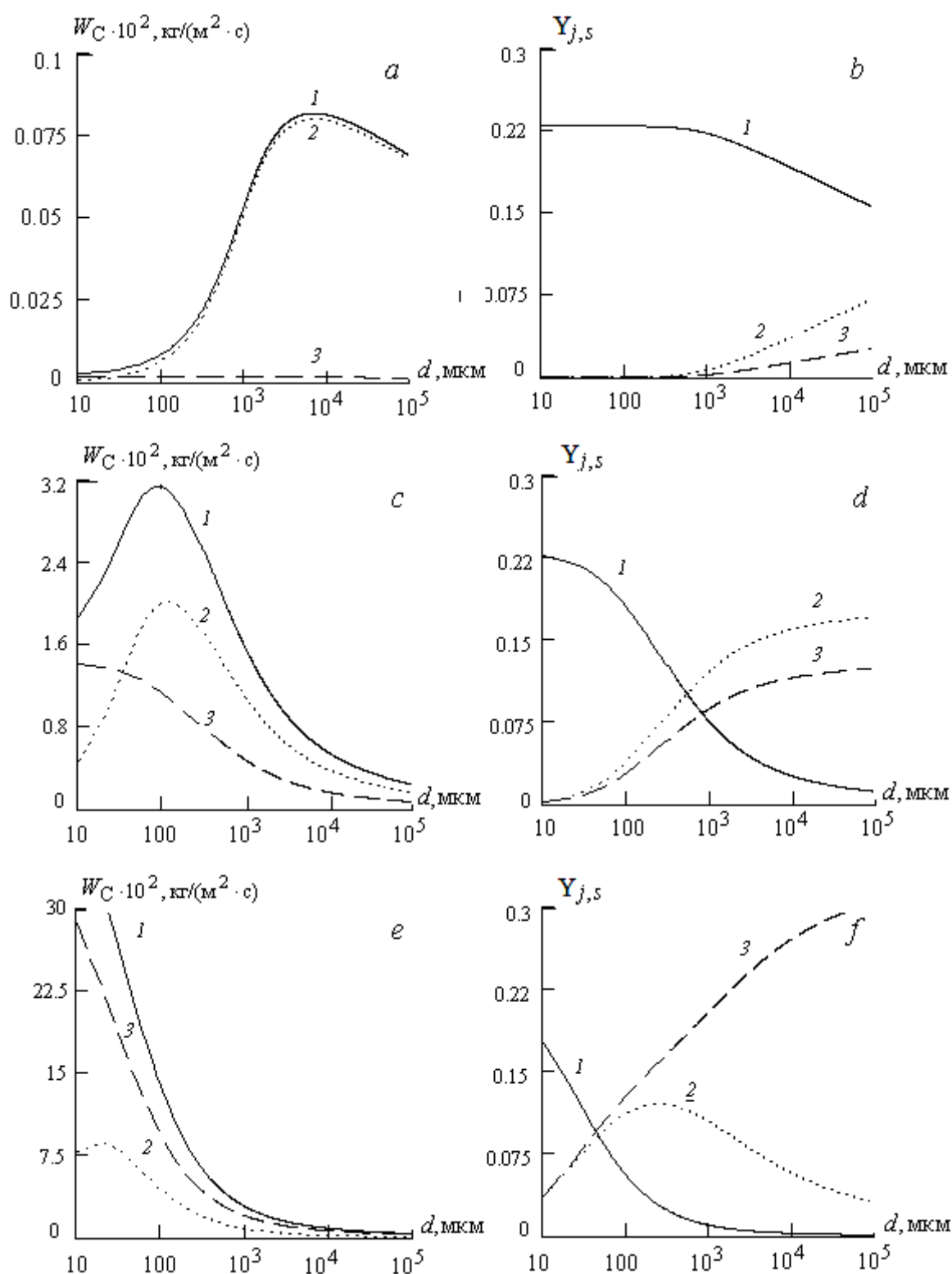


Рис. 2.14 (а), (с), (е) – Зависимости скорости химической реакции по углероду W_C от диаметра частицы (1 – W_C , 2 – $W_{C,v}$, 3 – $W_{C,s}$) и (b), (d), (f) – зависимости концентраций газообразных компонентов на поверхности от размера частицы (1 – $Y_{O_2,s}$, 2 – $Y_{CO_2,s}$, 3 – $Y_{CO,s}$). (а), (b) – $T = 1000 \text{ K}$; (с), (d) – $T = 1500 \text{ K}$; (е), (f) – $T = 2000 \text{ K}$

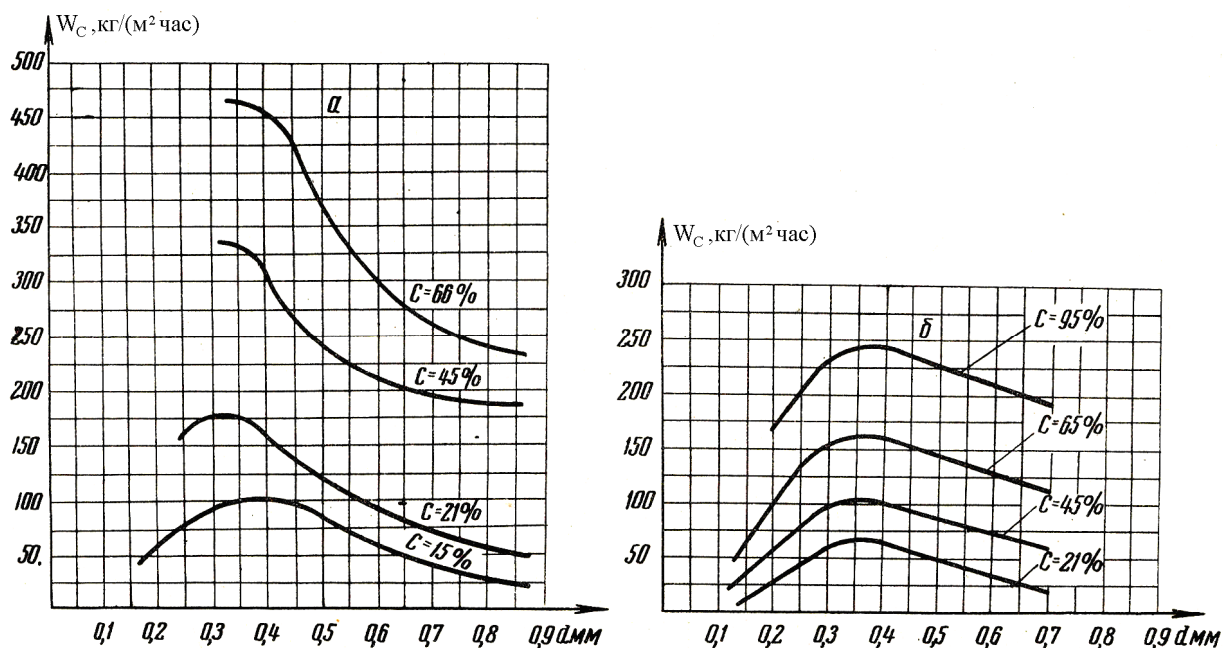


Рис. 2.15 Зависимость удельной скорости выгорания от диаметра частиц при разном содержании кислорода: а) электродный уголь; б) антрацит [27]

кого реагирования $W_c(d)$ определяется кинетикой химических реакций на порах внутри частицы $W_{c,v}(d)$. Максимум на указанных зависимостях наблюдается в области больших диаметров частичек ($d \approx 7$ мм). Увеличение температуры от 1000 К до 1500 К приводит к сдвигу максимума на зависимостях $W_c(d)$ и $W_{c,v}(d)$ в область малых диаметров ($d \approx 0.1$ мм) и к повышению роли химических реакций на внешней поверхности частицы (рис. 2.14с).

Дальнейшее повышение температуры до 2000 К приводит к сдвигу реакций на внешнюю поверхность частицы (рис. 2.14е), поскольку роль внутренних реакций уменьшается и значительно возрастает роль поверхностного реагирования ($W_{c,s}(d) > W_{c,v}(d)$). В этом случае ход зависимости $W_c(d)$ аналогичный поведению $W_{c,s}(d)$. При невысоких температурах частицы концентрация $Y_{O_2,s}(d)$ монотонно уменьшается, а $Y_{CO_2,s}(d)$ и $Y_{CO,s}(d)$ увеличиваются, причем концентрация $Y_{CO_2,s}(d)$ возрастает большей мерой (рис. 2.14б, 2.14д).

При увеличении температуры максимум сдвигается в область малых диаметров, при этом увеличивается роль химических реакций на внешней поверхности частицы (табл. 2.4).

При больших температурах и диаметрах частицы преобладающим продуктом химического реагирования становится CO . На кривой $Y_{CO_2,s}(d)$ появляется максимум, определяемый конкуренцией процессов образования CO_2 в реакции (I) и исчезновение в реакции (III), влияние которой при высоких температурах становится существенным (рис. 2.14е).

Рост концентрации кислорода слабо влияет на диаметр, соответствующий максимуму функции $W_c(d)$ (рис. 2.15)[19]. Скорость химической реакции прак-

Таблица 2.4

Влияние температуры частицы T на ее размер d , соответствующий максимальной удельной скорости выгорания частицы W в воздухе

Ламинарный поток ($U = 0.6$ м/с)			Турбулентный поток ($U = 200$ м/с)		
T , К	d , мкм	$W_c \cdot 10^2$, кг/(м ² с)	T , К	d , мкм	W_c , кг/(м ² с)
1000	1560	0.16	1600	520	0.39
1100	600	0.37	1800	260	0.75
1200	270	0.79	2000	145	1.32
1300	130	1.58	2200	85	2.17
1400	65	3.02	2400	55	3.36

тически линейно возрастает с ростом концентрации кислорода для всей области диаметров.

В промышленных условиях доказана возможность вдувания частиц пылеугольного топлива (ПУТ) через фурму доменной печи для замены кокса и природного газа [28, 31]. При горении углерода у воздушных фурм выделяется необходимое для процесса тепло, образуются восстановительные газы (CO) и освобождается объем, который заполняется находящимися выше материалами, обеспечивая движение шихты в печи сверху вниз [32].

При турбулентном движении газа эффективные коэффициенты переноса определяются через молекулярные (индекс m) и турбулентные (индекс t) характеристики:

$$v_g = v_{gm} + v_{gt}, \quad D_g = D_{gm} + D_{gt}, \quad \lambda_g = \lambda_{gm} + \lambda_{gt},$$

молекулярные:

$$D_{O_2m} \approx D_{CO_2m} \approx D_{COM} \approx D_{gm} = D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{n+1} \frac{P_0}{P}, \quad v_{gm} = D_{gm} \text{Pr}, \quad \lambda_{gm} = \lambda_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^n,$$

турбулентные (для чисел $10^3 < \text{Re} < 10^5$) [33]:

$$D_{gt} \approx 9 \cdot 10^{-3} U_g d_0 \text{Re}_g^{-0.16} \frac{P_0}{P}, \quad \lambda_{gt} = D_{gt} c_g \rho_g, \quad \text{Re}_g = \frac{U_g d_0}{v_{gm}}.$$

Здесь U_g – средняя скорость турбулентного потока, м/с; d_0 – диаметр струи турбулентного потока, м, v_g – коэффициент кинематической вязкости, D_g – коэффициент диффузии газообразных веществ в газовой смеси, λ_g – коэффициент теплопроводности газа.

Рассмотрим случай, который часто встречается в фурменном очаге доменной печи, движения частиц в турбулентном потоке (скорость газа $U_g = 200$ м/с). Ввиду малости частиц (до 100 мкм) примем, что скорости частиц мало отличаются от скорости газа, т.е. $Nu = 2$.

Расчеты проводились для частицы антрацита АШ при следующих параметрах: $E_1 = 140.3$ кДж/моль, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, $\chi = 0.1$. Постоянные величины $D_{g0} =$

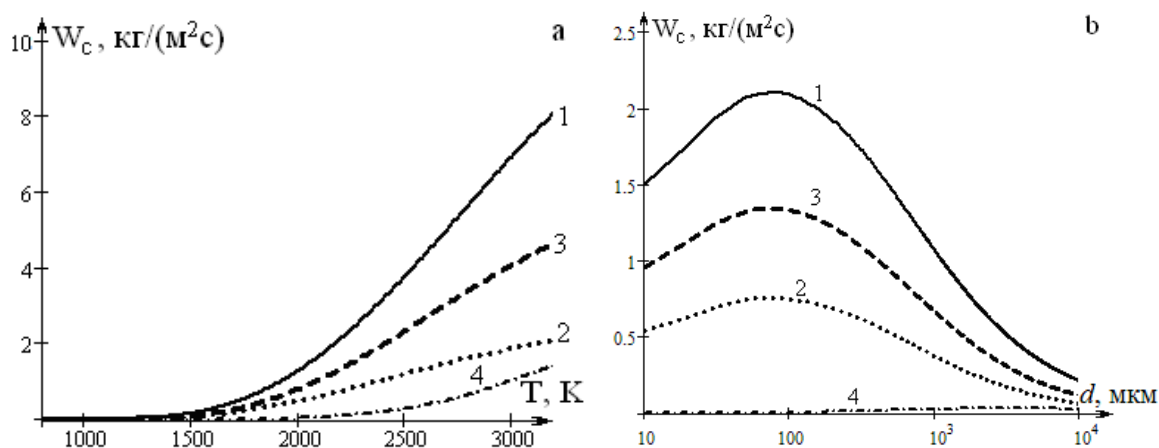


Рис. 2.16. а) Температурные зависимости скоростей химических реакций (1 – W_C , 2 – $(W_C)_I$, 3 – $(W_C)_{II}$, 4 – $(W_C)_{III}$) пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ $d = 100$ мкм в воздухе при ее движении частицы в турбулентном потоке ($U = 200$ м/с)

б) Зависимости скоростей химических реакций (1 – W_C , 2 – $(W_C)_I$, 3 – $(W_C)_{II}$, 4 – $(W_C)_{III}$) пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ от ее диаметра в воздухе при движении частицы в турбулентном потоке ($U = 200$ м/с), $T = 2200$ К

$3.2 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $\rho_{g0} = 0.277$ кг/м³; $\lambda_{g0} = 0.0819$ Вт/(м·К) определялись для $T_0 = 1273$ К. $n = 0.75$. Давление газовой смеси $P = 1$ атм.

При движении частицы в турбулентном потоке существенно увеличивается массообмен газа с приповерхностными слоями частицы. Качественное изменение зависимостей поверхностных концентраций компонентов от температуры с переходом от молекулярного к турбулентному массопереносу сходно с уменьшением размера. То есть и уменьшение диаметра, и увеличение интенсивности массопереноса способствует для данной температуры смещению химических реакций в кинетическую область. Поэтому диффузионная область смещается в область высоких температур (рис.2.16а).

В связи с этим увеличение интенсивности внешнего массопереноса (турбулентное обтекание частицы газом) приводит к повышению температуры, при которой наблюдается для данного диапазона размеров частиц вышеуказанного максимума (табл. 2.4, рис.2.16б). Ведь максимум на функции $W_C(d)$ с ростом диаметра определяет переход во внешнюю диффузионную область.

Раздел 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕПЛОМАССОБМЕНА И ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

§ 3.1. Анализ устойчивости стационарных состояний по температуре

Обозначим те понятия, которые будут использоваться при анализе критических условий тепломассобмена частицы с окружающим газом.

Самопроизвольным воспламенением (самовоспламенением) будет называться самопроизвольный процесс перехода на высокотемпературный режим тепломассобмена и кинетики окисления частицы, который протекает **независимо от начальной температуры** частицы.

Вынужденным воспламенением (зажиганием) назовем процесс перехода на высокотемпературный режим тепломассобмена и кинетики окисления в результате превышения начальной температуры частицы выше критического значения, т.е. процесс протекает зависимо от начальной температуры.

Самопроизвольным погасанием определим переход с высоко- на низкотемпературный режим тепломассобмена и кинетики окисления в результате достижения параметров частицы или концентрации активного компонента критических значений.

Рассмотрим для начала случай протекания на поверхности частицы только химических реакций (I) и (II).

Определим плотность теплового потока у поверхности частицы, который характеризует теплообмен с газом [22, 23, 34]. Стефановское течение, которое возникает в результате протекания химических реакций, направлено от частицы. Поэтому, относя нагретые газовые слои от поверхности частицы, оно увеличивает общую теплоотдачу нагретой частицы к более холодному газу. Согласно закону Ньютона-Рихмана с учетом стефановского течения для плотности теплового потока имеем:

$$q_g = -\lambda_g \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_s + c_g \rho_{gs} U_s T_{gs},$$

Аналогично с (2.5.8) распределение температуры газа внутри приведенной пленки имеет вид

$$\frac{T_g - T_{gs}}{T_{g0} - T_{gs}} = \frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}.$$

В результате подстановки для случая малости безразмерной скорости стефановского потока $\xi_s \ll 1$ плотность теплового потока у поверхности частицы, с учетом стефановского течения приближенно можно описать выражением:

$$q_g = \alpha \left(T_{gs} - T_{g0} + \frac{\xi_s}{2} (T_{gs} + T_{g\infty}) \right), \quad \alpha = \beta c_g \rho_g = \frac{\lambda_g Nu}{2r_s},$$

где α – коэффициент теплообмена частицы с газовой средой.

В дальнейшем будем считать, что температура газа на поверхности частицы равна температуре частицы ($T_{gs} = T$). Поэтому имеем конечное выражение:

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

Температура частицы изменяется за счет тепловыделения при химических реакциях q_{ch} , теплообмена частицы с окружающим газом молекулярно-конвективным путем q_g и теплообмена излучением с окружающими телами q_w .

В результате физико-математическая модель тепломассообмена пористой углеродной частицы, движущейся под действием сил тяжести и сопротивления, описывается системой уравнений (3.1.1) – (3.1.4):

изменения температуры частицы

$$\frac{c\rho d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (3.1.1)$$

изменения диаметра частицы

$$\frac{\partial d}{\partial t} = -\frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\frac{\rho_{gs}}{\rho}Y_{O_{2s}}. \quad d(t=0) = d_b. \quad (3.1.2)$$

изменения плотности частицы

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{6}{d} \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\frac{k_v}{k_1 + k_2}\rho_{gs}Y_{O_{2s}}, \quad \rho(t=0) = \rho_b, \quad (3.1.3)$$

изменения скорости частицы

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = g - C_D \frac{3\rho_g U^2}{4\rho d}, \quad U(t=0) = U_b. \quad (3.1.4)$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_h, \quad q_h = q_g + q_w, \quad q_w = \varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4),$$

$$q_{ch} = q_{ch,s} + q_{ch,v} = (k_1 Q_1 + k_2 Q_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} Y_{O_{2s}},$$

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

Здесь Q_1, Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) – (II), рассчитанные на 1 кг кислорода, Дж/кгO₂, T_w – температура окружающих тел (стенок реакционной установки). Коэффициент лобового сопротивления частицы C_D определяется по формуле Клячко $C_D = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt[3]{Re}}$ ($Re < 1000$).

Концентрация кислорода у поверхности определяется общим модифицированным диффузионно-кинетическим отношением Se с учетом стефановского течения:

$$Y_{O_{2s}} = Y_{O_2} (1 + Se)^{-1},$$

$$Se = \frac{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})\rho_{gs}}{\beta\rho_g}, \quad U_{sk} = U_s \frac{Y_{O_2}}{Y_{O_{2s}}},$$

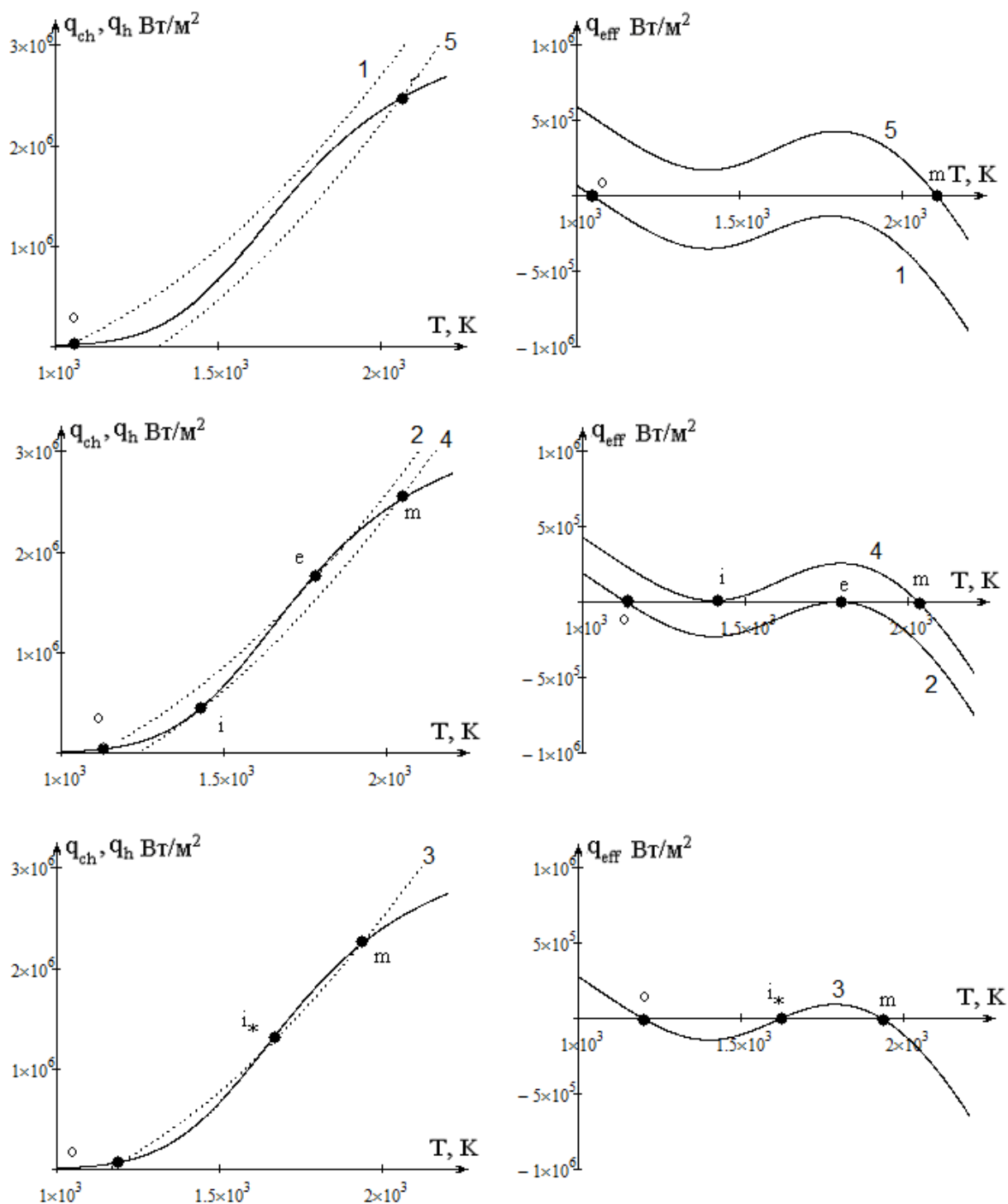


Рис. 3.1. Температурные зависимости тепловыделения и теплоотвода для пористой углеродной частицы диаметром 100 мкм ($F_v = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$), находящейся в воздухе ($T_w = 293 \text{ К}$): а) q_{ch} (сплошная), q_h (пунктир); б) q_{eff} при 1) $T_g = 950 \text{ К}$; 2) $T_{ge} = 1040 \text{ К}$; 3) $T_g = 1100 \text{ К}$; 4) $T_{gi} = 1200 \text{ К}$; 5) $T_g = 1300 \text{ К}$.

$$U_s \rho_{gs} = W_C = \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) Y_{O_2s} \rho_{gs}.$$

Проведем анализ на устойчивость стационарных состояний по температуре [35 – 37]. Для этого рассмотрим температурные зависимости химического тепловыделения q_{ch} и общего теплоотвода q_h (рис.3.1). Расчеты проводили для кокса антрацита марки АШ при следующих параметрах: $Q_1 = 12.343$ МДж/кгO₂, $Q_2 = 6.844$ МДж/кгO₂; $E_1 = 140030$ Дж/моль; $\rho_b = 1440$ кг/м³; $\rho_{real} = 1600$ кг/м³. 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; $c = 947$ Дж/(кг·К); $\varepsilon = 0.78$; $Nu = 2$; $n = 0.75$, $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8}$ м²/с [40].

Точки **o** и **m** (рис. 3.1) соответствуют низко- и высокотемпературным устойчивым стационарным состояниям: при любых малых изменениях температуры частицы вблизи этой точки она стремится к своему стационарному значению. Они отвечают условиям:

$$q_{ch} = q_h, \quad \frac{\partial q_{ch}}{\partial T} < \frac{\partial q_h}{\partial T} \quad \text{или} \quad q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} < 0.$$

Точка **i** (точка касания, рис.3.1) отвечает неустойчивому стационарному состоянию, и определяет критическое условие воспламенения. При значениях $T_g > T_{gi}$ частица будет самовольно переходить на высокотемпературный режим окисления. **Температурой воспламенения** T_{gi} называется такая температура газовой среды, при бесконечно малом уменьшении которой, химически реагирующая система ведет себя как инертная, а при увеличении – ее температура начнет возрастать, что приведет к тепловому взрыву. Это критическое состояние описывается системой условий:

$$q_{ch} = q_h, \quad \frac{\partial q_{ch}}{\partial T} = \frac{\partial q_h}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2 q_{ch}}{\partial T^2} > \frac{\partial^2 q_h}{\partial T^2} \quad \text{или} \quad q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} > 0.$$

Точка воспламенения соответствует положению локального минимума при нулевом значении q_{eff} .

Точка **e** отвечает критическому условию погасания. При значениях $T_g < T_{ge}$ частица будет самопроизвольно переходить на низкотемпературный режим окисления. На температурных зависимостях тепловыделения и теплоотвода (рис. 3.1) точка погасания также является точкой касания кривых $q_{ch}(T)$ и $q_h(T)$ и описывается условиями:

$$q_{ch} = q_h, \quad \frac{\partial q_{ch}}{\partial T} = \frac{\partial q_h}{\partial T}, \quad \frac{\partial^2 q_{ch}}{\partial T^2} < \frac{\partial^2 q_h}{\partial T^2} \quad \text{или} \quad q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} < 0.$$

Точка погасания характеризует переход системы с высокотемпературного на низкотемпературное состояние. На графике зависимости $q_{eff}(T)$ эта точка отвечает локальному максимуму при $q_{eff} = 0$.

В интервале значений $T_{ge} < T_g < T_{gi}$ (гистерезисная область) существует три стационарных состояния по температуре, наименьшее и наибольшее значения которых соответствуют низко- и высокотемпературным устойчивым стационар-

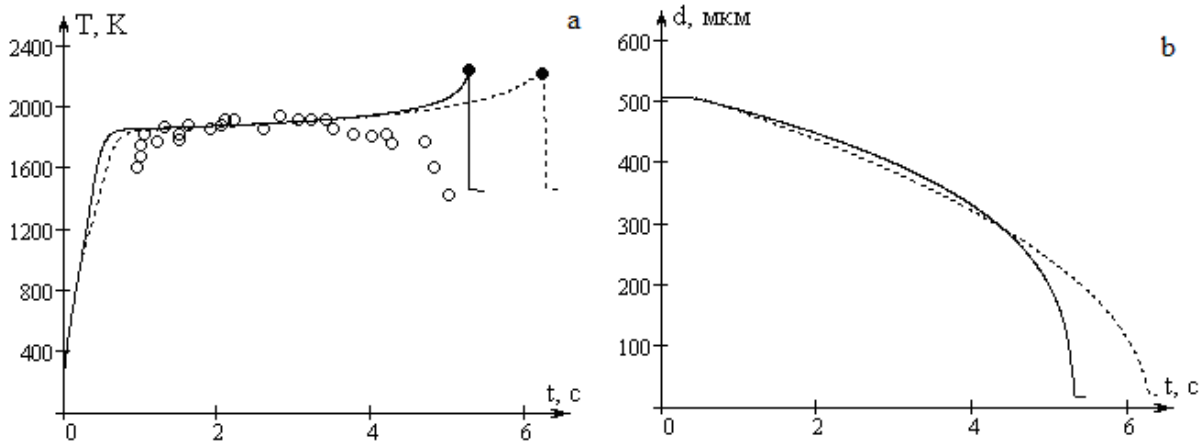


Рис. 3.2 Временные зависимости температуры и диаметра пористой углеродной частицы: $d_b = 505$ мкм, $T_g = 1400$ К, $T_w = 1400$ К, $Y_{O_2} = 0.23$, $T_b = 293$ К при $F_v = 2 \cdot 10^4$ м⁻¹ (пунктир), $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹ (сплошная). о – эксперимент [41]

нарным состояниям (т. **о** и **м**). Среднее значение температуры (точка **і***) определяет влияние начальной температуры на критические условия вынужденного воспламенения и характеризует температуру зажигания [38]:

$$q_{ch} = q_h, \quad \frac{\partial q_{ch}}{\partial T} > \frac{\partial q_h}{\partial T} \quad \text{или} \quad q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} > 0.$$

При температурах частицы, ниже этой величины, температура частицы уменьшается до тех пор, пока не наступит низкотемпературный режим окисления. При начальных температурах частицы выше критического значения происходит зажигание и температура частицы повышается к температуре квазустойчивого горения [39].

§ 3.2. Особенности временных зависимостей при высокотемпературном окислении пористой углеродной частицы

Рассмотрим одиночную пористую углеродную частицу. В качестве примера взяты частицы кокса антрацита марки АШ. На применимость используемой модели и взятых параметров указывает удовлетворительное согласование экспериментальных и теоретических временных зависимостей температуры углеродной частицы размером 505 мкм (рис. 3.2)[34]: в частности, по времени горения для частицы с удельной поверхностью пор $F_v = 3 \cdot 10^7$ м⁻¹ [40]. Уменьшение температуры частицы в конце горения связано с отводом тепла через подвес.

Самовоспламенение частицы. На рис. 3.3 для случая самовоспламенения частицы представлены результаты численного эксперимента системы уравнений (3.1.1) – (3.1.4) в виде временных зависимостей температуры, диаметра, временной производной температуры и плотности пористой углеродной частицы при разных ее начальных температурах в нагретом воздухе [34].

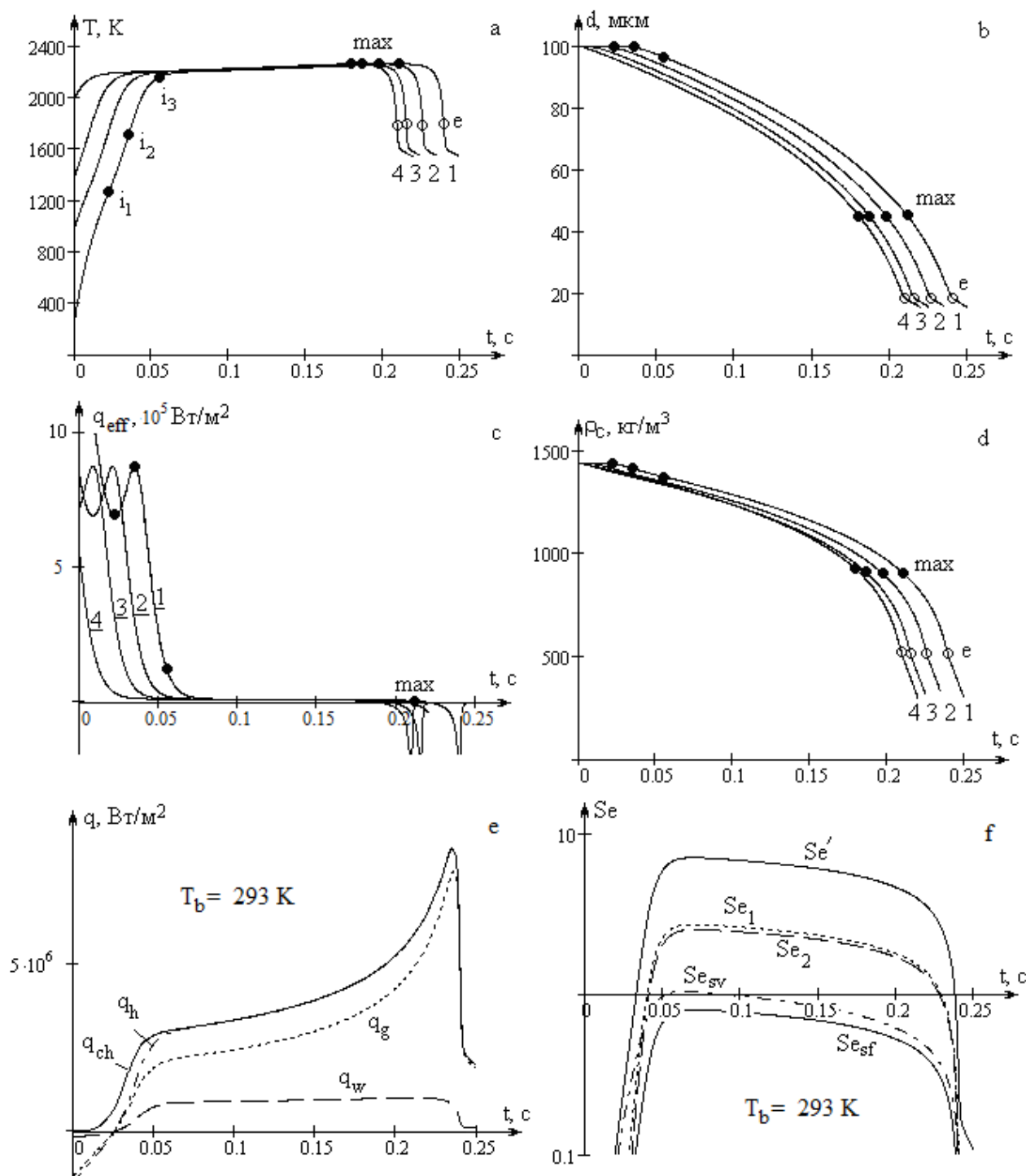


Рис. 3.3. Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы, плотностей тепловых потоков, чисел Семенова:

$$d_b=100 \text{ мкм}, T_g=1400 \text{ K}, T_w=1400 \text{ K}, F_v=3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}; Y_{O_2} = 0.23.$$

Начальная температура: 1) $T_b = 300$ K, 2) $T_b = 1000$ K, 3) $T_b = 1400$ K, 4) $T_b = 2000$ K

Экстремумы на временных зависимостях $\partial T / \partial t$ указывают на смену режимов тепломассообмена и кинетики химических реакций и определяют моменты воспламенения и самопроизвольного потухания частицы.

Когда производная достигает минимального значения (точка i_1):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{i_1} > 0, \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_{i_1} = 0, \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_{i_1} > 0,$$

или

$$\left. q_{eff} \right|_{i_1} > 0, \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial t} \right|_{i_1} = 0, \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial t^2} \right|_{i_1} > 0,$$

начинается воспламенение частицы. Время достижения этой точки характеризует время практически инертного разогрева частицы. За это время диаметр и плотность частицы практически не изменяются. Прогрев частицы осуществляется преимущественно за счет теплообмена с газом и тепловым излучением с окружающими телами.

После точки i_1 становится существенным общее химическое тепловыделение на поверхности и внутри пор углеродной частицы. Рост температуры к точке i_2 , которая определяется максимумом на временной зависимости q_{eff} или временной производной температуры:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{i_2} > 0, \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_{i_2} = 0, \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_{i_2} < 0,$$

или

$$\left. q_{eff} \right|_{i_2} > 0, \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial t} \right|_{i_2} = 0, \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial t^2} \right|_{i_2} < 0,$$

характеризуется самоускорением за счет химического тепловыделения и увеличения температуры частицы. Время достижения точки i_2 ряд исследователей считает **периодом индукции** t_{ind0} [2, 4, 42]. Именно после этой точки скорость роста химического тепловыделения тормозится за счет роста диффузионного сопротивления ($Se \approx 1$).

Время достижения квазиустановившегося высокотемпературного режима тепломассообмена t_{ind} (т. i_3), то есть когда временная производная температуры частицы становится существенно меньше, чем на предыдущих стадиях и, возможно, близкой к нулю, может существенно отличаться от периода индукции t_{ind0} . Ряд исследователей, которые определяли экспериментально период индукции угольных частиц, считали за период индукции время достижения постоянной яркости воспламенившейся частицы [41]. То есть, когда температура частицы со временем практически не изменялась. Аналитически за условие достижения квазистационарности по температуре частицы (окончание периода индукции) выбрано условие

$$\frac{cpd}{6q_{ch}} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{t=\tau_{ind}} = 1 - \frac{q_g + q_w}{q_{ch}} = 0.05.$$

Выбор этого условия за окончание периода индукции обусловлено не только визуальными наблюдениями изменения скорости нарастания температуры с быстрой на медленную, но и достижением температуры частицы значения, довольно близкого к стационарному для текущего диаметра. Это условие было проверено (выполняется с удовлетворительной точностью) для различных значений начальных размеров и температур углеродной частицы, температур

газа и относительной массовой концентрации кислорода. С ростом начального диаметра частицы период индукции предварительно холодной углеродной частицы возрастает в степени $t_{ind} \sim d^{1.35}$, причем экспериментально полученная зависимость Бабием [41] дает немного меньшую степень $t_{ind} \sim d^{1.2}$.

Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводило к медленному росту квазистационарной температуры горения. С уменьшением диаметра частицы общие теплотери увеличиваются не так быстро, как тепловыделение за счет увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности частицы. При определенном размере частицы и достижении максимальной температуры горения эти скорости сравниваются. Дальнейшее понижение температуры горения связано с преобладающим увеличением общих теплотерий над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы. Во время протекания высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю. Следовательно, для определения температуры горения частицы можно применить стационарную задачу теплопроводности.

При достижении критических значений d_e и ρ_e резко уменьшалась температура частицы, и пористая углеродная частица самопроизвольно погасала. Длительность стадии от начала квазистационарного высокотемпературного окисления до момента самопроизвольного потухания (т. е., минимум на временной производной температуры

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_e < 0, \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_e = 0, \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_e > 0)$$

или

$$q_{eff}|_e < 0, \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial t} \right|_e = 0, \left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial t^2} \right|_e > 0,$$

определялась как время горения t_{bur} .

Время высокотемпературной жизни возрастает с ростом диаметра углеродной частицы в степени $t_{bur} \sim d^{2.05}$, что практически согласовывается с экспериментальными данными Бабия [41], где $t_{bur} \sim d^2$. Расчетное время времени высокотемпературной стадии при различных диаметрах занижена в среднем на 11% по сравнению с экспериментальными данными.

Для случая самопроизвольного воспламенения углеродной частицы (воспламенение происходит при любой начальной температуре частицы) начальная температура оказывает значительное влияние на величину периода индукции (практически линейно уменьшается с ростом T_b) и практически не влияет на температуру и время горения, диаметр и плотность частицы при самопроизвольном потухании (табл. 3.1). После самопроизвольного потухания, из-за высокой квазистационарной температуры (близкой к температуре нагретого газа), скорость изменения диаметра и плотности остаются довольно существенными (рис. 3.3). Углеродная частица продолжает окисляться. Ее диаметр и плотность стремятся к нулю. Поэтому про самопроизвольное потухание в точке погасания e говорить нужно с некой осторожностью.

Таблица 3.1

Влияние начальной температуры на период индукции, максимальную температуру и время горения, критические значения диаметра и плотности d_e и ρ_e плотной и пористой углеродной частицы
 $d_b = 100$ мкм, $T_g = 1400$ К, $T_w = 1400$ К, $Y_{O_2} = 0.23$

	T_b , К				F_v , м ⁻¹
	300	1000	1400	2000	
t_{ind0} , мс	34.8	21.8	8.6	—	$3 \cdot 10^7$
	56.0	42.0	22.0	—	$2 \cdot 10^4$
	57.3	43.2	22.9	—	0
t_{ind} , мс	54.5	40.9	28.6	12.0	$3 \cdot 10^7$
	74.1	60.0	40.0	10.8	$2 \cdot 10^4$
	75.2	61.2	40.8	10.8	0
T_{max} , К	2258	2258	2258	2258	$3 \cdot 10^7$
	2223	2223	2223	2223	$2 \cdot 10^4$
	2222	2222	2222	2222	0
t_{bur} , мс	184.7	184.7	186.3	196.9	$3 \cdot 10^7$
	204.5	204.6	205.2	217.9	$2 \cdot 10^4$
	205.0	205.0	205.7	218.5	0
d_e , мкм	18.5	18.4	18.5	18.4	$3 \cdot 10^7$
	24.5	24.5	24.5	24.5	$2 \cdot 10^4$
	24.7	24.7	24.7	24.7	0
ρ_e , кг/м ³	512	512	516	523	$3 \cdot 10^7$
	1406	1406	1407	1408	$2 \cdot 10^4$
	1440	1440	1440	1440	0

Таблица 3.2

Влияние начальной температуры частицы на период индукции, максимальную температуру и время горения, критические значения диаметра и плотности d_e и ρ_e углеродной частицы различной пористости
 $d_b = 100$ мкм, $T_g = 300$ К, $T_w = 300$ К, $Y_{O_2} = 0.50$

	T_b , К			F_v , м ⁻¹
	1420	1700	2000	
t_{ind} , мс	54.4	19.7	11.4	$3 \cdot 10^7$
	—	25.8	10.6	$2 \cdot 10^4$
	—	26.3	10.6	0
T_{max} , К	2428	2428	2428	$3 \cdot 10^7$
	—	2391	2391	$2 \cdot 10^4$
	—	2390	2390	0
t_{bur} мс	88.6	102.1	108.5	$3 \cdot 10^7$
	—	107.4	117.3	$2 \cdot 10^4$
	—	107.4	117.6	0
d_e , мкм	17.5	17.5	17.5	$3 \cdot 10^7$
	—	21.4	21.4	$2 \cdot 10^4$
	—	21.6	21.6	0
ρ_e , кг/м ³	589	639	648	$3 \cdot 10^7$
	—	1412	1413	$2 \cdot 10^4$
	—	1440	1440	0

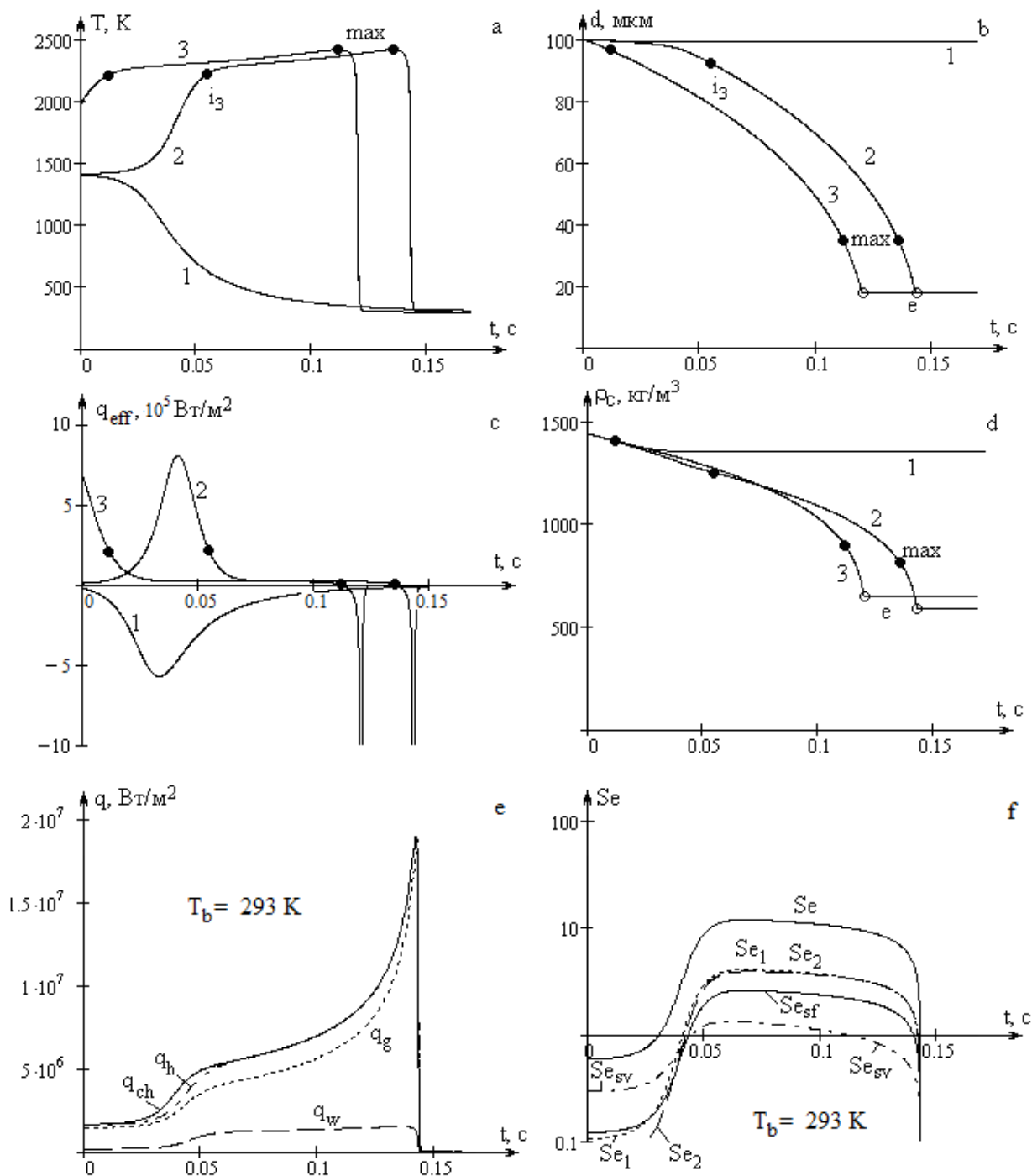


Рис. 3.4 Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы, плотностей тепловых потоков, чисел Семенова: $d_b=100$ мкм, $T_g=300$ K, $T_w=300$ K, $F_v=3 \cdot 10^7$ м⁻¹; $Y_{O_2}=0.50$. Начальная температура: 1) $T_b = 1410$ K, 2) $T_b = 1420$ K, 3) $T_b = 2000$ K

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

Из-за относительно малого вклада при высоких температурах в общее тепловыделение реагирования внутри частицы, максимальная температура пористой частицы увеличивается не существенно. Характеристики самопроизвольного потухания (точка *e*) в случае самопроизвольных переходов слабо зависят от

пористости образца при незначительных значениях удельной поверхности пор (табл. 3.1). При значениях $F_v > 2 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$ диаметр и плотность частицы становятся существенно меньше значений, соответствующих плотной частице.

На стадии высокотемпературного окисления общее число Семенова монотонно 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. 3.3) показало, что число Семенова Se_v на протяжении всего процесса изменяется от 10^4 до 10 (при $F_v > 2 \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$). Это позволяет представить константу внутреннего реагирования k_v в виде:

$$k_v \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)},$$

что означает независимость ее от размера частицы.

Зажигание частицы. Анализ временных зависимостей температуры, ее временной производной, диаметра и плотности пористой углеродной частицы показал, что углеродная частица в азотно-кислородной смеси комнатной температуры (рис. 3.4, кривая 1) самопроизвольно не может перейти на высокотемпературные режимы окисления. Для такого перехода необходимо повысить начальную температуру частицы выше критического значения (рис. 3.4, кривые 2, 3), при условии превышения концентрации окислителя в газовой среде некоторого критического значения.

Как и в случае самопроизвольных переходов на высокотемпературный режим (рис. 3.4), при вынужденном переходе максимальная температура горения, диаметр частицы при потухании не зависит от начальной температуры частицы (табл. 3.2). В тоже время плотность частицы после потухания и время горения слабо увеличиваются с ростом начальной температуры. Тепловыделение внутри пор на порядок меньше, чем на поверхности частицы; вклад за счет первой и второй реакций соизмерим [34]. Период индукции с ростом начальной температуры частицы, естественно, уменьшается.

Внутрипористое реагирование влияет на критическое значение начальной температуры частицы. 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.

§ 3.3. Устойчивые и критические режимы высокотемпературного теплообмена частицы с газом

Критические параметры (самовоспламенение и зажигание), характеризующие переходы с низко- на высокотемпературные режимы теплообмена, определяются общей системой:

$$\begin{cases} q_{eff} = 0 \\ \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \geq 0 \end{cases}.$$

Знак равенства 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, зажигание**). Изменение диаметра частицы в стационарном состоянии приводит к изменению ее стационарной температуры. Для сохранения условия стационарности необходимо, чтобы выполнялось равенство:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \partial d = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial d}{\partial T} = - \frac{\partial q_{eff} / \partial T}{\partial q_{eff} / \partial d}. \quad (3.3.1)$$

Это дает возможность при изучении критических переходов на высокотемпературные режимы окисления анализировать условия потери стационарности путем исследования зависимости диаметра частицы от ее стационарной температуры [43].

Получить в аналитическом виде зависимость диаметра частицы от стационарной температуры в общем случае нельзя, так, как константа внутреннего реагирования зависит от диаметра частицы. Однако в нашем случае независимость k_v от диаметра (как это показано в §3.2) позволяет получить ее и проанализировать [44]. Для этого условие стационарности $q_{eff} = 0$ представим в виде:

$$(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) Y_{O_2} \rho_{gs} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \frac{1}{1 + Se} = \frac{1}{Se} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) \rho_{gs} c_g (T - T_g) - U_{sk} c_g \rho_{gs} T_* \frac{1}{1 + Se} - q_w$$

Квадратное уравнение решим относительно числа Семенова

$$A_2 Se^2 - 2B \cdot Se + A_1 = 0,$$

$$Se = \frac{k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}}{\beta}, \quad A_g = \frac{c_g \rho_{gs} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) (T - T_g)}{q_{ch,m}},$$

$$A_w = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{q_{ch,m}}, \quad A_{sf} = \frac{U_{sk} \rho_{gs} c_g T_*}{q_{ch,m}}, \quad A = \frac{1}{2} (1 - A_g - A_w - A_{sf}),$$

$$q_{ch,m} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2}, \quad k_v \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}.$$

Его решение имеет вид:

$$Se_1 = \frac{1}{A_w} \left(A + \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right) \quad \text{и} \quad Se_2 = \frac{A_g}{\left(A + \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right)}.$$

Выделяя диаметр из числа Семенова, получим зависимость диаметра частицы углерода от ее стационарной температуры, описывающую критические и

устойчивые режимы тепломассообмена, в виде:

$$d = \frac{\lambda_g Nu}{Q_1 k_{01} \left(1 + \frac{Q_2 k_2}{Q_1 k_1}\right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} Y_{O_2}} \cdot \frac{(T - T_g)}{\left(A + \sqrt{A^2 - A_g A_w}\right)} \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right), \quad (3.3.2)$$

$$\text{и} \quad d = \frac{\lambda_g Nu}{c_g \rho_{gs}} \cdot \frac{q_{ch,m}}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} \cdot \frac{\left(A + \sqrt{A^2 - A_g A_w}\right)}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}. \quad (3.3.3)$$

Величины A_g , A_w и A_{sf} 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.

Если теплотери на излучение малы ($A_w \ll 1$), то имеет приближенную зависимость, хорошо работающую при малых диаметрах частицы и больших

относительных скоростях частицы: $Se = \frac{A_g}{1 - A_g - A_{st}}$.

Если $A_g \ll 1$, то имеем кинетическую область протекания химической реакции ($Se \ll 1$).

Имея зависимости (3.3.2) и (3.3.3), несложно получить стационарные зависимости и скоростей химических реакций для различных диаметров частиц. В рассматриваемом случае скорости химических реакций определяются как

$$\begin{aligned} W_C &= \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right] \rho_{gs} Y_{O_2,s} \\ W_{CO} &= \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right] \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \\ W_{CO_2} &= \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right] \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \\ Y_{O_2s} &= Y_{O_2} (1 + Se)^{-1}. \end{aligned}$$

Самовоспламенение частицы. На рис. 3.5, 3.6 представлены зависимости стационарной температуры плотной ($k_v = 0$) и пористой ($k_v \neq 0$) углеродной частицы от ее диаметра в нагретом воздухе различной температуры [45, 91].

При анализе использовались следующие термокинетические 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/кг O_2 , $Q_2 = 6.844 \cdot 10^6$ Дж/кг O_2 , $R = 8.31$ Дж/(моль·К), $F_v = 3 \cdot 10^7$ м $^{-1}$, $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8}$ м 2 /с, $T_0 = 273$ К, $\lambda_{g0} = 0.244 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $\rho_{g0} = 1.293$ кг/м 3 , $c_{g0} = 1005$ Дж/(кг·К), $Y_{O_2} = 0.23$, $\Omega = 0.195$ Дж/(кг·К 2), $\varepsilon = 0.8$, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м 2 ·К 4), $Nu = 2$.

Критические диаметры частицы, характеризующие самопроизвольные переходы на высокотемпературную стадию окисления, как следуя из (3.3.1) поми-

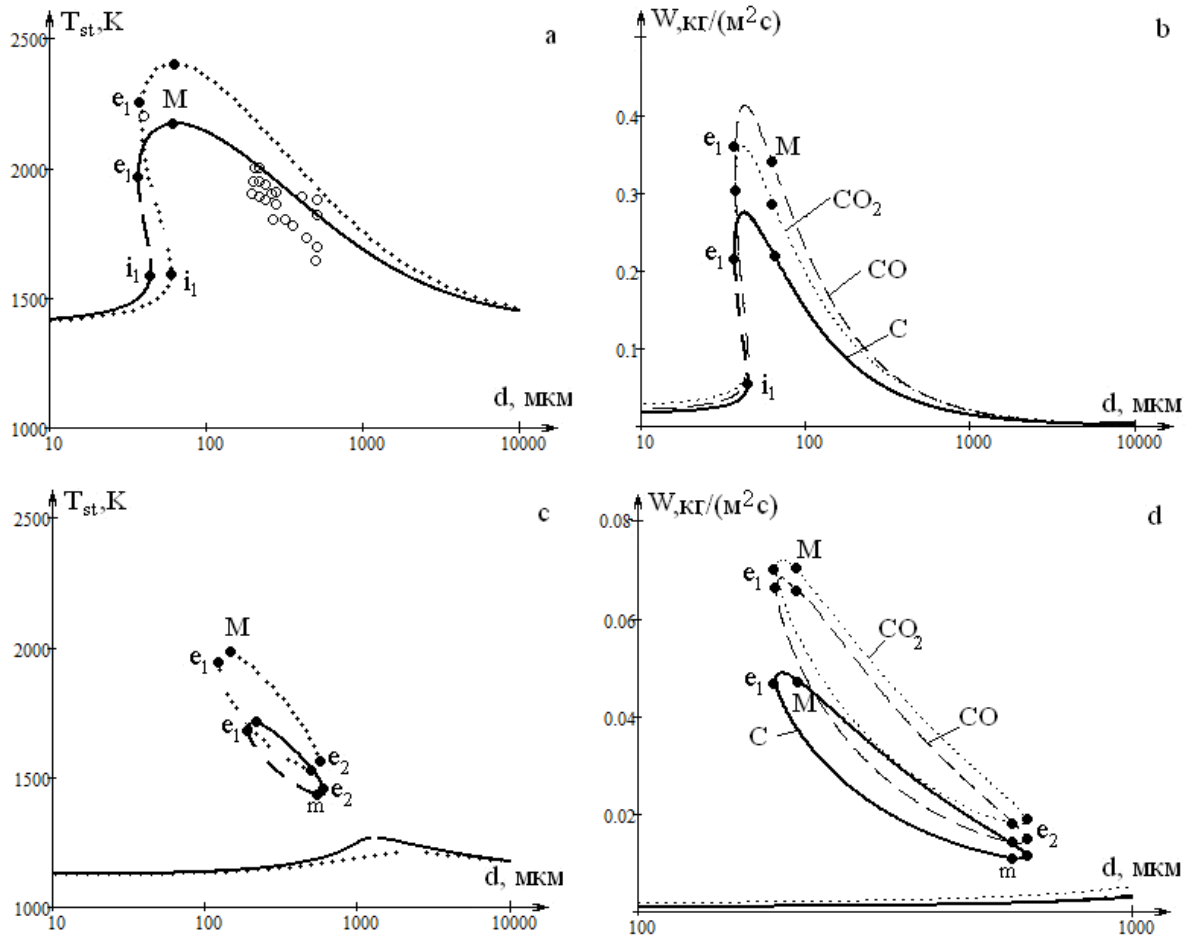


Рис. 3.5 Зависимость стационарной температуры плотной углеродной частицы и скорости химической реакции от диаметра частицы в воздухе ($Y_{O_2} = 0.23$) при
а, б) $T_g = 1400 K$, $T_w = 1400 K$ и в, г) $T_g = 1125 K$; $T_w = 1125 K$.

о – экспериментальные данные[41]. а) — — две реакции. - - - - одна реакция

мимо условия $\partial q_{eff} / \partial T = 0$, определяются условиями (точки i_1):

$$\left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{i_1} = 0, \left. \frac{\partial d}{\partial T} \right|_{i_1} = 0, \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \right|_{i_1} > 0, \left. \frac{\partial^2 d}{\partial T^2} \right|_{i_1} < 0.$$

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

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

Для частиц малых размеров $d < d_M$ (рис. 3.5а, 3.6а) теплотери излучением незначительны ($A_w \ll A_g$) и стационарная зависимость диаметра от температуры определяется (3.3.2). Для углеродных частиц размерами $d > d_M$ основную роль в теплотери вносит тепловое излучение от частицы. Стационарная зависимость диаметра от температуры определяется (3.3.3).

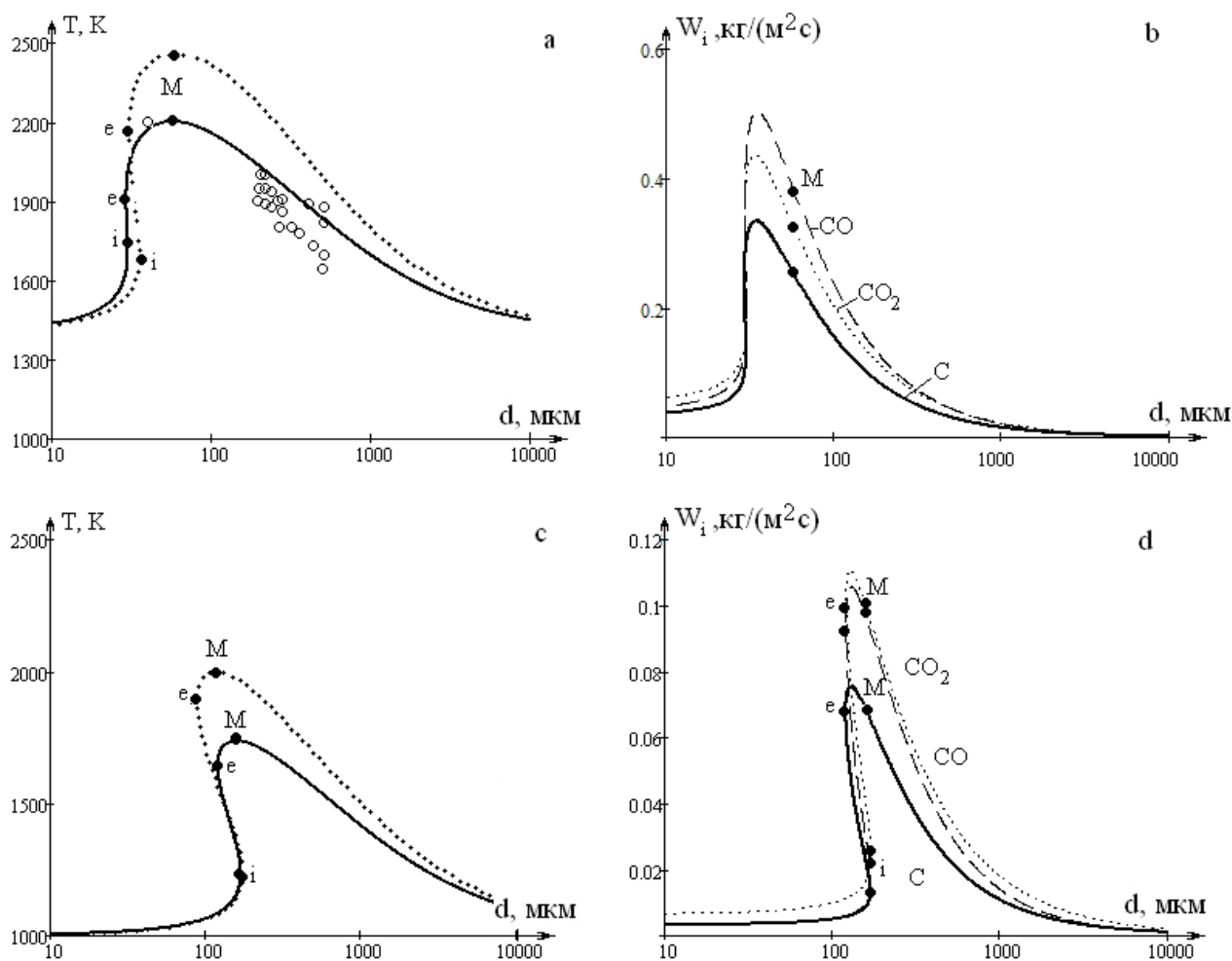


Рис. 3.6 Зависимость стационарной температуры пористой углеродной частицы ($F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$, $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$) и скорости химической реакции от диаметра частицы в воздухе ($Y_{O_2} = 0.23$) при а, б) $T_g = 1400 \text{ K}$, $T_w = 1400 \text{ K}$; в, д) $T_g = 1000 \text{ K}$; $T_w = 1000 \text{ K}$. о – экспериментальные данные[41]. а) в) — — две реакции. - - - - одна реакция

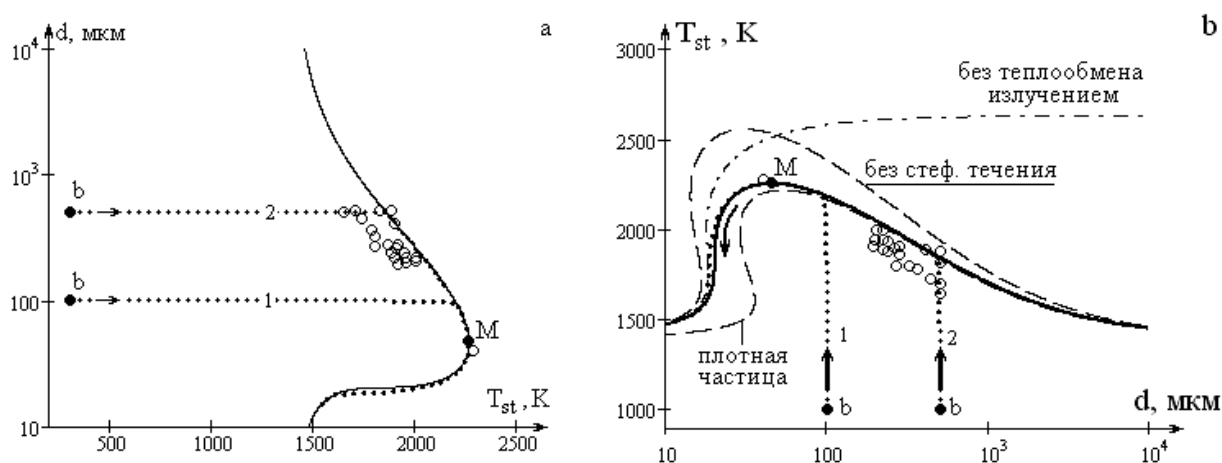


Рис. 3.7 Зависимость диаметра пористой частицы кокса антрацита АШ от стационарной температуры (сплошная) и нестационарные зависимости (пунктирная) для случая $T_g = 1400 \text{ K}$, $T_w = 1400 \text{ K}$, $Y_{O_2} = 0.23$, $T_b = 293 \text{ K}$; $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. 1) $d_b = 100 \text{ мкм}$, 2) $d_b = 505 \text{ мкм}$; о – эксперимент Ивановой и Бабия [41]

При выходе на высокотемпературный режим окисления углеродная частица проходит через квазистационарные устойчивые состояния (рис.3.7а). Температура горения с уменьшением диаметра частицы увеличивается согласно стационарной зависимости диаметра от температуры. Поэтому при диаметрах частицы $d > d_M$ они имеют одинаковую максимальную температуру горения. Понижение температуры высокотемпературной стадии с ростом диаметра подтверждается экспериментально [41], хотя между расчетными ($(T_{bur} - T_g) \sim d^{-0.5}$) и экспериментальными данными ($(T_{bur} - T_g) \sim d^{-0.16}$) есть существенные различия.

При высоких температурах газа и стенок (рис 3.5а) при относительной массовой концентрации кислорода $Y_{O_2} = 0.23$ существует только один явно выраженный предел высокотемпературного состояния (т. e_1). Самопроизвольно (т.е. независимо от начальной температуры) воспламеняются только те частицы, размеры которых больше d_{i_1} . Частицы, размеры которых принадлежат интервалу (d_{e_1}, d_{i_1}) , переходят на высокотемпературный режим тепломассообмена только при предварительном увеличении их начальной температуры выше температуры, соответствующей кривой, соединяющей критические точки (т. i_1 и e_1). Для частиц больших диаметров $d \gg d_{i_1}$ температуры высокотемпературного окисления немного выше температуры окружающих тел. При сравнительно медленном уменьшении их размера частиц (окисление происходит при любой температуре) окисление плавно переходят с низкотемпературного на высокотемпературный режим тепломассообмена (рис.3.7а).

При увеличении температур газа и стенок происходит увеличение критических значений диаметра d_{i_1} и d_{e_1} , и при некотором значении происходит вырождение критических условий, соответствующих воспламенению (рис. 3.8, точка γ_1). Диаметр, соответствующий точке вырождения критических условий γ_1 , является минимальным диаметром самовоспламенения и погасания.

При уменьшении температуры газа, появляются два предела высокотемпературной стадии (область зажигания) по диаметру частицы (рис. 3.5с). Частицы с размерами $d \in (d_{e_1}, d_{e_2})$ могут зажечься при повышении начальной температуры частицы выше значения температуры, соответствующей нижней части кривой, соединяющей точки e_1 и e_2 . С дальнейшим уменьшением температуры газа область зажигания уменьшается и при некотором значении температуры газа вырождается (рис. 3.8а,б, точка e_m). Следовательно, существует минимальная температура воздуха (точка e_m) при которой возможно зажигание частиц углерода [39].

Учет второй экзотермической параллельной реакции на поверхности частицы углерода увеличивает область воспламенения по диаметру (рис. 3.5а) и уменьшает область зажигания (рис. 3.5б). Уменьшение области зажигания 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.

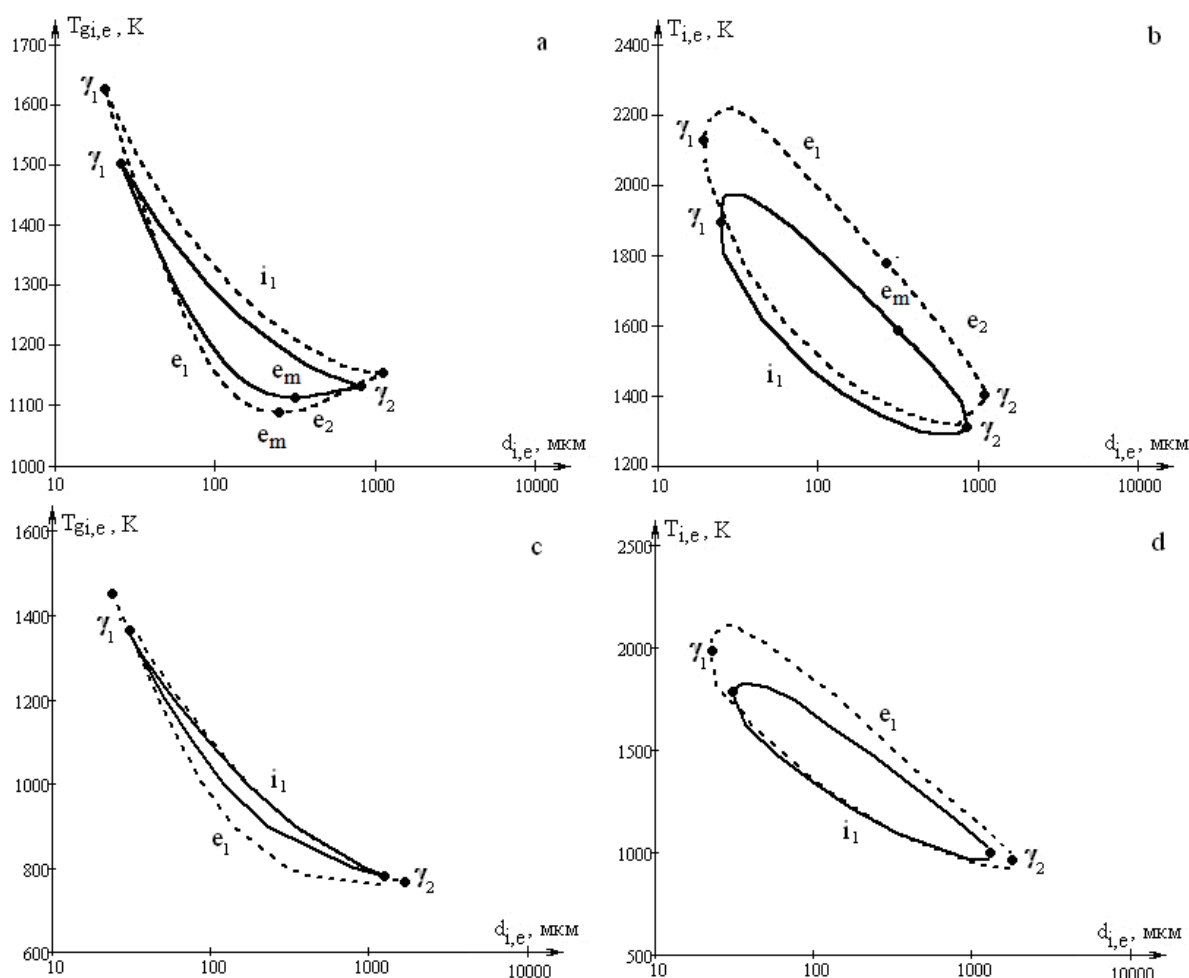


Рис. 3.8. Зависимости температур самовоспламенения ($T_{gi,e}$) и воспламенения ($T_{i,e}$) плотных (a,b) и пористых (c,d) углеродных частицы от ее диаметра при $T_g = T_w$, $Y_{O_2} = 0.23$, $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$, $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$.

————— — две параллельные реакции, — — — — — одна реакция

Таким образом, критическое значение температуры окружающих тел T_{ge} , определяющая вынужденное воспламенение или зажигание, при учете параллельных реакций больше, чем при учете всего лишь одной реакции.

На обратной зависимости критической начальной температуры от диаметра частицы (рис. 3.5с) наблюдается минимум (т. т), 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, согласно зависимости (3.3.2). Это связано, с тем, что с увеличением диаметра уменьшаются теплопотери с газом. При этом химическая реакция определяется кинетикой реакции и практически не зависит от размера частицы. Поэтому связь между диаметром и критическим значением начальной температуры частицы в этом случае можно описать зависимостью:

$$d_{i*} = \frac{\lambda_g Nu}{Q_1 k_{01} \left(1 + \frac{Q_2 k_2}{Q_1 k_1} \right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2}} \cdot \frac{T_b - T_g}{\left(A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w} \right)} \exp \left(\frac{E_1}{RT_b} \right),$$

$$d_{e_1} < d_{i^*} < d_m.$$

Для больших размеров частиц (малых коэффициентов тепло- и массообмена) роль массопереноса кислорода к поверхности частицы существенна и, с увеличением размера частицы, уменьшается массоперенос кислорода к единице поверхности за счет диффузии, химическая реакция замедляется (зависимость (3.3.3)). Поэтому для больших диаметров частиц для ее зажигания необходимо поднять ее начальную температуру. Для больших диаметров частиц критическое значение начальной температуры частицы определяется из зависимости:

$$d_{i^*} = \frac{\lambda_g Nu}{c_g \rho_{gs}} \cdot \frac{q_{ch,m}}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} \cdot \frac{(A^2 + \sqrt{A^2 - A_1 A_2})}{\varepsilon \sigma (T_b^4 - T_w^4)}, \quad d_m < d_{i^*} < d_{e_2}.$$

Внутрипористое реагирование приводит к качественным отличиям на зависимости температур самовоспламенения T_{gi} и погасания T_{ge} от диаметра частицы (рис. 3.7b, рис. 3.8c). Так вырождение критических условий в области меньших диаметров частиц (точка γ_1) происходит при меньшей температуре газа. С ростом диаметра частицы температур самовоспламенения T_{gi} и погасания T_{ge} монотонно уменьшаются вплоть до вырождения (γ_2) при больших диаметрах.

Максимальная скорость химической реакции W_C не соответствует максимальной температуре горения (рис. 3.5b,d; рис. 3.6b,d). Это происходит при меньшем размере частиц. Массовые скорости образования продуктов реакции (CO и CO_2) в гетерогенных реакциях (I) и (II) соизмеримы.

Зажигание частицы. Сходную картину можно наблюдать при повышении относительной массовой концентрации активного компонента (кислорода) в воздухе комнатной температуры (рис 3.9). Увеличение концентрации выше критического значения приводит к появлению области вынужденного воспламенения. Учет параллельных реакций увеличивает предельное значение концентрации кислорода в газе, выше которого происходит переход на высокотемпературный режим тепломассообмена углеродной частицы определенных размеров при повышении ее начальной температуры выше соответствующих значений, используя зависимости (рис. 3.9) [43].

Для выяснения роли каждой из реакций и стефановского течения на различных стадиях проводился расчет и сравнение чисел Семенова для каждой из реакций и скорости стефановского течения, т. е.

$$Se_1 = \frac{k_1 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_2 = \frac{k_2 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{sf} = \frac{U_{sk} \rho_{gs}}{\beta \rho_g},$$

сумма которых для плотной углеродной частицы равна общему числу Семенова.

Анализ характерных точек зависимости стационарной температуры от диаметра частицы (табл. 3.3) показал, что при горении (высокотемпературном окислении) углеродной частицы в азотно-кислородной среде комнатной температуры наблюдается диффузионная область реагирования (общее число Семенова больше 5). Самопроизвольное погасание углеродных частиц происходит в

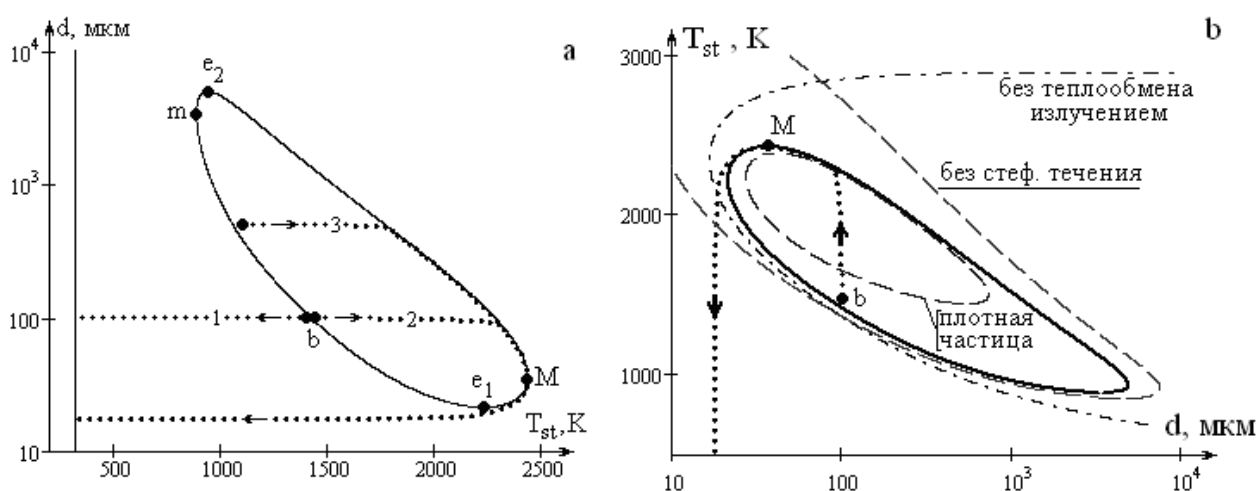


Рис. 3.9 Зависимость диаметра пористой частицы кокса антрацита АШ от стационарной температуры (сплошная) и нестационарные зависимости (пунктирная) для случая $T_g = 293 \text{ K}$, $T_w = 293 \text{ K}$, $Y_{O_2} = 0.50$, $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$. 1) $d_b = 100 \text{ мкм}$, $T_b = 1410 \text{ K}$, 2) $d_b = 100 \text{ мкм}$, $T_b = 1420 \text{ K}$; 3) $d_b = 505 \text{ мкм}$; $T_b = 1100 \text{ K}$

Таблица 3.3

Роль реакций в характерных точках высокотемпературного тепломассообмена для случая зажигания частицы. $T_g = 293 \text{ K}$, $T_w = 293 \text{ K}$

Характерные точки	Se_1	Se_2	Se_{sf}
$Y_{O_2} = 0.5$			
M	2.02	1.95	1.11
m	0.70	0.46	0.30
e ₁	1.02	0.95	0.55
e ₂	0.99	0.66	0.43
$Y_{O_2} = 1$			
M	2.32	2.86	3.02
m	0.32	0.16	0.24
e ₁	0.48	0.54	0.58
e ₂	1.19	0.67	0.95

переходной области, а не в диффузионной, как считалось ранее (общее число Семенова ненамного отличается от единицы). Вклад каждой из реакций является соизмеримым.

Сравнение нестационарных и стационарных зависимостей диаметра частицы от ее температуры (рис. 3.9b) дает возможность объяснить и определить критическое значение начальной температуры по зависимостям (3.3.2) и (3.3.3). В области диаметров частиц $d_{e1} < d < d_m$ критическое значение начальной температуры увеличивается с уменьшением диаметра, что объясняется ростом теплообмена с газом с единицы поверхности частицы. В области диаметров частицы $d_m < d < d_{e2}$ критическое значение начальной температуры уменьшается с уменьшением диаметра частицы, что объясняется относительным ростом теп-

лопотерь на излучение и уменьшением массопереноса окислителя к единице поверхности частицы. При начальной температуре частицы меньше критического значения для данного диаметра (рис. 3.9, кривая 1) частица практически инертно охлаждается. При начальной температуре частицы выше критического значения происходит переход на высокотемпературный режим тепломассообмена и кинетики химических реакций (рис. 3.9, кривые 2 и 3). Критический диаметр, соответствующий самопроизвольному потуханию, незначительно отличается от предельного значения d_{e2} , являющийся нижним пределом высокотемпературного тепломассообмена при данных внешних условиях.

Анализ стационарных зависимостей диаметра от температуры и временных зависимостей температуры, диаметра, плотности углеродных частиц различных начальных диаметров в азотно-кислородной смеси с $Y_{O_2} = 0.50$ показал, что независимо от начального диаметра самопроизвольное потухание частицы происходит при одинаковом критическом диаметре, однако, при различной плотности. Частицы с большим начальным размером после потухания имеет меньшую плотность. Это связано с большим временем выхода на высокотемпературный режим тепломассообмена и, следовательно, большим преобразованием углерода внутри пор.

На рис. 3.10а,б) показано влияние концентрации кислорода в газе при комнатной температуре на критические значения диаметров температур углеродных частиц, т.е. на область вынужденного воспламенения. Видно, что существует минимальное значение концентрации $Y_{O_2,em}$, ниже которой невозможно воспламенение частиц углерода при любой начальной температуре частицы. На зависимости концентрации кислорода от критического диаметра наблюдается минимум, который можно объяснить так. По мере увеличения диаметра частицы уменьшается теплоотдача к газу, поэтому зажигание возможно при меньших нагревах химической реакции, и, следовательно, при меньшей концентрации кислорода. По мере дальнейшего увеличения размера частицы возрастают теплотери на излучение. Поэтому для зажигания необходимо повысить концентрацию кислорода в газовой фазе.

Заданием концентрации кислорода определяется границы области диаметров и, следовательно, область начальных температур частиц (рис. 3.10), до которых необходимо разогреть частицы для их зажигания (рис. 3.9).

Учет параллельных реакций увеличивает скорость расходования кислорода в гетерогенной химической реакции. Тем самым возрастает роль массопереноса кислорода к поверхности реакции, концентрация которого у поверхности может значительно меньше за концентрацию в среде. Повысить концентрацию у 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.

С ростом концентрации окислителя область зажигания возрастает. Однако, даже в чистом кислороде (например, для частиц кокса антрацита АШ) невозможен самопроизвольный переход (независимо от начальной температуры) час-

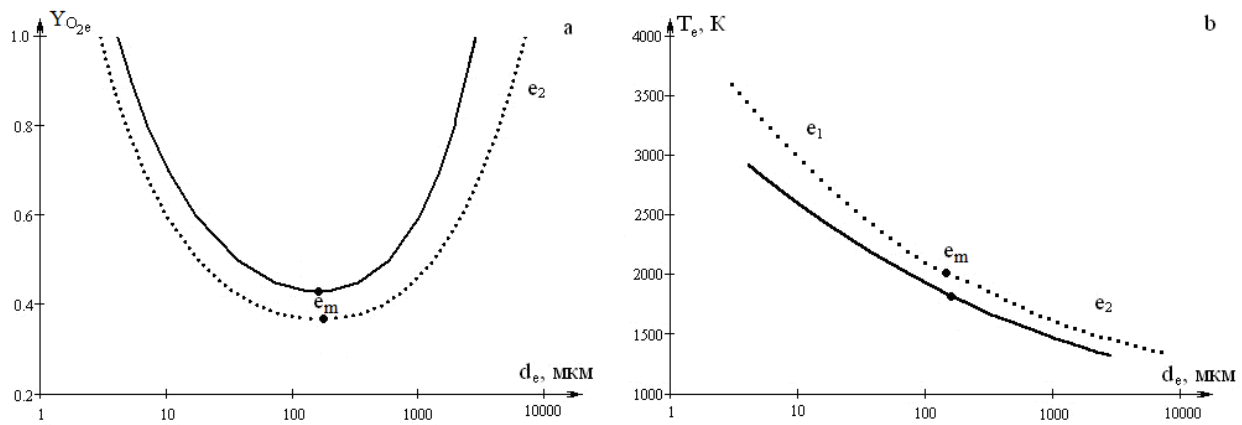


Рис. 3.10. Влияние схемы реагирования углеродной частицы на области зажигания, представленных в виде зависимостей а) концентрации кислорода в газе и б) температур углеродных частицы от ее диаметра при $T_g = 293 \text{ K}$, $T_w = 293 \text{ K}$.
 ————— — две параллельные реакции,
 - - - - - одна реакция

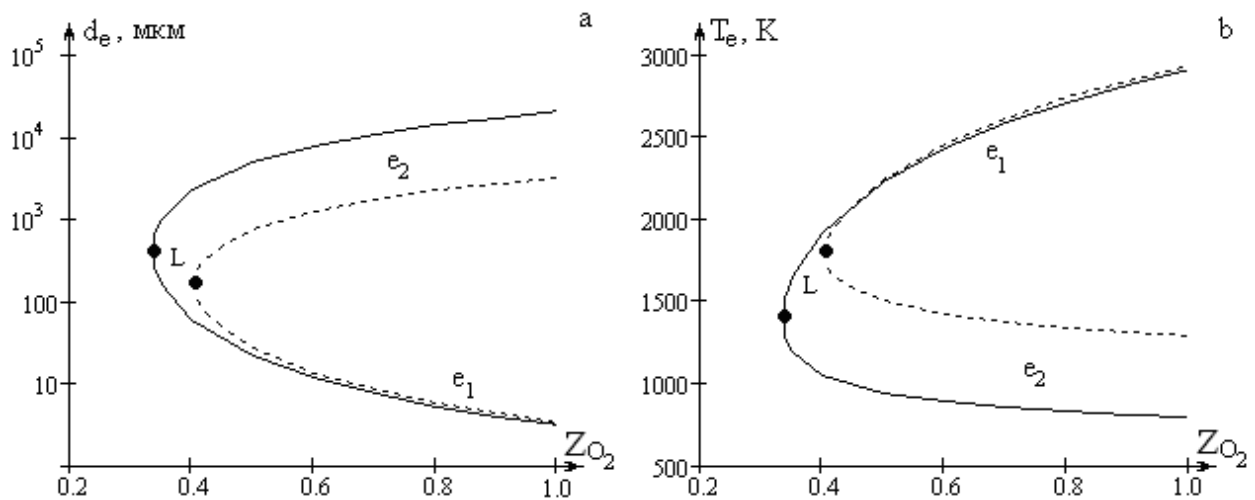


Рис. 3.11. Влияние концентрации окислителя на области зажигания, представленных в виде зависимостей а) диаметра и б) температур углеродных частицы от концентрации окислителя при $T_g = 293 \text{ K}$, $T_w = 293 \text{ K}$.
 1 – пористая частица $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$; 2 – плотная частица

Таблица 3.4 Время и путь падения углеродной частицы для случая $T_g = 293 \text{ K}$, $T_w = 293 \text{ K}$, $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$; $Y_{O_2} = 0.50$. Конечный диаметр 7.9 мкм.

Скорость седиментации остывшей частицы 1.36 мм/с

Начальный диаметр, мкм	Длина пути до самопроизвольного потухания, мм	Время движения до момента самопроизвольного потухания, с
100	5	0.09
200	70	0.35
300	335	0.75
400	995	1.25

тицы на высокотемпературное состояние тепломассообмена (высокая скорость реагирования). Более крупные частицы легче воспламенить, если они будут пористыми (рис. 3.11).

В тоже время в реальных условиях область диаметров частиц, из которых можно получить частицы одинакового размера, ограничивается сверху длиной пути, который проходит падающая частица в газовой смеси. В табл. 3.4 представлены, для примера, оценочное время падения и путь углеродной частицы кокса антрацита АШ до момента самопроизвольного потухания в холодном неподвижном воздухе. Путь частицы значительно возрастает с увеличением начального размера частицы. Однако область диаметров, которая является наиболее интересной, достаточно существенна. Естественно, учет теплообмена излучением необходим при определении высокотемпературных состояний (рис. 3.7b, рис. 3.9b). В тоже время, при определении критических условий зажигания не учет теплопотерь на излучение приводит к понижению необходимой температуры более чем на 50 К.

Стефановское течение существенно влияет при высоких температурах, направленное от поверхности понижая температуру частицы. При более низких температурах при определении критических условий зажигания влияние стефановского течения более слабое: причем для крупных, где критические начальные температуры ниже, им можно пренебречь.

Внутрипористое реагирование существенно влияет на критические условия самовоспламенения и зажигания. Для большого диапазона размеров им можно пренебречь при определении высокотемпературных состояний. Однако, крупные частицы, в связи с понижением температуры частицы, именно благодаря внутрипористому реагированию можно зажечь в азотно-кислородной смеси комнатной температуры.

Сравним расчетные значения, полученные из стационарных зависимостей, с экспериментальными данными. В работе [46] угольная частица (частицы древесного угля диаметром от 3 до 6.5 мм и электродного угля диаметром 5 мм), помещенная в кварцевую электропечь, удерживалась на металлической нити. При воспламенении частицы электрическим током перегорали нить. Частица падала вниз во встречном потоке азотно-кислородной смеси комнатной температуры, скорость которого изменялась от 2.5 до 8 м/с. Экспериментально при различных концентрациях кислорода в потоке были определены температуры горения частиц и рассчитаны, используя найденные скорости отходящих газов от частицы, концентрации угарного и углекислого газов (табл. 3.5). Было указано [46], что с ростом содержания кислорода в потоке происходило увеличение окиси углерода в продуктах сгорания. Используя следующее значение энергии активации реакции окисления древесного угля до CO_2 $E = 75$ кДж/моль [4], показано, что частицы древесного угля данного диапазона диаметров при таких скоростях обдува можно перевести на высокотемпературный режим окисления. Рассчитанные значения температуры высокотемпературного режима окисления, например, для частицы древесного угля диаметром 5 мм, полученные из стационарных зависимостей $d(T_{st})$, удовлетворительно согласуются с представленными Леонтьевой данными (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Экспериментальные и расчетные значения температур высокотемпературного окисления и доли оксидов углерода в продуктах сгорания частицы древесного угля при различных концентрациях кислорода в газовом потоке:
 $T_g = 293 \text{ К}, T_w = 293 \text{ К}, d = 5 \text{ мм}, U = 8 \text{ м/с}$

Y_{O_2}	Данные [46]			Расчет		
	$T_{\text{bur}}, \text{ К}$	$\varphi_{CO_2}, \%$	$\varphi_{CO}, \%$	$T_{\text{bur}}, \text{ К}$	$\varphi_{CO_2}, \%$	$\varphi_{CO}, \%$
23	1300	51.5	48.5	1256	53.3	46.7
29	1400	44	56	1400	51.4	48.6
35	1500	41	59	1495	50.4	49.6
48	1700	36	64	1660	48.9	51.1

Для оценки доли каждого из газообразных продуктов φ_{CO_2} и φ_{CO} не учитывалось внутреннее реагирование (им можно пренебречь при высоких температурах в сравнении с внешним поверхностным реагированием):

$$\varphi_{CO_2} = \frac{Y_{CO_2}}{Y_{CO_2} + Y_{CO}} \text{ и } \varphi_{CO} = \frac{Y_{CO}}{Y_{CO_2} + Y_{CO}}.$$

$$Y_{CO_2s} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} \frac{Se_{s1}}{1 + Se_{sf}} Y_{O_2s} \text{ и } Y_{COs} = \frac{\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} \frac{2Se_{s2}}{1 + Se_{sf}} Y_{O_2s}.$$

Расчетные значения доли окислов в продуктах реакции дают качественное удовлетворительное согласование с данными Леонтьевой (табл. 3.5).

При горении антрацитовых частиц ($d = 100 \text{ мкм}$) в кислороде развиваются температуры 3100 К , а для частиц 200 мкм – 2750 К , что согласуется с экспериментально полученными значениями температур горения $2700 \pm 150 \text{ К}$ [41]. Обратим внимание на то, что при расчете температур горения учитывались теплотери на излучение. Если не учитывать теплотери на излучение, то это приводит к завышенным результатам по экспериментальным температурам горения на $1000 - 1200 \text{ К}$.

§ 3.4. Влияние параметров газовой смеси на максимальную температуру горения углеродной частицы

На рис. 3.12 представлены зависимости стационарной температуры пористой частицы от ее диаметра в воздухе различной температуры. При анализе использовались следующие термокинетические постоянные: $E_1 = 140 \text{ кДж/моль}$, $E_2 = 154 \text{ кДж/моль}$, $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4 \text{ м/с}$, $k_{02} = 13 \cdot 10^4 \text{ м/с}$, $Q_1 = 12.3 \text{ МДж/кгO}_2$, $Q_2 = 6.84 \text{ МДж/кгO}_2$, $R = 8.31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $Y_{O_2} = 0.23$, $\varepsilon = 0.8$, $m = 0.1$, $Nu = 2$.

Кривые 1, 2 и 3 представляют собой кривые, полученные из решение нестационарной задачи тепломассообмена (3.1.1) – (3.1.3) для частиц с различным начальными диаметрами. Углеродная частица может перейти на режим горения самопроизвольно при высоких температурах воздуха (самовоспламе-

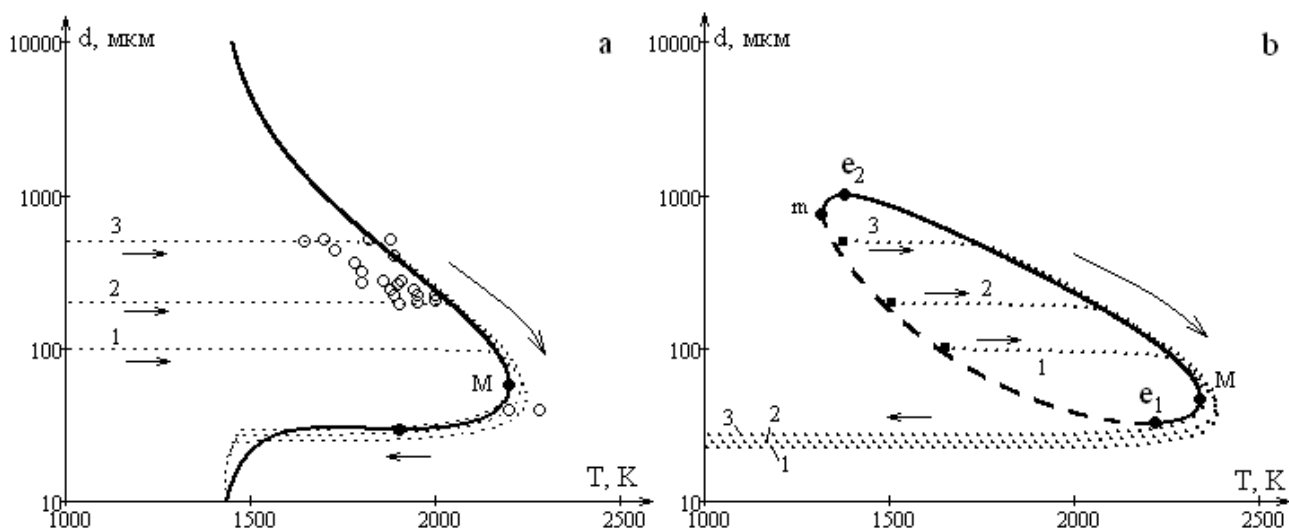


Рис. 3.12. Зависимости диаметра углеродной частицы от стационарной температуры для случая а) ее самовоспламенения и б) зажигания в азотно-кислородной смеси. Кривые 1,2,3 – нестационарные зависимости для частиц с начальным размером 100, 200 и 500 мкм. Точки e_1 и e_2 – критические точки погасания.

а) $Y_{O_2}=0.23$; $T_g = 1400$ К, $T_w = 1400$ К. $T_{b1} = T_{b2} = T_{b3} = 293$ К, б) $Y_{O_2}=0.50$; $T_g = T_w = 293$ К. $T_{b1} = 1640$ К, $T_{b2} = 1480$ К, $T_{b3} = 1360$ К

нение, рис.3.12а) или в результате предварительного подогрева в холодной азотно-кислородной смеси обогащенной кислородом (зажигание, рис. 3.12б).

В данном параграфе, в отличие от § 3.3, учитывается изменение пористости в процессе горения углеродной частицы согласно закономерностям (2.4.11) и (2.4.12). Как видно из рис. 3.12, различие горения частиц с различными начальными диаметрами наблюдается только вблизи самопроизвольного погасания.

В каждом из этих случаев, если режим горения частицы наступает, возрастание температуры горения частицы с уменьшением ее диаметра происходит квазистационарно. Действительно, с уменьшением диаметра увеличивается массоперенос кислорода к единице поверхности. В то же время увеличение теплотер с газом единицы поверхности тормозится за счет теплотер на излучение. Поэтому температура горения частицы T_{bur} растет. Незначительные рассогласование кривых при малых размерах частицы ($d < d_M$) связано со значительным влиянием плотности частицы, уменьшение которой связано с пористостью и суммарным временем горения. Падение температуры горения для диаметров частиц $d_e < d < d_M$ связано с более сильным повышением скорости теплоотвода с единицы поверхности при уменьшении диаметра, чем скорости химического тепловыделения за счет увеличения массопереноса кислорода к поверхности. Число Семенова Se уменьшается до значения порядка 1.

Максимальную температуру горения T_M можно определить из равенства скоростей изменения общих теплотер и тепловыделения при изменении диаметра ($\partial q_{eff}/\partial d=0$). Это идентично равенству нулю подкоренного выражения в (3.3.2) и (3.3.3):

$$\left((1 - A_{sf}) Y_{O_2} - A_g - A_w \right)^2 = 4 A_g A_w.$$

Отсюда, выражение для максимальной температуры горения получим в виде трансцендентного уравнения, не зависящее явно от диаметра частицы:

$$T_M = T_g + \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Y_{O_2}}{c_{pg} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} \left[\sqrt{1 - A_{sf}} - \sqrt{\frac{\varepsilon \sigma (T_M^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2}}} \right]^2. \quad (3.4.1)$$

Соответствующий этой температуре диаметр частицы из (3.3.2) или (3.3.3) равен:

$$d_M = \frac{\lambda_g Nu}{\rho_{gs} c_{pg}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{gs} c_{pg} (T_M - T_g)}{(k_1 + k_2) \left(1 + \frac{k_v + U_{sk}}{k_1 + k_2} \right) \varepsilon \sigma (T_M^4 - T_w^4)}}. \quad (3.4.2)$$

Без учета теплообмена излучением ($\varepsilon = 0$), без учета внутреннего реагирования ($k_v = 0$), без стефановского течения ($U_{sk} = 0$), в предположении протекания параллельных реакций имеем классическое выражение для температуры горения в диффузионной области протекания химической реакции:

$$T_M = T_g + \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) Y_{O_2}}{c_{pg} (k_1 + k_2)}.$$

Расчет по представленной классической формуле, которая для случая протекания параллельных реакций является трансцендентным уравнением, дает слишком завышенные значения температуры горения, что объясняется не учетом теплотерьями на излучение.

Если учесть, что константы химических реакций при горении близки друг к другу по значению, то имеем уменьшение максимальной температуры при учете параллельных реакций (I)-(II) в сравнении с реакцией окисления углерода до углекислого газа (I) (табл. 3.6, 3.7).

Максимальная скорость химической реакции не соответствует максимальной температуре горения. Падение температуры горения для диаметров частиц $d_e < d < d_M$ связано с более сильным повышением скорости теплоотвода с единицы поверхности при уменьшении диаметра, чем скорости химического тепловыделения за счет увеличения массопереноса кислорода к поверхности. Число Семенова Se уменьшается до значения порядка 1. Именно возрастание поверхностной концентрации кислорода и определяет повышение стационарной скорости химической реакции.

В табл. 3.6 и 3.7 проиллюстрировано влияние температуры газа и массовой концентрации кислорода на максимальную температуру горения, соответствующий диаметр и массовый выход CO и CO_2 . С увеличением температуры горения в результате увеличения температуры газа или концентрации кислорода доля угарного газа, возникающего на поверхности частицы возрастает.

Таблица 3.6

Влияние температуры газа на максимальную температуру горения и критические диаметры частицы ($Y_{O_2} = 0.23$)

	$T_g = T_w = 1400 \text{ K}$				$T_g = T_w = 1000 \text{ K}$			
	(I)-(II)	(I)	$k_v = 0$	$U_{sk} = 0$	(I)-(II)	(I)	$k_v = 0$	$U_{sk} = 0$
$d_{M, \text{МКМ}}$	57	54	64	38	263	154	—	93
T_M, K	2203	2451	2172	2502	1592	1900	—	2023
$(W_{CO} / W_{CO_2})_M$	1.19	0	1.17	1.30	0.89	0	—	1.11
$d_i, \text{МКМ}$	30.2	35.5	45	25	431	458	—	361
$d_e, \text{МКМ}$	29.5	30.5	37	19	238	132	—	72

Таблица 3.7

Влияние массовой доли кислорода на максимальную температуру горения, соответствующий диаметр частицы и массовый выход продуктов реакции ($T_g = T_w = 1400 \text{ K}$)

	$Y_{O_2} = 0.15$				$Y_{O_2} = 0.30$			
	(I)-(II)	(I)	$k_v = 0$	$U_{sk} = 0$	(I)-(II)	(I)	$k_v = 0$	$U_{sk} = 0$
$d_{M, \text{МКМ}}$	122	130	160	91	36	33	39	23
T_M, K	1848	1943	1786	1996	2472	2837	2453	2904
$(W_{CO} / W_{CO_2})_M$	1.03	0	0.99	1.10	1.29	0	1.28	1.43

Понижение температуры газа, естественно, повышает критический диаметр самовоспламенения углеродной частицы. При этом гистерезисная область (область зажигания: воспламенение при повышении начальной температуры частицы, $d_e < d < d_i$) расширяется и смещается в область более крупных размеров частиц. Внутреннее реагирование в порах оказывается определяющим для возникновения вынужденного воспламенения частицы.

При высоких температурах роль реагирования в порах ослабевает и повышение максимальной температуры горения становится несущественным. Однако роль течения Стефана (массовый поток, направленный от поверхности частицы) повышается. В результате дополнительного теплоотвода от единицы поверхности и препятствию массопереносу кислорода к поверхности частицы температура горения существенно понижается. Поэтому его учет необходим.

Из выражения (3.4.1) нетрудно получить выражение для температуры газовой смеси

$$T_g = T_M - \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) Y_{O_2}}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) c_g} \left[\sqrt{1 - A_{sf}} - \sqrt{\frac{\varepsilon \sigma (T_M^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} Y_{O_2}}} \right]^2. \quad (3.4.3)$$

Таким образом, имеем систему параметрических выражений (3.4.2) и (3.4.3). В качестве параметра в данном случае выступает максимальная температура горения углеродной частицы. На рис. 3.13 представлены зависимости, показывающие влияние температуры воздуха на максимальную температуру частицы и соответствующий диаметр для случая нагретых стенок.

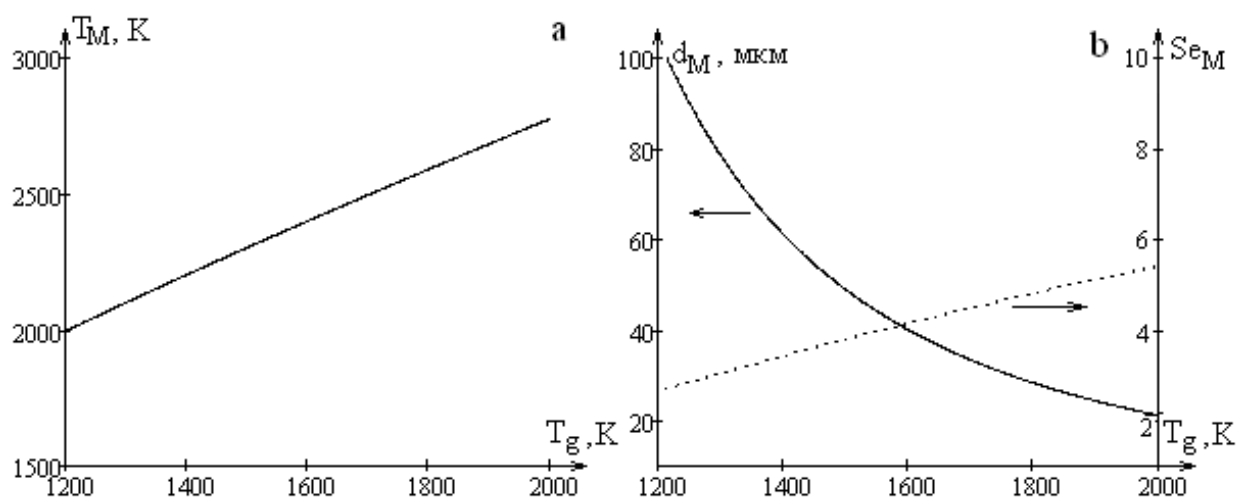


Рис. 3.13. Зависимость максимальной температуры горения углеродной частицы, соответствующих диаметра и диффузионно-кинетического соотношения от температуры воздуха ($Y_{O_2} = 0.23$) и температуры стенок $T_w = 1400$ K

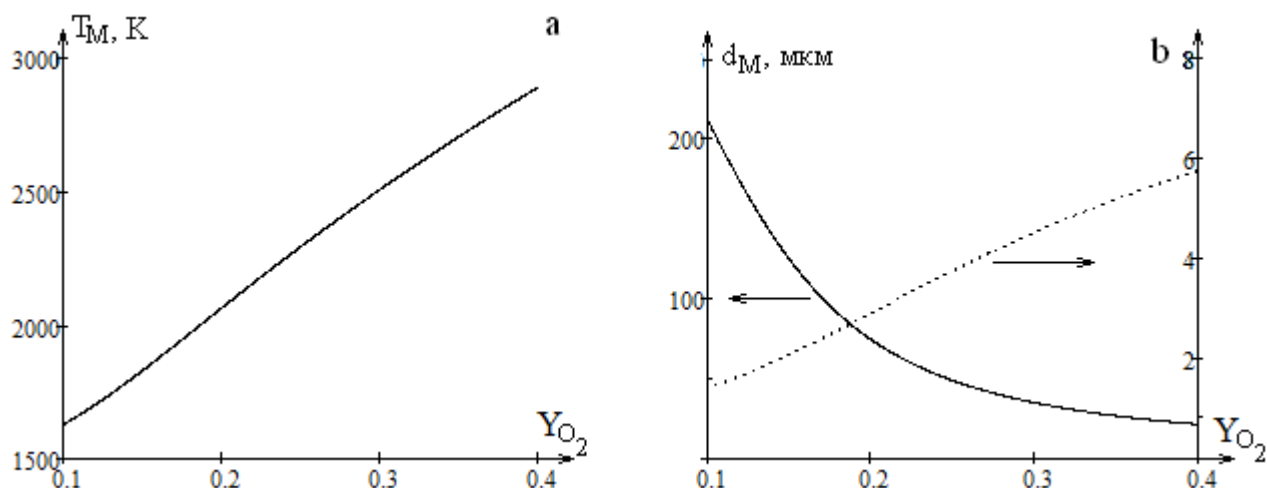


Рис. 3.14. Зависимость максимальной температуры горения углеродной частицы, соответствующих диаметра и диффузионно-кинетического соотношения от концентрации кислорода в газовой смеси (температура воздуха и температуры стенок $T_g = 1400$ K, $T_w = 1400$ K)

Максимальная температура горения линейно возрастает с увеличением температуры газа. Как следует из анализа уравнения (3.4.3) второе слагаемое не зависит от температуры воздуха и слабо зависит от температуры частицы.

Из условия $(\partial q_{eff}/\partial d = 0)$ для стационарных состояний или равенства дискриминанта нулю в (3.3.2) можно выделить концентрацию кислорода как функцию

$$Y_{O_2M} = \frac{[\sqrt{A_g} + \sqrt{A_w}]^2}{1 - A_{sf}}. \quad (3.4.4)$$

Таким образом, имеем систему параметрических выражений (3.4.2) и (3.4.4). Результаты влияния концентрации кислорода в газовой смеси представлены на рис.3.14.

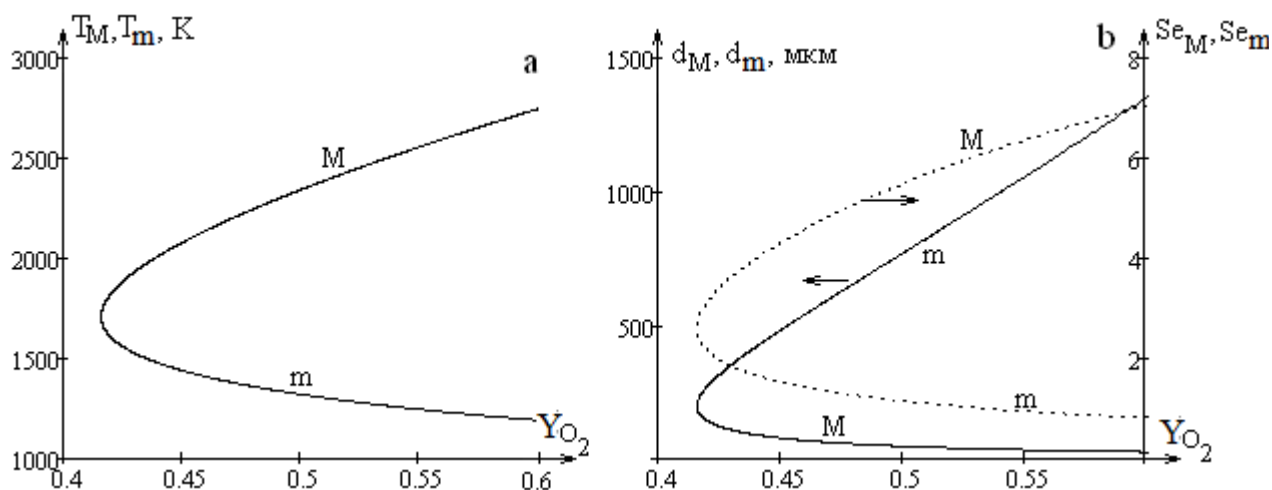


Рис. 3.15. Зависимость максимальной температуры горения и минимальной температуры зажигания углеродной частицы, соответствующих диаметров и диффузионно-кинетического соотношений от концентрации кислорода в газовой смеси (температура газовой смеси $T_g = 293$ К и температура стенок $T_w = 293$ К)

При концентрациях кислорода в нагретом воздухе $Y_{O_2} > 0.15$ максимальная температура горения линейно возрастает с увеличением доли кислорода, как видно из (3.4.1). Однако темп такого роста зависит от многих факторов, в частности кинетических свойств и непосредственно температуры частицы.

Таким образом, уменьшение диаметра, соответствующего максимальной температуре, с увеличением температуры газа в основном определяется согласно (3.4.2) зависимостью

$$d_M \sim \exp\left(\frac{E_1}{2RT_M}\right) \quad \text{или} \quad d_M \sim \exp\left(\frac{E_1}{2R(T_g + C \cdot Y_{O_2})}\right).$$

Оценка числа Семенова Se (диффузионно-кинетического отношения) в момент достижения максимальной температуры показало (рис. 3.13b и рис 3.14b), что $Se_M > 1$, но не $Se_M \gg 1$. Несмотря на высокие значения температуры, диаметр частицы является несколько мал, что говорит о достижении максимальной температуры горения не в диффузионной области, а в переходной.

Интересен также случай зажигания. Как видно из рис. 3.12b, условию экстремума (а также равенству дискриминанта в (3.3.2) нулю) удовлетворяет также и точка m , которая соответствует наименьшей температуре зажигания (начальной температуре частицы) при данных внешних параметрах газовой среды.

На рис. 3.15 представлено влияние концентрации кислорода на максимальную температуру горения и минимальную температуру зажигания углеродной частицы и соответствующие диаметры. Видно, что для наблюдения зажигания углеродной частицы в холодной азотно-кислородной смеси необходимо превышение концентрации кислорода некоторого критического значения. С ростом концентрации естественно минимальная температура зажигания уменьшается при этом соответствующий диаметр сильно зависит от нее.

§ 3.5. Некоторые экспериментальные и теоретические исследования высокотемпературного теплообмена и окисления углеродных частиц

Бабий [41] провел экспериментальные исследования температуры горящих частиц антрацита размером от 150 мкм до 800 мкм. Объемное содержание кислорода в составе газа варьировался в пределах 5-21%, температура газа изменялась от 1200 до 1600 К, причем температура стенок реакционной камеры отличалась от температуры газа не более чем на 10-30 К.

В результате экспериментальные данные были описаны единым уравнением, отражающим зависимость перепада температуры между горящей угольной частицей и газом от размера частицы d , температуры газа T_g и относительной массовой концентрации кислорода Y_{O_2} в нем [4, 41]:

$$T_{bur} - T_g = 6.23 \cdot (1900 - T_g)^{0.74} d^{-0.16} Y_{O_2}. \quad (3.5.1)$$

Длительность воспламенения сухого коксового остатка частиц пыли антрацита может быть описана зависимостью [41]

$$t_{ind} = 1.105 \cdot 10^{10} k_{ik} \frac{\rho_{coal} d^{1.2}}{T_g^3} \left(\frac{0.23}{Y_{O_2}} \right)^{0.15}. \quad (3.5.2)$$

Здесь начальный диаметр подставляется в м, температура газа в К, плотность частицы в кг/м³, концентрация в относительных единицах, время измеряется в секундах.

Время по (3.5.2) включает собой сумму времени прогрева частицы до воспламенения летучих t_{ig} , времени горения летучих t_{bg} и времени прогрева коксовой частицы t_{ik} :

$$\begin{aligned} t_{ind} &= t_{ig} + t_{bg} + t_{ik}, \\ t_{ig} &= k_{ig} \cdot 5.3 \cdot 10^{14} \frac{d^{0.8}}{T_g^4}, \\ t_{bg} &= k_{bg} \cdot 0.5 \cdot 10^6 g^2. \end{aligned}$$

Здесь величины k_{ig} , k_{bg} , k_{ik} – эмпирические константы (табл. 3.8).

Для многих углей показано [41], что время прогрева коксовой частицы существенно меньше суммы времен первых двух стадий. Например, для частицы березовского угля диаметром от 400 – 500 мкм при воспламенении в воздухе с

Таблица. 3.8

Характеристики различных марок углей

Марка	Y_C	A_p	ρ_{coal}	ρ	k_{ig}	k_{bg}	k_{ik}	k_{bk}
Антрацит (донецкий)	94.5	4.6	1550	1450	—	—	1.60	1.00
Газовый (донецкий)	80.6	4.9	1265	840	0.82	1.42	1.03	0.80
Коксовый (донецкий)	88.0	3.4	1250	1020	1.06	1.13	0.92	0.70
Жирный (донецкий)	84.3	10.4	1340	1090	0.89	1.13	0.80	0.60
Тощий (донецкий)	91.4	4.7	1385	1275	—	—	1.20	0.90
Березовский	71.4	4.7	985	445	1.0	1.25	1.35	1.40

Y_C – содержание углерода, %; A_p – зольность, %; ρ_{coal} – плотность угля, кг/м³; ρ – плотность коксового остатка частицы, кг/м³.

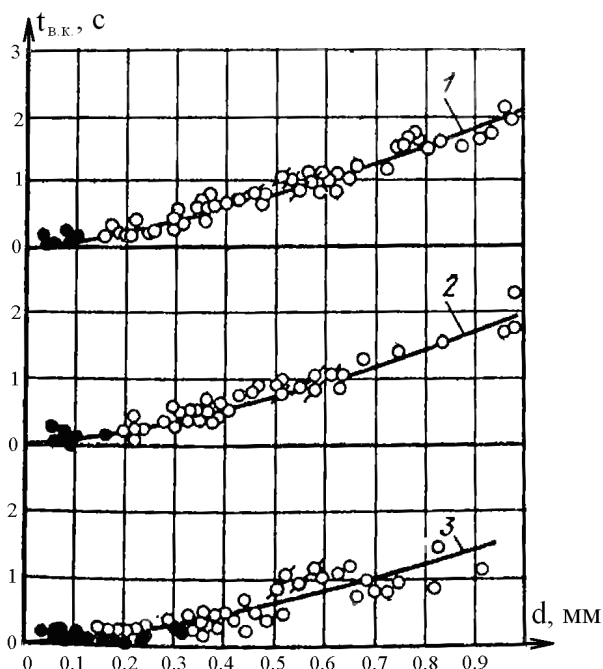


Рис. 3.16 Зависимость длительности воспламенения частиц антрацита АШ от их начального размера при различных концентрациях кислорода Y_{O_2} в газе ($T_g = 1400$ К): 1) 5.5%; 2) 11%; 3) 23%. Сплошная – по уравнению (3.5.2)

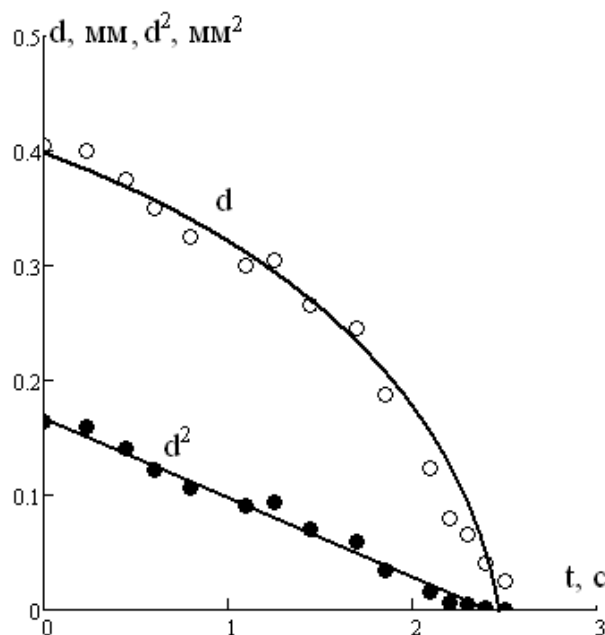


Рис. 3.17. Изменение среднеарифметического размера частицы антрацита АШ по мере ее выгорания ($T_g = 1600$ К, $Y_{O_2} = 23\%$) [41]

температурой 1400 К время прогрева коксовой частицы $t_{н.к.}$ изменяется в пределах 0.2 – 0.4 с, когда полное время воспламенения – от 0.5 до 0.7 с.

Зависимость (3.5.2) получена экспериментально (рис. 3.16) и может быть использована при неизменным внешних условиях для крупных частиц. Она показывает слабую зависимость от концентрации кислорода в газе и весьма сильную – от температуры среды.

Обработка экспериментальных данных в интервале относительных массовых концентраций от 23 до 98% и размеров частиц от 100 мкм до 10 мм в предположении горения частиц в диффузионном режиме позволила авторам [41] предложить экспериментальную формулу для расчета времени выгорания коксовых частиц угольной пыли:

$$t_{bur} = 2.31 \cdot 10^6 k_{bk} \frac{100 - A_p}{100} \frac{\rho d^2}{T_g^{0.9} Y_{O_2}}, \quad (3.5.3)$$

где начальный диаметр d_b подставляется в м, температура газа T_g в К, начальная плотность частицы ρ_b в кг/м^3 , относительная массовая концентрация в относительных единицах; время измеряется в секундах, A_p – процентное содержание золы в коксе.

Теоретическая формула, полученная в предположении диффузионного режима горения, имеет вид

$$t_{bur} = \frac{d^2}{K_{bur}},$$

$$K_{bur} = 4NuD_g \frac{\rho_g \mu_c}{\rho \mu_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2 + k_v + U_{sf}} Y_{O_2}.$$

Исследования показывают, что для частиц $d < 200$ мкм и $T_g > 1800$ К скорости витания малы и число Нуссельта близко к 2. Константы k_1 и k_2 близки между собой, а также $k_v, U_{sf} \ll k_1, k_2$. В этом случае

$$K_{bur} = \frac{9}{2} D_g \frac{\rho_g}{\rho} Y_{O_2}.$$

Например, экспериментальное значение для частицы 0.4 мм (рис.3.17) составляет $7.0 \cdot 10^{-2}$ мм²/с. Когда расчетное составляет $7.3 \cdot 10^{-2}$ мм²/с.

Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в газовой смеси (при горении углеродной частицы в воздухе) описывается формулами

$$D_{O_2} = 0.16 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T_g}{273} \right)^{1.9} \quad [41],$$

$$D_{O_2} = 0.18 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T_g}{273} \right)^{1.75} \quad [26].$$

Тогда время горения можно оценить следующими формулами

$$t_{bur} = 0.65 \cdot 10^6 \frac{\rho d^2}{T_g^{0.75} Y_{O_2}}, \quad t_{bur} = 1.67 \cdot 10^6 \frac{\rho d^2}{T_g^{0.9} Y_{O_2}},$$

что хорошо согласуется с экспериментально найденной (3.5.3).

Время выгорания крупных фракций антрацитовый пыли прямо пропорционально квадрату начального размера угольных частиц (рис. 3.18, 3.19) и довольно слабо зависит от температуры газовой среды. Это говорит о диффузионном режиме горения. При снижении концентрации кислорода в газе с 23 до 11% горение частиц размером ниже 100 мкм уже при температурах газа ниже 1600 К переходит в кинетический режим, причем время выгорания их возрастает в несколько раз по сравнению с временем горения в диффузионном режиме. При этом температура угольных частиц мало отличается от температуры газовой среды.

Крупные частицы антрацита выше 150 мкм и при сравнительно низких температурах газа (1200 – 1400 К) выгорают в диффузионном режиме до очень малых размеров – 20 мкм и ниже. Для таких частиц (рис. 3.19) наблюдается так называемый гистерезисный режим горения: для некоторого интервала размеров частиц существуют два уровня температур устойчивого теплового равновесия. Если частица каким-либо образом выведена на верхний уровень температур, то она будет выгорать в диффузионном режиме до очень малых размеров. Если вначале частица не достигла диффузионного режима горения, то при тех же внешних условиях угольная частица медленно будет выгорать в кинетическом режиме.

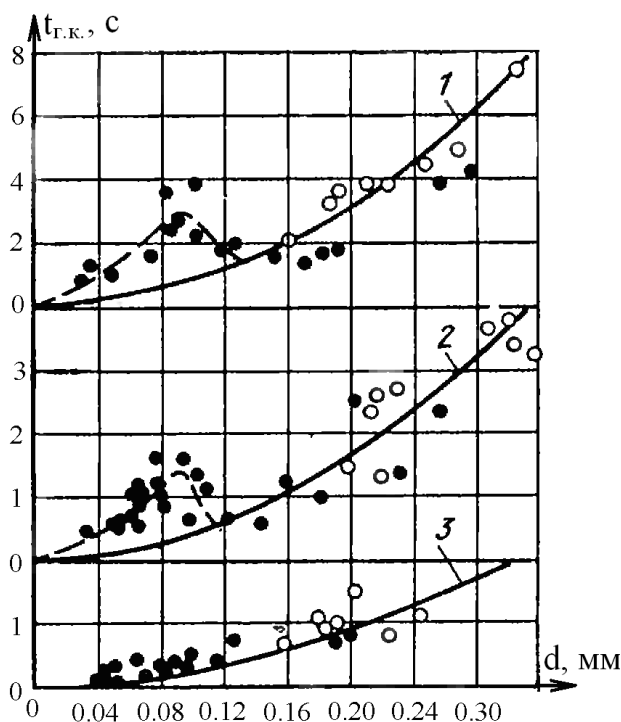


Рис. 3.18. Зависимость длительности выгорания мелких частиц пыли антрацита АШ от их начального размера при различных концентрациях кислорода Y_{O_2} в газе ($T_g = 1600$ К): 1) 5.5%, 2) 11% 3) 23%. Сплошная – по уравнению (3.5.3), пунктир – экспериментальная кривая [41]

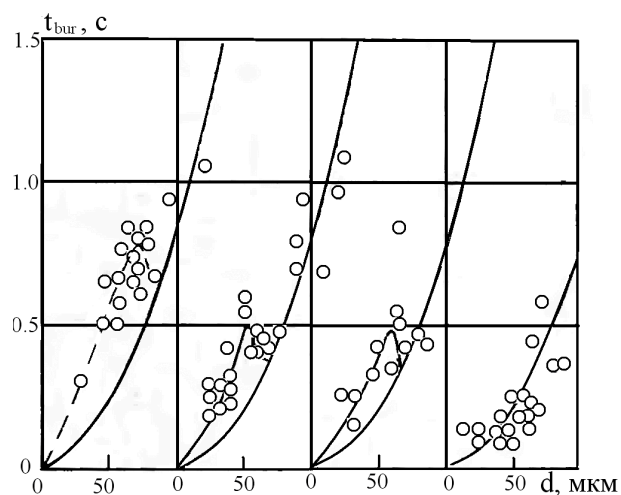


Рис. 3.19. Зависимость времени горения от начального размера частиц антрацита при концентрации кислорода $Y_{O_2} = 5.5\%$ и температуре газа T_g 1) 1550 К, 2) 1650; 3) 1700 К, 4) 1750 К. Сплошная – по уравнению (3.5.3), пунктир – экспериментальная кривая [41]

Как показали измерения с помощью цветового пирометра [41], температура горящих антрацитовых и коксовых частиц, при движении в кислороде, составила в среднем около 2700 К, для отдельных частиц наблюдались отклонения от этого значения примерно на ± 150 К.

При движении горящих угольных частиц (для антрацита и азейского угля) в воздушной среде уровень их температур оказался равным 1980-2030 К [41]. Разброс температур от среднего значения при этом составил 100-150 К.

Установить какую-либо зависимость температуры горящих частиц от температуры воздушной среды, в которой они двигались, не удалось [41]. При изменении температуры воздуха в камере от 300 до 670 К средняя температура частиц изменялась лишь на 30 К.

В работе [5] для частицы электродного угля диаметром 100 мкм в предположении, что пористость составляет только 10%, расчеты показали, что даже в этом случае доля внутреннего реагирования составляет примерно 50%.

Для температур до 1200-1500 К характерно значительная разработка поверхностного слоя и существенная его неоднородность [18]. В слое толщиной 1.5 мм графита марки ВТМ-4 для температур до 1500 К значение удельной пористости изменяется от $53 \cdot 10^3$ до $8.5 \cdot 10^2$ м²/кг (исходной), что при средней пористости 1600–1700 кг/м³ соответствует изменению удельной поверхности F_v от

$8 \cdot 10^7$ до $1.4 \cdot 10^6$ м²/м³. При температурах от 1700-2400 К удельная пористость не превышает $1.6 \cdot 10^7$ м²/м³ и реакция протекает по сути у поверхности. Принципиальных различий для различных графитов нет, но численные значения удельной пористости отличаются.

§ 3.6. Горение и реакционная способность угольных частиц

Исследование природы механической неполноты сгорания и состава продуктов сгорания пылеугольного топлива является актуальной задачей для металлургии и топливной энергетики [29, 86, 87]. Как известно, механическая неполнота сгорания определяется массой несгоревшего угля в продуктах сгорания [88]. В результате горения угольных частиц и уменьшения их диаметра и плотности до критических значений происходит их самопроизвольное погасание. После чего горение происходит в кинетическом режиме. Поэтому при расчете времени сгорания угольных частиц необходимо, во-первых, знать критические диаметры воспламенения, которые могут быть меньше начального размера, во-вторых, критические диаметры и плотности, при которых происходит самопроизвольное погасание, в-третьих, области горения частиц.

Поскольку разные марки угля отличаются по свойствам [4, 41], то для полного его сгорания нужно выбирать оптимальный режим горения. Уголь разных марок имеют разные свойства. Очевидно, что при сжигании эти отличия будут обязательно проявляться и их необходимо знать и учитывать при подборе топлива и выборе режимов сжигания.

Предположим, что поверхности угольной частицы протекают лишь две основные гетерогенные реакции



Изменение средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением в результате протекания химических реакций, теплообменом частицы с газом и стенками реакционной установки [20, 44]:

$$\frac{c\rho d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2)(1 - A_p) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2s} - T(t=0) = T_b, \quad (3.6.1)$$

$$- \alpha(T - T_g) - U_{s0} \rho_{gs} c_g T_g - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

где c – удельная теплоемкость частицы, Дж/(кг·К); ρ , ρ_{gs} – плотности угольной частицы и окружающего газа у поверхности частицы, кг/м³; d – диаметр частицы, м; T_b – начальная температура частицы, К; Q_1 , Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кгО₂; A_p – зольность угля; k_1 , k_2 – константы скоростей химических реакции (I) – (II); ρ_{gs} – плотность угольной частицы, кг/м³; T , T_g – температуры поверхности частицы, окружающего газа и окружающих тел, К; α – коэффициент теп-

лообмена частицы с газом, Вт/(м²·К); ε – коэффициент черноты частицы; $Y_{O_2,s}$ – относительная массовая доля кислорода в газе у поверхности частицы.

Наличие золы в угле уменьшает массовую долю углерода, вступающего в реакцию. Если A_p – массовая доля золы (в %), то уменьшение массы углерода связано со скоростью уменьшения диаметра и плотности частицы:

$$\frac{\partial(m_c)}{\partial t} = \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \frac{\partial \left(\frac{\pi}{6} \rho d^3 \right)}{\partial t}$$

или
$$\frac{\partial(m_c)}{\partial t} = \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) d^3 \frac{\pi}{6} \frac{\partial(\rho)}{\partial t} + \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \frac{\pi}{2} \rho d^2 \frac{\partial(d)}{\partial t}.$$

На основе законов химической кинетики и сохранения массы, аналогично подходу в работе [19, 20], следует, что при всех прочих условиях наличие золы увеличивает скорости изменения диаметра и плотности частицы кокса со временем.

Уменьшение диаметра частицы со временем обусловлено химическими реакциями (I) и (II) на ее внешней поверхности [20, 44]:

$$-\left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \quad d(t=0) = d_b. \quad (3.6.2)$$

Уменьшение плотности частицы со временем в результате протекания реакций внутри пор происходит согласно закону [20, 44]:

$$-\left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s}, \quad \rho(t=0) = \rho_b. \quad (3.6.3)$$

Реагирование внутри пор частицы определяется эффективной константой внутреннего реагирования k_v , которая определяется порозностью частицы χ и удельной поверхностью пор F_v [4]:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v cth Se_v - 1), \quad Se_v = \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4D_v}}, \quad (3.6.4)$$

$$D_v = \chi^2 \cdot D_g, \quad D_g = D_{g0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \frac{P_0}{P}, \quad \chi = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}}, \quad \frac{F_v}{F_{v0}} = \frac{\chi(1 - \chi)}{\chi_b(1 - \chi_b)},$$

где Se_v – внутренний критерий Семенова, определяющий внутри пор отношение скорости реагирования кислорода к его массопереносу; D_v , D_g – коэффициенты диффузии кислорода внутри пор и в окружающем газе, м²/с; F_v – удельная поверхность пор (общая поверхность пор в единице объема частицы), м⁻¹; F_{v0} и χ_0 – начальная удельная поверхность пор и порозность; ρ_{real} – плотность сплошного вещества частицы, кг/м³.

Тепломассообмен и химическое преобразование углеродных частиц на их поверхности в воздухе нужно рассматривать с учетом стефановского течения, возникающего в результате появления на поверхности частицы новых масс га-

зообразных продуктов химических реакций (I) – (II) и направленного от поверхности частицы.

С учетом реагирования в порах и стефановского течения концентрация кислорода у поверхности частицы определяется согласно выражению [20, 44]:

$$Y_{O_2,s} = Y_{O_2,0} (1 + Se)^{-1},$$

$$Se = Se_1 + Se_2 + Se_{sv} + Se_{sf}, \quad Se_1 = \frac{k_1}{\beta}, \quad Se_2 = \frac{k_2}{\beta}, \quad Se_{sv} = \frac{k_v}{\beta}, \quad Se_{sf} = \frac{U_{s0}}{\beta},$$

$$U_{s0} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left((k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \right) \left(\frac{\beta}{\beta + k_1 + k_2 + k_v} \right) Y_{O_2,0}, \quad \beta = \frac{D_g Sh}{d}.$$

Здесь Se – общий критерий Семенова, который показывает роль кинетики реакций на поверхности и внутри углеродной частицы, стефановского течения относительно массопереноса окислителя в газе; U_{s0} – массовая скорость стефановского течения, м/с;

При $Se \ll 1$ концентрация кислорода на поверхности отличается несущественно от ее значения в газе, реакции протекают в кинетической области. При $Se \gg 1$ концентрация кислорода на поверхности частицы зависит от диаметра $Y_{O_2,s} = Y_{O_2,0} / Se$, реакции протекают в диффузной области.

Рассмотрим динамику изменения температуры, диаметра и плотности одиночной пористой углеродной частицы (рис. 3.20). Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводит к медленному росту квазистационарной температуры горения. За счет теплотерь излучением с уменьшением диаметра частицы общие теплотери увеличиваются не так быстро, как тепловыделение за счет увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности частицы. При определенном размере частицы и достижении максимальной температуры горения (т. m) эти скорости сравниваются. Дальнейшее понижение температуры горения связано с преобладающим увеличением общих теплотерь над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы. Во время протекания высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю. Следовательно, для определения температуры горения частицы можно применить стационарную задачу теплопроводности.

При достижении критических значений d_e и ρ_e резко уменьшается температура частицы, и скорость реагирования пористой углеродной частицы существенно падает. Происходит переход на низкотемпературный режим окисления частицы.

Из рис. 3.20 видно, что для пористых частиц, когда изменение плотности в процессе горения существенно, линейно изменяется со временем не квадрат диаметра, как обычно следует из диффузионного режима горения, а произведение квадрата диаметра частицы на ее плотность. В этом случае наклон кривых (рис. 3.20d) не зависит от начальных значений диаметра и плотности. Поэтому имеет смысл ввести новую константу горения частицы.

Полное время выгорания углеродной частицы в этом случае состоит из времени горения в диффузионной и кинетической областях

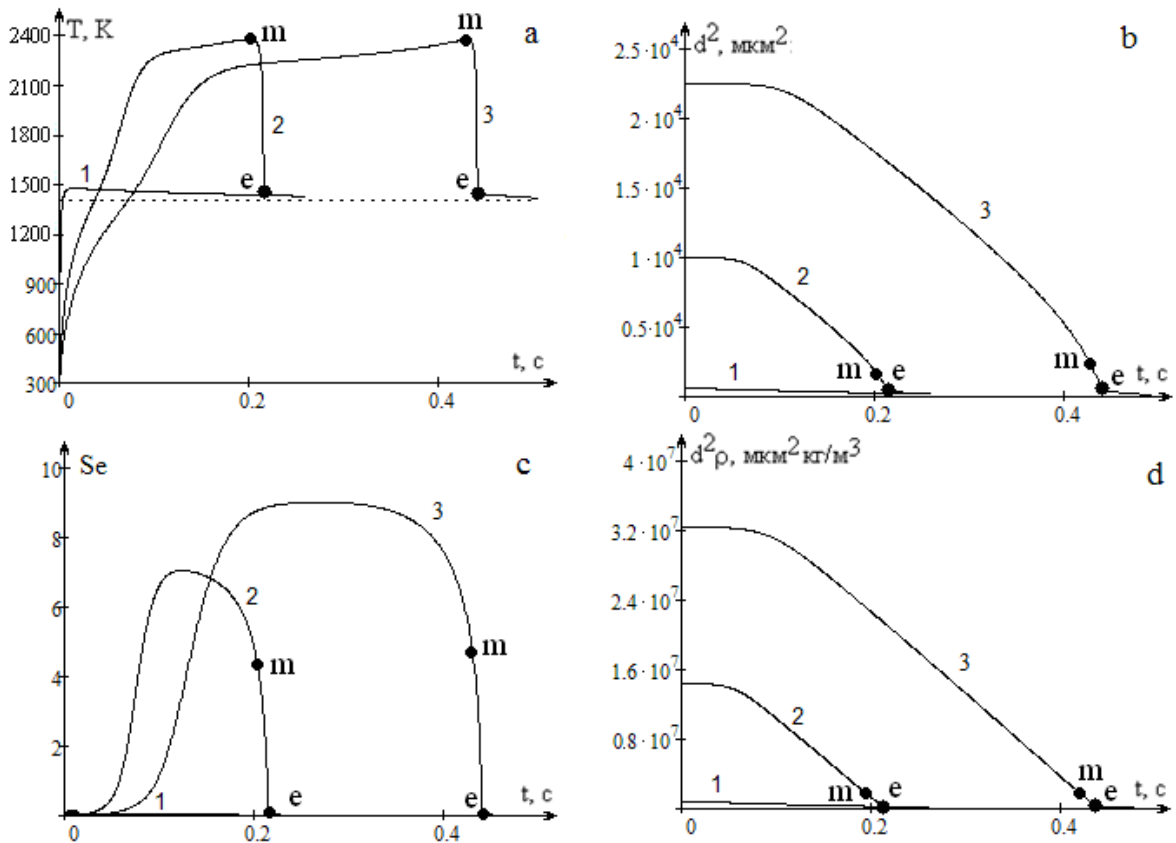


Рис. 3.20. Временные зависимости температуры, квадрата диаметра, числа Семенова и произведения плотности на квадрат диаметра пористой углеродной частицы (кривая 1 – начальный диаметр 25 мкм; 2 – 100 мкм, 3 – 150 мкм. Расчет по (1)-(3). $T_{g\infty}=T_w=1400$ К, $F_{v0}=2 \cdot 10^5$ м⁻¹; $Y_{O_2,0}=0.23$, $T_b=300$ К, $A_p=0$

$$t_{bur} = \frac{(\rho_b d_b^2 - \rho_e d_e^2)}{K_D} + \frac{\rho_e d_e}{K_K}.$$

Здесь K_D и K_K – константы горения в диффузионной и кинетической областях.

Исследования [20, 44] показали, что на протяжении всего процесса число Семенова $Se_v > 5$, что позволяет представить константу внутреннего реагирования k_v (3.6.4) независимую от размера частицы в виде:

$$k_{v0} \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}.$$

Расчеты проводились при следующих параметрах: $E_1 = 140$ кДж/моль, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, $\rho = 1440$ кг/м³, $\chi = 0.1$, $D_{g0} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $\rho_{g0} = 0.277$ кг/м³; $T_0 = 1273$ К, $c_{g0} = 1185$ Дж/(кг·К). Давление газовой смеси $P = 1$ атм.

Константа и время горения частицы угля. Экспериментальное определение k_{bk} в экспериментально полученной зависимости (3.5.3) для конкретно используемых углей продолжается и в настоящее время, например, при вдувании пылеугольного топлива в доменные печи на ММК им. Ильича. Автор для определения специфики выгорания частиц данной марки угля ввел величину реакционной способности $R = 1/k_{bk}$.

Величина реакционной способности угля должна учитывать параллельное образование оксидов углерода, пористость угля, наличие стефановского потока.

Для его аналитического обоснования проведем анализ дифференциальных уравнений для диаметра и плотности углеродной частицы (3.6.2) и (3.6.3) в диффузионной области в виде:

$$-\left(\frac{100 - A_p}{100}\right) \rho \frac{\partial(d^2)}{\partial t} = 4 \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} D_g Sh \rho_g Y_{O_2} \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})}, \quad (3.6.5)$$

$$-\left(\frac{100 - A_p}{100}\right) d^2 \frac{\partial(\rho)}{\partial t} = 6 \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} D_g Sh \rho_g Y_{O_2} \frac{(k_1 + 2k_2)k_v}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})(k_1 + k_2)}, \quad (3.6.6)$$

$$d(t=0) = d_b, \quad \rho(t=0) = \rho_b.$$

Суммируя оба уравнения (3.6.5) и (3.6.6) в результате получим общий закон изменения величины ρd^2 со временем

$$-\left(\frac{100 - A_p}{100}\right) \frac{\partial(\rho d^2)}{\partial t} = \frac{4\mu_c}{\mu_{O_2}} D_g Sh \rho_g Y_{O_2} \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right).$$

Предположив, что правая часть не зависит от времени, интегрирование приводит к соотношению для определения времени горения частицы кокса угля:

$$\rho_b d_b^2 - \rho_e d_e^2 = K_D t_{bur}.$$

Здесь принято, что в начале горения размер и плотность частицы близки к начальным значениям, а в конце горения – к диаметру и плотности погасания.

Как видно из рис. 3.20, для диаметров частиц выше 100 мкм справедливо $\rho_b d_b^2 \gg \rho_e d_e^2$. Поэтому в дальнейшем пренебрежем $\rho_e d_e^2$.

Теоретическая формула для времени горения, таким образом, полученная в предположении диффузионного режима горения, имеет вид

$$t_{bur} = \frac{\rho_b d_b^2}{K_D}, \quad (3.6.7)$$

$$\text{где } K_D = \left(\frac{100 - A_p}{100}\right)^{-1} \frac{4\mu_c}{\mu_{O_2}} D_g Sh \rho_g Y_{O_2} \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right). \quad (3.6.8)$$

Исследования показывают, что для частиц $d < 200$ мкм и $T_g > 1800$ К скорости витания малые и число Шервуда близко к 2. Константы k_1 и k_2 близки между собой, а также, $k_v, U_{sf} \ll k_1, k_2$. В этом случае

$$K_D = \left(\frac{100 - A_p}{100}\right)^{-1} \frac{9}{2} D_g \rho_g Y_{O_2}. \quad (3.6.9)$$

Например, экспериментальное значение K_D для частицы антрацита АШ диаметром 0.4 мм и плотностью $\rho_b = 1440$ кг/м³ (рис.3.21а) составляет 100 (кг/м³·мм²)/с. Когда расчетное по (3.6.9) составляет 114 (кг/м³·мм²)/с. Принято $D_{g0} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $\rho_{g0} = 0.277$ кг/м³ при $T_0 = 1273$ К; $n = 1.75$. Для антрацита

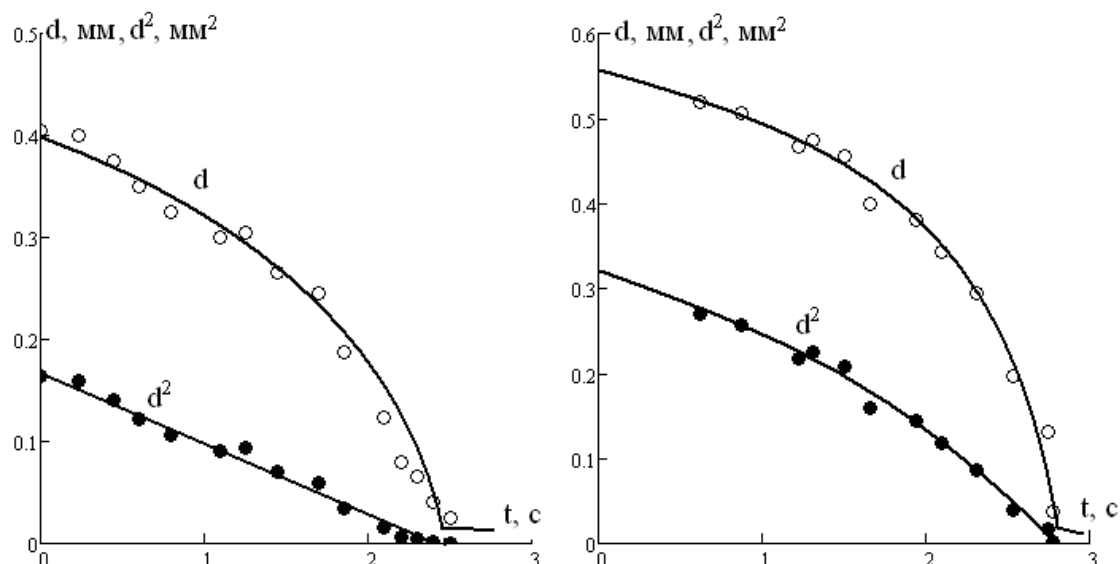


Рис. 3.21. Изменение среднего арифметического размера частицы по мере ее выгорания в воздухе[41]:

а) антрацит АШ, $\rho_b = 1440 \text{ кг/м}^3$, $\chi = 0.065$, $A_p = 4.6\%$, $T_{bur} = 2200 \text{ К}$, $T_g = 1600 \text{ К}$.

б) кокс назаровского угля, $\rho_b = 424 \text{ кг/м}^3$, $\chi = 0.51$, $A_p = 8.8\%$, $T_{bur} = 2100 \text{ К}$, $T_g = 1400 \text{ К}$

пористость угля мала. Следовательно, плотность частицы практически не изменяется.

Для кокса назаровского угля характерна высокая пористость. Поэтому изменение пористости частицы в процессе горения существенно. Из рис. 3.21b видно, что квадрат диаметра не изменяется линейно со временем. Для оценки скорости изменения плотности частицы разделим друг на друга выражения (3.6.5) и (3.6.6). В результате получим:

$$\frac{d^2 \partial(\rho)}{\rho \partial(d^2)} = \frac{3}{2} \frac{k_v}{k_1 + k_2} \approx \frac{3}{2} \sqrt{\frac{F_v D_v}{k_1 + k_2}}.$$

После интегрирования имеем зависимость плотности частицы от ее текущего диаметра частицы при ее горении:

$$\rho = \rho_b \left(\frac{d}{d_b} \right)^{2 \cdot \frac{3}{2} \sqrt{\frac{F_v D_v}{k_1 + k_2}}}. \quad (3.6.10)$$

На рис. 3.22a и 3.22b представлены расчетные значения плотности частицы и произведения плотности на квадрат диаметра частицы кокса назаровского угля. Видно, что в этом случае величина ρd^2 является линейной функцией со временем. Из рис. 3.22b величина K_D составляет $52 \text{ (кг/м}^3 \cdot \text{мм}^2 \text{)/с}$. Когда расчетное по (3.6.9) составляет $108 \text{ (кг/м}^3 \cdot \text{мм}^2 \text{)/с}$, а по (3.6.9) – $122 \text{ (кг/м}^3 \cdot \text{мм}^2 \text{)/с}$.

Используя степенные зависимости коэффициента диффузии кислорода в газе и плотности газа от температуры в виде

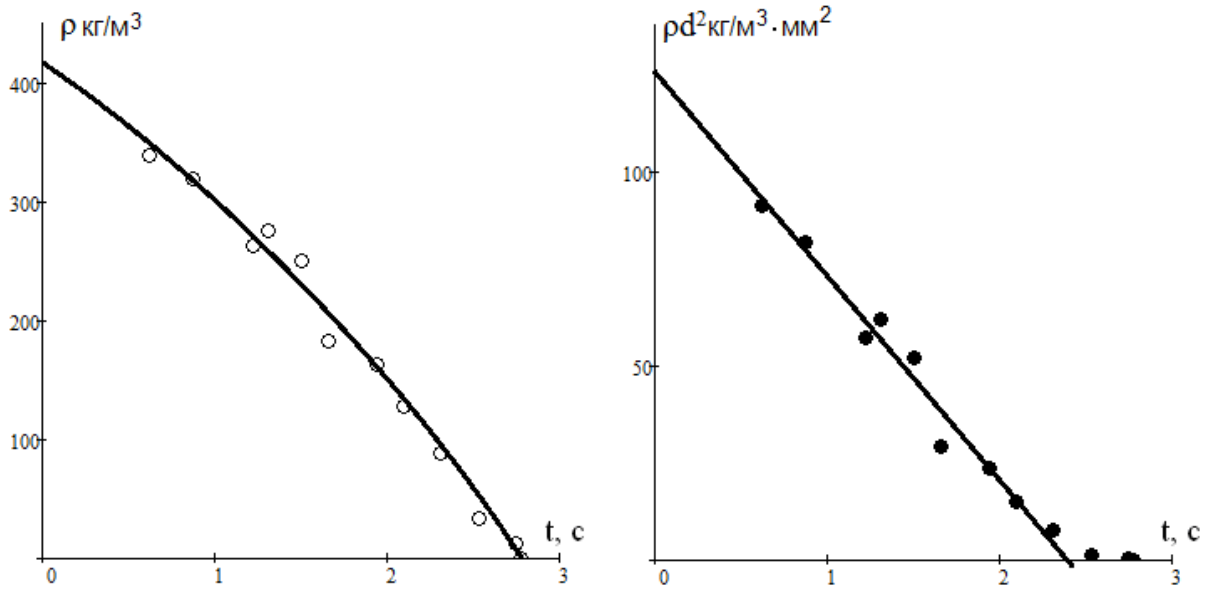


Рис. 3.22. Расчет изменения плотности частицы по уравнению (3.6.10) и комплекса ρd^2 по мере выгорания частицы кокса назаровского угля в воздухе. $d_b = 0.57$ мм, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, $\rho_b = 424$ кг/м³, $\chi = 0.51$, $A_p = 8.8\%$, $T_{bur} = 2100$ К, $T_g = 1400$ К; $E_1 = 68000$ Дж/моль

$$D_g = D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^n \quad \text{и} \quad \rho_g = \rho_{g0} \left(\frac{T_0}{T_g} \right)$$

представим время горения (3.6.7), используя (3.6.8), в виде

$$t_{bur} = B \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \frac{\rho_b d_b^2}{T_g^{n-1} Y_{O_2}}. \quad (3.6.11)$$

В более общем случае для величины B имеем следующее выражение

$$B = \left(4 \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} Sh D_{g0} \rho_{g0} \frac{1}{T_0^{n-1}} \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2 + k_v + U_{s0}} \left(1 + \frac{3}{2} \sqrt{\frac{F_v D_v}{k_1 + k_2}} \right) \right)^{-1}. \quad (3.6.12)$$

Если применить приближение (3.6.9), то имеем в этом случае:

$$B_0 = \left(6 \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} Sh D_{g0} \rho_{g0} \frac{1}{T_0^{n-1}} \right)^{-1}. \quad (3.6.13)$$

Как видно из (3.6.12), коэффициент B не зависит явно от температуры газа, концентрации кислорода, размера и плотности частицы, а определяется теплофизическими свойствами газа (воздуха) и кинетическими свойствами угля. Величина B_0 зависит лишь от свойств газовой смеси.

Показатель степени n определяется температурной зависимости коэффициента диффузии кислорода в воздухе. Так, в [41] $D_{g0} = 0.16$ см²/с; $n = 1.9$, а в [26] $D_{g0} = 0.18$ см²/с; $n = 1.75$. Однако, в температурном интервале от 500 до 2200 К рассогласование этих зависимостей незначительно.

Отметим, что уравнение (3.6.11) согласуется с экспериментальной зависимостью (3.5.3), где $n = 1.9$. При этом имеем $B_0 = 1.70 \cdot 10^6$ для частицы кокса

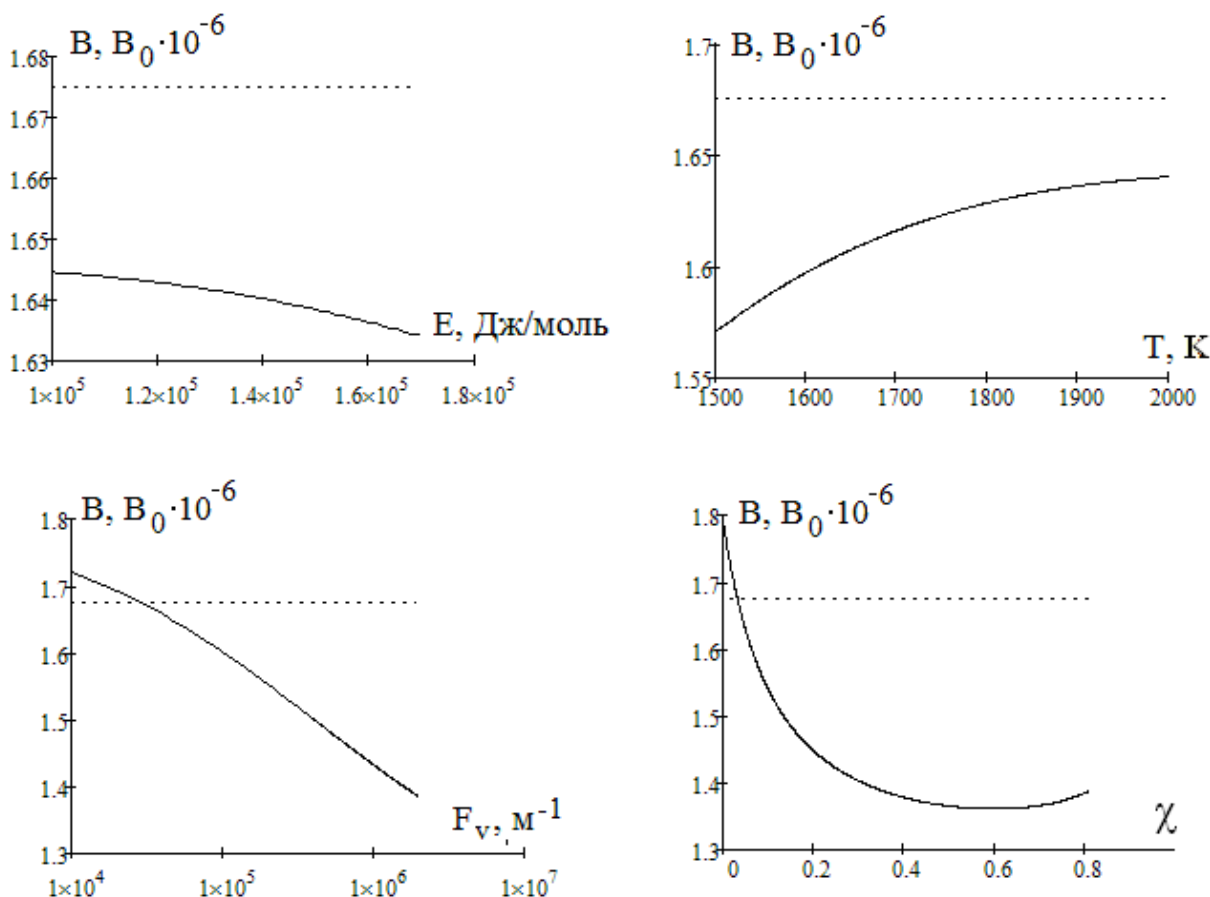


Рис. 3.23. Влияние а) энергии активации, б) температуры частицы, в) удельной поверхности пор, г) пористости частицы на коэффициенты B (сплошная (3.6.12)) и B_0 (пунктир (3.6.13)).

а) $T = 2000 \text{ К}$, $F_v = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 0.065$.

б) $E_1 = 140000 \text{ Дж/моль}$, $F_v = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $\chi = 0.065$.

в) $T = 1600 \text{ К}$, $E_1 = 140000 \text{ Дж/моль}$, $\chi = 0.065$.

г) $T = 1600 \text{ К}$, $F_v = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $E_1 = 140000 \text{ Дж/моль}$

антрацита, что согласуется с экспериментально найденным значением согласно (3.5.3) $B_0 = 2.31 \cdot 10^6$.

Коэффициент реакционной способности угля. Проанализируем как зависит коэффициент B от энергии активации угля, температуры горения угля, удельной поверхности пор и порозности угля. На рис. 3.23 представлены соответствующие зависимости для коэффициентом B и B_0 . Так как параметр B_0 зависит только от свойств газовой смеси, то на рис. 3.23 это горизонтальная линия.

С уменьшение энергии активации коэффициент B , а с ним и время горения слабо увеличивается. Так на примере антрацита АШ при уменьшении энергии активации в два раза значение B изменяется в пределах 0.7%.

Влияние температуры частицы также слабое. Увеличение температуры частицы от 1600 до 2000 К увеличивает коэффициент B и время горения частицы кокса на 2.4%.

Как и следовало ожидать, основное влияние оказывает пористые свойства частицы на коэффициент B . Высокая пористость способствует дополнительно-

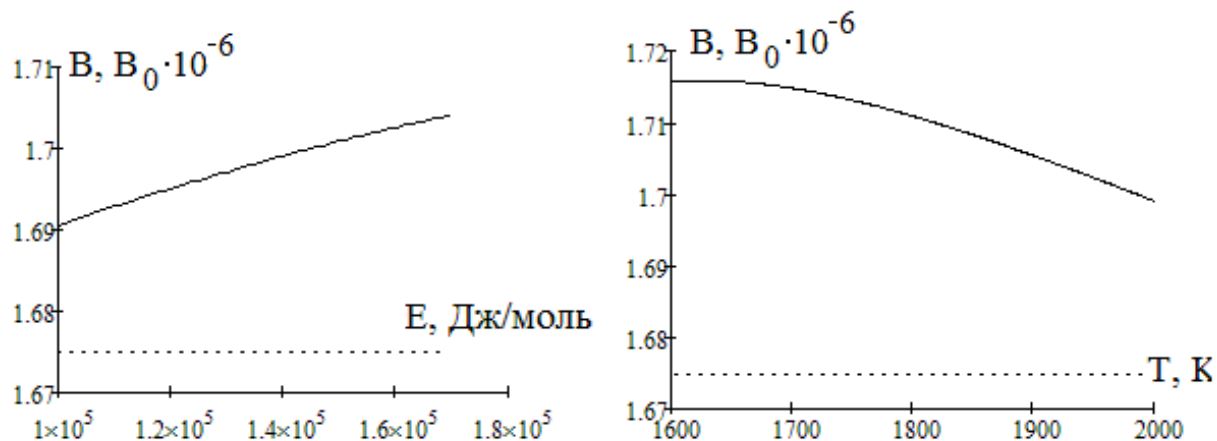


Рис. 3.24 Влияние а) энергии активации, б) температуры частицы на коэффициенты B (сплошная (3.6.12)) и B_0 (пунктир (3.6.13)).

а) $T = 2000$ К, $F_v = 2 \cdot 10^4$ м⁻¹, $\chi = 0.065$.

б) $E_1 = 140000$ Дж/моль, $F_v = 2 \cdot 10^4$ м⁻¹, $\chi = 0.065$

Таблица 3.9

Расчет реакционной коэффициента реакционной способности для коксов различных углей

Коксы	$\rho_{\text{угля}},$ кг/м ³	$\rho_{\text{кокса}},$ кг/м ³	$F_v,$ м ⁻¹	$E_1,$ кДж/моль	k_{bk} экспер.	k_{bk} расчет по (3.6.13)	R_k	B
Антрацит АШ (Донецкий)	1550	1450	$2 \cdot 10^5$	140	1	1	1	1.67
Тощий (Донецкий)	1385	1275	$4 \cdot 10^5$	150	0.9	0.97	1.03	1.60
Назаровский (Канско-Ачинский)	870	424	$4 \cdot 10^6$	75	1.4	0.78	1.28	1.28
Слабоспекающийся (Кузнецкий)	1380	1080	$1 \cdot 10^4$	145	1.05	1.02	0.98	1.67
Сибиргинский (Кузнецкий)	1580	1550	$1 \cdot 10^4$	165	1.30	1.05	0.95	1.72

му реагированию в порах, уменьшению массы углерода и уменьшению времени горения в пределах 20 %.

Для менее пористой коксовой частицы (например, антрацитов) зависимость коэффициента B и времени горения качественно отлична (рис.3.24). Если в выше рассматриваемом случае большую роль играло внутрипористое реагирование, то в этом случае реагирование в порах мало и качественное поведение зависимостей определяется влиянием стефановского течения.

Авторами [41] в зависимости (3.5.3) коэффициент $B_0 = 2.31 \cdot 10^6$ был получен с определенной ошибкой: он определяется в пределах от 1.4 до $3.1 \cdot 10^6$.

Для антрацита АШ при параметрах $E_1 = 140000$ Дж/моль, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, $\chi = 0.065$, $T = 2100$ К имеем величину $B_* = 1.67 \cdot 10^6$. Именно его выберем за определяющий, как это сделано в [41]. Величину

$$R_b = \frac{1}{k_{bk}} = \frac{B_*}{B}. \quad (3.6.14)$$

Определим как реакционную способность кокса угля. Для антрацита АШ реакционная способность угля равна $R_b = 1$.

Для расчета реакционной способности коксов других углей используем параметры, приведенные в табл. 3.9. Представленные результаты говорят о качественном удовлетворительном согласовании с экспериментальными значениями.

Взаимосвязь массы, диаметра и плотности углеродных горящих частиц. Изменение массы углерода в процессе горения (при протекании химической реакции в диффузионной области) имеем

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \pi d^3}{6} \right) = - \left(\frac{100 - A_p}{100} \right)^{-1} \frac{6\mu_c}{\mu_{O_2}} D_g Sh \rho_g Z_{O_2} \frac{(k_1 + 2k_2)}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right).$$

Разделим это уравнение поочередно на уравнение для изменения диаметра и плотности, соответственно (3.6.2) и (3.6.3). В результате имеем

$$\frac{\partial m}{\partial d} = 3 \frac{m}{d} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \text{ и } \frac{\partial m}{\partial \rho} = \frac{m}{\rho} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} \right)^{-1}.$$

После интегрирования с учетом начальных условий имеем (индекс «b» соответствует начальным значениям):

$$\frac{d}{d_b} = \left(\frac{m}{m_b} \right)^{\frac{1}{3(1+A)}} \text{ и } \frac{\rho}{\rho_b} = \left(\frac{m}{m_b} \right)^{\frac{A}{(1+A)}}. \quad (3.6.15)$$

Здесь величина A определяется кинетическими свойствами (константами реакций k_i , энергиями активации) и внутренними свойствами частицы (удельной поверхностью пор F_v (в м^{-1}), коэффициентом диффузии кислорода в порах D_v (в $\text{м}^2/\text{с}$), связанные с пористостью частицы, размерами и извилистостью пор):

$$A = \frac{k_v}{k_1 + k_2} \approx \frac{\sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}}{k_1 + k_2} = \sqrt{\frac{F_v D_v}{k_1 + k_2}} \text{ при } \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4 D_v}} > 5.$$

Если обозначить в (3.6.10) и (3.6.15) показатели степени $a_1 = 1/[3(1+A)]$ и $a_2 = A/[3(1+A)]$, соответственно, то $3a_1 + a_2 = 1$, что отмечено в [84, 85, 90]. Для плотной частицы кокса величина A близка к нулю. Поэтому имеем асимптоту $a_1 = 1/3$ и $a_2 = 0$. Для очень пористой частицы (например, частицы древесного угля при наличии зольного слоя на поверхности) степени стремятся к $a_1 = 0$ и $a_2 = 1$. На рис. 3.25 представлены расчетные зависимости $d/d_b = (m/m_b)^{a_1}$ и $\rho/\rho_b = (m/m_b)^{a_2}$ для пористых частиц нефтяного кокса и spherocarb. Очень хорошо видно влияние пористости частицы кокса в процессе ее выгорания на показатель степени в представленных зависимостях. Небольшие изменения показателя степени (рис. 3.25а) существенно влияют на точность описания экспериментальной зависимости $\rho/\rho_b = (m/m_b)^{a_2}$. При этом из-

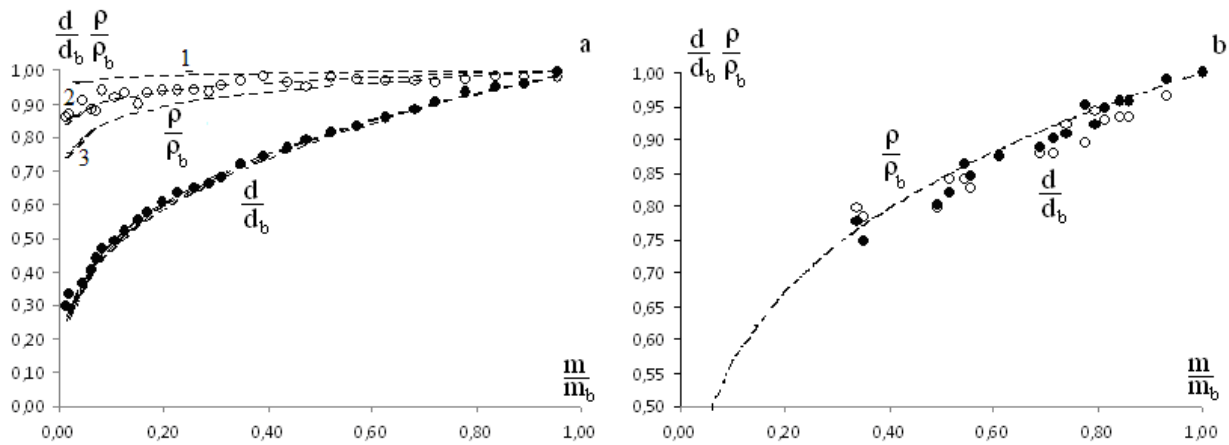


Рис 3.25. Зависимости $d/d_b = (m/m_b)^{a_1}$ и $\rho/\rho_b = (m/m_b)^{a_2}$ для частицы а) нефтяного кокса ($d_b = 77-88$ мкм) и б) spheroscarb ($d_b = 140$ мкм) при горении в воздухе. ●, ○ – эксперимент для плотности и диаметра, соответственно [85, 90]. Степени: а) 1 – $a_1 = 0.33$, 2 – $a_1 = 0.32$, 3 – $a_1 = 0.31$. б) $a_1 = 0.25$

менение относительного диаметра малочувствительно (рис. 3.25а), в отличие от случая более пористых частиц (рис. 3.25б).

Недостатком предложенного подхода является непостоянство показателя степени в зависимостях (3.6.10) и (3.6.15), которая обусловлена зависимостью удельной поверхности пор и коэффициента внутренней диффузии от плотности частицы. Однако, существенных качественных изменений в связи с этим не наблюдается.

На рис. 3.26 представлены результаты расчета для частицы антрацита АШ, которая падает в поле сил тяжести:

$$\frac{dU}{dt} = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho}\right)g - 18 \frac{\rho_g}{\rho} \frac{v_g^2}{d^3} \text{Re} \left(1 + \frac{\text{Re}^{2/3}}{6}\right), \quad U(t=0) = U_b, \quad (3.6.16)$$

где U – скорость частицы относительно газовой смеси, v_g – кинематическая вязкость газа.

После ее зажигания в холодной азотно-кислородной смеси, в процессе ее выгорания диаметр, плотность и, следовательно, пористость частицы изменялась. Величина ρd^2 в режиме горения продолжает уменьшаться линейно и величина константы горения не зависит от начальных размеров частицы. При самопроизвольном погасании диаметр частицы практически не зависит от начального размера, как это было показано в § 3.3.

Интересным результатом является динамика изменения скорости частицы со временем (рис. 3.26), когда скорость достигает максимального значения и уменьшается практически до нуля. Возрастание связано с достижением скорости установившегося движения, а падение – уменьшением скорости седиментации с уменьшением диаметра частицы. Координата движения определяется через мгновенную скорость частицы:

$$dx/dt = U, \quad U(t=0) = U_b.$$

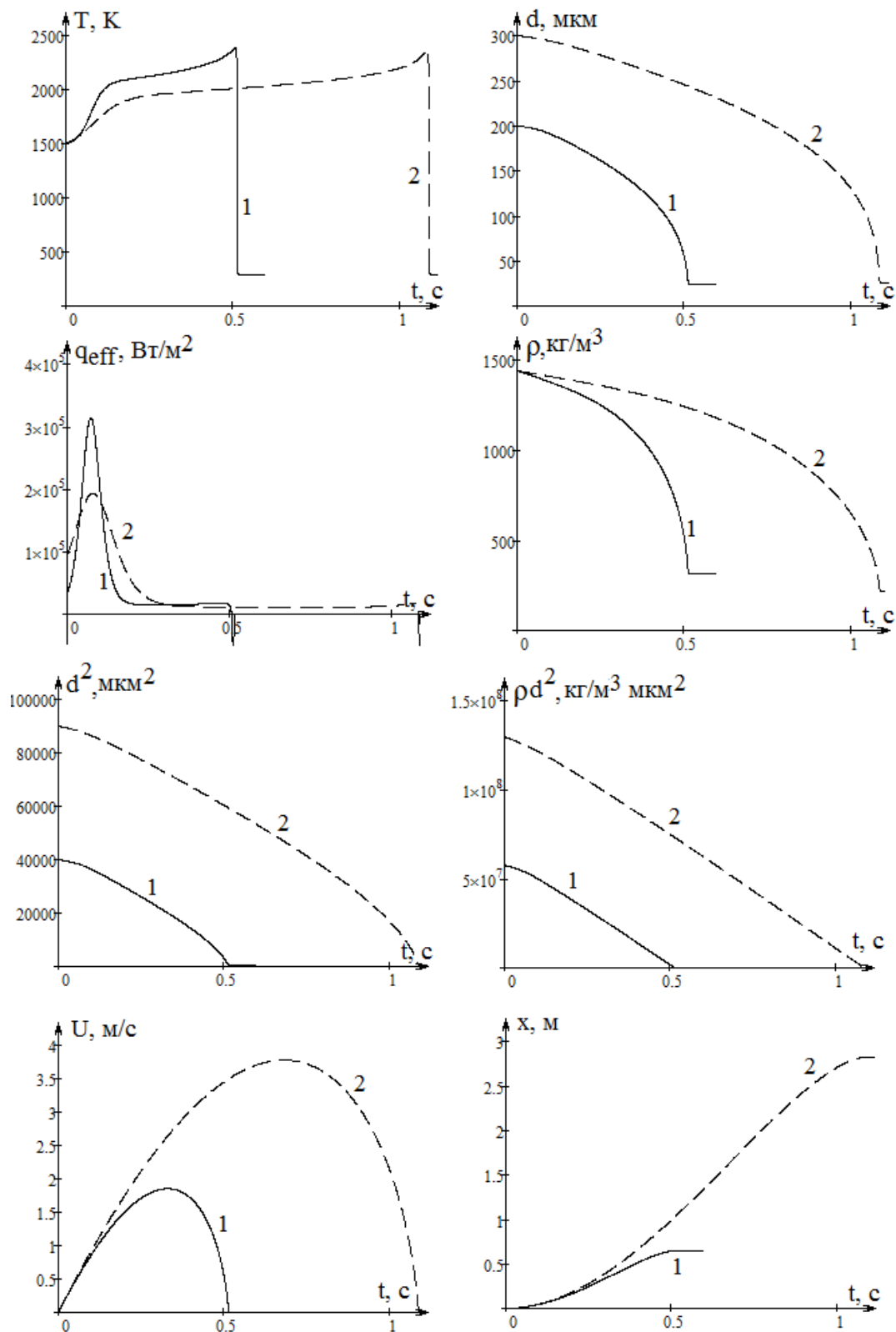


Рис. 3.26. Зажигание частицы антрацита АШ диаметром 1) 200 и 2) 300 мкм в азотно-кислородной смеси ($Y_{O_2} = 0.5$) температуры $T_g = 293$ К. Температура стенок $T_w = 293$ К. Начальная удельная поверхность пор $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, коэффициент внутренней диффузии кислорода $D_v = \chi^2 D_g$

§ 3.7. Аналитическое определение критических условий и времени воспламенения углеродной частицы

При применении экспериментальной зависимости (3.5.2) следует обращать внимание, что она может быть использована при неизменным внешних условиях для достаточно крупных частиц (более 150 мкм). Она показывает слабую зависимость от концентрации кислорода в газе и весьма сильную – от температуры среды.

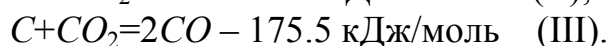
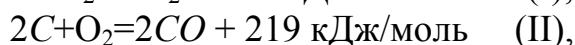
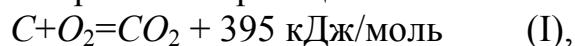
Основной характеристикой теплового воспламенения есть величина периода индукции. Тодес [2, 4, 42] определял его как время достижения максимума скорости реакции в изотермических условиях (одновременно достигается максимум разогрева). Для аналитического поиска периода индукции накладывалось условие достижения точки перегиба на временной зависимости температуры частицы (условие Тодеса):

$$\left. \frac{d^2 T_2}{d\tau^2} \right|_{\tau=\tau_{\text{дт}} \tilde{m}} = 0, \quad \left. \frac{d^3 T_2}{d\tau^3} \right|_{\tau=\tau_{\text{дт}} \tilde{m}} > 0.$$

Однако ввиду того, что в данной точке температура частицы достаточно высока, то для приближенной оценки периода индукции принимают время достижения бесконечно большой температуры при протекании химической реакции в кинетической области.

На практике под периодом индукции понимают время, когда яркость воспламеняющейся частицы перестает меняться, или время протекания процесса от начала разогрева частицы до момента появления внешних признаков реакции горения.

Рассмотрим одиночную пористую углеродную частицу. Химическое взаимодействие углеродной частицы с кислородом сухого воздуха можно представить в виде следующих гетерогенных реакций:



Изменение средней по всему объему 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 :

$$\frac{c_c \rho_c d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (3.7.1)$$

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

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

Удельная теплоемкость угля, как отмечено в [4], в процессе воспламенения может меняться в несколько раз. В дальнейшем использовалась температурная зависимость удельной теплоемкости для графита [26]:

$$c_c = \frac{1}{0.012} (17.15 + 4.27 \cdot 10^{-3} T - 5.79 \cdot 10^{-5} T^{-2}) \quad \text{при } T = 298\text{--}2300 \text{ К.}$$

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

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) (1 - A_p) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2s} - Q_3 k_3 (1 - A_p) \left(1 + \frac{k_v}{k_3} \right) \rho_{gs} Y_{CO_2s} - Q_3 k_3 (1 - A_p) \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s},$$

где Q_1, Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кгO₂, Q_3 – тепловой эффект химических реакций (III), рассчитанный на единицу массы углекислого газа, Дж/кгCO₂, A_p – зольность угля.

Первое слагаемое описывает химическое тепловыделение на единицу внешней поверхности в реакциях (I) и (II), второе – химическое теплоспоглощение в реакции (III) на внешней поверхности и внутри пор за счет диффузии углекислого газа внутрь частицы, третье – химическое теплоспоглощение в реакции (III) внутри пор за счет реагирования углекислого газа, как продукта реакции (I).

В результате реакций (I) – (III) происходит уменьшение со временем диаметра d за счет поверхностных реакций и плотности ρ_c пористой частицы за счет реагирования внутри пор [6]:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = - \frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_c} Y_{O_2s} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \rho_{gs} Y_{CO_2s}, \quad (3.7.2)$$

$$\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_c}{\partial t} = - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2s} - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2s}, \quad (3.7.3)$$

$$d(t=0) = d_b, \quad \rho_c(t=0) = \rho_{cb},$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad k_3 = k_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right), \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T},$$

где k_1, k_2, k_3 – константы химических реакций (I) – (III), м/с; Y_{O_2s}, Y_{CO_2s} – относительные массовые концентрации кислорода и углекислого газа на поверхности частицы; ρ_{gs} – плотность газа у поверхности частицы, кг/м³; d_b – начальный диаметр частицы, м; ρ_{cb} – начальная плотность частицы.

Константы внутреннего реагирования k_v и k_{v3} определяются

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v cth Se_v - 1), \quad k_{v3} = \frac{D_v}{r_s} (Se_{v3} cth Se_{v3} - 1),$$

$$a_{v3} = \frac{k_1 d^2 F_v}{4D_v} \frac{1}{(Se_v^2 - Se_v^2)} \left(\frac{k_v}{(k_1 + k_2)} - \frac{k_{v3}}{k_3} \right),$$

$$Se_v = \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4D_v}}, \quad Se_{v3} = \sqrt{\frac{k_3 r_s^2 F_v}{D_v}},$$

где Se_v , Se_{v3} – число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода и углекислого газа, соответственно, внутри пор частицы.

Коэффициент внутренней диффузии D_v и удельная поверхность пор F_v выражается через порозность частицы χ согласно (2.4.11) и (2.4.12).

Расчеты, для примера, проводились для кокса антрацита марки АШ при следующих параметрах: $Q_1 = 12.34$ МДж/кгO₂, $Q_2 = 6.86$ МДж/кгO₂; $Q_3 = 4.00$ МДж/кгCO₂; $E_1 = 140030$ Дж/моль, $E_2 = 154000$ Дж/моль, $E_3 = 308000$ 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 [4], $A_p = 0\%$. Постоянные: $D_{g0} = 3.2 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $\rho_{g0} = 0.277$ кг/м³; $\lambda_{g0} = 8.19 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К); $c_{g0} = 1110$ Дж/(кг·К); $T_0 = 1273$ К; $\rho_{cb} = 1440$ кг/м³; $\rho_{real} = 1600$ кг/м³; $\varepsilon = 0.78$; $n = 0.75$.

В результате численного решения представленной системы уравнений (3.7.1) – (3.7.3) получены параметры характерных точек (см. § 3.2) на временных зависимостях температуры частицы (табл. 3.10).

Как видно из рис. 3.27а, результаты расчетов в целом согласуются с эмпирической зависимостью (3.5.2), если период индукции определять до точки i_3 , которая соответствует установлению квазистационарной температуры горения частицы. Расхождения наблюдаются лишь при диаметрах частицы выше 700 мкм.

Длительности стадий периода индукции с ростом диаметра изменяются по разному. Первая стадия (инертного разогрева) – слабо уменьшается, вторая (разогрев при протекании химической реакции в кинетической области) – существенно уменьшается, а третья (разогрев при протекании химической реакции в диффузионной области) – существенно возрастает.

Для аналитического определения зависимости длительности отдельных стадий и периода индукции в целом необходимо на каждой стадии ввести определенные упрощения. Для этого, в первую очередь, необходимо знать диффузионно-кинетические отношения в каждой из характерных точек (табл. 3.10). Видно, что в конце инертного разогрева число Семенова существенно меньше единицы, а в конце выхода на высокотемпературный режим – выше единицы.

При аналитическом подходе при определении периода индукции можно не учитывать протекании эндотермической гетерогенной реакции (III). Ее вклад существенный при высоких температурах и при определении температуры горения учет ее необходим.

По этой же причине (температуры меньше характерных температур горения) стефановским течением также можно пренебречь. Температурными зависимостями свойств газа и частиц пренебрегается. Используются их значения при характерной температуре на каждом из участков.

Поэтому для аналитического определения периода индукции рассмотрим наиболее простой случай, который состоит в следующем.

На поверхности частицы протекают две основные химические реакции (I) и (II). Реагированием внутри пор и стефановским течением пренебрежем. Для случая двух параллельных химических реакций при $Bi \ll 1$ уравнение для изменения температуры имеют вид:

Таблица 3.10

Параметры характерных точек на временных зависимостях при различных начальных диаметрах частицы $T_g = T_w = 1400 \text{ K}$, $Y_{O_2} = 0.23$.

d , МКМ	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
t_1 , МС	35.6	92	165	249	342	444	552	668	792	927
t_2 , МС	61.5	153	264	386	515	644	776	908	1035	1155
t_3 , МС	89.7	248	456	701	977	1276	1596	1934	2289	2656
t_{ind} , МС (3.5.2)	149	342	557	787	1028	1280	1540	1807	2082	2362
T_1 , К	1381	1279	1229	1199	1180	1166	1155	1148	1146	1145
T_2 , К	1779	1645	1563	1501	1452	1409	1375	1342	1311	1280
T_3 , К	2113	2019	1948	1894	1852	1817	1788	1764	1742	1724
T_{bur} , К (3.5.2)	2020	1955	1920	1896	1879	1865	1854	1844	1836	1829
Se_1	0.15	0.16	0.17	0.18	0.20	0.22	0.23	0.25	0.28	0.31
Se_2	1.32	1.42	1.40	1.33	1.25	1.16	1.09	1.01	0.93	0.84
Se_3	4.4	6.5	7.7	8.4	8.9	9.3	9.7	10.0	10.2	10.4

$T_g = T_w = 1600 \text{ K}$, $Z_{O_2} = 0.23$.

d , МКМ	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
t_1 , МС	20.7	57.6	104	159	221	287	360	438	528	≈ 615
t_2 , МС	32.9	88.4	155	228	303	380	456	526	590	≈ 615
t_3 , МС	59.3	176	330	514	719	943	1184	1438	1704	1983
t_{ind} , МС (3.5.2)	98.5	226	368	520	680	857	1031	1211	1395	1582
T_1 , К	1427	1320	1271	1241	1222	1211	1205	1202	1210	≈ 1210
T_2 , К	1779	1646	1562	1499	1447	1404	1365	1324	1283	≈ 1210
T_3 , К	2235	2134	2064	2013	1973	1941	1914	1892	1872	1856
T_{bur} , К (3.5.2)	2025	1980	1956	1940	1928	1919	1911	1904	1899	1894
Se_1	0.19	0.19	0.21	0.23	0.25	0.28	0.31	0.35	0.42	≈ 0.46
Se_2	1.19	1.28	1.25	1.18	1.09	1.01	0.93	0.81	0.70	≈ 0.46
Se_3	5.7	8.5	10.3	11.6	12.6	13.5	14.2	14.9	15.6	16.2

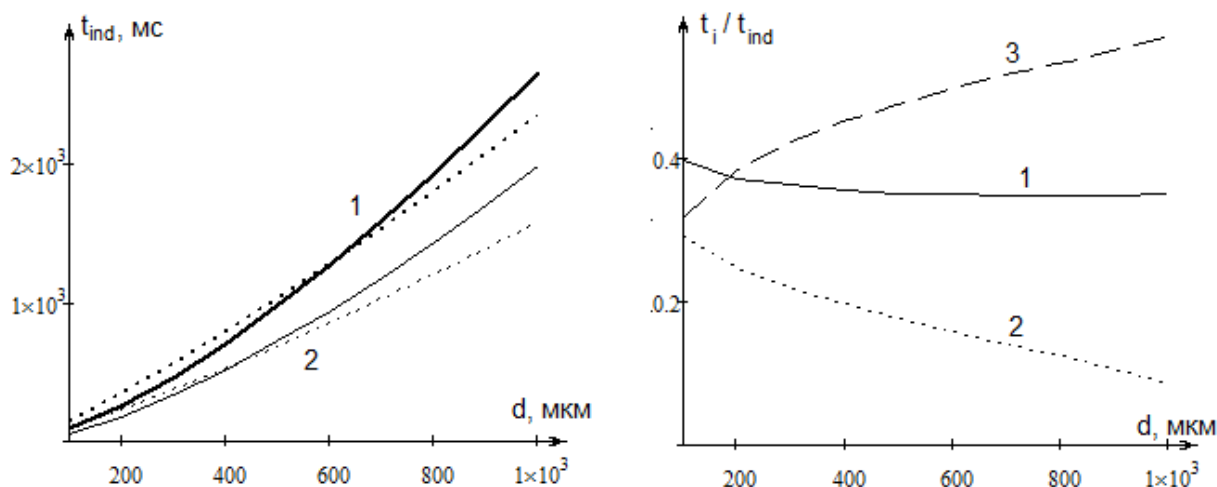


Рис. 3.27. Зависимость а) периода индукции от диаметра частицы. 1) $T_g = T_w = 1400 \text{ K}$, 2) $T_g = T_w = 1600 \text{ K}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$; $Y_{O_2} = 0.23$, $Y_{CO_2} = 0$, $T_b = 300 \text{ K}$. Пунктир – (3.5.2)
б) относительной доли первой, второй и третьей стадии периода индукции.
 $T_g = T_w = 1400 \text{ K}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$; $Y_{O_2} = 0.23$, $Y_{CO_2} = 0$, $T_b = 300 \text{ K}$

$$\frac{1}{6} c p d \frac{\partial T_2}{\partial \tau} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (3.7.4)$$

$$q_{eff} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) Y_{O_2} \rho_g \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^{-1} - \alpha (T_g - T_w) - \varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4),$$

где $k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \beta = \frac{D_g \cdot Nu}{d}, \alpha = \frac{\lambda_g \cdot Nu}{d},$

Q_1, Q_2 – тепловые эффекты реакций (I) и (II), рассчитанные на 1 кг кислорода, E_1, E_2 – энергии активации реакций (I) и (II).

Критические условия высокотемпературного тепломассообмена одновременно удовлетворяют двум условиям:

$$q_{eff} = 0 \quad \text{и} \quad \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_{i,e} = 0.$$

Наиболее простой приближенный путь определения критических условий самовоспламенения частицы в нагретом газе основан на включении теплового излучения в эффективный закон Ньютона–Рихмана:

$$\alpha_{eff} (T - T_{g,eff}) \approx \alpha (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

где вводятся эффективные коэффициент теплоотдачи и температура газовой смеси:

$$\alpha_{eff} = \alpha + 4\varepsilon \sigma T_g^3, \quad T_{g,eff} = T_g - \frac{\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4)}{\alpha + 4\varepsilon \sigma T_g^3}.$$

В этом случае эффективная плотность тепловыделения при протекании химической реакции в кинетической области (справедливо для самовоспламенения) примет вид:

$$q_{eff} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) Y_{O_2} \rho_g - \alpha_{eff} (T - T_{g,eff}). \quad (3.7.5)$$

Применив критические условия,

$$\begin{cases} q_{eff} = 0, \\ \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} = 0, \end{cases}$$

получим систему уравнений:

$$\begin{cases} (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) Y_{O_2} \rho_g = \alpha_{eff} (T - T_{g,eff}), \\ (Q_1 k_1 E_1 + Q_2 k_2 E_2) \frac{Y_{O_2} \rho_g}{RT^2} = \alpha_{eff}. \end{cases} \quad (3.7.6)$$

Разделив одно уравнение на другое, получим трансцендентное уравнение для критической температуры частицы, соответствующей ее самовоспламенению:

$$T_i = T_{g,eff} + \frac{RT_g^2}{E_1} \left(\frac{Q_1 k_1 + Q_2 k_2}{Q_1 k_1 + Q_2 k_2 E_2 / E_1} \right). \quad (3.7.8)$$

Критическую температуру частицы удобно представить в виде безразмерной величины, введенной Франк-Каменецким: $\theta = \frac{T - T_{g,eff}}{RT_{g,eff}^2} E_1$.

При самовоспламенении критическая температура незначительно отличается от эффективной температуры газа ($|T_i - T_{g,eff}| \ll T_{g,eff}$). Предположим, что $\theta_i \approx \left. \frac{T - T_{g,eff}}{RT^2} E_1 \right|_i$. Для аррениусовской экспоненты применим разложение Франк-Каменецкого:

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \approx k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{g,eff}}\right) \exp\theta,$$

$$k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \approx k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_{g,eff}}\right) \exp(\gamma\theta).$$

В случае протекания лишь одной химической реакции критическое значение температуры равно $\theta_i = 1$. Величина внутри скобок (3.7.8) слабо зависит от температуры. Поэтому ее можно в первом приближении рассчитать при $\theta = 1$.

В результате несложных преобразований, введя $\gamma = E_2/E_1$, получим:

$$\theta_i = 1 - \frac{Be^\gamma(\gamma - 1)}{1 + B\gamma e^\gamma}, \quad \text{или} \quad \theta_i = 1 - A_0, \quad (3.7.9)$$

$$B = \frac{Q_2 k_2(T_{g,eff})}{Q_1 k_1(T_{g,eff})}, \quad \gamma = \frac{E_2}{E_1}.$$

В большинстве случаев самовоспламенения углеродных частиц второе слагаемое в (3.7.9) очень мало. Например, для самовоспламенения частицы кокса антрацита АШ при $T_g = 1500$ К величины $B = 0.351$ и $A_0 = 0.049$. Параметры для расчетов взяты $Q_1 = 12.3$ МДж/кгО₂, $Q_2 = 6.84$ МДж/кгО₂, $E_1 = 140000$ Дж, $\gamma = 1.1$. Поэтому можно и в случае протекания параллельных химических реакций приближенно считать $\theta_i \approx 1$.

Для определения критического безразмерного коэффициента теплоотдачи α_{*i} (и, следовательно, диаметра частицы) разделим друг на друга уравнения в (3.7.6). Для констант химических реакций применим разложение Франк-Каменецкого:

$$k_1 \approx k_1(T_{g,eff}) \cdot e, \quad k_2 \approx k_2(T_{g,eff}) \cdot e^\gamma.$$

В результате получим [47, 48]

$$\alpha_{*i} = e(1 + Be^{\gamma-1}), \quad (3.7.8)$$

$$\alpha_{*i} = \frac{\alpha_{eff} RT_{g,eff}^2}{E_1 Q_1 k_1(T_{g,eff}) Y_{O_2} \rho_g}.$$

Для определения периода индукции введем безразмерное время

$$t_{ch_1} = \frac{cpdT_g T_{g,eff}^2}{6E_1 Y_{O_2} \rho_g Q_1 k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{g,eff}}\right)}, \quad \tau = \frac{t}{t_{ch_1}}.$$

В этом случае уравнение для изменения температуры примет вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tilde{\tau}} = e^\theta + B e^{\gamma \theta} - \alpha_* \theta, \quad \theta(\tilde{\tau} = 0) = \theta_b.$$

Периодом индукции назовем время, через которое температура системы возрастет от начального до бесконечно большого значения. Определим период индукции для случая двух параллельных реакций по формуле

$$\tau_{ind} = \int_{\theta_b}^{\infty} \frac{d\theta}{e^\theta + B e^{\gamma \theta} - \alpha_* \theta}. \quad (3.7.9)$$

Интеграл (3.7.9) не берется в элементарных функциях. Поэтому весь температурный интервал разбивают на участки, где, используя некоторые приближения, определяют период индукции по частям.

Первая стадия является временем инертного подогрева. На этом временном участке используется предположение о малости химического тепловыделения и его пренебрежение.

Момент окончания времени подогрева можно выбрать за $\theta = -1$. При таких температурах химическая реакция практически не идет. В этом случае время инертного подогрева оценивается как

$$\tau_1 \approx \int_{\theta_b}^{-1} \frac{d\theta}{-\alpha_* \theta} = \frac{1}{\alpha_*} \ln(-\theta_b). \quad (3.7.10)$$

Для $\alpha_* > 1$ расчет по этой формуле не превышает точное значение на 5%.

Для поиска температуры T_1 , соответствующей точке перегиба i_1 на зависимости $T(t)$ необходимо взять производную по температуре от q_{eff} (из табл. 3.11 видно, что T_1 незначительно отличается от T_g и наблюдается кинетический режим химической реакции):

$$(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \rho_g Z_{O_2} - (\alpha + 4\varepsilon \sigma T_g^3)(T - T_g).$$

Небольшие приближения позволяют оценить температуру T_1 из условия:

$$\exp\left(-\frac{E_1}{RT_1}\right) = \frac{(\alpha + 4\varepsilon \sigma T_g^3) \frac{RT_g^2}{E_1}}{\left(1 + \frac{Q_2 k_2 E_2}{Q_1 k_1 E_1}\right) Q_1 k_{01} \rho_g Y_{O_2}}.$$

Результат показал качественное согласование с численными данными (табл. 3.10) по значениям T_1 . Видно, что с ростом T_g возрастает T_1 . Увеличение диаметра приводит к уменьшению T_1 .

Относительная доля первой стадии в общем времени воспламенения практически не изменяется (рис. 3.27).

Средняя теплоемкость графита в интервале температур 300-1200 К около 1500 К. Первую стадию также приближенно можно оценить как

$$t_1 \approx \frac{\bar{c} \rho d}{6(\alpha + 4\epsilon \sigma T_g^3)} \ln \left(\frac{T_g - T_b}{T_g - T_1} \right).$$

Вторая стадия. В результате анализа численных результатов (табл. 3.10) было замечено следующее:

- 1) Время второй стадии t_2 – время от первой до второй точки перегиба.
- 2) Окончание этой стадии характеризуется числом Семенова немного отличающемся от единицы в ту или иную сторону в зависимости от диаметра. Температура, соответствующая второй точке перегиба, с ростом диаметра становится ниже T_g .
- 3) Относительная роль этой стадии уменьшается с ростом диаметра, температуры газа и уменьшении концентрации кислорода в газе. При некоторых указанных значениях параметров t_2 стремится к нулю. Точек перегиба на $T(t)$ нет.

Рассмотрим классический способ определения длительности данной стадии воспламенения уже подогретой частицы кокса

$$\tau_2 \approx \int_{-1}^{\infty} \frac{d\theta}{e^\theta + Be^\theta - \alpha_* \theta}.$$

Произведем линейное разложение безразмерных температуры и коэффициента теплообмена вблизи их критических значений:

$$\theta = 1 + x, \quad \alpha_* = e(1 + Be^{\gamma-1})(1 - z),$$

где $x \ll 1$ и $z \ll 1$.

Если использовать следующие разложения экспонент, а именно:

$$e^\theta \approx e \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right), \quad e^{\theta(\gamma-1)} \approx e^{\gamma-1} \text{ (из-за малости } \gamma - 1 \text{)},$$

то получим приближенное выражение для периода индукции

$$\tau_2 \approx \frac{2}{e(1 + Be^{\gamma-1})} \int_{-2}^{\infty} \frac{dx}{(x + z)^2 + 2z - z^2}.$$

Расширение нижнего предела до бесконечности (ошибка является незначительной) позволяет получить приближенную формулу для расчета периода индукции

$$\tau_2 \approx \frac{\sqrt{2}\pi}{e(1 + Be^{\gamma-1}) \sqrt{z' - \frac{1}{2}z'^2}}, \quad (3.7.11)$$

$$\text{где } z' = 1 - \frac{\alpha_*}{e(1 + Be^{\gamma-1})}.$$

Полное время воспламенения частицы кокса можно оценить, просуммировав длительности обеих стадий (3.7.10) и (3.7.11):

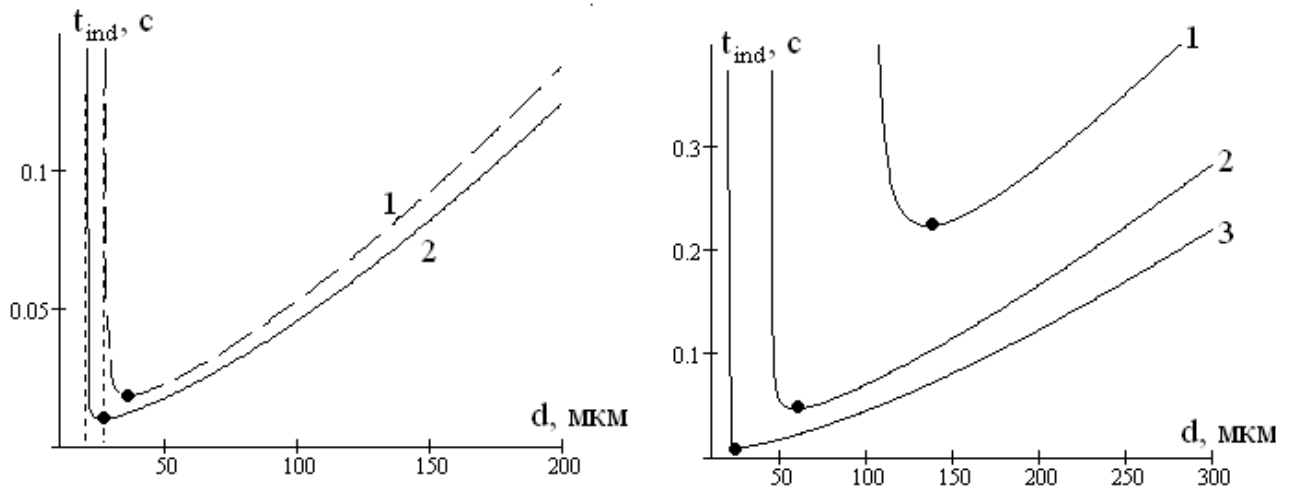


Рис. 3.28. Зависимость периода индукции от диаметра частицы.

а) $Y_{O_2} = 0.23$, $T_g = 1400$ К, $T_w = 1400$ К. 1) учет одной реакции (I); 2) учет параллельных реакций.

б) при протекании параллельных реакций. $T_g = 1400$ К, $T_w = 1400$ К, 1) $Y_{O_2} = 0.055$, 2) $Y_{O_2} = 0.11$, 3) $Y_{O_2} = 0.23$

$$\tau_{ind} = \frac{1}{\alpha_*} \ln(-\theta_b) + \frac{\sqrt{2}\pi}{e(1 + Be^{\gamma-1}) \sqrt{1 - \frac{\alpha_*}{e(1 + Be^{\gamma-1})} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\alpha_*}{e(1 + Be^{\gamma-1})}\right)^2}}. \quad (3.7.12)$$

Обратим внимание, что за счет учета теплообмена излучением, величина безразмерного коэффициента теплообмена не обратно пропорциональна диаметру. Для установления зависимости периода индукции от диаметра необходимо перейти от безразмерных величин к размерным.

На данной зависимости (рис.3.28) имеется минимум, который смещается в область малых размеров при увеличении концентрации. Минимум на этой зависимости лежит в области малых диаметров. Поэтому теплообменом излучением можно пренебречь. В этом случае диаметр, характеризующий минимум на зависимости $\tau_{ind}(d)$ близок к

$$d_{min} = 1.5d_i = \frac{\lambda_g R T_g^2}{Nu E_1 Q_1 k_1(T_g) Y_{i_2} \rho_g} \frac{1}{e(1 + Be^{\gamma-1})}.$$

В области малых размеров имеется критический диаметр частицы, ниже которого не наблюдается ее самовоспламенения. Значения критических размеров согласуются с результатами [41] (рис. 3.18). Именно максимумы на зависимости времени выгорания коксового остатка от диаметра соответствуют критическим размерам.

Учет параллельных реакций за счет дополнительного тепловыделения приводит к уменьшению периода индукции, а также к уменьшению критического значения диаметра частицы.

Температура горения. Окончание периода индукции можно охарактеризовать достижением температуры T_3 , близкой к температуре горения. Наиболее

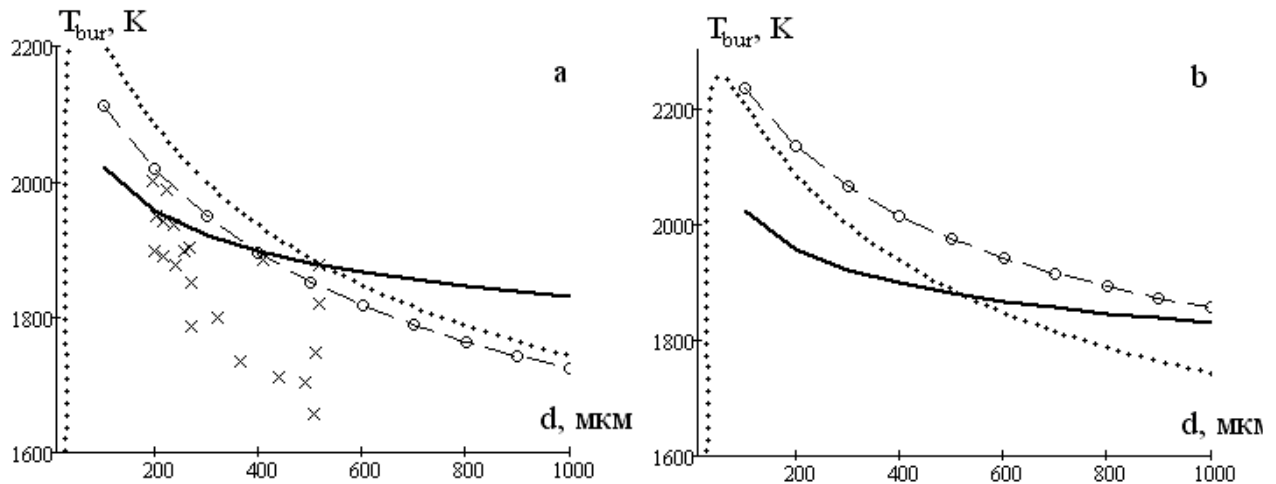


Рис. 3.29. Зависимость температуры горения углеродной частицы от ее начального диаметра для а) $T_g = 1400$ К, $Y_{O_2} = 0.23$, б) $T_g = 1600$ К, $Y_{O_2} = 0.23$.

————— — формула (3.5.1) $T_{bur} - T_g = 6.23 \cdot (1900 - T_g)^{0.74} d^{-0.16} Y_{O_2}$.
 о-о-о-о- — результаты из нестационарных кривых (с учетом реакции $C + CO_2$)
 — стационарная зависимость (3.3.2)
 Точки х — данные Ивановой, Бабия [4]

простым способом оценки ее значения является использование условия стационарности температуры при протекании реакций в диффузионной области:

$$\left(\frac{Q_1 k_1 + Q_2 k_2}{k_1 + k_2} \right) \rho_g \beta Y_{O_2} = (\beta c_g \rho_g + 4 \varepsilon \sigma T_{bur,g}^3) (T_{bur} - T_g).$$

Откуда

$$T_{bur} \approx T_g + \frac{Q_{eff} Y_a}{c_g} \frac{1}{1 + \frac{4 \varepsilon \sigma T_{g,eff}^3}{D_g Nuc_g \rho_g} d},$$

$$Q_{eff} = \frac{Q_1 k_1 + Q_2 k_2}{k_1 + k_2}, \quad T_{g,eff} = T_g - \frac{\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4)}{\alpha + 4 \varepsilon \sigma T_g^3},$$

которая объясняет уменьшение T_{bur} с ростом диаметра частицы.

На рис. 3.29 показано сравнение значений температур горения, полученных численным путем (табл. 3.10) с эмпирической формулой (3.5.1) и стационарной зависимостью (3.3.2). Результаты качественно согласуются.

§ 3.8. Аналитическое определение областей самовоспламенения и погасания углеродных частиц

Устойчивые и критические режимы теплообмена на поверхности углеродной частицы, которые определяются температурой газовой среды T_g , концентрацией окислителя Y_{O_2} , температурой T и диаметром частицы d , находятся из условия стационарности

$$q_{eff}(T, T_g, Y_{O_2}, d) = 0,$$

где $q_{eff} = q_{ch} - q_g$, $q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \rho_g Y_{O_2} \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta}\right)^{-1}$, $\beta = \frac{D_g}{d_*}$, $d_* = \frac{d}{Sh}$,

$$q_g = \beta c_g \rho_g (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4).$$

Все стационарные состояния, которые образуются в результате изменения температуры газа, диаметра частицы, скорости газовой смеси, концентрации окислителя и, следовательно, изменения температуры частицы описываются дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial T_g} \partial T_g + \frac{\partial q_{eff}}{\partial d_*} \partial d_* + \frac{\partial q_{eff}}{\partial Y_{O_2}} \partial Y_{O_2} = 0.$$

Используя это дифференциальное уравнение и вышеизложенные условия, можно провести исследование зависимости критической температуры газа от диаметра углеродной частицы. При постоянных значениях диаметра частицы и концентрации Y_{O_2} дифференциальное уравнение стационарных состояний представим в виде

$$\frac{\partial T_g}{\partial T} = - \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} / \frac{\partial q_{eff}}{\partial T_g}.$$

Из условия стационарности температуры частицы получим зависимость температуры газа от стационарной температуры определенного размера углеродной частицы при постоянной концентрации горючего в воздухе (рис. 3.30):

$$T_g = T + \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{c_g \rho_g (k_1 + k_2)} \frac{k_1 + k_2}{\beta} - \frac{Y_{O_2} \rho_g (Q_1 k_1 + Q_2 k_2)}{c_g \rho_g (k_1 + k_2)} \frac{k_1 + k_2}{\beta} \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta}\right)^{-1}. \quad (3.8.1).$$

В критических точках *i* и *e*, соответствующих самовоспламенению и погасанию углеродной частицы, выполняется условие Семенова $\partial q_{eff} / \partial T = 0$ и, так как величина $\partial q_{eff} / \partial T_g$ всегда положительна, то $\partial T_g / \partial T = 0$. Вырождение критических и гистерезисных условий отвечает $\partial^2 T_g / \partial T^2 = 0$.

Здесь и далее в качестве определяющего размера частицы будет использоваться $d_* = d / Sh$. Таким образом, в комплекс d_* входит не только размер частицы, но и скорость относительного движения газа, входящая через критерий Шервуда, являющегося функцией числа Рейнольдса.

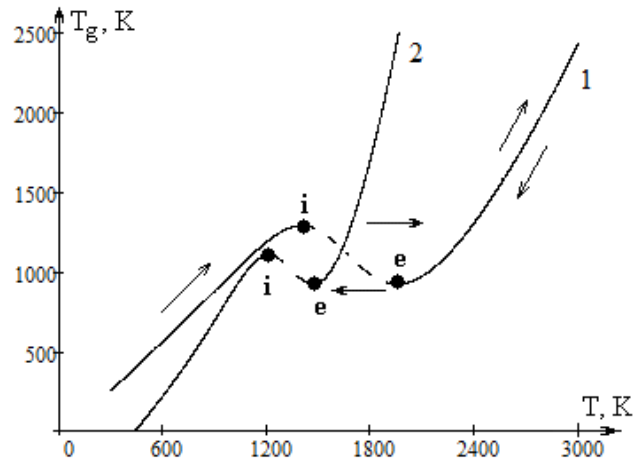


Рис. 3.30. Зависимость температуры газа от стационарной температуры углеродной частицы диаметром 1) $d_* = 50$ мкм и 2) 510 мкм при относительной массовой концентрации кислорода 0.23. $T_w = 1100$ К. Сплошные линии – устойчивые режимы, пунктирные – неустойчивые критические состояния, соответствующие влиянию начальной температуры частицы

При достижении температуры газа и температуры частицы критических значений (точка i , самовоспламенение, максимум на зависимости $T_g(T)$) происходит скачкообразный переход на высокотемпературную ветвь. Дальнейшее увеличение температуры газа приводит к практически линейному росту температуры частицы.

Если на высокотемпературной ветви уменьшать температуру газа, то при достижении критических значений T_g и T (точка e , погасание, минимум на зависимости $T_g(T)$) произойдет скачкообразный переход на низкотемпературную ветвь (рис. 3.30). Интервал $T_{ge} < T_g < T_{gi}$ описывает влияние T_g на критические значения начальной температуры, при которых начинается вынужденное каталитическое зажигание (гистерезисный режим).

Зависимости критических температур самовоспламенения T_{gi} и погасания T_{ge} от диаметра частицы (числа Семенова $Se = (k_1 + k_2)/\beta$, т.е. диффузионно-кинетического соотношения) можно найти, применив условие экстремума на зависимости (3.8.1) температуры газа от стационарной температуры частицы катализатора $\partial T_g / \partial T = 0$. В результате получено следующее уравнение для определения в параметрическом виде числа Семенова [49, 91]:

$$1 + A_2 \frac{k_1 + k_2}{\beta} = B_2 \frac{k_1 + k_2}{\beta} \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^{-1} - C_2 \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^2 \left(1 + \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^{-2}, \quad (3.8.2)$$

$$A_2 = \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{c_g \rho_g (k_1 + k_2)}, \quad B_2 = \frac{Y_{O_2}}{c_g R T^2} \frac{Q_1 E_1 k_1 + Q_2 E_2 k_2}{k_1 + k_2},$$

$$C_2 = \frac{Y_{O_2}}{c_g R T^2} \frac{Q_1 k_1 + Q_2 k_2}{k_1 + k_2} \frac{E_1 k_1 + E_2 k_2}{k_1 + k_2}.$$

Данное уравнение (3.8.2) является кубическим относительно числа Семенова $(k_1 + k_2)/\beta$:

$$A_2 \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^3 + (1 + 2A_2 - B_2 + C_2) \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} \right)^2 + (2 + A_2 - B_2) \left(\frac{k_1 + k_2}{\beta} \right) + 1 = 0.$$

Его аналитическое решение в виде параметрической зависимости числа Семенова от температуры частицы $(k_1 + k_2)/\beta_{i,e} = f_1(T)$ достаточно громоздкое. Два из трех действительных корней являются положительными (т.к. $q_2^2 + p_2^3 < 0$ и функции u_2 и v_2 являются комплексными и сопряженными):

$$\left. \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right|_{i,e} = u_2 + v_2 - \frac{2A_2 + D_2 + 1}{3A_2}, \quad (3.8.3)$$

$$\left. \frac{k_1 + k_2}{\beta} \right|_{i,e} = u_2 \left(-\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) + v_2 \left(-\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) - \frac{2A_2 + D_2 + 1}{3A_2}, \quad (3.8.4)$$

$$u_2 = \sqrt[3]{-q_2 - \sqrt{q_2^2 + p_2^3}}, \quad v_2 = \sqrt[3]{-q_2 + \sqrt{q_2^2 + p_2^3}},$$

$$p_2 = \frac{3A_2(2 + A_2 - B_2) - (2A_2 + D_2 + 1)^2}{9A_2^2}, \quad D_2 = \frac{Y_{O_2}}{c_g RT^2} \frac{(Q_1 - Q_2)(E_1 - E_2)k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2},$$

$$q_2 = \frac{(2A_2 + D_2 + 1)^3}{27A_2^3} - \frac{(2A_2 + D_2 + 1)(2 + A_2 - B_2)}{6A_2^2} + \frac{1}{2A_2}.$$

В случае учета лишь одной реакции (I) для числа Семенова можно получить следующее уравнение

$$1 + A_1 \frac{k_1}{\beta} - B_1 \frac{k_1}{\beta} \left(1 + \frac{k_1}{\beta}\right)^{-2} = 0, \quad (3.8.5)$$

$$A_1 = \frac{4\varepsilon\sigma T^3}{c_g \rho_g k_1}, \quad B_1 = \frac{Y_{O_2} Q_1}{c_g} \frac{E}{RT^2}.$$

Его решение относительно числа Семенова k_1/β :

$$\left. \frac{k_1}{\beta} \right|_{i,e} = u_1 + v_1 - \frac{2A_1 + 1}{3A_1}, \quad (3.8.6)$$

$$\left. \frac{k_1}{\beta} \right|_{i,e} = u_1 \left(-\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) + v_1 \left(-\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \right) - \frac{2A_1 + 1}{3A_1}, \quad (3.8.7)$$

$$u_1 = \sqrt[3]{-q_1 - \sqrt{q_1^2 + p_1^3}}, \quad v_1 = \sqrt[3]{-q_1 + \sqrt{q_1^2 + p_1^3}},$$

$$p_1 = \frac{3A_1(2 + A_1 - B_1) - (2A_1 + 1)^2}{9A_1^2}, \quad q_1 = \frac{(2A_1 + 1)^3}{27A_1^3} - \frac{(2A_1 + 1)(2 + A_1 - B_1)}{6A_1^2} + \frac{1}{2A_1}.$$

Подстановка зависимостей (3.8.3), (3.8.4), (3.8.6), (3.8.7) в (3.8.1) позволяет получить зависимость критической температуры окружающего газа от температуры частицы катализатора $T_{gi,e} = f_2(T)$.

На рис. 3.31 представлены зависимости критических температур воспламенения и погасания газа от диаметров частицы для различных концентраций горючего вещества в газе. На зависимости кривой погасания наблюдается минимум, который с ростом концентрации горючего в смеси смещается в область меньших температур газа. При этом области воспламенения и зажигания по диаметру расширяются.

Слева от точки минимума (т. e_m) для малых размеров теплотери на излучение малы и роли не играют. Справа от точки минимума точка вырождения чувствительна к температуре стенок. При малых значениях температуры стенок точка вырождения γ_2 подымается вверх и возникает точка минимума на зависимости температуры самовоспламенения от диаметра частицы. При больших значениях температуры стенки точка вырождения γ_2 смещается в область низких температур. Только в случае равенства температур газа и стенок (см. рис. 3.8а) наблюдается выход на горизонтальное плато зависимости температуры самовоспламенения от диаметра частицы в точке вырождения γ_2 . В рассматриваемом случае $T_w = T_g$. Поэтому при постановке (3.8.3), (3.8.4), (3.8.6), (3.8.7) в (3.8.1) приводит на самом деле к трансцендентному уравнению. Подбор темпе-

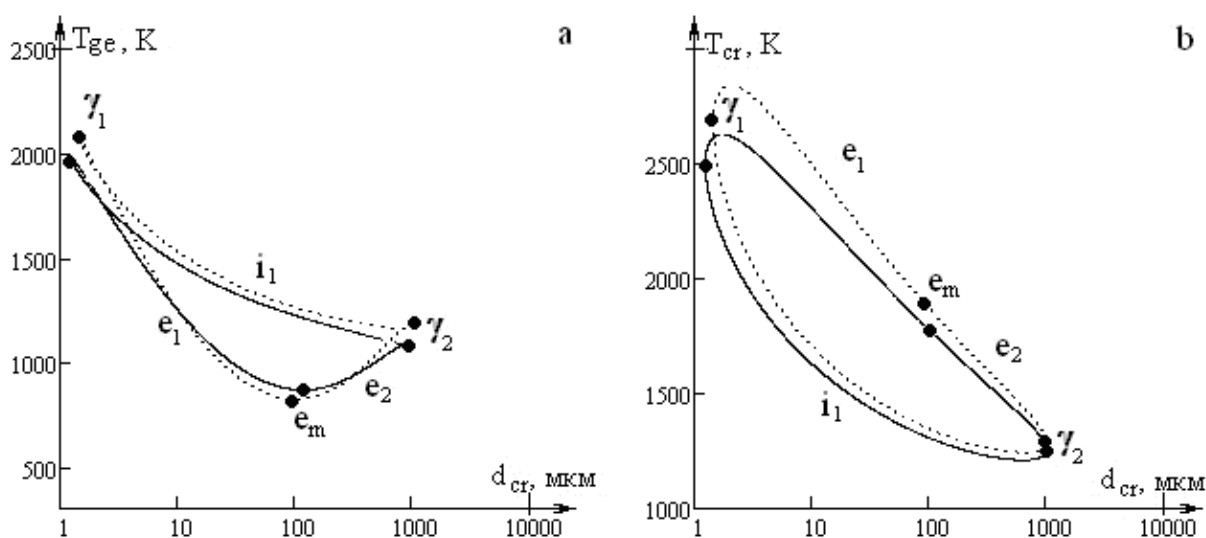


Рис. 3.31. Зависимости критических значений а) температуры газа и б) температуры углеродной частицы от ее диаметра без учета стефановского течения при $T_w = 1100$ К., $Y_{O_2} = 0.23$, полученные по зависимостям (3.8.2) и (3.8.4).

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

ратуры стенок $T_w = 1100$ К позволил согласовать поведение кривых вблизи точки γ_2 , где наиболее существенный теплообмен излучением.

Влияние схемы реакций несущественно на критические зависимости (рис.3.31). Поэтому при оценке характерных точек примем схему с одной химической реакцией.

Критические условия самовоспламенения частицы для случая протекания одной реакции. Критические точки самовоспламенения характеризуются малым значением числа Семенова ($k_1/\beta \approx 0.1$). Это позволяет в выражении

(3.8.5) произвести следующую замену $\left(1 + \frac{k_1}{\beta}\right)^2 \approx 1 + 2\frac{k_1}{\beta}$.

Решение (3.8.5) для критического значение числа Семенова представим в виде

$$\left.\frac{k_1}{\beta}\right|_i = \frac{B_1 - A_1 - 2 + \sqrt{(B_1 - A_1 - 2)^2 - 8A_1}}{4A_1}.$$

С достаточной точностью можно использовать и следующую формулу для числа Семенова, которая получена при использовании приближения

$\left(1 + \frac{k_1}{\beta}\right)^2 \approx 1$ в уравнении (3.8.5)

$$\left.\frac{k_1}{\beta}\right|_i = \frac{1}{B_1 - A_1}. \quad (3.8.8)$$

Подстановка (3.8.8) в (3.8.1) приводит к зависимости температуры газа от температуры частицы в критических точках воспламенения:

$$T_{g,i} = T - \frac{RT^2}{E_1} \cdot \left(\frac{1 - \frac{\varepsilon \sigma T^4}{Y_{O_2} Q_l \rho_g k_1} (1 - (T_w/T)^4)}{1 - \frac{\varepsilon \sigma T^4}{Y_{O_2} Q_l \rho_g k_1} \frac{4RT}{E_2}} \right).$$

С увеличением диаметра частицы уменьшается теплоотдача с единицы поверхности в окружающий газ за счет теплопроводности и конвекции. Влияние диаметра на химическое тепловыделение практически отсутствует ввиду кинетической области протекания химической реакции. Поэтому самовоспламенение газов на углеродной частице может произойти при более низкой температуре окружающего газа.

Критические условия погасания частицы для случая протекания одной реакции. Характерные значения числа Семенова в критических точках погасания близки к 2-3, что не является слишком большой величиной. Поэтому для определения условий погасания частицы используем следующее приближение $\left(1 + \frac{k_1}{\beta}\right)^2 \approx 2\frac{k_1}{\beta} + \left(\frac{k_1}{\beta}\right)^2$ в уравнении (3.8.5). В результате его решение имеет вид:

$$\left. \frac{k_1}{\beta} \right|_e = \frac{-2A_1 + 1 + \sqrt{(2A_1 + 1)^2 - 4A_1(2 - B_1)}}{2A_1}. \quad (3.8.9)$$

Практически всю кривую предельного зажигания (погасания) удастся описать системой параметрических уравнений (3.8.1) и (3.8.9). Лишь вблизи точки вырождения они неточны.

Химическое тепловыделение на единице поверхности при указанных характерных значениях чисел Семенова уменьшается с ростом диаметра частицы тем слабее, чем меньше размер частицы. Для мелких частиц ввиду малой относительной доли теплового излучения общие теплопотери с единицы поверхности с ростом диаметра падают быстрее, чем тепловыделение. Это и объясняет уменьшение критического значения температуры газа при погасании частицы T_{ge} с ростом диаметра частицы. Увеличение роли теплопотерь излучением с совместным уменьшением тепловыделения объясняет более резкое возрастание температуры газа при погасании, чем для случая воспламенения.

Таким образом, на зависимости температуры газа при погасании частицы T_{ge} от диаметра частицы имеет минимум e_m . Для этой точки справедливы следующие условие, объединяющие число Семенова и тепловые потоки (при использовании $\partial T_{ge} / \partial d = 0$ к (3.8.1)):

$$\left. \left(\frac{k_1}{\beta} \right)^2 \right|_{e_m} = \left. \frac{c_g \rho_g k_1 (T - T_g)}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)} \right|_{e_m} \quad (3.8.10)$$

$$\text{и} \quad \left(1 + \frac{k_1}{\beta}\right)^2 \bigg|_{e_m} = \frac{Q_1 \rho_g k_1 Y_{O_2}}{\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4)} \bigg|_{e_m}. \quad (3.8.11)$$

Совместный анализ (3.8.1), (3.8.10) и (3.8.11) позволил для предельной точки погасания приближенно определить температуру частицы [50]:

$$T_{e_m} = \left(\frac{1}{2-b}\right) \left(T_m - 2 \frac{T_m^2}{T_E}\right) - T_m \left(\frac{b-1}{2-b}\right), \quad (3.8.12)$$

$$b = 1 + \frac{1}{2} \frac{\beta}{k} = 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{T_m^2}{(T_m T_E - 2 T_m^2 - T_g T_E)}, \quad T_m = T_g + \frac{Q_1 Y_{O_2}}{c_g}, \quad T_E = \frac{E_1}{R}.$$

Величина b вдали от точки вырождения ($Se \gg 1$) близка к единице. Поэтому $T_{e_m} = T_m - 2 T_m^2 / T_E$. Вблизи вырождения критических условий число Семенова $Se \approx 1$ и величина $b \approx 1.5$. Поэтому $T_{e_m} \approx T_m - 4 T_m^2 / T_E$.

При этом приведенный диаметр углеродной частицы в точках погасания определяется приближенно согласно выражению:

$$\frac{d}{Sh} \bigg|_{e_m} = \frac{D_g}{k(T_{e_m})} \left(\sqrt{\frac{T_m - T_g}{T_{e_m} - T_g}} - 1 \right)^{-1} \quad \text{или} \quad \frac{d}{Sh} \bigg|_{e_m} = \frac{c_g \rho_g D_g}{\varepsilon \sigma (T_{e_m}^4 - T_w^4)} \frac{R T_m^2}{E_1}. \quad (3.8.13)$$

Расчет по (3.8.12) и (3.8.13) с ошибкой менее 1% описывает соответствующие значения температуры и размера углеродной частицы, полученные при использовании (3.8.1) и (3.8.5).

§3.9. Влияние эндотермической реакции на характеристики воспламенения, зажигания, горения и погасания углеродных частиц

Учет эндотермической реакции окисления углекислого газа и в случае самовоспламенения, и для случая зажигания приводит (рис. 3.32) к понижению температуры высокотемпературного окисления (для выбранного диаметра 100 мкм уменьшение составляет немного больше 200 К) [51, 52]. Именно за счет уменьшения температуры частицы время высокотемпературного окисления незначительно увеличивается и самопроизвольное погасание происходит при большем диаметре, чем в случае не учета реакции (III). При определении периода индукции эндотермическую реакцию можно не учитывать.

Ранее в § 3.3 отмечалось, что для определения зависимости температур зажигания и горения углеродных частицы от их диаметра можно применить стационарную задачу теплопроводности. Аналитически получить данную зависимость можно получить без учета эндотермической реакции (III), как это показано в §3.3 в виде зависимостей (3.3.2) и (3.3.3).

При высокотемпературном окислении без учета эндотермической реакции (III) нестационарные и стационарные зависимости хорошо согласуются (рис. 3.33b, кривые 1 и 3). Это позволило при учете эндотермической реакции по не-

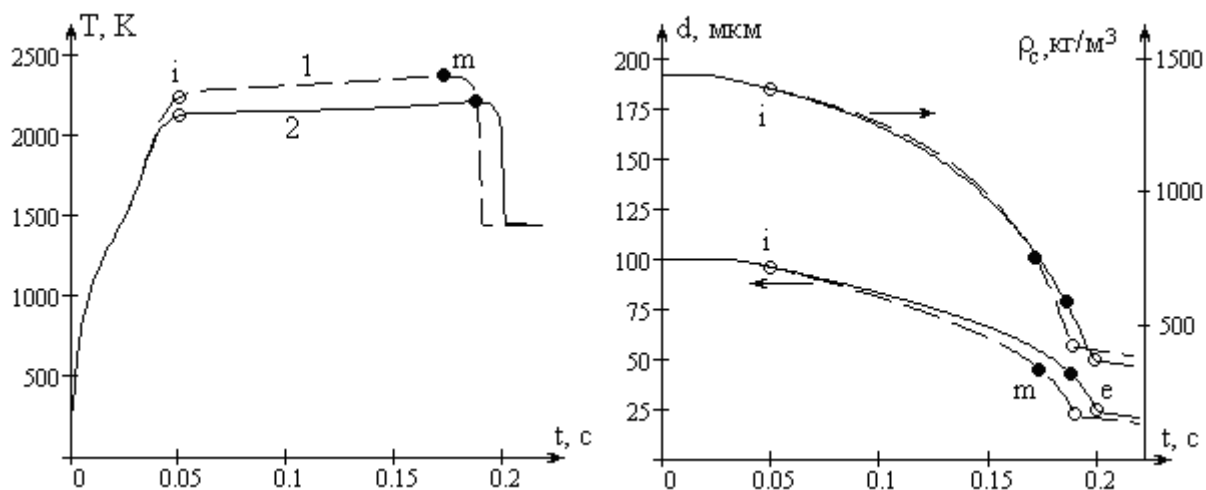


Рис. 3.32. Временные зависимости а) температуры, б) диаметра и плотности пористой углеродной частицы (кривая 1 – учет реакций (I) - (II); кривая 2 – (I) - (III)). $d_b=100$ мкм, $T_g=1400$ К, $T_w=1400$ К, $F_{v0}=2 \cdot 10^5$ м⁻¹; $Y_{O_2,0}=0.23, U_b=0$ м/с, $T_b=300$ К

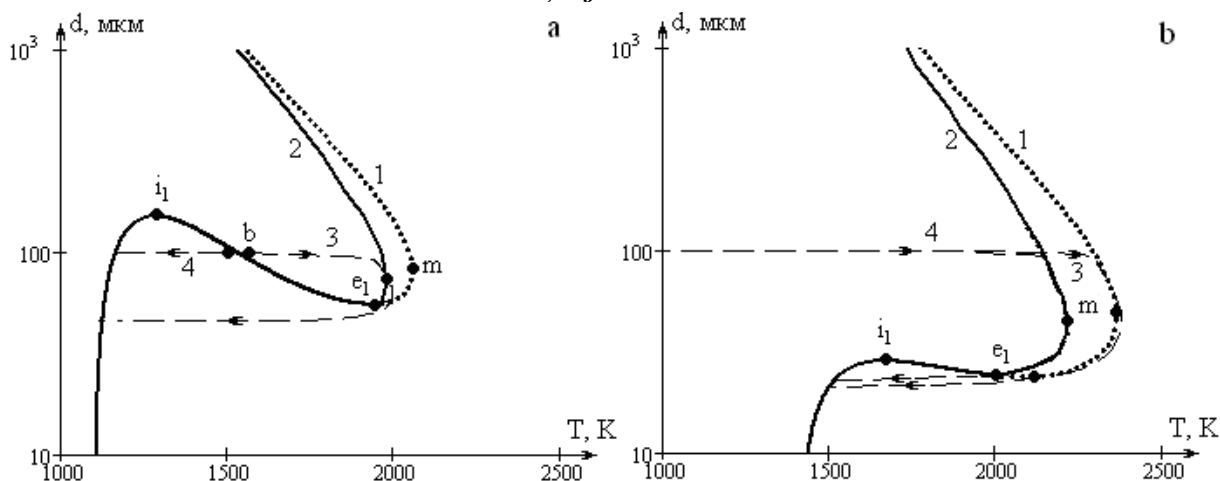


Рис. 3.33 Зависимость диаметра неподвижной частицы ($U_b=0$ м/с) от стационарной температуры углеродной частицы в воздухе: а) $T_g=1100$ К, $T_w=1100$ К, б) $T_g=1400$ К, $T_w=1400$ К. Кривая 1 – учет реакций (I) - (II), кривая 2 – учет реакций (I) - (III). Нестационарные зависимости (пунктир): $d_b=100$ мкм, а) кривая 3 – $T_b=1560$ К, кривая 4 – $T_b=1500$ К. б) кривая 3 – учет реакций (I) - (III), кривая 4 – учет реакций (I) - (II)

Таблица 3.11

Влияние температуры газа, массовой доли кислорода в смеси на критическое значение диаметра самовоспламенения пористой углеродной частицы: $F_{v0}=2 \cdot 10^5$ м⁻¹, $\rho_b=1440$ кг/м³, $\chi=0,2$

T_g, K	$d_i, \text{мкм}$			
	молекулярный коэффициент диффузии (скорость потока 0 м/с)		турбулентный коэффициент диффузии (скорость потока 200 м/с)	
	$Y_{O_2}=0.23$	$Y_{O_2}=0.38$	$Y_{O_2}=0.23$	$Y_{O_2}=0.38$
1100	150	78	2130	1230
1200	84	43	1430	790
1300	49	25	1000	555
1400	30	16	760	395

стационарным зависимостям скорректировать стационарную зависимость (рис. 3.33, кривая 2).

Учет эндотермической реакции окисления углекислого газа (рис. 3.33) приводит, как видно и на рис.3.32, к понижению температуры высокотемпературного окисления. Наиболее существенное отличие наблюдается для частиц с диаметром менее 1 мм. Влиянием реакции (III) на условия зажигания и самовоспламенения углеродных частиц можно пренебречь.

Поэтому в дальнейшем для выяснения влияния различных факторов на критические условия самовоспламенения углеродных частиц будем анализировать экстремумы на зависимостях (3.3.2) и (3.3.3).

Влияние различных факторов на условия самовоспламенения углеродных частиц. В таблице 3.11 представлены значения диаметра, соответствующие самовоспламенению пористой углеродной частицы в зависимости от температуры газовой смеси, содержания кислорода в ней при ламинарном и турбулентном ее теплообмене с газом.

Анализ критических точек самовоспламенения (точки i) пористой углеродной частицы показал, что для нее характерно протекание химических реакций во внешней кинетической области ($Se \ll 1$) и диффузионной внутренней области ($Se_v > 5$). Роль теплообмена излучением также мала ($A_w \ll 1$). Это позволяет формулу (3.3.2) преобразовать к более простому виду:

$$d = \frac{D_g \rho_{gs} Sh}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{\sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2}} \cdot \frac{c_g (T - T_g)}{(1 - A_{st} - A_w)}. \quad (3.9.1)$$

Для оценки влияния температуры газа и массовой доли кислорода на критическое значения диаметра самовоспламенения d_i используем известное выражение для критической температуры частицы:

$$T_i = T_g + \frac{RT_g^2}{E_1}. \quad (3.9.2)$$

В зависимости от величины произведения удельной поверхности пор и коэффициента внутренней диффузии характер искомых зависимостей различен. При малых значениях $F_v D_v$ вторым слагаемым в скобках (3.9.1) можно пренебречь. Подстановка (3.9.2) в (3.9.1) приведет к следующим зависимостям:

$$F_v D_v < \sqrt{k_1 + k_2} : \quad d_i \propto \exp\left(\frac{E_1}{RT_g}\right), \quad d_i \propto \frac{1}{Y_{O_2}}.$$

При больших значениях $F_v D_v$ (внутренняя диффузионная область протекания химических реакций) второе слагаемое в скобках выражения (3.9.1) превышает 1, т.е. выделение в порах определяет в основном химическое тепловыделение. В этом случае подстановка (3.9.2) в (3.9.1) приводит к зависимостям:

$$F_v D_v > \sqrt{k_1 + k_2} : \quad d_i \propto \exp\left(\frac{E_1}{2RT_g}\right), \quad d_i \propto \frac{1}{Y_{O_2}}.$$

Благодаря пористости частицы эффективное значение энергии активации химических реакций уменьшается в 2 раза.

Как следует из анализа табл. 3.11, именно изменение температуры газа, в отличие от массовой доли кислорода в смеси, позволяет более гибко управлять предельным размером частицы для ее самовоспламенения: повышение температуры газа на 100 К практически аналогично повышению доли кислорода вдвое.

Иначе ведет себя температура горения частицы T_{bur} . Степень ее возрастания с ростом температуры газа мала: $T_{bur} - T_g \propto T_g^{-0.7}$. Влияние относительной массовой концентрации кислорода практически линейное: $T_{bur} - T_g \propto Y_{O_2}$.

Увеличение интенсивности тепломассообмена за счет турбулизации газового потока вблизи частицы (возрастание на 1-2 порядка коэффициента диффузии) приводит, как видно из (3.9.1), к повышению критического диаметра d_i (на те же 1-2 порядка). В этом случае для самопроизвольного перехода на высокотемпературный режим окисления пористой углеродной частицы необходимо существенно повысить температуру газовой смеси (табл. 3.11).

Влияние давления газа на критические условия самовоспламенения также существенно. Однако степень влияния зависит от роли внутреннего реагирования и интенсивности внешнего массопереноса. Так, как следует из совместного анализа (3.9.1) и (3.9.2), для сплошной частицы $d_i \propto P^{-1}$, для высокопористой частицы $d_i \propto P^{-0.5}$, а при интенсивном массообмене $d_i \propto P^{-0.58}$.

§ 3.10. Влияние поглощенного теплового излучения на характеристики горения и самопроизвольного погасания углеродной частицы при комнатной температуре

Одной из актуальных проблем обеспечения пожаровзрывобезопасности на судах морского транспорта является устранение возможных причин зажигания парогазовых смесей легковоспламеняющих жидкостей (ЛВЖ) углеродными частицами (частицами сажи), которые находятся при комнатной температуре [53, 56]. Частицы сажи поглощают тепловое излучение от очага пожара разогреваются до высокой температуры. Попадая затем в парогазовую смесь ЛВЖ, могут вызвать ее возгорание. В данной параграфе проводится анализ малоизученного вопроса о воспламенении и горении углеродной частицы в результате поглощения теплового излучения в воздухе комнатной температуре.

Примем, что диаметр d и плотность ρ пористой углеродной частицы (сажи) уменьшаются с течением времени за счёт параллельных экзотермических реакций на внешней поверхности частицы и в результате реагирования внутри неё на поверхности пор [53-55]:



Дифференциальные уравнения для диаметра и плотности частицы сажи представим в виде

$$\frac{\partial d}{\partial t} = -\frac{2\mu_C}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\frac{\rho_g}{\rho}Y_{O_{2s}}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (3.10.1)$$

$$\frac{1}{6}d\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\mu_C}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\frac{k_v}{k_1 + k_2}\rho_g Y_{O_{2s}}, \quad \rho(t=0) = \rho_b. \quad (3.10.2)$$

Учет реагирования внутри пор осуществляется за счет введения константы внутреннего реагирования k_v :

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

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

где k_1, k_2 – константы химических реакций (I) и (II), м/с; k_v – константа внутреннего реагирования, м/с; $Y_{O_{2s}}$ – относительная массовая концентрация окислителя на поверхности частицы; D_v – коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м²/с; F_v – удельная поверхность пор, м⁻¹ (определяются через порозность согласно (2.4.11) и (2.4.12)); Se_v – число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода внутри пор частицы; ρ_g – плотность газа у поверхности частицы, кг/м³; d_b – начальный диаметр частицы, м; ρ_{Cb} – начальная плотность частицы, кг/м³; μ_C, μ_{O_2} – молярные массы углерода и кислорода.

Увеличение температуры пористой углеродной частицы за единицу времени определяется тепловыделением в результате протекания химических реакций q_{ch} и поглощённым тепловым излучением $q_{h,ads}$. При этом стационарный низкотемпературный или высокотемпературный режим осуществляется в результате теплообмена частицы молекулярно-конвективным путём с холодным газом q_g и излучением со стенками реакционной установки q_w :

$$\frac{c\rho d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (3.10.3)$$

$$q_{eff} = q_{ch} - q_g - q_w + q_{h,ads},$$

где c_C – удельная теплоёмкость частицы; T_b – начальная температура частицы.

Здесь плотность химического тепловыделения и плотности тепловых потоков определяются согласно выражениям [24]:

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_g Y_{O_{2s}}, \quad q_{h,ads} = \frac{1}{4} K_\alpha I, \quad q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

$$q_g = \alpha (T - T_g) + U_s \rho_g c_g T_s, \quad U_s = \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1\right) Y_{O_{2s}},$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n, T_* = \frac{T + T_g}{2}, Nu = 2 + 0.16 Re^{2/3},$$

где Q_1, Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кгO₂, I – интенсивность поглощенного излучения, K_α – коэффициент его поглощением поверхностью частицы, ε – коэффициент черноты частицы; σ – постоянная Стефана-Больцмана, T_w – температура стенок, К; T_g – температура окружающего газа, К; α – коэффициент теплообмена частицы с газом, Вт/(м²·К); λ_g – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К); Nu – число Нуссельта, U_s – скорость стефановского течения вблизи поверхности частицы, м/с.

Концентрация кислорода у поверхности пористой частицы сажи

$$Y_{O_2,s} = Y_{O_2,0} \frac{1}{1 + Se}, \quad Se = Se_1 + Se_2 + Se_{sv} + Se_{sf}, \quad (3.10.4)$$

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

$$U_{sk} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) Y_{O_2,\infty}, \quad \beta = \frac{D_g Nu}{d} = \frac{\alpha}{\rho_g c_g}, \quad D_g = a_g,$$

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

Здесь U_{sk} – скорость стефановского течения на поверхности углеродной частицы при протекании химических реакций в кинетической области; $Y_{O_2,0}$ – относительная массовая концентрация кислорода в газе на удалении от частицы; β – коэффициент массопереноса кислорода в газе, м/с; c_g – удельная теплоёмкость внутри приведенной пленки.

Концентрации углекислого и угарного газов у поверхности частицы $Y_{CO_2,s}$ и $Y_{CO,s}$, соответственно, определяются через концентрации кислорода, углекислого и угарного газов в окружающем газе:

$$Y_{CO_2,s} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} \frac{k_1}{(\beta + U_{sk})} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Y_{O_2,s} + \frac{\beta}{\beta + U_{sk}} Y_{CO_2,0}, \quad (3.10.5)$$

$$Y_{CO,s} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} \frac{k_2}{(\beta + U_{sk})} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Y_{O_2,s} + \frac{\beta}{\beta + U_{sk}} Y_{CO,0}. \quad (3.10.6)$$

Для случая горизонтального движения углеродной частицы в газовой смеси изменение ее скорости определяется:

$$\frac{dU}{dt} = -18 \frac{\rho_g}{\rho} \frac{v_g^2}{d^3} Re \left(1 + \frac{Re^{2/3}}{6} \right), \quad U(t=0) = U_b, \quad (3.10.7)$$

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

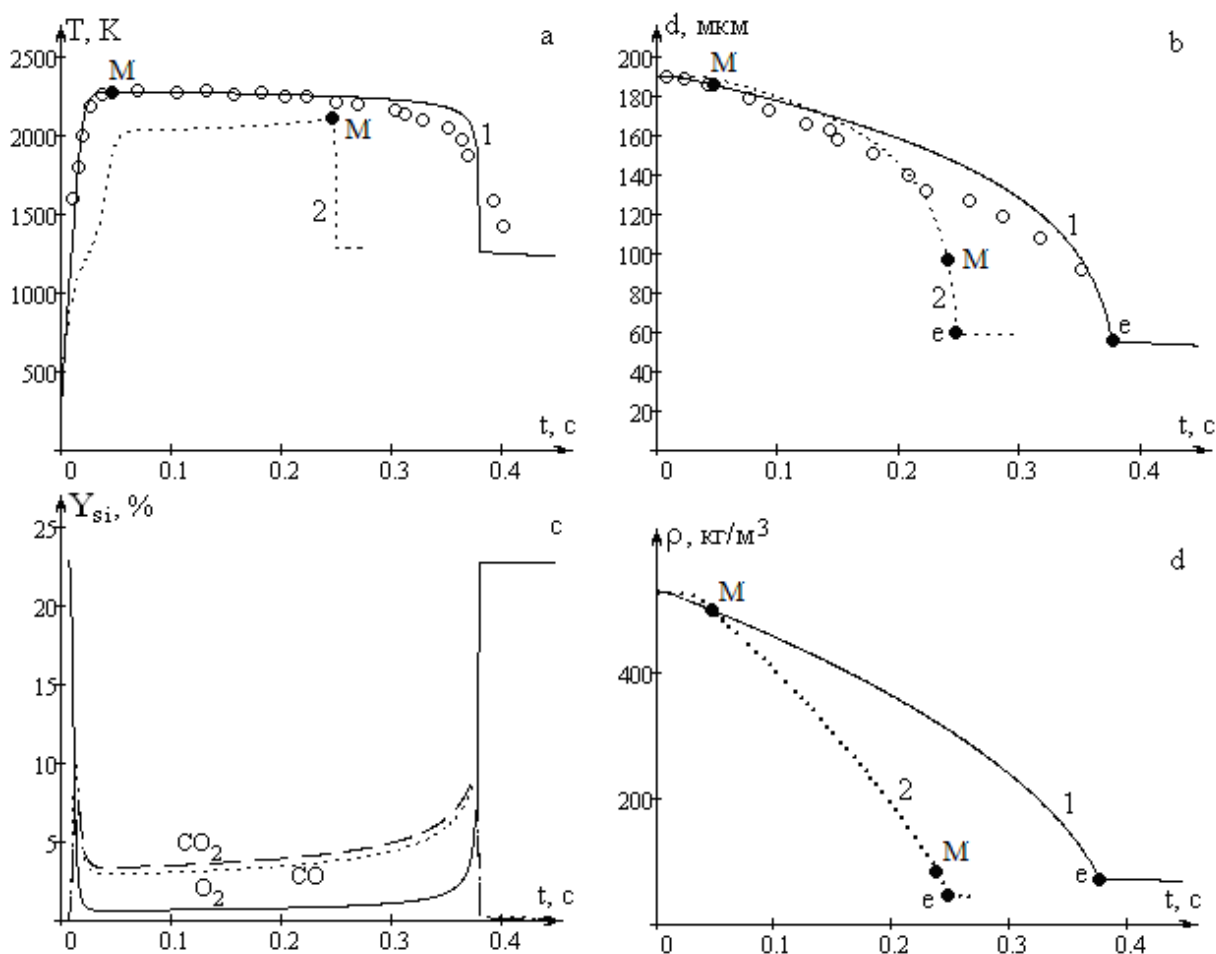


Рис. 3.34. Временные зависимости температуры, диаметра и плотности частицы сажи, концентраций газообразных компонент. а) $T(t)$, б) $d(t)$, в) $Y_{si}(t)$, г) $\rho(t)$.

Используемые параметры: $d_b = 190$ мкм, $Y_{O_2,0} = 0.23$, $U_b = 0$ м/с, $T_b = 293$ К.

1) $q_{h,ads} = 1.52 \cdot 10^6$ Вт/м², $T_g = 293$ К, $T_w = 293$ К, о – эксперимент [56].

2) $q_{h,ads} = 0$ Вт/м², $T_g = 1273$ К, $T_w = 1273$ К

Рассмотрим одиночную пористую углеродную частицу, которая поглощает тепловое излучение. Расчеты проводились для частицы сажи: $Q_1 = 12.343$ МДж/кг O_2 , $Q_2 = 6.844$ МДж/кг O_2 ; $E_1 = 167000$ Дж/моль [4]; $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, $\rho_{real} = 1600$ кг/м³. 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; $c = 780$ Дж/(кг·К); $\rho_b = 525$ кг/м³; $U_b = 0$ м/с, $\varepsilon = 0.78$; $n = 0.75$ [25].

На рис. 3.34 (кривая 1) представлены результаты решения системы (3.10.1) – (3.10.7) в виде временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой частицы для случая ее вынужденного воспламенения при поглощении теплового излучения. В воздухе комнатной температуры для самовоспламенения частицы необходимо направить на нее излучение с интенсивностью выше некоторого критического значения [54].

Время выхода на высокотемпературный режим окисления достаточно мало по сравнению со временем горения частицы. Для рассматриваемого случая по-

глощения теплового излучения этот момент совпадает с достижением максимальной температуры горения углеродной частицы (точка **М**). В дальнейшем в процессе горения с уменьшением диаметра и плотности частицы наблюдается медленное падение квазистационарной температуры горения. Это объясняется в основном возрастанием молекулярно-конвективного теплообмена единицы поверхности за счет увеличения коэффициента теплообмена с уменьшением диаметра углеродной частицы. Причем уменьшается поглощение лазерного излучения единицы поверхности. В тоже время сумма химического тепловыделения за счет увеличения коэффициента массопереноса кислорода к единице поверхности частицы возрастает в меньшей степени.

Качественно другой ход температурной зависимости наблюдается при воспламенении сажистой частицы (рис.1, кривая 2) в предварительно нагретом газе [55]. После воспламенения частицы ее квазистационарная температура возрастает с уменьшением диаметра частицы. В этом случае с уменьшением диаметра частицы химическое тепловыделение на единице поверхности возрастает сильнее, чем теплоотдача к нагретому газу в связи с меньшей разностью температур частицы и газа. Поэтому максимальная температура частицы достигается значительно позже.

После достижения критических значений d_e и ρ_e в каждом рассматриваемом случае резко уменьшалась температура частицы, и пористая углеродная частица самопроизвольно погасала - горение частицы прекращалось и начиналось её окисление. Доля несгоревшего углерода, называемая механическим недожогом, определяется как

$$\varphi = m_{Ce}/m_{Cb}, \quad m_{Ce} = \frac{\pi}{6} \rho_e d_e^3,$$

где ρ_e , d_e , m_{Ce} – плотность, диаметр и масса погаснувшей частицы, m_{Cb} – начальная масса частицы. Для рассматриваемого случая (рис.3.34, кривая 1) она составляет 1.2%, которая, несмотря на существенный диаметр погасания частицы, объясняется малой плотностью погасания частицы в результате реагирования внутри пор.

На рис. 3.35 представлено для случая поглощения лазерного излучения влияние начального размера частицы на период индукции, время горения, максимальную температуру горения и диаметр при самопроизвольном погасании. На зависимости периода индукции от диаметра частицы наблюдается две характерные особенности. Во-первых, существует некий минимальный (критический) размер частицы (рис.3.35а), ниже которого частица не самовоспламеняется в воздухе комнатной температуры при поглощении теплового излучения. Температура частицы при этом существенно ниже, чем для высокотемпературного режима окисления. Наличие критического диаметра объясняется возрастанием теплоотдачи с единицы поверхности частицы к холодному газу при уменьшении размера частицы. Увеличение мощности поглощенного излучения уменьшает не только период индукции, но и обратно пропорционально критический размер воспламенения частицы.

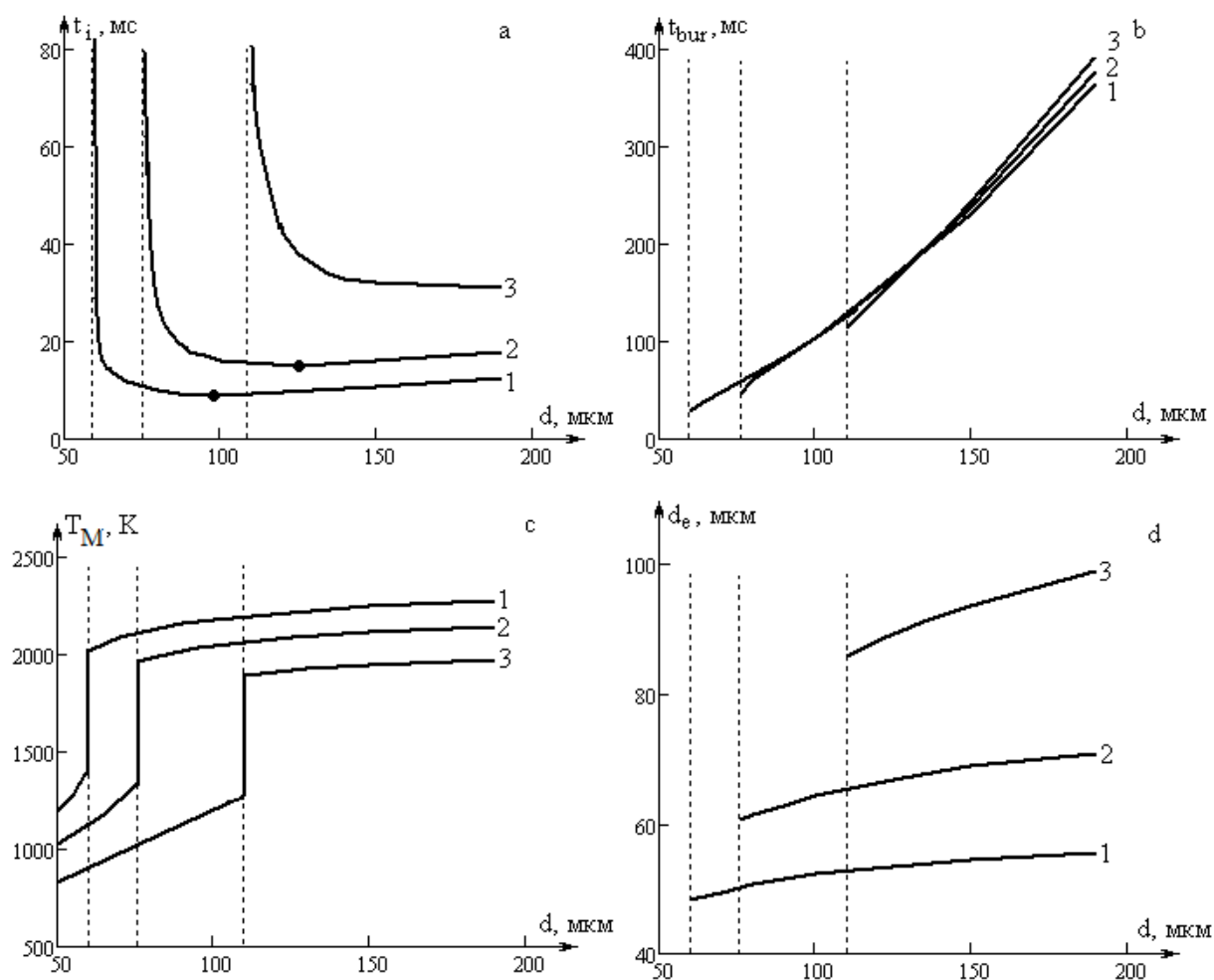


Рис. 3.35. Влияние размера углеродной частицы на а) период индукции, б) время горения, в) максимальную температуру горения и г) диаметр при самопроизвольном погасании. Температура воздуха $T_g = 293$ К и стенок $T_w = 293$ К, $T_b = 293$ К, $Y_{O_2} = 0.23$. Мощность поглощенного теплового излучения $q_{h,ads}$: 1 – $1.52 \cdot 10^6$ Вт/м², 2 – $1.14 \cdot 10^6$ Вт/м², 3 – $0.76 \cdot 10^6$ Вт/м²

Во-вторых, на зависимости периода индукции от диаметра наблюдается минимум, который смещается в область больших размеров с уменьшением мощности поглощенного теплового излучения. Слева от точки минимума уменьшение периода индукции связано с уменьшением теплоотдачи единицы поверхности частицы с ростом диаметра. Справа от точки минимума небольшое увеличение времени выхода на высокотемпературный режим в связи с возрастанием времени инертного прогрева частицы большего диаметра.

С уменьшением мощности поглощенного теплового излучения практически монотонно уменьшается температура высокотемпературного окисления. Именно это объясняет увеличение среднего диаметра самопроизвольного погасания сажистой частицы, в результате возрастания относительной роли теплоотдачи от частицы. Поэтому наблюдается слабое влияние мощности поглощенного излучения (рис. 3.35б) на время горения частицы. Диаметр частицы при самопроизвольном погасании также слабо (изменение до 10%) зависит от начального размера частицы. Отметим, что

погасшая частица продолжает нести пожарную опасность, т.к. поглощение более мощного излучения способно снова воспламенить частицу (рис. 3.35d).

Высокотемпературное окисление углеродной частицы протекает в переходной, близкой к диффузионной, области (число Семенова больше 3). Поэтому время горения возрастает пропорционально квадрату начального диаметру частицы (рис. 3.35b).

Ввиду того, что зачастую частицы при попадании в газовую среду, содержащую пары ЛВЖ, являются движущимися, важно проанализировать влияние относительной скорости на рассматриваемые характеристики. Влияние скорости двояко. С одной стороны возрастает роль вынужденной конвекции и, как следствие, теплоотдачи от частицы к газу. С другой стороны увеличивается приток кислорода к единице поверхности, в результате чего возрастает скорость химической реакции при высокотемпературном окислении частицы.

Анализ показал, что для частиц от 50 до 200 мкм наблюдается уменьшение максимальной температуры горения с ростом скорости частицы, что говорит о более сильном ее влиянии на теплоотдачу. Именно поэтому при большем диаметре частицы наблюдается самопроизвольное погасание, что приводит к уменьшению времени горения.

Однако изменение скорости частицы диаметром 100 – 200 мкм от 0 до 10 м/с незначительное. В момент максимальной температуры (точка М) число Нуссельта возрастает от 2 до 3, что приводит к уменьшению температуры всего лишь в пределах 50 К. В тоже время период индукции меняется в 1.5 раза, а время горения только на 20 %.

Горение и критические условия воспламенения, зажигания и погасания таких частиц удобно анализировать с помощью зависимостей диаметра и мощности поглощённого теплового излучения от стационарной температуры частицы.

В процессе горения константу внутреннего реагирования k_v можно представить не зависящую от диаметра частицы (для $Se_v > 5$):

$$k_v \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}, \quad (3.10.8)$$

где D_v и F_v рассчитаны для начальной плотности частицы.

Зависимость диаметра d углеродной частицы от стационарной температуры с учетом стефановского течения и внутрипористого реагирования представим в виде

$$d = \frac{\lambda_g Nu \cdot q_{ch,k} \left(\sqrt{A^2 + A_g A_w} - A \right)}{c_g \rho_g \left(q_{h,ads} - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) \right) (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})}, \quad (3.10.9)$$

$$q_{ch,k} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2},$$

$$A = \frac{1}{2} (1 - A_g + A_w - A_{st}); \quad A_g = \frac{c_g \rho_{gs} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) (T - T_g)}{q_{ch,k}},$$

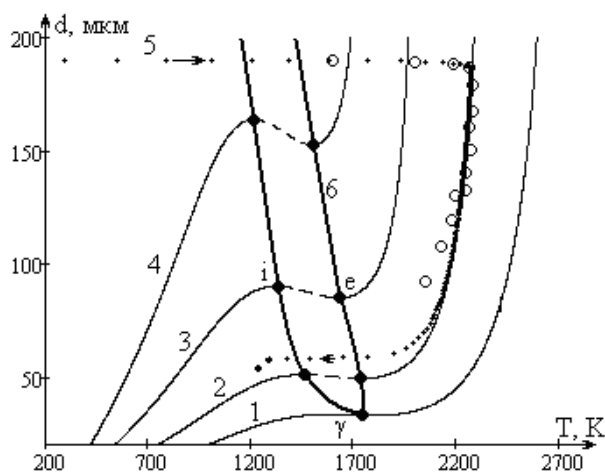


Рис. 3.36. Зависимости диаметра частицы от стационарной температуры в воздухе $T_g = 293$ К, $T_w = 293$ К, $Y_{O_2 0} = 0.23$ при различных мощностях лазерного нагрева $q_{h,ads}$: 1) $2.58 \cdot 10^6$ Вт/м²; 2) $1.52 \cdot 10^6$ Вт/м²; 3) $0.76 \cdot 10^6$ Вт/м²; 4) $0.38 \cdot 10^6$ Вт/м². Кривая 5 – фазовая зависимость, получена из решения системы нестационарных уравнений (3.10.1) и (3.10.2) при $q_{h,ads} = 1.52 \cdot 10^6$ Вт/м², $d_b = 190$ мкм. Точки $\circ$ – эксперимент [56], при $I = 1.6 \cdot 10^7$ Вт/м², $K_\alpha = 0.38$, $q_{h,ads} = K_\alpha I / 4$

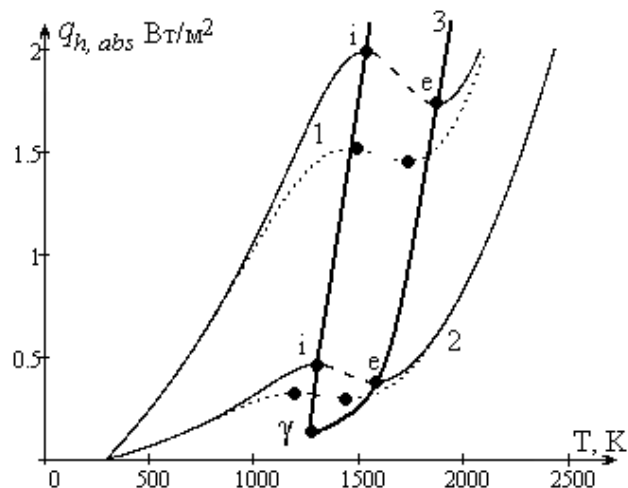


Рис. 3.37. Зависимость мощности поглощённого теплового излучения от стационарной температуры в воздухе $T_g = 293$ К, $T_w = 293$ К, $Y_{O_2 0} = 0.23$ для различных диаметров частиц: 1) $d = 51$ мкм, 2) – $d = 190$ мкм. Пунктирные кривые 1 и 2 – учет пористости по формуле (3.10.8)

$$A_w = \frac{q_{h,ads} - \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{q_{ch,k}}, \quad A_{st} = \frac{U_{sk} \rho_g c_g T^*}{q_{ch,k}},$$

Из формулы (3.10.9) видно, что с увеличением диаметра частицы температура высокотемпературного окисления стремиться к эффективной температуре

$$T_{eff} = \sqrt[4]{\varepsilon \sigma T_w^4 + q_{h,ads}}.$$

На рис. 3.36 представлены зависимости диаметра частицы от её стационарной температуры при различных мощностях лазерного нагрева. Тут сплошная кривая 1 соответствует: $q_{h,ads} = 2.58 \cdot 10^6$ Вт/м²: $d_\gamma = 33$ мкм, $T_\gamma = 1750$ К; сплошная кривая 2 – $q_{h,ads} = 1.52 \cdot 10^6$ Вт/м²: $d_i = 51$ мкм, $T_i = 1460$ К; $d_e = 49$ мкм, $T_e = 1740$ К; сплошная кривая 3 – $q_{h,ads} = 0.76 \cdot 10^6$ Вт/м², $d_i = 90$ мкм, $T_i = 1325$ К; $d_e = 85$ мкм, $T_e = 1630$ К; сплошная кривая 4 – $q_{h,ads} = 0.38 \cdot 10^6$ Вт/м²: $d_i = 164$ мкм, $T_i = 1225$ К; $d_e = 153$ мкм, $T_e = 1500$ К. Для иллюстрации того, что при горении температура частицы практически квазистационарная, производится сравнение с фазовой зависимостью, полученной из решения системы нестационарных уравнений (3.10.1) и (3.10.2) при $q_{h,ads} = 1.52 \cdot 10^6$ Вт/м², $d_b = 190$

мкм (рис.3.36, кривая 5). Сплошная толстая кривая – геометрическое место точек воспламенения и погасания – спинодаль (спинодаль – кривая, проходящая через экстремумы (максимумы и минимумы) на зависимостях мощности поглощенного излучения и диаметра частицы от температуры).

Точка **i** характеризует диаметр и температуру самовоспламенения (d_i, T_i). Точка **e** характеризует диаметр и температуру погасания (d_e, T_e). Кривая, соединяющая точки **i** и **e** определяет зависимость диаметра зажигания от начальной температуры частицы. В интервале (T_i, T_e) с увеличением начальной температуры углеродной частицы уменьшается диаметр зажигания, потому что при большей начальной температуре можно уменьшить диаметр частицы, при котором произойдет ее зажигание. Сравнение нестационарных и стационарных зависимостей диаметра частицы от ее температуры даёт возможность для заданной интенсивности теплового излучения объяснить и определить критическое значение диаметра при самопроизвольном воспламенении и погасании частицы, которое соответствует максимуму и минимуму на зависимости (3.10.9). Самовоспламенение углеродной частицы при данных условиях возможно при диаметре частицы $d > d_i$. Точка **e** на стационарной зависимости служит для определения диаметра и температуры частицы при ее самопроизвольном погасании.

С увеличением мощности поглощенного теплового излучения происходит вырождение критических условий воспламенения и погасания (точка γ) (рис. 3.36, кривая 1).

Для определения мощностей воспламенения и погасания представим зависимость поглощённого теплового излучения от стационарной температуры частицы в виде:

$$q_{h,abs} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) + \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) + U_s \rho_{gs} c_g T_* - \\ - (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2\infty}. \quad (3.10.10)$$

На рис. 3.37 представлена зависимость мощности поглощённого теплового излучения от температуры частицы. Сплошная кривая 1 соответствует $d = 51$ мкм, сплошная кривая 2 – $d = 190$ мкм.

Для выбранного диаметра частицы температура горения практически линейно возрастает с увеличением мощности поглощенного излучения. Чем меньше начальный размер частицы, тем, естественно, при большем значении $q_{h,abs}$ возможно воспламенить частицу по причине возрастания теплоотдачи к холодному газу.

Уменьшение мощности поглощённого излучения существенно отражается на температурах горения. Так ее уменьшение в два раза дает понижение температуры горения около 300 К. Понижается и температура низкотемпературного окисления (часть кривой, левее точки **i**). При этом происходит возрастание минимального размера частицы, при котором она может самопроизвольно воспламениться, а также диаметра погасания. Различие

между ними с уменьшением поглощенного излучения уменьшается. В итоге при некотором значении поглощённого теплового излучения $q_{h,ads\gamma}$ происходит вырождение критических условий (рис.3.37, точка γ).

Как видно из сравнения кривых 1 и 2 (рис. 3.37), учет пористости согласно формуле (3.10.8) для оценки критических условий самовоспламенения частицы дает существенную ошибку. В качестве примера представим значения диаметра и мощности теплового излучения, соответствующих вырождению критических условий воспламенения и погасания. При использовании зависимости (3.10.8) $d_\gamma = 33$ мкм и $q_{h,abs\gamma} = 2.58 \cdot 10^6$ Вт/м², а по точной модели (рис.3.37) эти значения соответственно равны 14 мкм и $9.3 \cdot 10^6$ Вт/м².

§ 3.11. Экспериментальные исследования зажигания и горения больших частиц древесного угля

Достаточно интересным объектом исследования является древесный уголь, физические свойства которого зависят от многих факторов, в частности от рода исходного материала. Например, если сформировать сферические частицы древесного угля разного размера и измеряя их массу, можно обнаружить, что плотность частиц отличается и лежит в интервале около 380 – 550 кг/м³. Оказывается, что это также зависит и от той части исходного куска дерева, из которой берутся частицы. Таким образом, имеются частицы одного материала, но с разной плотностью и, следовательно, разной пористостью.

Для исследования процессов воспламенения и горения углеродных частиц древесного угля в азотно-кислородных смесях частица древесного угля диаметром от 7 до 15 мм располагалась на дифференциальной хромель-алюмелевой термопаре диаметром рабочего спая 1 мм и с помощью подвижного штатива

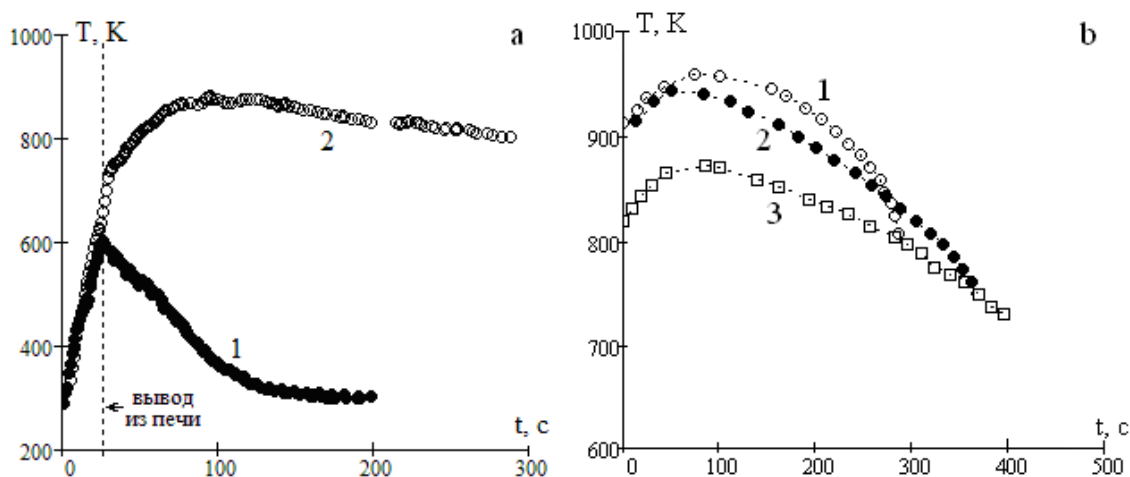


Рис. 3.39. Временные зависимости температуры частицы древесного угля в воздухе ($T_g = 293$ К).

а) при различных начальных температурах $d_b = 9.92$ мм, $m_b = 166$ мг, $\rho_b = 325$ кг/м³.

б) при различных начальных размерах частицы: 1) $d_b = 7.8$ мм, $m_b = 120$ мг; $\rho_b = 483$ кг/м³; 2) $d_b = 10.9$ мм, $m_b = 318$ мг, $\rho_b = 470$ кг/м³; 3) $d_b = 13.2$ мм, $m_b = 561$ мг, $\rho_b = 466$ кг/м³

вводилась внутрь нагретой до высокой температуры спирали. При нагревании частицы до необходимой начальной температуры она выводилась в поток азотно-кислородной смеси комнатной температуры, где и проводилось наблюдение за ней дополнительно с помощью веб-камеры. Изменение диаметра фиксировалось с помощью обработки фотографий в разные моменты времени.

На рис. 3.39 представлены временные зависимости температуры частицы [92] при ее зажигании (кривая 2) и ее отсутствии (кривая 1). Видно, что критическая температура зажигания данной частицы лежит в интервале 600-650 К. Температура горения (тления) частицы древесного угля зависит от начального диаметра: частица большего размера имеет меньшую температуру горения. Скорость изменения температуры горения больше для частицы с меньшим диаметром.

Температура частицы при горении монотонно понижается после довольно быстрого достижения максимального значения. Причина кроется в образовании на поверхности частицы слоя золы белого цвета (коэффициент черноты мал). Со временем твердое ядро частицы уменьшается, оставляя пористую прослойку при практически неизменном внешнем размере частицы. Яркость частицы и теплотопотери излучением уменьшаются. Таким образом, на начальном этапе, когда слоя золы нет, температура частицы повышается (рис.3.39b).

Зольность угля составила около 1 %: при сжигании частицы с начальной массой 188 мг масса золы, которая осталась после ее сгорания, составила около 2 мг.

Для выяснения роли золы в процессе горения частицы произведено исследование зажигания и последующего горения двух практически одинаковых частиц древесного угля (рис.3.39). Обе частицы после зажигания выводились в воздух комнатной температуры. С одной частицы периодически кратковременным резким потоком воздуха сдувался слой золы. Отметим некоторые качественные закономерности.

1. В отсутствие зольного слоя температура частицы монотонно повышается при уменьшении размера частицы в процессе горения, что согласуется с результатами [44]. Срыв слоя золы (увеличение коэффициента черноты) приводил к повышению температуры частицы (рис. 3.40). Диаметр частицы монотонно уменьшается при несущественном уменьшении плотности частицы. Выгорание частицы происходит на поверхности частицы.
2. Внешний диаметр частицы со слоем золы слабо меняется. Выгорание происходит под шубой внутри двухслойной частицы. При этом видимая плотность частицы уменьшается в процессе выгорания практически до нуля. Частица в конце горения фактически состоит из пористого остатка хрупкой структуры.

Для определения изменения диаметра и плотности частицы древесного угля в процессе горения частица закреплялась на микрометрических весах (рис. 1), где и осуществлялась ее съемка. Изменение плотности частицы определялось из временной зависимости изменения массы частицы. Полученная плотность частицы является эффективной (средней) плотностью частицы.

1. Когда слоя нет, то температура частицы монотонно повышается при уменьшении размера частицы в процессе горения.

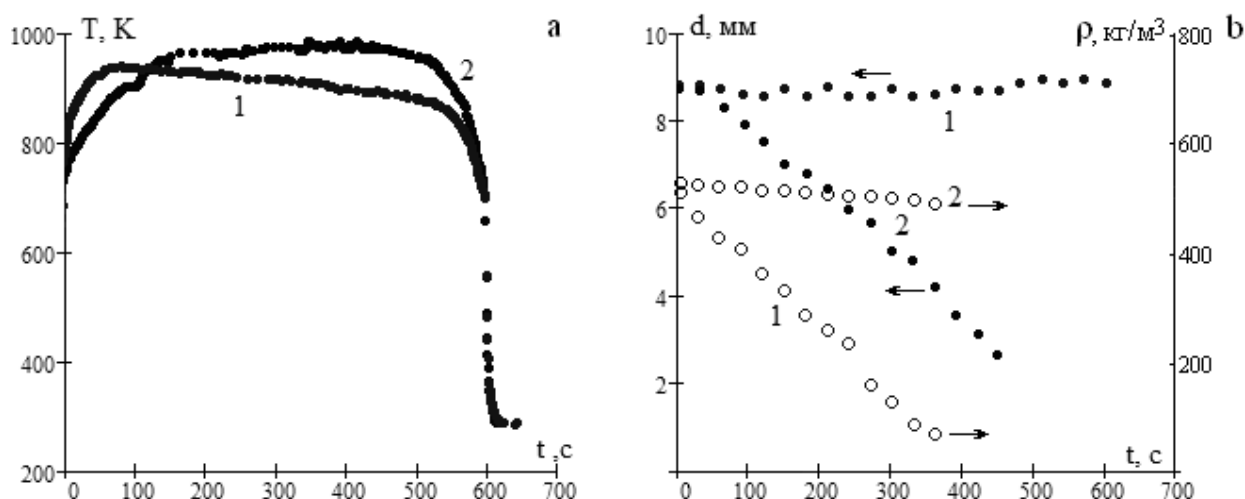


Рис. 3.40. Влияние поверхностного зольного слоя на температуру горения частицы древесного угля:

1. Диаметр $d_b = 8.80$ мм, $m_b = 188$ мг, $\rho_b = 527$ кг/м³ (со слоем золы).
2. Диаметр $d_b = 8.85$ мм, $m_b = 185$ мг, $\rho_b = 510$ кг/м³ (без слоя золы)

2. Срыв слоя золы (увеличение коэффициента черноты) приводил к повышению температуры частицы. (Температура частицы со слоем золы существенно ниже, чем без него).
3. Время выгорания частицы без слоя золы (по причине вышеуказанного в п.1-2) меньше на (около) 1-2 минуты.
4. Внешний диаметр частицы со слоем золы слабо меняется. Выгорание происходит под шубой внутри такой двухслойной частицы. Срыв шубы способствует выгоранию частицы практически на поверхности частицы.

Анализ показал: на начальном этапе, когда слоя золы нет температура частицы повышается и эффективный размер частицы практически не изменяется (рис.3.40). Отсутствие золы на поверхности частицы приводит к монотонному увеличению температуры частицы, что подтверждается теоретическими расчетами. Диаметр частицы монотонно уменьшается. Выгорание частицы (кривая 2) происходит на поверхности частицы в отличие от случая 1 на рис.3.40.

Слой золы, который образуется, обычно (без обдува) неравномерно распределен по поверхности частицы. Частица принимает эллипсоидальную форму. При определении размера частицы измерялся меньший из диаметров эллипсоида. Например, для частицы (рис.3.40, частица 1) отношение диаметров: 8.80 на 11.85 мм.

Следовательно, исследование зажигания и высокотемпературного окисления частиц древесного угля в потоке газа является более целесообразным по причинам:

1. Окисление гетерогенное.
2. Высокая относительная роль теплотерь излучением.

Но сразу намечается еще одно направление экспериментальных исследований: **влияние скорости потока**, который, естественно, будет не давать задерживаться золе на поверхности частицы.

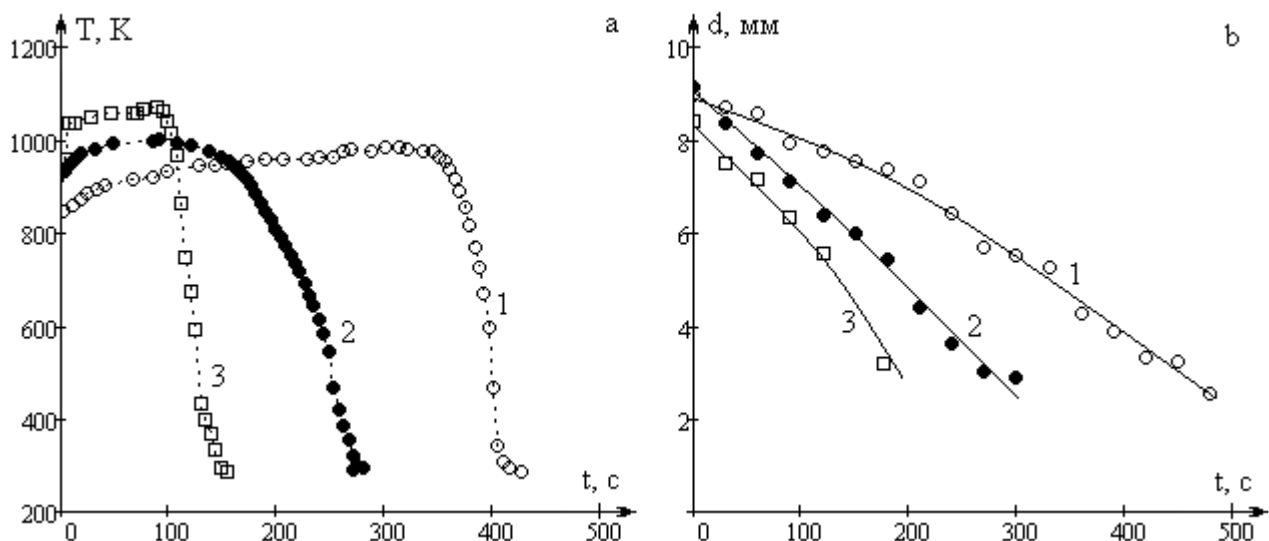


Рис. 3.41. Влияние скорости обдува частицы на горение частицы древесного угля в воздухе комнатной температуры.

- 1) Диаметр $d_b = 8.95$ мм, $m_b = 197$ мг, $\rho_b = 525$ кг/м³, $U = 0$ м/с с периодическим сдуванием золы;
- 2) Диаметр $d_b = 9.15$ мм, $m_b = 215$ мг, $\rho_b = 536$ кг/м³, $U = 1$ м/с;
- 3) Диаметр $d_b = 8.50$ мм, $m_b = 180$ мг, $\rho_b = 560$ кг/м³, $U = 3$ м/с

На рис. 3.41. представлены зависимости температуры и диаметра частицы при различных скоростях обдува. В случае $U = 0$ м/с слой золы снимался, как и ранее, периодически резким кратковременным потоком воздуха. Видно, что с увеличением скорости обдува увеличивается температура частицы, вследствие чего уменьшается и время горения. Причиной случит повышение скорости тепловыделения за счет возрастания массопереноса кислорода к единице поверхности более сильно, чем возрастание теплообмена с газом за счет существенной доли теплового излучения в общих тепловых потерях. Это подтверждают теоретические оценки.

Вознесенский Н.П. и Чернышев А.Б. [93] в результате исследования пограничного слоя у поверхности частицы древесного угля, антрацита и мало-зольного электродного угля при их горении установили следующее:

1. Пограничный слой между горячей поверхностью твердого топлива и газовым потоком в значительной мере заполнена пористой массой, зольным остатком, после расходования органической части пористой массы на реакции горения и газификации. Структура пограничного слоя определяется в основном этим зольным остатком, многочисленные поры которого создают условия для существования «застойного» пограничного газового слоя.
2. Толщина поверхностного пористого зольного слоя зависит от вида топлива, главным образом, от содержания и свойств золы, а также от скорости газового потока. Для исследованных видов твердого топлива с увеличением скорости газового потока (от 3 до 8 м/с) толщина пористого зольного слоя несколько уменьшалась, так как верхняя часть зольного остатка при этом более интенсивно сдувалась с поверхности куска топлива. При горе-

нии древесного угля и скорости газового потока 3 м/с толщина пористого зольного слоя составляла 0.2-0.3 мм, что значительно превышает толщину предполагаемого ламинарного подслоя Прандтля.

3. Механизм переноса вещества при горении натурального зольного твердого топлива и определяется структурой пограничного слоя. Быстрое образование поверхностного зольного слоя имеет место даже при горении древесного угля. Наличие «застойного» газового слоя дает основание полагать, что скорость горения частицы твердого топлива определяется в основном скоростью диффузионного переноса вещества в этом «застойном» слое.

§ 3.12. Влияние скорости движения на процесс горения угольной частицы

Наиболее простые условия горения отдельной угольной частицы создаются тогда, когда частица находится в практически неограниченной нагретой газовой среде. Эта среда может быть неподвижной или перемещаться с некоторой скоростью. Для анализа и расчета процесса горения реальной частицы, которая имеет неправильную форму, ее заменяют частицей правильной сферической формы [3].

Характер горения углеродных частиц при различных скоростях набегающего потока. В зависимости от величины скорости обтекания, характер горения такой частицы разный (рис. 3.42). При небольших скоростях она сгорает почти равномерно со всех сторон и потому хранит свою первобытную сферическую форму. Можно считать при этом, что после того как состоялось воспламенение частицы, она окружается достаточно выразительной видимой тонкой пленкой голубого пламени, хотя и слабо светится. Это пламя является результатом свечения окиси углерода, который, оставляя поверхность частицы, сгорает вблизи нее за счет диффундирующего навстречу кислороду.

При больших скоростях обтекания характер выгорания частицы сильно отличается. Горение происходит неравномерно. Лобовая часть горит быстро, тыльная же сторона почти не выгорает, потому что с этой стороны частицы возникает факелоподобное газовое пламя, которое препятствует проникновению кислорода к поверхности углерода. Такого рода картина является следствием того, который окисел углерода, который образуется на лобовой части и не успевает там сгорать, сдувается в кормовую часть потока и там, находясь в зоне рециркуляции, сгорает за счет подведения кислорода из окружающего потока аналогично обычному диффузионному газовому факелу. Следует заметить, что когда часть поверхности (приблизительно 40%) практически исключается из процесса, средняя удельная скорость горения становится относительно меньше. Таким образом, существуют два режима горения частицы – режим сравнительно небольших скоростей обтекания (числа $Re < 100$), при которых горение окиси углерода налагается на горение углерода и забирает часть кислорода, который подводится, и режим больших скоростей (числа $Re > 100$), когда горение углерода и горение окиси углерода как бы пространственно разделяются. Горение углерода на лобовой части происходит при этом в наиболее простых условиях, так как вторичный процесс догорания CO здесь исключен.

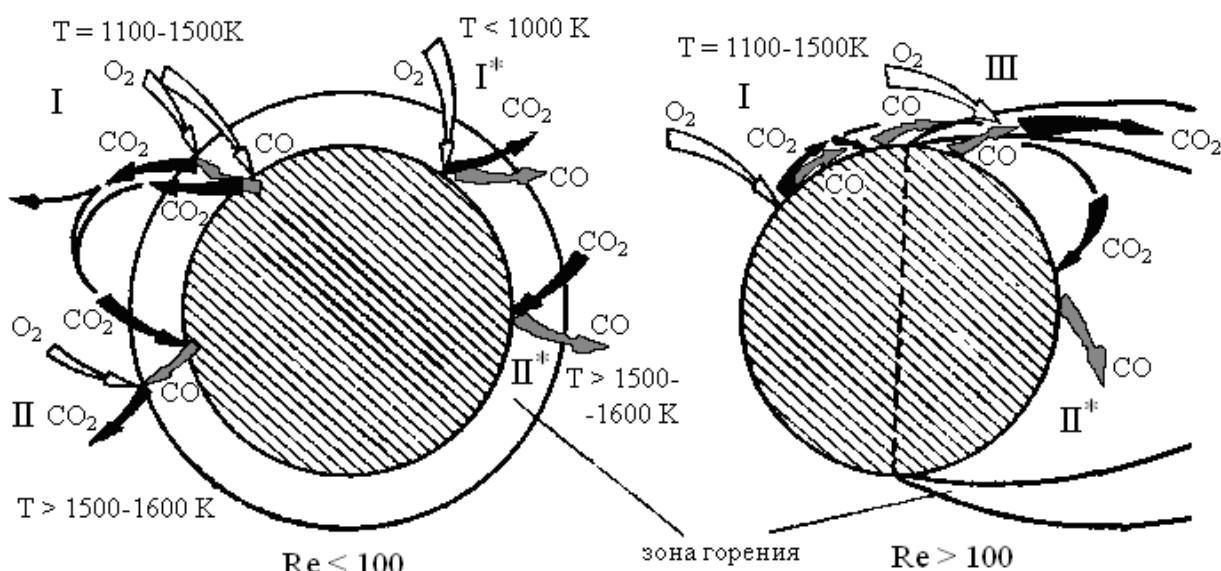


Рис. 3.42. Схема химических процессов на поверхности углеродной частицы [3]

Соответственно отмеченным двум режимам горения, схема горения, с точки зрения сочетания химических процессов, разная. Режим малых скоростей характеризуется полной системой химических процессов.

Рядом с основным («первичным») процессом потребления кислорода, протекает объемное горение окиси углерода, которое делается значительным при температурах выше температуры воспламенения CO . При еще больших температурах в процесс вступает вторичная гетерогенная реакция восстановления углекислоты. Поэтому общую схему химических процессов можно представить в следующем виде. Кислород из окружающего пространства, за счет движения среды и диффузии, непрерывно подводится к углеродной поверхности. В результате «первичного» процесса образуется соответствующее количество окислов углерода CO и CO_2 , которые оставляют частицу и стремятся выйти в окружающее пространство. В дальнейшем в зависимости от условий процесса (главным образом от температуры) окислы ведут себя по-разному. Монооксид углерода частично может вступить во вторичную реакцию ($CO + O_2$) и сгореть. Частично CO может сохраниться и выйти в окружающую среду, которая двигается быстрее. Что касается CO_2 , то он частично может возвращаться на поверхность частицы и в случае достаточной температуры (обычно выше 1500 – 1600 K) вступать во вторичную реакцию ($CO_2 + C$), образуя окисел углерода (комплекс реакций II или II*). По мере изменения температуры роль отдельных групп реакций изменяется. Например, при температурах ниже температуры воспламенения CO преобладает комплекс I*, тогда как комплексы I, II и II* практически отсутствуют. После воспламенения CO (1050 K) преобладает комплекс I, а II и II* практически отсутствуют. При последующем повышении температуры протекает комплекс реакций I и II, и, наконец, при очень высокой температуре, как показывает анализ, господствует только комплекс реакций II, для которого характерно, что кислород вообще не достигает поверхности угля. Режим больших скоростей характеризуется схемой процессов. С лобовой стороны могут протекать только гетерогенные процессы I и II*. Процесс догорания

окси углерода удален полностью от частицы и протекает на границе циркуляционной зоны в кормовой части потока. Процесс восстановления (Π^*) может идти и с лобовой стороны, но главным образом осуществляется в тыльной части, где кислород отсутствует. При высокой температуре его интенсивность становится значительной, и с этого момента начинается заметное выгорание тыльного бока частицы. При обычных температурах, порядка 1200 – 1600 К, можно считать, что осуществляется только процесс I и процесс III, пространственно один от другого разделенные.

Влияние горения на движение частицы. Представляют интерес экспериментальные исследования Леонтьевой [46] процесса горения отдельной угольной частицы, движущейся в потоке газа. После воспламенения частицы наблюдалось замедление скорости ее движения. Это явление объясняется неравномерным выгоранием частицы. Наибольшее выгорание получается со стороны, обращенной к потоку воздуха. При этом образующиеся продукты сгорания движутся навстречу кислороду, диффундирующему к поверхности частицы, и создают обратный (стефановский) поток, в результате чего получается сила реакции.

При симметричном выгорании частицы, что можно предполагать, например, в случае движения мелких пылинок в потоке воздуха, реактивная сила отсутствует, поскольку в этом случае результирующая скорость газифицируемых молекул равна нулю или пренебрежимо мала по сравнению со скоростью самой частицы.

Теоретическое решение задачи о движении шара в чисто вязкостном режиме ($Re \ll 1$) было предложено Стоксом. Сила трения, действующая со стороны газа (жидкости), прямо пропорциональна диаметру частицы и относительной скорости движения:

$$F = -3\pi d\eta_g U$$

d – диаметр частицы; U – скорость потока вдали от поверхности частицы; η_g – динамическая вязкость газа, F – сила трения.

Формула Стокса является довольно точным законом в области $Re < 0.1$ и применяется при расчете движения мелких частиц ($20 \text{ мкм} < d < 100 \text{ мкм}$) вплоть до $Re < 0.5$.

Для области чисел Рейнольдса $1 < Re < 10^3$ строго теоретического решения задачи не существует даже для шарообразного тела. Для практических расчетов в этой области обычно применяют закон Ньютона, считая, что коэффициент пропорциональности не имеет постоянного значения, а является функцией числа Re .

$$F = C_D S_m \frac{\rho_g U^2}{2},$$

где S_m – миделево сечение частицы; ρ_g – плотность газа; U – скорость потока относительно частицы. Коэффициент сопротивления C_D определяется по эмпирическим формулам. Наибольшее распространение получила формула Клячко для шаровых частиц:

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt[3]{Re}},$$

которая в интервале $3 < Re < 400$ дает отклонение от тщательно выполненных экспериментальных данных не более чем 2%.

При расчете движения тел неправильной формы вводится динамический коэффициент формы χ для шара равный 1. При чисто вязкостном режиме движения ($Re \leq 0.05$) среда не оказывает влияния на ориентацию частиц неправильной формы в потоке, но с увеличением скорости частицы начинают принимать такое положение, при котором их сопротивление становится максимальным, а при $Re > 10$ наступает полная ориентация частиц.

Леонтьевой [46] исследовано сопротивление горящих сферических частиц из древесного угля диаметром 3-6.5 мм и электродного угля диаметром 5 мм, падающих в трубке, по которой снизу вверх подавался воздух со скоростью до 8 м/с ($Re=800-2500$). Сопротивление частиц оказалось примерно в 3-4 раза выше, чем у холодных шаров при аналогичных режимах. Значительное повышение сопротивления при горении автор объясняет влияние реактивного эффекта, возникающего из-за преимущественного выгорания частицы со стороны набегающего потока.

Более разумное объяснение основано на росте коэффициента кинематической вязкости газа. Басов и Попов [94] повторили опыты Леонтьевой. Авторы измеряли сопротивление неподвижных сферических частиц электродного угля диаметром 15.5 мм, предварительно разогретых до температуры 900-1250°C, в потоке воздуха, выходящего из трубки. В результате установлено, что горение не оказывает на значение коэффициента сопротивления. Точки, соответствующие коэффициенту сопротивления холодных и горящих шариков с различной температурой поверхности в области $Re = 400 \div 12000$ легли на одну кривую. Определяя скорость падения холодных и горящих шариков электродного угля диаметром 2.4-4.5 мм, авторы также пришли к выводу о том, что процесс горения не оказывает влияния на сопротивление движению частиц в газовой среде.

Бабием [41] для выяснения влияния роли температуры газового потока и температуры поверхности частиц на коэффициент сопротивления были применены два способа обработки полученных экспериментальных данных.

В первом случае кинематическая вязкость газа ν_g рассчитывалась по температуре поверхности частиц без учета температуры газовой среды. Число Рейнольдса $Re = Ud/\nu_g$, где в качестве определяющего размера принимался средний диаметр частицы d , а U – средняя скорость частицы на данном участке. В качестве объектов исследования взяты частицы антрацита и азейского угля диаметрами от 0.1 до 1 мм, древесного и электродного углей диаметром 5 мм. Концентрация кислорода изменялась в пределах от 23 до 50%. Температура частиц в опытах составляла 1270 – 1670 К.

Авторы [41] выявили, что коэффициент сопротивления горящих частиц оказался значительно выше коэффициента сопротивления шара в изотермических условиях. При постоянной температуре газа сопротивление горящих частиц становится тем больше, чем выше концентрация кислорода. В частности,

при температуре газовой среды $T_g = 290$ К с изменением концентрации кислорода от 0 до 100% и при соответствующем изменении температуры частиц от 1370 до 2670 К коэффициент сопротивления увеличился примерно в 2.5 раза.

При обработке опытных данных вторым методом (т.е. при расчете вязкости газа, входящей в число Рейнольдса, по температуре поверхности частиц) опытные точки довольно плотно группируются вокруг некоторой средней зависимости. Зависимость коэффициента сопротивления угольных частиц в неизотермических условиях для значений $Re < 50$ может быть представлена в виде

$$C_D = 52 / Re,$$

где Re – число Рейнольдса, отнесенное к температуре и диаметру частицы. При этом вязкость газа ν_g рассчитывается по температуре частицы, а плотность газа по температуре набегающего потока.

Таким образом, при неизотермическом движении коэффициент аэродинамического сопротивления частицы определяется в основном не температурой набегающего потока, а температурой пристеночных слоев газа и может быть рассчитан по температуре частицы. Массообмен между газом и частицей оказывает влияние на аэродинамическое сопротивление частицы лишь в такой степени, в какой изменяется температура ее поверхности. Реактивная сила, вызываемая различной скоростью массообмена с лобовой и тыльной сторон частицы, по-видимому, существенного значения не имеет: опытные данные по движению разогретых частиц в азоте, когда реактивная сила не может возникать, хорошо укладываются в общую закономерность.

При $Re > 50$ наблюдается значительно более слабая зависимость коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса:

$$C_D = 2 / Re^{0.2}.$$

Разделение зависимости коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса на две обособленные области равноценно допущению кризисного перехода от ламинарного обтекания частицы к турбулентному. Согласно литературным данным отрыв пограничного слоя и образования вихревой области за шаром как раз и начинаются при значениях $Re > 50$.

Влияние скорости потока на критические условия высокотемпературного теплообмена. Влияние скорости воздуха мало при низких температурах, когда определяющим процессом является химическая реакция, и становится значительным при высоких температурах, когда существенную роль играет диффузия (рис. 3.43, 3.44). Увеличение скорости приводит к возрастанию числа Нуссельта, и, следовательно, скорости массопереноса окислителя к поверхности частицы [57].

Для выяснения влияния скорости на критические условия теплообмена частицы представим зависимости (3.3.2) и (3.3.3) в виде зависимости числа Нуссельта от стационарной температуры при заданном диаметре частицы:

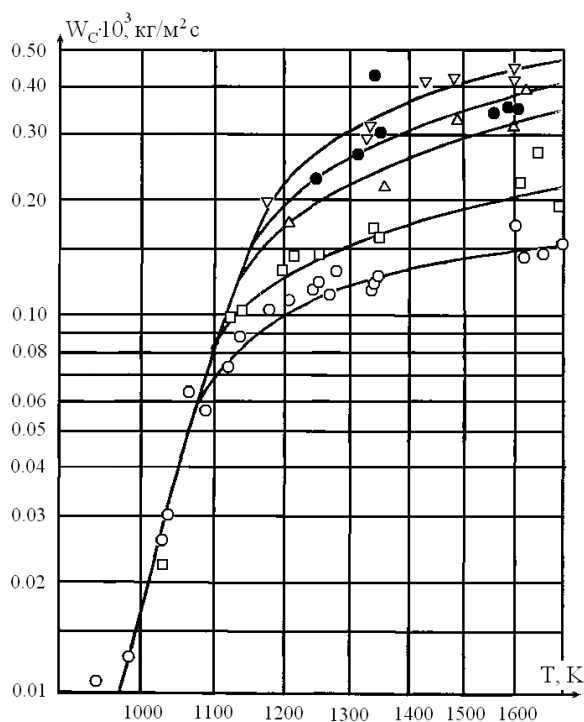


Рис. 3.43 Влияние температуры и скорости на горение углеродных частиц сферической формы в сухом воздухе [79]: $\circ$ – 0.0351 м/с, $\square$ – 0.0752 м/с, Δ – 0.274 м/с, $\bullet$ – 0.389 м/с, ∇ – 0.50 м/с

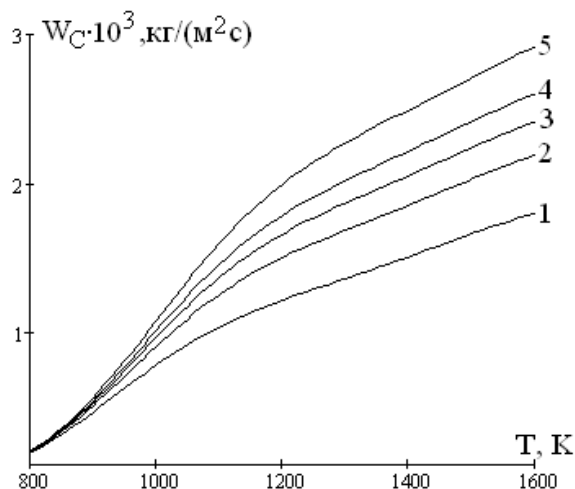


Рис. 3.44. Зависимость скорости химической реакции W_C от температуры при различных скоростях обдува воздуха частицы антрацита АШ диаметром 15 мм. 1) 0 м/с, 2) 0.1 м/с, 3) 0.2 м/с, 4) 0.3 м/с, 5) 0.5 м/с. Для числа Нуссельта использовалась зависимость $Nu = 2 + 0.16 Re^{2/3}$

$$Nu_1 = d \frac{Q_1 k_{01} \left(1 + \frac{Q_2 k_2}{Q_1 k_1} \right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{1s} Y_{O_2}}{\lambda_g} \cdot \frac{(B + \sqrt{B^2 - A_g A_w})}{(T - T_g)} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad (3.12.1)$$

$$Nu_2 = d \frac{c_g \rho_{gs}}{\lambda_g} \cdot \frac{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})}{q_{ch,m}} \cdot \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{(B + \sqrt{B^2 - A_g A_w})}, \quad (3.12.2)$$

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

$$A_{sf} = \frac{U_{sk} \rho_{gs} c_g T^*}{q_{ch,m}}, \quad B = \frac{1}{2} (1 - A_g - A_w - A_{st}), \quad k_v \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}.$$

Для выделения относительной скорости частицы (или скорости потока) используем следующую зависимость числа Нуссельта от числа Рейнольдса:

$$Nu = 2 + 0.16 Re^{2/3}, \quad Re = \frac{d \cdot U}{\nu_g}.$$

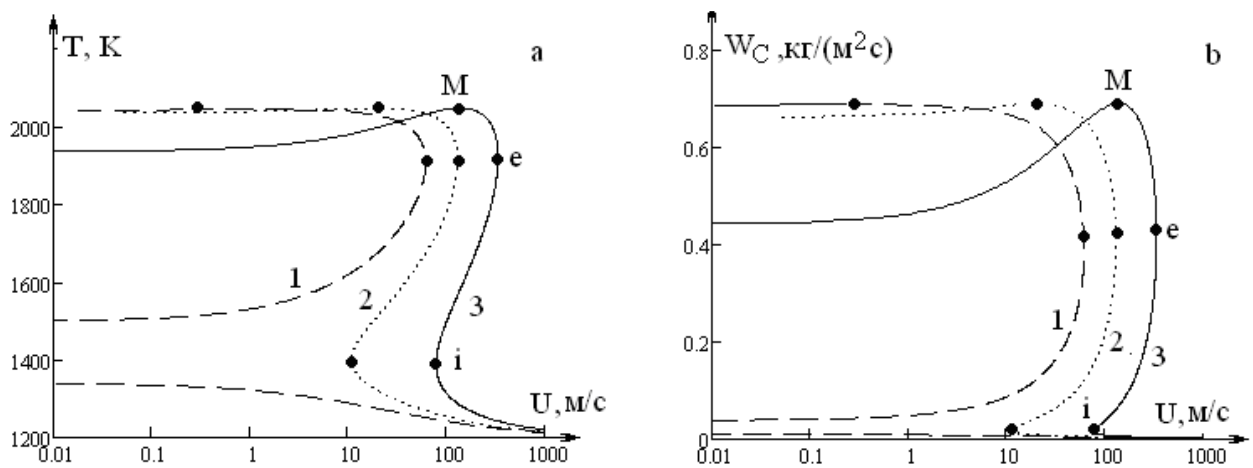


Рис. 3.45. Зависимость а) стационарной температуры и б) скорости химической реакции от относительной скорости частицы в воздухе с температурой $T_g = 1200$ К, $T_w = 1200$ К. 1) $d = 75$ мкм, 2) $d = 100$ мкм, 3) $d = 200$ мкм

В результате для фиксированного размера частицы имеем две зависимости относительной скорости частицы от стационарной температуры частицы:

$$U_{1,2} = \frac{v_g}{d} \left[\frac{Nu_{1,2} - 2}{0.16} \right]^{3/2}. \quad (3.12.3)$$

Согласно (3.12.1)-(3.12.3) $U \xrightarrow{T \rightarrow T_g} \infty$ и $U \xrightarrow{T \rightarrow T_g} 0$. При этом мощность химического тепловыделения становится пренебрежимо малой по сравнению с теплообменом с газом в первом, и с теплообменом излучением – во втором случае.

На рис. 3.45 представлены зависимости стационарной температуры и скорости химической реакции от относительной скорости движения углеродной частицы. При высоких температурах газа и стенок при относительной массовой концентрации кислорода $Y_{O_2,0} = 0.23$ существует только один явно выраженный предел высокотемпературного состояния по скорости обтекания (т. е₁). Самопроизвольно (т.е. независимо от начальной температуры) воспламеняются только те частицы, для которых относительная скорость движения ниже U . Большая скорость потока способствует увеличению коэффициента теплообмена частицы с газом и ухудшению условий самопроизвольного воспламенения частицы.

Частицы, относительная скорость в газе которых принадлежат интервалу (U_i, U_e) , переходят на высокотемпературный режим тепломассообмена только при увеличении их начальной температуры выше температуры, соответствующей кривой, соединяющей критические точки (т. i и e).

С уменьшением диаметра частицы максимальные температуры частицы естественно уменьшаются (рис.3.45). С ростом относительной скорости частицы за счет возрастания массопереноса кислорода к поверхности частицы квазистационарная температура высокотемпературного окисления возрастает.

Критические значения скоростей, соответствующих самовоспламенению и погасанию, с уменьшением диаметра частицы уменьшаются достаточно быстро

(рис. 3.45). Обращаем внимание на существование минимальных диаметров, которые ограничивают области самовоспламенения и погасания.

На рис. 3.46 приведены критические значения диаметра и скорости движения частицы, при которых происходит смена режима тепломассообмена ($d_i(U)$ – самовоспламенение, $d_e(U)$ – погасание). С увеличением относительной скорости частицы эти критические значения увеличиваются. На зависимости $d_{i,e}(U)$ выделяют три области параметров скорости и диаметра частицы. Область III соответствуют диапазонам значений диаметров выше d_e и скоростей ниже U_e . Область III определяет низкотемпературные состояния, где частица самопроизвольно не воспламеняется. В области I ($d > d_i$, $U < U_i$) осуществляется переход на высокотемпературный режим при любом значении начальной температуры. В областях II ($d_e < d < d_i$, $U_i < U < U_e$) наблюдается гистерезисный характер тепломассообмена. Внутри гистерезисных петель переход на высокотемпературный режим возможен при начальной температуре большей критического значения.

При увеличении температур газа и стенок происходит уменьшение критических значений диаметра d_i и d_e . Область II сужается и при некотором значении температуры газа происходит вырождение критических условий.

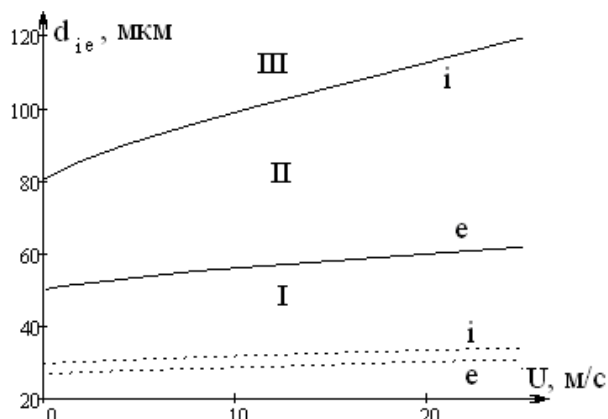


Рис. 3.46. Зависимости критического диаметра частицы от скорости ее движения в воздухе: — $T_g = 1200$ К, $T_w = 1200$ К, ---- — $T_g = 1400$ К, $T_w = 1400$ К

Раздел 4

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СОВОКУПНОСТИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ В АЗОТНО-КИСЛОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

§ 4.1. Воспламенение и горение углеродной частицы в условиях совокупности

Итак, при окислении пористой частицы кокса угля в сухом воздухе протекают параллельные экзотермические гетерогенные реакции с кислородом воздуха:



эндотермическая гетерогенная химическая реакция с газообразной двуокисью углерода CO_2



Поведение угольной частицы определяется изменением температурой, диаметром, плотностью и скоростью частицы со временем при протекании гетерогенных химических реакций и тепломассообмена из окружающей частицу газовой смеси. Кинетика гетерогенных реакций с учетом стефановского течения описывается согласно представлениям, изложенных в §2.4 и §2.5.

Так уменьшение диаметра частицы обусловлено химическими реакциями (I), (II) и (III) на ее внешней поверхности:

$$-\frac{1}{2}\rho \frac{\partial d}{\partial t} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\rho_{gs}Y_{O_{2,s}} + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}}k_3\rho_{gs}Y_{CO_{2,s}}, \quad d(t=0) = d_b; \quad (4.1.1)$$

Уменьшение плотности частицы со временем за счет реакций внутри пор частицы происходит согласно закона

$$-\frac{1}{6}d \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\frac{k_v}{(k_1 + k_2)}\rho_{gs}Y_{O_{2,s}} + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}}k_3\rho_{gs}\left(\frac{k_{v3}}{k_3}Y_{CO_{2,s}} + \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}}a_{v3}Y_{O_{2,s}}\right), \quad \rho(t=0) = \rho_b. \quad (4.1.2)$$

Изменение средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы T определяется тепловыделением в результате протекания химических реакций, теплообменом частицы с газом и стенками реакционной установки:

$$\frac{c\rho d}{6} \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff}; \quad T(t=0) = T_b; \quad (4.1.3)$$

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

где c_c – удельная теплоемкость частицы, ρ – плотность частицы T_b – начальная температура частицы.

Плотность химического тепловыделения в результате поверхностного и внутреннего реагирования определяется тепловыми эффектами и скоростями химических реакций на поверхности и в объеме частицы [51]:

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2s} - Q_3 k_3 \rho_{gs} Y_{CO_2s} - \\ - Q_3 k_3 \left(\frac{k_{v3}}{k_3} \rho_{gs} Y_{CO_2s} + \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s} \right),$$

где Q_1, Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кг O_2 , Q_3 – тепловой эффект химической реакции (III), рассчитан на единицу массы углекислого газа, Дж/кг CO_2 .

Первое слагаемое описывает общее химическое тепловыделение на единицу внешней поверхности в реакциях (I) и (II), второй – химическое теплопоглощение в реакции (III) на внешней поверхности частицы, третьей, – общее химическое теплопоглощение внутри пор частицы в реакции возобновления CO_2 (III) за счет его диффузии извне и как продукту реакции (I).

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 – температура поверхности частицы, T_w – температура стенок, К.

Теплообмен газа с нагретой поверхностью частицы q_g происходит за счет теплопроводности, конвекции и стефановского течения, которое учитывается приведенной пленкой. Стефановское течение увеличивает теплоотдачу частицы за счет появления дополнительных масс газов и определяется скоростью химического превращения углерода. Плотность теплового потока на поверхности частицы определим согласно [44, 51]

$$q_g = \alpha (T - T_g) + U_{s0} \rho_{gs} c_g T_*; \\ \alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2}.$$

Здесь T_g – температура газа на границе приведенной пленки, К; α – коэффициент теплообмена частицы с газом Вт/(м²·К); λ_g – коэффициент теплопроводности газа Вт/(м·К); Nu – число Нуссельта, U_{s0} – скорость стефановского течения вблизи поверхности частицы м/с.

В условиях совокупности нестационарный тепломассообмен и химическое превращение частиц происходят при изменении со временем температуры газовой смеси, которая окружает одиночные частицы, и концентраций газообразных компонентов (кислорода, угарного и углекислого газов) в ней. Изменение состава газа внутри совокупности частиц происходит не только за счет диффузионных процессов к частицам и вне совокупности, но и за счет протекания гомогенной химической реакции:



Кинетические константы гомогенной реакции принимаются $E_4 = 96.3$ кДж/моль та $k_{04} = 7.05 \cdot 10^6$ 1/с [4]. Тепловой эффект данной реакции 571 кДж/моль или $Q_4 = 10.2$ МДж/кгСО. Реакция идет по первому порядку по актив-

ному компоненту – угарному газу при излишке кислорода. При малых концентрациях кислорода константа реакции должна линейно зависеть и от концентрации кислорода. Поэтому принималось, что:

$$k_{04} = \begin{cases} k_{04}, & Y_{O_2} \geq 5\% \\ k_{04} \frac{Y_{O_2}}{0.05}, & Y_{O_2} < 5\% \end{cases}.$$

В среднем на каждую частицу в условиях совокупности приходится определенный объем газовой смеси. При малых концентрациях частиц граница приведенной пленки лежит в пределах этого объема, при больших – вне ее. При этом считается, что концентрации газообразных компонентов в газовой смеси равны соответствующим значениям на границе приведенной пленки.

Изменение со временем температуры газа и концентраций кислорода, угарного и углекислого газов вне (на) границы приведенной пленки для отдельной частицы определяются следующими зависимостями:

для температуры газа:

$$c_g \rho_g V_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = S_c N q_g + V_g Q_4 k_4 \rho_g Y_{CO} - \alpha_g S_g (T_g - T_{g,0}),$$

для концентрации кислорода **O₂**:

$$-\rho_g V_g \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial t} = N S_c j_{O_2s} + V_g \frac{\mu_{O_2}}{2\mu_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} - S_g \beta_g \rho_g (Y_{O_2,0} - Y_{O_2}),$$

для концентрации угарного газа **CO**:

$$\rho_g V_g \frac{\partial Y_{CO}}{\partial t} = N S_c j_{CO_2s} - V_g k_4 \rho_g Y_{CO} - S_g \beta_g \rho_g (Y_{CO} - Y_{CO,0}),$$

для концентрации углекислого газа **CO₂**:

$$\rho_g V_g \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial t} = N S_c j_{CO_2s} + V_g \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} - S_g \beta_g \rho_g (Y_{CO_2} - Y_{CO_2,0}).$$

Здесь плотности массовых потоков газообразных компонент от частицы

$$\begin{aligned} j_{O_2s} &= W_{O_2} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} Y_{O_2s}, \\ j_{CO_2s} &= W_{CO_2} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_1 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} Y_{O_2s} - k_3 \rho_{gs} Y_{\tilde{N}O_2s}, \\ j_{COs} &= W_{CO} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_2 \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} Y_{O_2s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{\tilde{N}O_2}} k_3 \rho_{gs} Y_{\tilde{N}O_2s}, \end{aligned}$$

Начальные условия (температура и состав газовой смеси в начальный момент времени одинаковый в любой точке смеси):

$$T_g(t=0) = T_{g,0}, \quad Y_{O_2}(t=0) = Y_{O_2,0}, \quad Y_{CO_2}(t=0) = Y_{CO_2,0}, \quad Y_{CO}(t=0) = Y_{CO,0}.$$

Тепло- и массообмен системы совокупности частиц и газовой смеси с окружающим газом описывается законами Ньютона–Рихмана, используя коэффициенты тепло- и массообмена:

$$\alpha_g = \frac{Nu_g \lambda_{gw}}{d_g}, \quad \beta_g = \frac{Nu_g D_{gw}}{d_g},$$

$$\lambda_{gw} = \lambda_{g,0} \left(\frac{T_g + T_{g0}}{2T_0} \right)^{0.75}, \quad D_{gw} = D_{g,0} \left(\frac{T_g + T_{g0}}{2T_0} \right)^{0.75} \frac{P_0}{P},$$

где c_g – удельная теплоемкость газа, Дж/(кг·К); T_{g0} – температура поверхности, которая ограничивает совокупность частиц, К; α_g – коэффициент теплообмена совокупности частиц с окружающей средой, Вт/(м²·К); Nu_g – критерий Нуссельта, который задает теплообмен совокупности частиц с окружающей средой (для "неподвижной" совокупности частиц $Nu_g = 2$); F_g – удельная поверхность совокупности частиц, м⁻¹; S_g – поверхность совокупности частиц, м².

Характеристиками совокупности частиц является численная C_N , массовая C_m и относительная массовая B концентрация частиц в ней. В случае монодисперсной совокупности частиц они определяются следующим образом:

$$C_N = \frac{N}{V_g}, \quad C_m = \frac{1}{6} \pi \cdot d^3 \cdot \rho \cdot C_N,$$

$$B = \frac{\frac{1}{6} \pi \cdot d^3 \rho N}{\frac{1}{6} \pi \cdot d^3 \rho N + \left(V_g - \frac{1}{6} \pi \cdot d^3 N \right) \rho_g} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_g}{\rho} \left(\frac{6}{\pi \cdot d^3 C_N} - 1 \right)}.$$

Реакционная способность совокупности частиц зависит от коэффициента избытка кислорода в газовой смеси:

$$\eta = \frac{m_{\text{prakt}}}{m_{\text{teor}}} = \frac{\rho_g Y_{O_2,0} \cdot \left(V_g - \frac{1}{6} \pi d^3 N \right)}{\frac{\mu_{O_2}}{\mu_c} \cdot \frac{1}{6} \pi d^3 \rho N} = \frac{\rho_g Y_{O_2,0} \cdot \left(1 - \frac{1}{6} \pi d^3 C_N \right)}{\frac{\mu_{O_2}}{\mu_c} \cdot \frac{1}{6} \pi d^3 \rho C_N}.$$

Приведенные уравнения в рамках предложенной модели описывают нестационарный высокотемпературный тепломассообмен и кинетику химического превращения монодисперсной совокупности пористых частиц с учетом стефановского течения.

Неплотная совокупность. Для примера рассмотрим совокупность углеродных частиц, равномерно распределенных в сферическом объеме с концентрацией $C_N = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ м}^{-3}$. Для определенности можно принять, что смесь совокупности частиц и газа, например, ограничена сферической поверхностью диаметром 0.1 м, что необходимо для учета тепло- и массообмена данной системы с окружающим инертным газом. Чем больше система, тем роль этих процессов мала. В дальнейшем этими процессами можно пренебречь: их роль проявляется после самопроизвольного погасания углеродных частиц.

Проанализируем временные зависимости температур частицы и газа внутри совокупности, диаметра и плотности частицы, концентрации окислителя и

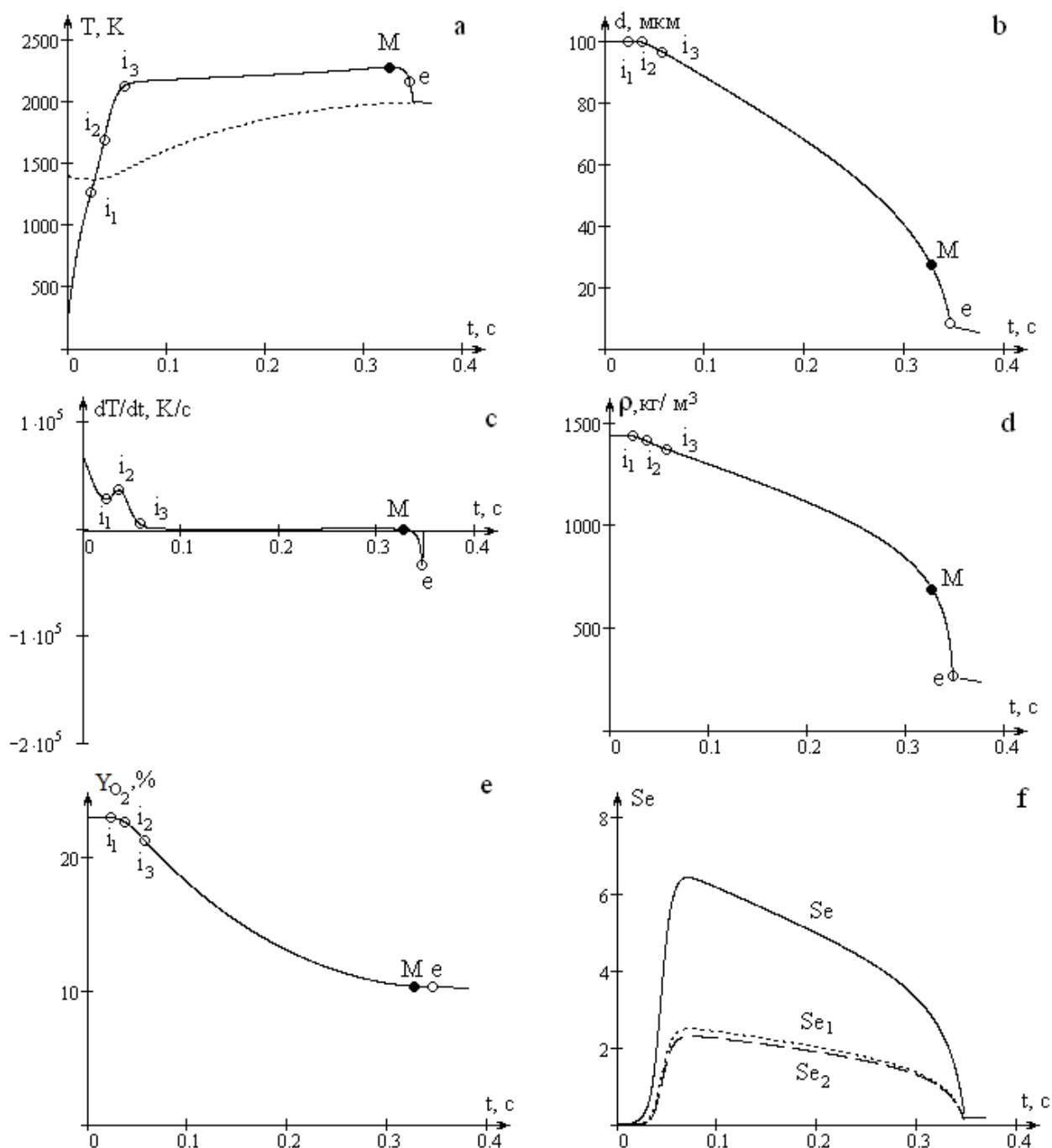


Рис 4.1. Временные зависимости температуры частицы и газа, диаметра и плотности частицы, концентрации кислорода в газе между частицами для случая совокупности частиц с $d_b = 100$ мкм ($\eta_b = 2.5$, $C_m = 0.014$ кг/м³, $B = 1.4\%$, $C_N = 1.91 \cdot 10^7$ м⁻³). Частицы первоначально содержатся в воздухе ($Y_{O_2,0} = 0.23$) температуры 1400 К ($T_w = T_{g0} = 1400$ К) при начальной температуре $T_b = 300$ К. Расчет производился в предположении протекания лишь гетерогенных реакций (I) и (II)

диффузионно-кинетических отношений (рис. 4.1), для случая предварительно нагретого газа (воздух, $T_{g0} = 1400$ К, $T_w = 1400$ К, $Y_{O_2s} = 0.23$) и относительно холодных частиц ($T_b = 300$ К). Расчеты проводились для антрацита марки АШ при следующих параметрах: $Q_1 = 12.34 \cdot 10^6$ Дж/кг O_2 , $Q_2 = 6.84 \cdot 10^6$ Дж/кг O_2 , $Q_3 = 4.00 \cdot 10^6$ Дж/кг O_2 , $Q_4 = 10.2 \cdot 10^6$ Дж/кг CO ; $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$ м/с, $k_{02} = 13 \cdot 10^4$ м/с; $k_{03} = 1.56 \cdot 10^8$ м/с, $E_1 = 140.03$ кДж/моль, $E_2 = 154$ кДж/моль, $E_3 = 308$ кДж/моль, $E_4 = 96.3$ кДж/моль; $F_v = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8}$ м²/с. Постоянные $\rho_{g0} = 0.277$ кг/м³; $\lambda_{g0} = 8.19 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $c_{g0} = 1185$ Дж/(кг·К) определялись при $T_0 = 1273$ К.

Для данной совокупности коэффициент избытка окислителя больше 1, то есть кислорода в воздухе достаточно для полного сгорания углерода. Экстремумы на временных зависимостях dT/dt указывают на смену режимов тепло-массообмена и кинетику химических реакций и определяют моменты воспламенения и погасания частиц. Когда производная достигает максимального значения (точка i_1):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{i_1} > 0, \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_{i_1} = 0, \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_{i_1} > 0,$$

начинается воспламенение частицы. Время достижения этой точки характеризует время практически инертного разогрева частицы. За это время диаметр и плотность частицы, концентрация окислителя в среде практически не изменяются. Температура газа уменьшается в связи с нагреванием нагретого газа практически инертных холодных частиц. Прогревание частицы осуществляется преимущественно за счет теплообмена с газом и излучения с окружающими телами.

После точки i_1 становится существенным общее химическое тепловыделение на поверхности и внутри пор углеродной частицы. Рост температуры к точке i_2 (окончание периода индукции τ_{ind0}), которая определяется минимумом на временной зависимости временной производной температуры:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{i_2} > 0, \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_{i_2} = 0, \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_{i_2} < 0,$$

характеризуется автоускорением за счет химического тепловыделения и увеличения температур газовой среды и частицы. На этой стадии температура газа начинает расти за счет теплоотдачи от частиц совокупности и существенно уменьшается концентрация кислорода внутри совокупности частиц.

Общий период индукции (см. §3.2) t_{ind} (точка i_3) или время достижения квазиустановившегося высокотемпературного режима тепло-массообмена определяется до момента, когда временная производная температуры частицы становится близкой к нулю.

Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводит к медленному росту квазиустановившейся температуры горения и уменьшению общего числа Семенова. Это связано с тем, что с учетом теплопотерь излучением общие теплопотери с уменьшением диаметра частицы увеличиваются не так быстро, как тепловыделение за счет увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности частицы. Достигнув максимальной температуры горения,

Таблица 4.1

Влияние схемы реакций на период индукции, время горения, максимальную температуру горения и диаметр погасания углеродных частиц кокса антрацита АШ в условиях неплотной совокупности ($\eta_b = 2.5$, $C_m = 0.014$ кг/м³, $B = 1.4\%$, $C_N = 1.91 \cdot 10^7$ м⁻³): $d_b = 100$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³; $\rho_{real} = 1600$ кг/м³.

1 – учет реакций (I) и (II), 2 – учет реакций (I) – (III); 3 – учет реакций (I) – (IV)

	$Y_{O_2,0} = 0.23$					
	$T_{g0} = 1300$ К			$T_{g0} = 1400$ К		
схема реакций	1	2	3	1	2	3
τ_{ind} , мс	74	71	68	51	48	46
T_{max} , К	2276	2135	2481	2353	2194	2539
τ_{bur} , мс	224	189	196	220	173	185
d_e , мкм	12.2	11.2	14.4	12.1	12.3	13.4
ρ_e , кг/м ³	289	223	513	310	237	581
$Y_{O_2,e}$	8.6	10.8	2.9	8.3	10.8	2.4
$Y_{CO_2,e}$	10.5	7.6	27.6	10.7	7.0	28.3
$Y_{CO,e}$	11.7	11.7	0	12.2	12.4	0
	$Y_{O_2,0} = 0.30$					
	$T_{g0} = 1300$ К			$T_{g0} = 1400$ К		
схема реакций	1	2	3	1	2	3
τ_{ind} , мс	58	54	53	43	39	38
T_{max} , К	2256	2303	2650	2624	2358	2653
τ_{bur} , мс	137	112	102	135	105	97
d_e , мкм	9.7	7.1	11.2	6.8	10.3	16.0
ρ_e , кг/м ³	345	230	452	341	243	522
$Y_{O_2,e}$	13.8	17.4	8.0	13.5	17.3	7.4
$Y_{CO_2,e}$	11.5	6.5	30.3	11.6	6.0	31
$Y_{CO,e}$	13.7	13.8	0	14.2	14.5	0

эти скорости уравниваются. И последующее снижение температуры горения связано с преобладающим увеличением общих теплотерь над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы. Во время протекания высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю.

Уменьшение концентрации кислорода в среде немного отражается на времени горения и периоде индукции. Коэффициент избытка кислорода в начальный момент времени достаточно высок и среднее расстояние между частицами ($a/d = 37.4$, $a = C_N^{-1/3}$), что приводит к тому, что частица в неплотной совокупности ведет себя практически как одиночная. О достаточности кислорода для окисления может говорить значение коэффициента избытка кислорода, который при достижении максимальной температуры горения (т. М) равен $\eta_M = 2.4$.

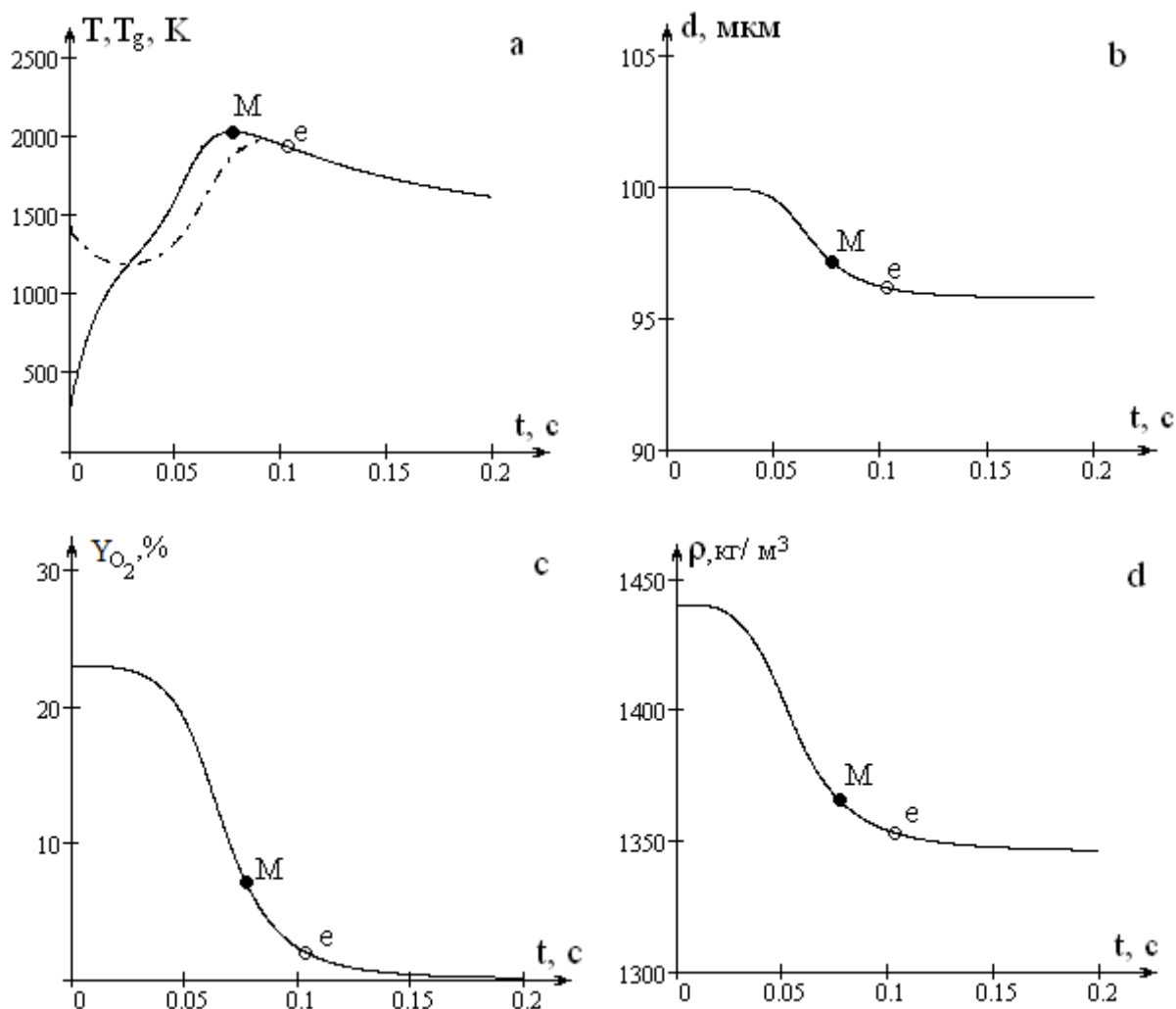


Рис. 4.2. Временные зависимости частицы и газа, диаметра и плотности частицы, концентрации кислорода внутри совокупности частиц с $d_b = 100$ мкм ($\eta_b = 0.25$, $C_m = 0.144$ кг/м³, $B = 10\%$, $C_N = 1.9 \cdot 10^8$ м⁻³), $a/d = 17.4$. Частицы предварительно помещены в воздух ($Y_{O_2,0} = 0.23$) с температурой 1400 К ($T_w = 1400$ К) при начальной температуре $T_b = 293$ К.

Учет гетерогенных реакций (I)-(III) без учета гомогенной реакции (IV)

При достижении критических значений d_e и ρ_e наступает резкое уменьшение температуры частицы за счет увеличения теплотерь от частицы к газу. Таким образом, происходило самопроизвольное погасание углеродной частицы. Длительность стадии от начала квазиустановившегося окисления (т. i_3) к моменту самопроизвольного погасания определялась как время горения t_{bur} . За момент самопроизвольного погасания (точка e) считается достижение минимума на временной производной температуры:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_e < 0, \quad \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_e = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_e > 0.$$

После самопроизвольного погасания, из-за высокой квазиустановившейся температуры (близкой к температуре нагретого газа) и достаточного количества кислорода в газовой фазе, скорость изменения диаметра и плотности частицы могут быть значительными. Поэтому момент погасания (точка e) в этом случае

Таблица 4.2

Влияние схемы реакций на период индукции, время горения, максимальную температуру горения и диаметр погасания углеродных частиц кокса антрацита АШ в условиях плотной совокупности ($\eta_b = 0.25$, $C_m = 0.144$ кг/м³, $B = 10\%$, $C_N = 1.9 \cdot 10^8$ м⁻³), $a/d = 17.4$): $d_b = 100$ мкм, $T_w = T_{g0}$, $\rho_b = 1440$ кг/м³; $\rho_{real} = 1600$ кг/м³. 1 – учет реакций (I) и (II), 2 – учет реакций (I) – (III); 3 – учет реакций (I) – (IV)

	$Y_{O_2,0} = 0.23$					
	$T_g = 1300$ К			$T_g = 1400$ К		
схема реакций	1	2	3	1	2	3
τ_{ind} , мс	101	100	84	59	58	52
T_{max} , К	1964	1905	2055	2021	1952	2096
τ_{bur} , мс	125	122	101	81	78	68
d_e , мкм	95.6	95.4	96.4	95.4	95.0	96.1
ρ_e , кг/м ³	1344	1313	1376	1357	1313	1381
$Y_{O_2,e}$	0.5	0.6	0.1	0.6	0.6	0.1
$Y_{CO_2,e}$	18.0	16.1	29.0	17.7	15.0	28.2
$Y_{CO,e}$	16.4	18.8	3.1	16.8	20.2	4.3
	$Y_{O_2,0} = 0.30$					
	$T_g = 1300$ К			$T_g = 1400$ К		
схема реакций	1	2	3	1	2	3
τ_{ind} , мс	78	77	67	49	46	43
T_{max} , К	2173	2047	2209	2220	2083	2242
τ_{bur} , мс	94	91	81	64	60	56
d_e , мкм	94.0	93.2	94.4	93.8	92.8	94.0
ρ_e , кг/м ³	1341	1256	1355	1352	1247	1353
$Y_{O_2,e}$	0.7	0.7	0	0.7	0.7	0
$Y_{CO_2,e}$	22.7	17.3	32.7	22.4	15.8	31.3
$Y_{CO,e}$	22.5	29.2	10.8	22.8	31.1	12.6

является вырожденным и возможно практически полное сгорание углеродной частицы.

Влияние эндотермической реакции приводит (табл. 4.1), естественно к уменьшению температуры горения. Увеличение температуры горения частиц при увеличении температуры газа за счет гомогенной реакции наступает лишь при возрастании концентрации угарного газа к существенным значениям (до 10 %). Самопроизвольное погасание частицы происходит практически в кинетическом режиме ($Se < 0.25$). При полученных высоких температурах образования окисла углерода CO и диоксида CO₂ на поверхности частицы идет с соизмеримыми скоростями, пока не подключается гомогенная реакция.

Плотная совокупность. С повышением численной концентрации, а с ней и массовой концентрации, в совокупности уменьшается расстояние между частицами и коэффициент избытка воздуха в начальный момент времени. При

коэффициенте избытка воздуха в начальный момент времени, близком к единице, на начальной стадии качественный ход временных кривых мало отличается от случая неплотной совокупности. Быстрое увеличение температуры газа и сравнение ее с температурой частиц, резкое уменьшение концентрации кислорода до низких значений (но не исчезновение его) – все это способствует полному выгоранию углеродных частиц.

Уменьшение температуры горения за счет учета эндотермической реакции качественно не изменяет характер изменения температуры и диаметра частицы. Количество кислорода в газе достаточно для более полного окисления частицы.

При еще больших значениях численных и массовых концентраций ($C_N = 1.9 \cdot 10^8 \text{ м}^{-3}$) в начальный момент времени коэффициент избытка может стать меньше единицы (рис. 4.2, табл. 4.2). Хотя среднее расстояние между частицами и равняется 17 (что кажется значительным), кислорода для полного окисления углеродных частиц уже недостаточно. Да и начальный холодный газ, который находится между частицами, достаточно быстро нагревается за счет химического тепловыделения в процессе окисления частиц.

Это способствует уменьшению теплотерь с газом и незначительному увеличению времени перехода на высокотемпературный режим окисления (период индукции). Резкое уменьшение концентрации кислорода в газе и, следовательно коэффициента избытка кислорода (в точке М коэффициент избытка кислорода равняется 0.08) приводит к замедлению химического тепловыделения на поверхности частицы. Скорость увеличения диаметра и плотности резко уменьшается. Частица самовольно погасла. Температура газа и частиц, в результате охлаждения с окружающей средой постепенно уменьшаются. Массоперенос кислорода из окружающей среды в середину совокупности достаточно малый, чтобы существенно повысить достаточно низкое среднее содержание кислорода в газе совокупности.

§ 4.2. Зажигание и горение углеродных частиц в предварительно Холодных азотно-кислородных смесях

Как отмечалось в [44], зажигание углеродных частиц становится возможным при увеличении концентрации кислорода в холодной смеси с одновременным увеличением начальной температуры частицы выше критической температуры зажигания. Однако, большая пористость угольной частицы, например, древесного угля, позволяет осуществить зажигание в воздухе комнатной температуры [92].

В зависимости от массовой концентрации угольной пыли поведение параметров совокупности со временем качественно отличается. Высокая начальная температура частиц выбрана с необходимостью перехода их на высокотемпературный режим окисления (зажигания)[44].

На рис 4.3 представлены временные зависимости температуры T , диаметра d и плотности ρ частицы, температуры газа T_g и концентрации газов (Y_{O_2} – сплошная, Y_{CO_2} – крупный пунктир, Y_{CO} – мелкий пунктир) в нем для случая неплотной совокупности при начальном равном содержании кислорода и азота.

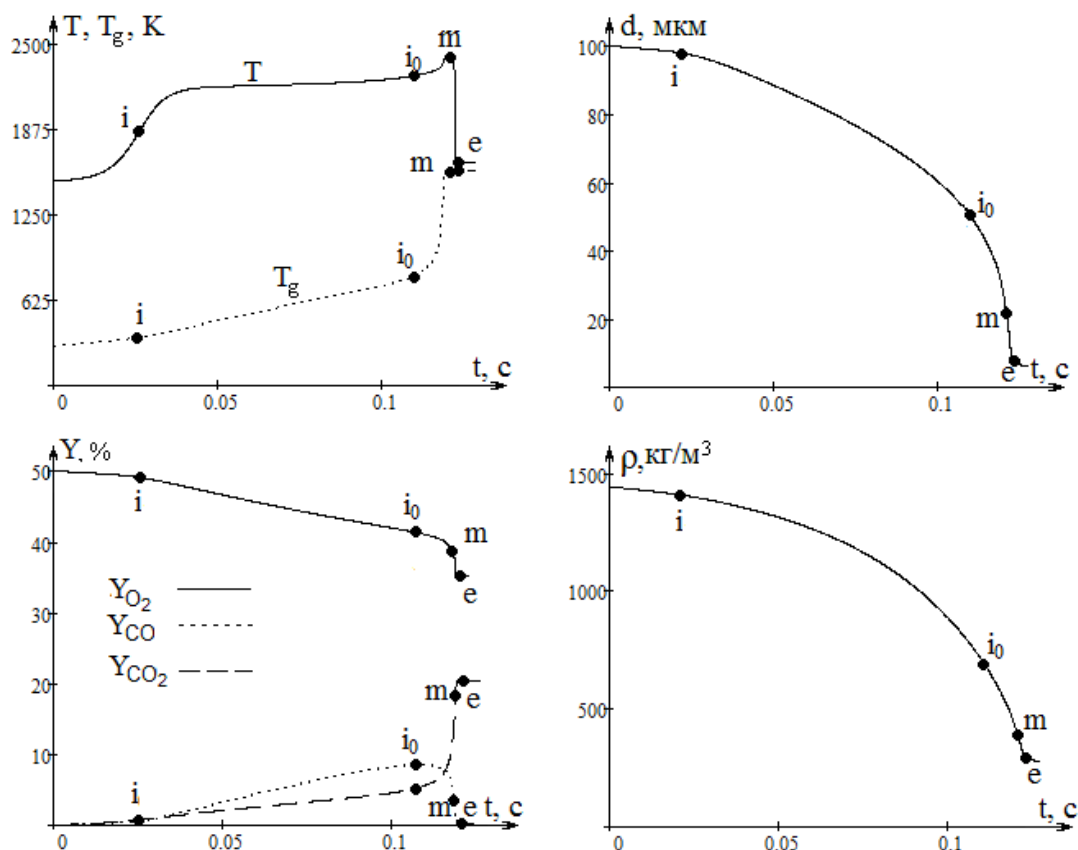


Рис 4.3. Временные зависимости температуры частицы и газа, диаметра и плотности частицы, концентрации компонент в азотно-кислородной смеси с $Y_{O_2,0} = 0.5$ и частицами антрацита АШ з $d_b = 100$ мкм с массовой концентрацией $C_m = 0.015$ кг/м³ (коэффициент избытка кислорода $\eta_b = 4.85$, относительная массовая концентрация $B = 6.0\%$, численная концентрация $C_N = 2.0 \cdot 10^7$ м⁻³), $a/d = 36.8$. Начальная температура частиц $T_b = 1500$ К

Анализ проведем с учетом трех основных гетерогенных реакций и гомогенной реакции окисления угарного газа.

В целом для такого случая все время горение частиц можно разделить на несколько стадий (рис .4.3). На первой стадии (период индукции) происходит разогрев частиц за счет протекания гетерогенных реакций (I) и (II) в переходной области. Диаметр и плотность частиц практически не изменяются. Незначительное количество частиц предопределяет значительный коэффициент избытка кислорода в смеси и медленное увеличение температуры газовой смеси за счет теплообмена с более нагретыми частицами. Окончание этой стадии характеризуется достижением точки перегиба на временной зависимости температуры частицы (точка i):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_i > 0, \quad \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_i = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_i < 0.$$

На второй стадии (гетерогенное горение) протекает горение углеродных частиц за счет гетерогенных реакций (I) - (III) внутри и на их внешней поверхности, в результате чего наблюдается существенное уменьшение их диаметра и плотности, а, следовательно, и массы частиц. Наличие эндотермической реак-

ции не только существенно уменьшает квазистационарную температуру горения частиц (200 - 400К), но и повышает концентрацию угарного газа в среде. Выход углекислого и угарного газа в экзотермических реакциях (I) и (II) совместимый. Увеличение температуры горения частиц объясняется влиянием теплообмена излучением их с окружающими холодными телами [44].

Дальнейший рост температуры газовой смеси вместе с содержащимся в ней угарным газом и наличием кислорода приводит к самовоспламенению реакции угарного газа с кислородом (IV). Условием окончания второй стадии и начала третьей стадии (гомогенного горения) выбранное условие максимума на временной зависимости концентрации угарного газа (точка i_0):

$$\left. \frac{\partial Y_{CO}}{\partial t} \right|_{i_0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 Y_{CO}}{\partial t^2} \right|_{i_0} < 0.$$

Низкая энергия активации предопределяет высокую скорость экзотермической реакции (IV). Скорость выгорания кислорода в газе в разы увеличивается и содержащее угарного газа в смеси падает практически к нулю. Концентрация же углекислого газа, как продукта гомогенной реакции, повышается. Стремительное повышение температуры газовой смеси уменьшает теплоотдачу от более нагретых частиц, в результате их температура еще больше повышается.

Формирование точки максимума на временной зависимости температуры частицы (точка m) предопределено именно гетерогенными процессами: скорость роста общих теплопотерь из поверхности частицы с уменьшением размера частицы начнет преобладать над скоростью роста химического гетерогенного тепловыделения. Роль каждой из реакций в неплотной совокупности можно увидеть на рис. 4.4.

Дальнейшее уменьшение диаметра и плотности частицы приводит к резкому изменению скорости их уменьшения со временем ("погасание"). Условием является достижение минимума на временной зависимости температуры частицы (точка e)

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_e < 0, \quad \left. \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right|_e = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 T}{\partial t^3} \right|_e > 0.$$

Однако, в связи с высоким уровнем температуры газовой смеси углеродные частицы продолжают окисляться. Поэтому при этих условиях использования термина "погасание" частиц является условным. Самопроизвольное "погасание" частицы происходит практически в кинетическом режиме (диффузионно-кинетическое отношение $Se < 0.25$).

С повышением численной концентрации угольной пыли, а с ней и массовой концентрации, в совокупности уменьшается расстояние между частицами и коэффициент избытка воздуха в начальный момент времени. При больших значениях численных и массовых концентраций пыли в начальный момент времени коэффициент избытка кислорода может стать меньше единицы (**плотная совокупность**, рис. 4.4). Кислорода для полного окисления углеродных частиц уже недостаточно.

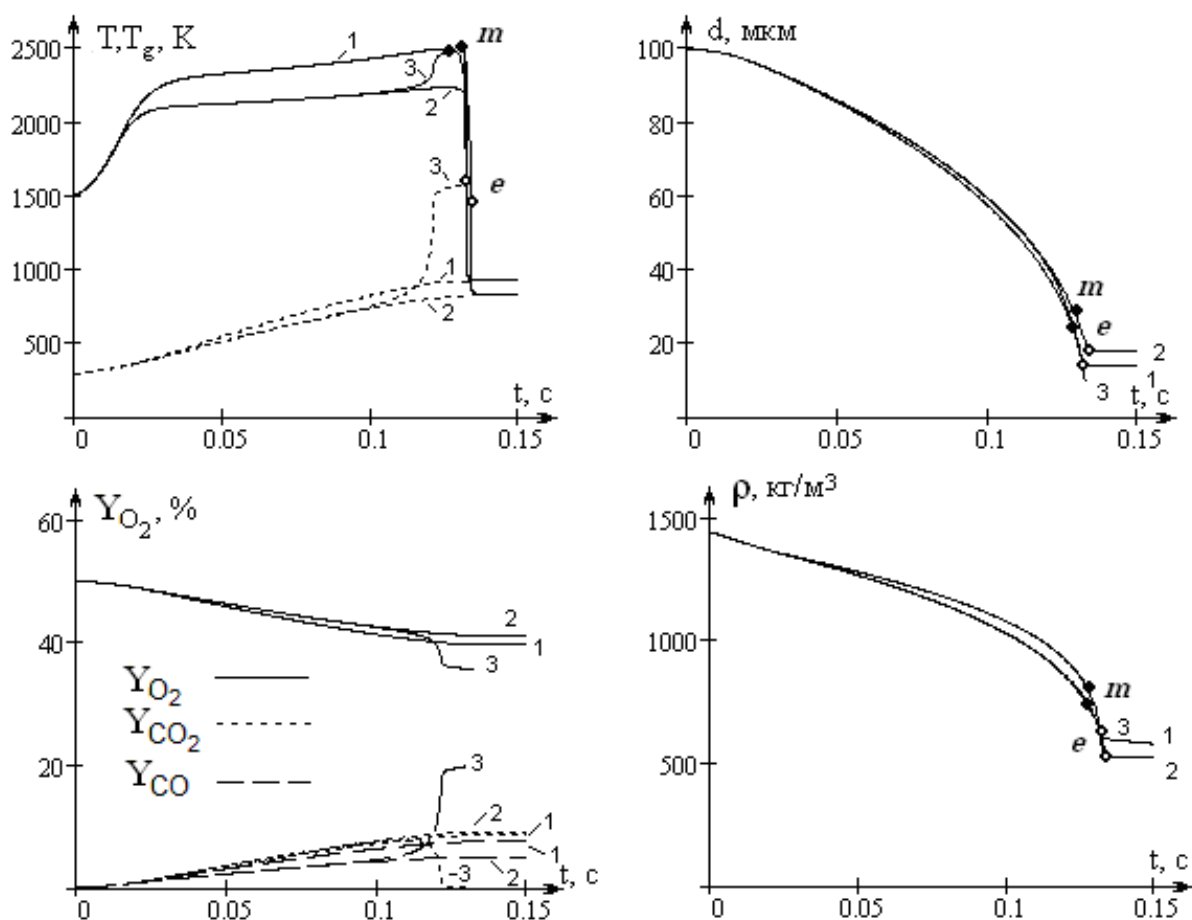


Рис. 4.4. Временные зависимости а) температуры частицы и газа, б) диаметра и в) плотности частицы, г) концентрации кислорода в азотно-кислородной смеси с $Y_{O_2,0} = 0.5$ для случая совокупности частиц с $d_b = 100$ мкм (коэффициент избытка кислорода $\eta_b = 5.1$, массовая концентрация $C_m = 0.014$ кг/м³, относительная массовая концентрация $B = 1.1\%$, численная концентрация $C_N = 1.91 \cdot 10^7$ м⁻³), $a/d = 37.4$.
1 – без учета III та IV-й реакций; 2 – без учета IV-й реакции; 3 – с учетом 4-х реакций

В этом случае также весь процесс разделим на несколько стадий.

На первой стадии (период индукции) происходит увеличение температуры частиц и газовой смеси. Однако, за счет теплоотдачи значительного количества нагретых частиц нагревание газа происходит достаточно быстро. Большая концентрация частиц определяет в целом выгорание кислорода и выход угарного газа таким, что его часть в газовой смеси быстро увеличивается (рис. 4.5г) до концентрации самовоспламенения. Поэтому первая стадия в отличие от неплотной совокупности заканчивается моментом самовоспламенения угарного газа в пылегазовой смеси (точка i_0).

Вторая стадия (гомогенное горение) протекает до полного выгорания кислорода в газовой смеси. В результате доля угарного газа падает практически до нуля, а углекислый газ становится основным компонентом в смеси. Именно на этой стадии происходит основное уменьшение диаметра и плотности углеродных частиц. Формирование точки максимума на временной зависимости температуры частицы (точка m) связано с исчезновением кислорода и угарного газа в результате протекания гомогенной реакции.

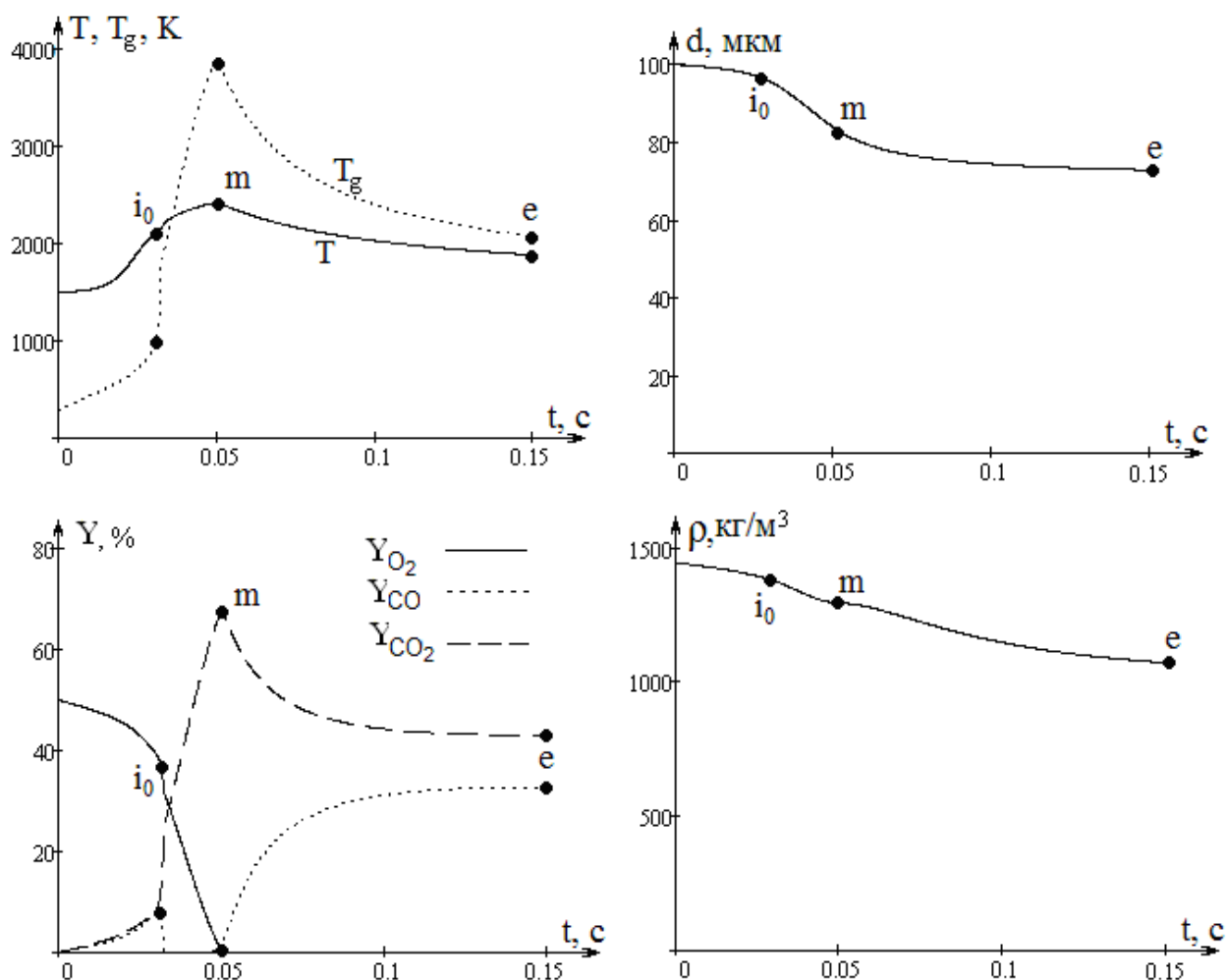


Рис. 4.5. Временные зависимости температуры частицы и газа, диаметра и плотности частицы, концентрации компонент в азотно-кислородной смеси с $Y_{O_2,0} = 0.5$ и частицами антрацита АШ с $d_b = 100$ мкм, ограниченной сферической поверхностью диаметром 0.1 м, с массовой концентрацией $C_m = 0.070$ кг/м³ (коэффициент избытка кислорода $\eta_b = 1.05$, относительная массовая концентрация $B = 23.0\%$, численная концентрация $C_N = 9.3 \cdot 10^7$ м⁻³), $a/d = 22.1$

За счет тепловыделения в гомогенной реакции температура газа начинает превышать температуру частиц. В результате нагревания частиц газовой смесью их температура в дальнейшем уменьшается медленно. Это способствует протеканию эндотермической гетерогенной реакции, что после точки m (третья стадия – газификация частиц) является основной. По мере уменьшения температуры частиц скорость этой реакции уменьшается и частицы самопроизвольно погасают (точка e).

Массоперенос кислорода с окружающей среды в середину совокупности за время горения достаточно мал, чтобы существенно изменить газовый состав внутри газовой смеси совокупности.

Дальнейшее увеличение массовой концентрации частиц уменьшает длительность первой и второй стадий. За счет быстрого уменьшения концентрации кислорода самопроизвольное погасание углеродных частиц происходит при диаметрах близких к начальным.

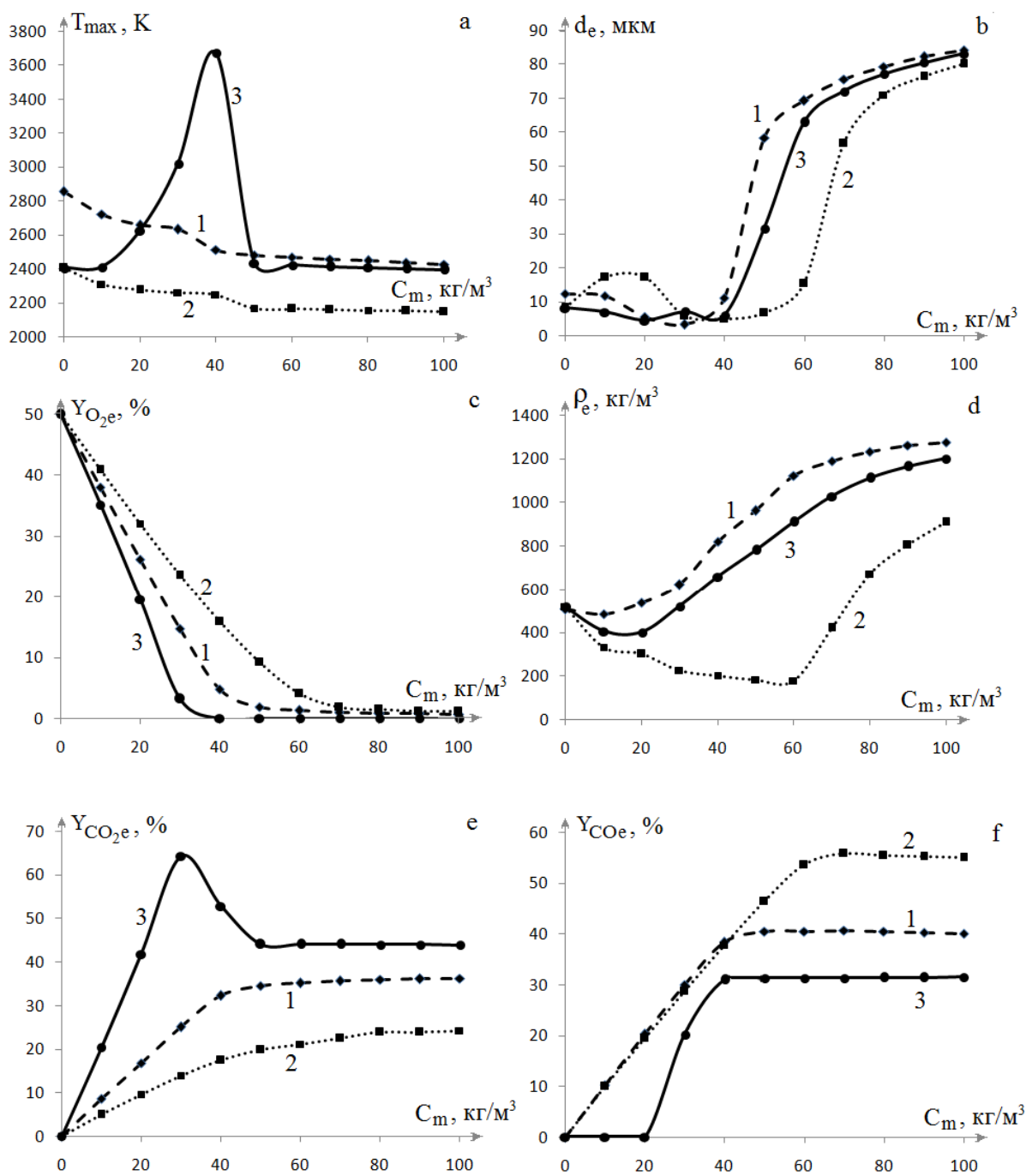


Рис 4.6. Зависимости максимальной температуры горения углеродной частицы, диаметра, плотности и концентраций в азотно-кислородной смеси ($Y_{O_2,0} = 0.5$) при самопроизвольном погасании частиц (в точке е) от массовой концентрации топлива в совокупности частиц из $d_b = 100$ мкм.

1 - учет гетерогенных реакций (I) и (II); 2 - учет гетерогенных реакций (I) – (III); 3 – учет гетерогенных (I) – (III) но гомогенной (IV) реакций

На рис. 4.6 представленных зависимости максимальной температуры горения углеродных частиц внутри совокупности, их размеры, плотность, а также газовый состав смеси в точке самопроизвольного погасания (точка е) в зависимости от массовой концентрации пыли внутри совокупности.

Для небольших массовых концентраций горючего характерен коэффициент избытка кислорода в газе больший единицы. Максимальная температура горения растет с ростом концентрации пыли, что можно объяснить ростом температуры газа (следовательно, и уменьшением теплоотдачи от частиц) за счет окисления угарного газа к моменту достижения максимальной температуры частицы (рис. 4.6а).

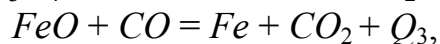
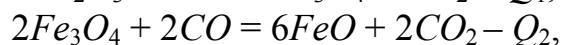
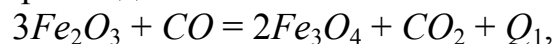
Для значительных массовых концентраций горючего характерно значение коэффициента излишка кислорода в газе меньше единицы. Само уменьшение концентрации кислорода приводит к падению температуры горения с ростом концентрации частиц. Недостаточность кислорода приводит к росту диаметра углеродных частиц при самопроизвольном погасании. Частицы практически перестают окисляться.

§ 4.3. Основные процессы в фурменном очаге доменной печи

Работа доменной печи. При достаточно высокой температуре оксид железа реагирует с монооксидом углерода (CO), давая диоксид углерода (CO_2) и металлическое железо. Доменная (шахтная) печь устроена так, чтобы реакция могла протекать непрерывно [30, 32, 95]. На практике сверху вниз по шахте печи непрерывно продвигаются частицы кокса (25-60 мм) и оксид железа, а навстречу им снизу движется воздух. Известняк, подаваемый вместе с коксом и рудой, вступая в реакцию с примесями в железе, образует расплавленный шлак – стеклоподобную жидкость, которая скапливается на поверхности расплавленного железа.

Углерод в виде кокса играет двойную роль: при сгорании он нагревает печь и образует газ CO , который восстанавливает оксид железа до металла. В верхней части печи из нее отводится диоксид углерода, а в нижней – выпускается жидкий металл. Обычно печь работает непрерывно до ее остановки для ремонта внутренней кирпичной кладки (футеровки).

Процесс восстановления железа происходит последовательно от высших оксидов к низшим и далее к чистому металлу: $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 - FeO - Fe$. Восстановление протекает в три стадии



когда температура опускающейся смеси руды с коксом достигает 900–1000 К. В результате образуется твердое, но пористое губчатое железо, которое затем плавится в нижней, более горячей части доменной печи (горне).

Значение косвенного восстановления очень велико. В зависимости от условий работы печи оксидом углерода CO восстанавливается 60-80% всего железа. Остальная часть железа восстанавливается твердым углеродом.

Восстановление твердым углеродом называется прямым восстановлением. Оно происходит при температурах выше 1250-1300 К (зона распара печи) по эндотермической реакции



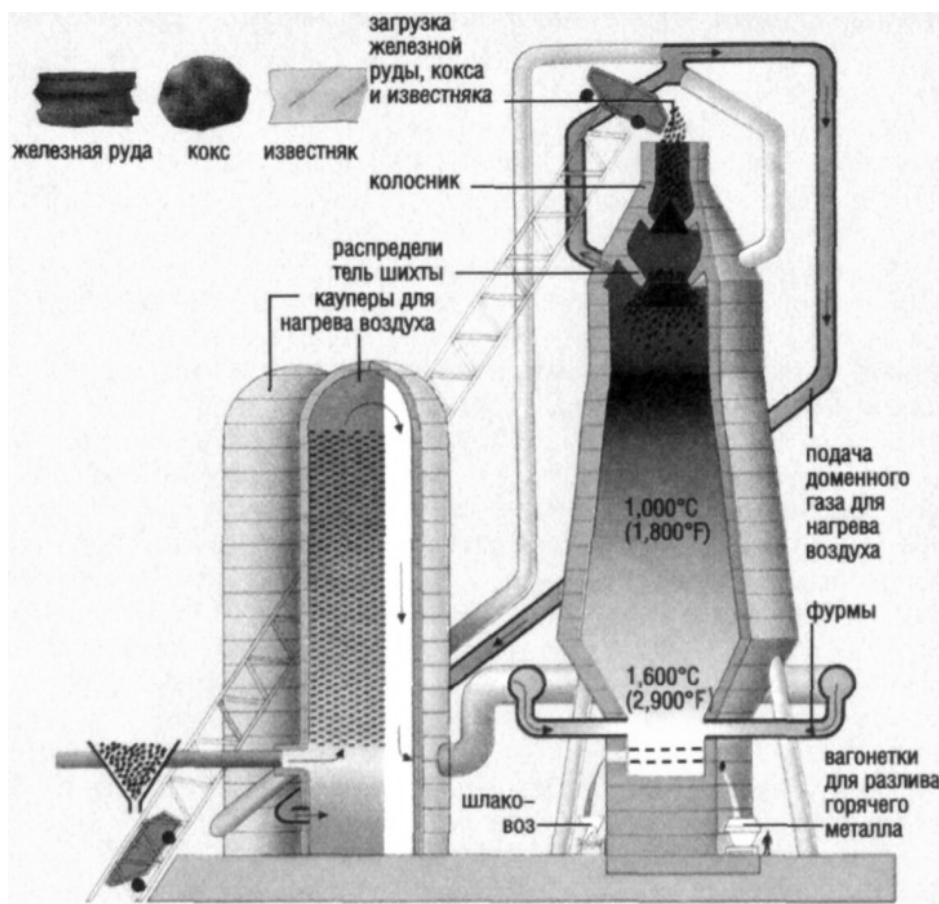


Рис. 4.6. Доменная печь

Железная руда может содержать свыше 50% безрудных минералов (пустой породы), в основном силикатов. Чтобы можно было отделить силикаты от железа и вывести из печи, они должны быть жидкими. Силикаты, содержащиеся в железной руде, образуют расплавленный шлак при взаимодействии с известью CaO . Для этого в печь вместе с рудой загружают в нужной пропорции известняк $CaCO_3$. Известняк, или «флюс», разлагается в верхней части печи согласно реакции



образуя известь, необходимую для перевода силикатных примесей железной руды в жидкий шлак. Доменная печь дает почти столько же шлака, сколько и чугуна. Затвердевая, шлак превращается в темный стекловидный материал.

Горение топлива в фурменных зонах. Работа доменной печи начинается с момента зажигания в ней топлива. Процесс горения топлива в доменной печи происходит в сферообразных пространствах перед воздушными фурмами в так называемых фурменных очагах и является одной из важнейших необходимых составляющих доменного процесса.

Нагретое до 1400-1550 К дутье поступает через равномерно расположенные по окружности горна воздушные фурмы с выходными отверстиями диаметром 140-220 мм. Избыточное давление дутья при работе печи на повышенном давлении газов составляет 2.5-3.5 атм (250-350 кПа), количество дутья на одну фурму 170-220 м³/мин, скорость дутья на выходе из фурмы 100-180 м/сек.

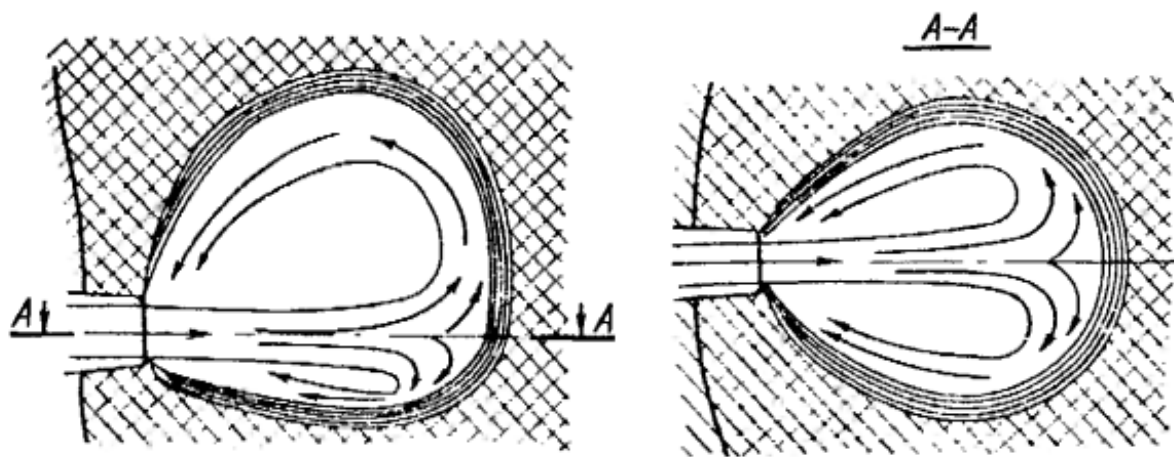


Рис. 4.7. Схема движения газовой смеси у фурм доменной печи

При таких параметрах струя дутья, обладая соответствующей кинетической энергией, осуществляет циркуляцию вместе с кусками кокса в фурменном очаге (рис. 4.7).

Горение углерода топлива в фурменных очагах доменной печи принципиально отличается от горения топлива в любой другой печи наличием вокруг фурменных очагов плотного слоя кокса (коксового тотермана, или коксовой насадки) с температурой не менее 1600 К, при которой появляющиеся в результате горения топлива окислители (CO_2 и H_2O , а также пары воды дутья) с высокой скоростью восстанавливаются углеродом кокса до CO и H_2 .

В условиях фурменного очага, в который с высокой скоростью постоянно поступает окислитель, имеющий температуру 1400-1550 К, а в самом фурменном очаге температура газа не менее 1900-2100 К, скорость горения лимитируется диффузионными процессами поступления окислителя к поверхности реакции и скоростью поступления углерода кокса в струю газа окислителя. Эта скорость зависит от механизма поступления кокса в фурменный очаг и от физических свойств кокса.

Кроме основного твердого топлива (кокса или в исключительных случаях древесного угля), в фурменных зонах горит «дополнительное», вдуваемое через воздушные фурмы, газообразное, и/или жидкое и/или измельченное твердое топливо – пылеугольное топливо (ПУТ). В этих условиях из фурменных очагов при сгорании в них кокса и любого вдуваемого в фурмы топлива выходит газ, состоящий только из трех компонентов CO , N_2 и H_2 , хотя внутри фурменного очага имеются условия для полного окисления углерода и водорода до CO_2 и H_2O .

О протекании реакций горения перед фурмами и о размерах зон горения судят по составу газа, извлекаемого из зоны горения при помощи интенсивно охлаждаемой трубы. Типичная диаграмма изменения состава газов перед фурмами доменной печи по усредненным данным при воздушном дутье показана на рис. 4.8. Но мере удаления от устья фурмы содержание кислорода в газовой фазе непрерывно уменьшается, и на расстоянии 800-1250 мм кислород полностью исчезает, расходуясь в реакции горения углерода. У самого устья фурмы в

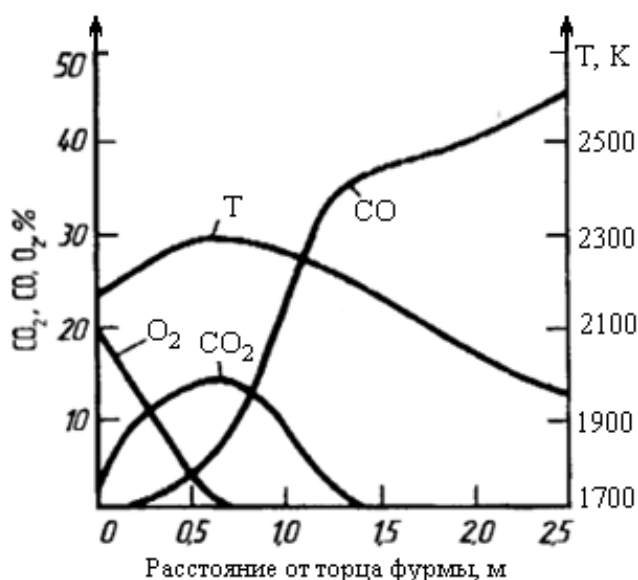


Рис. 4.8. Изменение состава и температуры газа в зоне горения у фурм доменной печи при воздушном дутье

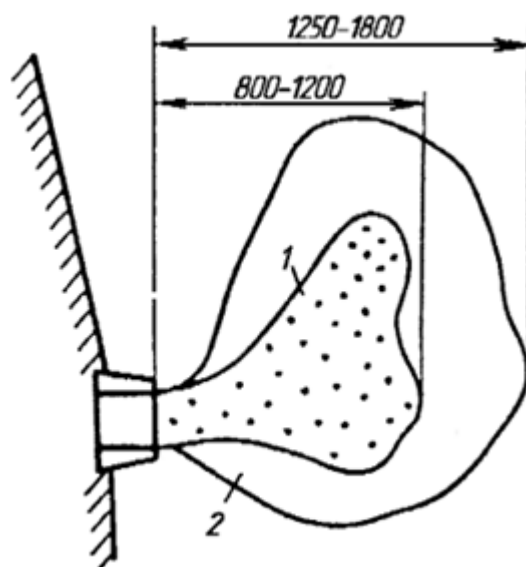


Рис. 4.9. Схема окислительной зоны перед фурмой доменной печи:
1 — кислородная зона,
2 — углекислотная зона

газовой фазе появляется диоксид углерода. Содержание его увеличивается, достигая максимума на расстоянии 500-800 мм от фурмы, а затем быстро уменьшается и на расстоянии 1200-1800 мм диоксид углерода полностью исчезает вследствие его взаимодействия с углеродом. Оксид углерода в газовой фазе появляется на некотором (150-300 мм) расстоянии от устья фурмы и содержание его возрастает по мере расходования кислорода и диоксида углерода.

За пределами окислительной зоны по направлению к оси горна содержание CO в газовой фазе продолжает возрастать в результате прибавления к газу CO , образующегося в реакциях прямого восстановления элементов. По количеству CO в горновом газе у оси горна можно судить о газопроницаемости осевой зоны печи (коксовой насадки) и об активности работы центрального участка горна, а именно: чем выше содержание CO , тем менее газопроницаема осевая зона, вследствие чего в горн приходят менее восстановленные и менее нагретые материалы. Если теоретическое содержание CO в горновом газе, получающееся в результате сгорания углерода кокса, равно 34,7% (при неувлажненном дутье и без углеродсодержащих добавок), то при плохой газопроницаемости осевой зоны содержание CO в газе из центра горна может достигать 55-60%. При выплавке передельного чугуна нормальным считается содержание CO у оси горна 40-46%.

В соответствии с изменением состава газовой фазы в очагах горения изменяется и температура (рис. 4.8). Максимальная температура в зоне горения (самая высокая температура в доменной печи) соответствует максимальному содержанию диоксида углерода, т. е. наиболее полному протеканию экзотермической реакции. Точки максимумов на кривых содержания CO_2 и температуры в очаге горения совпадают. Это так называемый фокус горения с температурой 2100-2300 К, а иногда и выше. По мере удаления от фокуса горения вглубь гор-

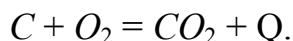
на температура понижается вследствие протекания эндотермической реакции взаимодействия диоксида углерода с углеродом кокса, а за пределами окислительной зоны – вследствие прямого восстановления элементов, идущего с поглощением тепла.

На основании анализа диаграммы (рис. 4.8) можно дать более четкое определение окислительной зоны. Это сфероподобное пространство перед фурмой в горне, характеризующееся наличием в газовой фазе диоксида углерода. В объеме окислительной зоны выделяют меньшую по размерам кислородную зону, в которой имеется свободный кислород. Схема окислительной зоны перед фурмой доменной печи со стороны горна показана на рис. 4.9.

На рис. 4.8 приведены усредненные кривые изменения состава газов и температуры в очаге горения. В действительности характер этих кривых по разовым замерам или так называемым мгновенным значениям компонентов газовой фазы резко колеблющийся, что объясняется наличием циркуляционной зоны. Обычно зона циркуляции кокса по размерам соответствует кислородной зоне, а зона, содержащая диоксид углерода, распространяется за пределы зоны циркуляции и включает относительно уплотненную среду, граничащую с кислородной зоной.

В литературе по металлургическим процессам [30, 32, 95] принимают, что процесс горения топлива в фурменном очаге протекает в 3 стадии:

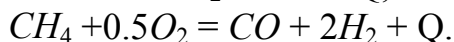
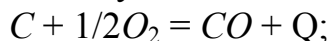
1. В присутствии избытка кислорода вблизи фурмы идет полное окисление углерода в диоксид углерода с выделением максимального количества тепла по реакции



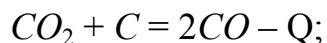
Углеводороды вдуваемых газообразных и жидких топлив или летучих веществ ПУТ в фурменной зоне по мере их смешивания со струей горячего дутья и нагрева до температуры воспламенения также окисляются полностью до CO_2 и H_2O . Для упрощения реакции горения углеводородов вдуваемых топлив представим их в виде реакции горения метана:



2. По мере уменьшения концентрации и количества кислорода в фурменной зоне дефицит кислорода вызывает протекание реакций неполного окисления углерода кокса и углеводородов вдуваемых топлив:



3. При дефиците кислорода и затем при его полном исчезновении углерод кокса в фурменной зоне восстанавливает CO_2 и H_2O , соответственно, до CO и H_2 :



Границы фурменной зоны определяются содержанием окислительных компонентов газа в ней: CO_2 и O_2 . Пространство фурменной зоны, ограниченное поверхностью, на которой содержание CO_2 равно 2%, принято называть окислительной зоной. Внутри окислительной зоны располагается аналогичное

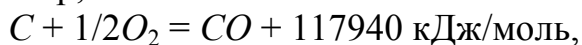
пространство, ограниченное поверхностью, на которой содержание O_2 равно 1 %, называемое кислородной зоной.

Размеры и протяженность окислительных зон фурменных очагов играют важную роль в доменном процессе, влияя на распределение газа по сечению и ход доменной печи. В свою очередь, размеры окислительных зон фурменных очагов зависят от таких важнейших технологических и конструктивных параметров доменной печи, как: расход, температура и влажность дутья; содержание кислорода в дутье; расход и вид вдуваемого топлива; давление газа в печи, число и диаметр воздушных фурм.

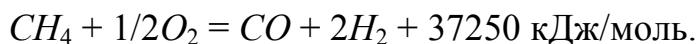
Вдувание углеродсодержащих веществ в доменную печь. Под комбинированным дутьем понимают дутье, состоящее из ряда газообразных, смеси газообразных и жидких или газообразных и твердых компонентов. В общем случае к комбинированному дутью можно отнести увлажненное дутье, а также дутье, обогащенное кислородом. Однако обычно под комбинированным дутьем понимают использование атмосферного воздуха (или технического кислорода) в смеси с углеродсодержащими веществами.

Вдувание природного газа существенно меняет характеристики отдаленных явлений доменной плавки и прежде всего тепловой и газодинамические условия работы печи.

При горении углерода метана и других углеводородов на 1 кг углерода C , сгорающего до оксида углерода, выделяется значительно меньше тепла чем при горении углерода. Например,

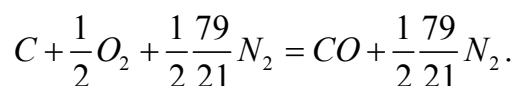
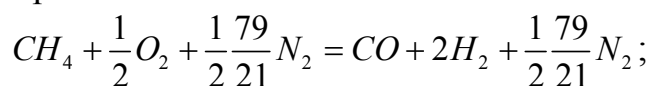


и



Учитывают также, что природный газ подается в доменную печь холодным, (так как при нагреве природного газа свыше 800-900 К протекает реакция его пиролиза с разложением на водород и сажистый углерод) последний осаждается в газопроводах, затрудняя движение газа. Таким образом, при замене углерода кокса углерода природного газа приток тепла в доменную печь снижается. Это является **первым следствием** использования комбинированного дутья.

Горения природного газа у фурм в сравнении с горением углерода кокса (обычно для простоты полагают, что природный газ целиком состоит из метана; на самом деле содержание метана колеблется от 85 до 95%) в воздухе можно записать следующим образом:



Тогда при горении единицы углерода природного газа в горне образуется 4.88 моля газа, а при горении углерода кокса – 2.88. Таким образом, **вторым следствием** вдуванием природного газа является то, что в горне образуется больше газа по сравнению со вдуванием ПУТ.

Снижение прихода тепла в горне печи и рост количества газа в горне вызывают снижение температуры в горне (на 3-4 К/м³ природного газа). Это – **третье следствие** вдувание природного газа.

Таким образом, снижение прихода тепла и температуры горна при вдувании природного газа создают возможность подать в печь более нагретое дутье по сравнению с обычным режимом.

Увеличение количества газов, приходящихся на единицу сгорающего на фурмах углерода, должно вызывать снижение интенсивности плавки по коксу.

При вдувании природного газа в горновом газе значительно увеличивается содержание водорода, что снижает вязкость и плотность газа. Это позволяет несколько повысить скорость газа в печи, не увеличивая перепада газа в печи.

Каждый 1% водорода газа вызывает рост интенсивности плавки на 0.5%. Некоторое снижение интенсивности плавки компенсирует рост рудной нагрузки на кокс, в результате чего производительность печи при плавке на природном газе не только не уменьшается, но, напротив, даже несколько увеличивалась. Это **четвертое следствие** использования природного газа в печи.

Вдувание измельченного угля. Большим преимуществом пылевидного угля по сравнению с другими видами топлива является его низкая стоимость. При вдувании измельченного угля затраты тепла на процессы термического его разложения небольшие, что обеспечивает сравнительно высокий (особенно к природному и коксовому газам) приход тепла в горн доменной печи.

Основным следствием воздействия измельченного угля на процесс является непосредственная замена углерода кокса углеродом угля. Поэтому коэффициент замены кокса углем во многом зависит от состава угля. Чем выше содержание углерода в угле, тем большее значение имеет прямая замена им углерода кокса, тем выше приход тепла в горн печи и выше коэффициент замены кокса углем. В отличие от газообразных и жидких восстановителей уголь практически не содержит водород (кроме содержания его в летучих и водяном паре), поэтому вдувание угля оказывает слабое влияние на ход восстановительных процессов. Зола угля несколько увеличивает выход шлака в печи, что снижает экономию кокса в печи. При вдувании угля газодинамические условия плавки практически не изменяются. В связи с этим лимитирующим фактором количества используемого твердого топлива является нагрев горна.

На основе результатов многочисленных исследований в доменных печах известны условия, обеспечивающие замену до 40-45 % кокса вдуваемым пылеугольным топливом. К ним относятся:

1. Высокое качество кокса, применяемое в доменной плавке.
2. Высокое качество угля, используемого при вдувании через фурму.
3. Применение специальной техники вдувания, обеспечивающая полноту сжигания угля в фурменной зоне.
4. Обогащение дутья кислородом и вдувание кислорода совместно с углем.

Практика показывает [30, 32], что благодаря высокой удельной поверхности частиц ПУТ при попадании в фурменный очаг происходит их сгорание (даже неполное) с более высокой скоростью по сравнению с коксом. Это приводит

к быстрому исчезновению окислителей в фурменной зоне и к резкому сокращению протяженности окислительной зоны, особенно при больших расходах вдуваемого угля.

§ 4.4. Высокотемпературный тепломассообмен и горение углеродных частиц в фурменном очаге

Таким образом, главными показателями эффективности использования углей в качестве пылеугольного топлива (ПУТ) является полнота их сгорания и полная газификация угольных частиц в пределах фурменных зон доменной печи до угарного газа [28-32]. Неполнота сгорания ПУТ, особенно при больших расходах, обуславливает снижение коэффициента замены кокса и повышение содержания углерода в продуктах плавки.

Большим преимуществом пылевидного угля по сравнению с другими видами топлива является его низкая стоимость. При вдувании измельченного угля затраты тепла на процессы термического его разложения небольшие, что обеспечивает сравнительно высокий (особенно к природному и коксовому газам) приход тепла в горн доменной печи.

Для достижения оптимальных показателей при вдувании ПУТ обычно варьируют эмпирическим путем дисперсность и массовый расход угольной пыли, температуру и скорость вдуваемого воздуха, концентрацию кислорода [29-32].

Рассмотрим фурму доменной печи (рис. 4.10). Угольная пыль вдувается в потоке разогретого до высокой температуры воздуха, обогащенного кислородом. Подача пылеугольного топлива (ПУТ) и воздуха подается отдельно. На некотором расстоянии (около 0,4 м) от выходного отверстия фурмы происходит интенсивное перемешивание этих двух потоков. После чего образующая смесь попадает в фурменный очаг, где и происходит сжигание ПУТ и кислорода дутья.

В качестве ПУТ рекомендуются угли и концентраты с содержанием золы и серы до 10 – 12 % и 1,5 – 2%, соответственно. Влажность в дутье не должна превышать 10–12 %. Диаметр частиц d_b , подаваемых в ПУТ, варьируется в пределах 30–200 мкм. Массовый расход пылеугольного топлива на фурму $\dot{m} = 10 - 25$ кг/мин.

Внутренний диаметр трубы, из которой истекает азот с угольным порошком, составляет 12 – 16 мм.

Степень обогащения дутьевого воздуха Y_{O_2b} , проходящего через сопло, обычно меняется от 21 до 38 %. Расход воздуха на фурму $V_n = 225$ м³/мин (на 20 фурм 4500 м³/мин). Температура воздуха T_{gb} , поступающая через сопло дутьевой фурмы, за счет предварительного разогрева, варьируется в пределах 1200 – 1700 К. Диаметр сопла фурмы $2r_{tu} = 150$ мм (*tuyere* с английского – фурма).

Таким образом, скорость истечения смеси на выходе из сопла фурмы $u_{gb} = 200 - 290$ м/с. Частицы угля подхватываются потоком обогащенного воздуха и разгоняются практически до скорости газа. Движение газа и частиц турбу-

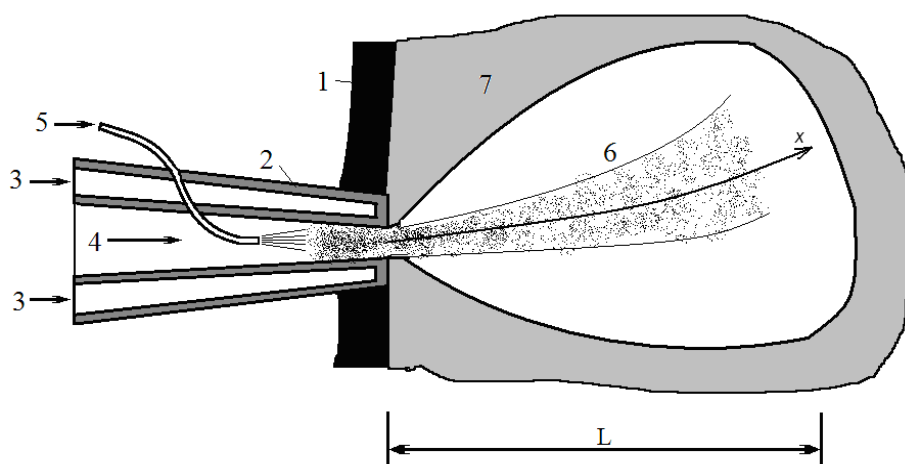


Рис. 4.10. Фурменная зона доменной печи:

1) огнеупорная стенка доменной печи, 2) водоохлаждаемая фурма, 3) подача воды 4) подача обогащенного кислородом воздуха, 5) подача угольного порошка в потоке азота, 6) фурменный очаг, 7) пространство, занятое коксом, железной рудой

лентное, т.к. число Рейнольдса на входе в фурменный очаг около 10^5 . Поэтому рассматриваемые величины считаем средними для данного сечения.

Длина фурменного очага $L = 2 - 2.2$ м. Давление в доменной печи в районе фурменного очага $P = 0.36 - 0.56$ МПа.

Зону горения углеродных частиц (факел) представим в виде расширяющейся осесимметричной струи, через боковую поверхность которой возможен перенос тепла и массы. Предположим, что течение квазистационарное и все используемые величины являются функциями только координаты x – расстояния от сопла фурмы.

Параметры газа вне факела считаем заданными: скорость $u_{g\infty} = 0$, температура $T_{g\infty}$, концентрации кислорода, углекислого и угарного газов $Y_{O_2\infty}$, $Y_{CO_2\infty}$, $Y_{CO\infty}$.

Предполагаем также в дальнейшем, что газообразные продукты реакции имеют температуру и скорость дисперсных частиц.

На ПАО «ММК им. Ильича» в качестве ПУТ используют частицы антрацита с небольшим содержанием золы и летучих в диапазоне размеров 10-80 мкм со средним геометрическим размером 27 ± 2 мкм [96, 97].

В условиях совокупности нестационарный тепломассообмен (ТМО) и химическое превращение частиц происходят при изменении со временем температуры газа, который окружает одиночную частицу, и концентраций газообразных компонентов (кислорода, угарного и углекислого газов) в нем. За основу используемой модели можно рассмотреть модель поведения плотной частицы внутри пылеугольного факела [58] и кинетику гетерогенных реакций, представленной в §2.4 – §2.6. Основным отличием данной модели является рассмотрение поведения пористой частицы углерода. Предположим, что частицы монодисперсные и равномерно распределены во входящей струе.

Изменение состава газа внутри совокупности частиц происходит не только за счет диффузионных процессов к частицам и вне совокупности, но и за счет протекания гомогенной химической реакции



Кинетические константы гомогенной реакции предлагаются $E_4 = 96,3$ кДж/моль и $k_{04} = 7,05 \cdot 10^6$ 1/с. Тепловой эффект данной реакции 571 кДж/моль или 10,2 кДж/кг СО. Реакция идет по первому порядку по активному компоненту – угарному газу при избытке кислорода. При малых концентрациях кислорода константа реакции должна зависеть и от концентрации кислорода:

$$k_{04} = \begin{cases} k_{04}, & Y_{O_2} \geq 5\% \\ k_{04} \frac{Y_{O_2}}{0.05}, & Y_{O_2} < 5\% \end{cases}.$$

Характеристиками совокупности частиц является численная C_n , массовая C_m и относительная массовая B концентрация частиц в ней. В случае монодисперсной совокупности частиц. Определим их, в отличие от выражений в § 4.1, через массовый расход пылеугольного топлива.

По известному значению массового расхода угольного топлива в единицу времени $\dot{m}$ можно определить число частиц, поступающих в факел в единицу времени (1/с):

$$\dot{N} = \frac{\dot{m}}{m_0},$$

где $m_0 = \frac{\pi}{6} \rho_b d_b^3$ – средняя масса частицы ПУТ; ρ_b – плотность угольной частицы.

В дальнейшем предполагаем, что число частиц в процессе движения в факеле, проходящее через любое сечение за единицу времени, остается постоянным.

Таким образом,

$$C_N = \frac{\dot{N}}{V_n}, \text{ м}^{-3} -$$

численная концентрация топлива, т.е. количество частиц в единице объема, поступающих в единицу времени;

$$\tilde{N}_m = \frac{\dot{m}}{V_i} = \frac{\pi}{6} d^3 \rho C_N, \text{ кг/м}^3 -$$

массовая концентрация пылеугольного топлива, т.е. масса топлива в единице объема, поступающего в единицу времени.

$$B = \frac{\dot{m}}{\dot{m} + \rho_g V_i} = \frac{\frac{\pi}{6} d^3 \rho \dot{N}}{\frac{\pi}{6} d^3 \rho \dot{N} + V_i \rho_g} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_g}{C_m}} -$$

относительная массовая концентрация пылеугольного топлива, т.е. массовая доля топлива в общей смеси.

Реакционная способность совокупности частиц зависит от коэффициента избытка окислителя в газе:

$$\eta = \frac{m_{\text{prakt}}}{m_{\text{teor}}} = \frac{\rho_g Y_{O_2\infty} \cdot V_i}{\frac{\mu_{O_2}}{\mu_C} \cdot \dot{m}} = \frac{\rho_{g0} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T_g} Y_{O_2\infty} V_i}{\frac{\mu_{O_2}}{\mu_C} \cdot \dot{m}}$$

отношения массы кислорода, поступающего в систему, к массе кислорода, необходимо для полного превращения его в высший оксид (CO_2).

Среднее расстояние между частицами можно оценить из среднего объема, приходящего на одну частицу:

$$a = \sqrt[3]{\frac{V_i}{\dot{N}}} = C_N^{-1/3}.$$

Изменение температуры, диаметра и плотности частицы происходит согласно уравнениям (4.1.1) – (4.1.3):

$$\frac{c\rho d}{6} \cdot u_c \frac{dT}{dx} = q_{\text{ch}} - q_g - q_w, \quad (4.4.1)$$

$$u_c \frac{dd}{dx} = -\frac{2\mu_C}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho} Y_{O_2,s} - \frac{\mu_C}{\mu_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho} Y_{CO_2,s}, \quad (4.4.2)$$

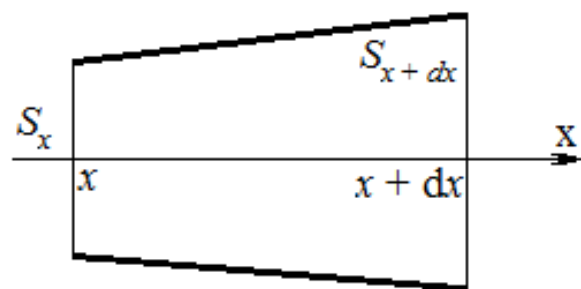
$$\frac{1}{6} \frac{du_c}{dx} \frac{d\rho}{dx} = -\frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s} - \frac{\mu_C}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s} - \frac{\mu_C}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s}, \quad (4.4.3)$$

$$T(x=0) = T_b, \quad d(x=0) = d_b, \quad \rho(x=0) = \rho_b.$$

Здесь использован переход от времени к координате по фурменному очагу $\frac{d}{dt} = u_c \frac{d}{dx}$, где u_c – средняя скорость частиц.

Изменение температуры газа.

Выбираем элементарный объем: пространство между двумя осевыми сечениями с координатами x и $x+dx$ (рис. 4.11). Его объем $dV_g = Sdx$, где $S = \pi r_s^2$ – площадь поперечного сечения факела.



Изменение энтальпии газа при смещении газа в выбранном элементарном объеме определяется следующими процессами:

Рис. 4.11. Элементарный объем факела

$$c_g \rho_g dV_g dT_g = Q_4 W_{CO(IV)} dV_g \frac{dx}{u_g} + q_g S_c N_1 \frac{dx}{u_g} - q_{qaz} p_s dx \frac{dx}{u_g} - \rho_g dV_g u_g du_g.$$

Изменение энтальпии газа в выбранном объеме	Нагрев газа за счет гомогенной экзотермической реакции в выбранном объеме	Нагрев углеродными частицами	Теплоотдача в окружающую среду через боковую поверхность факела	Нагрев за счет уменьшения кинетической энергии газа
--	---	---------------------------------	---	--

Теплообмен факела с окружающим ее газом определяется согласно закона Ньютона-Рихмана:

$$q_{gaz} = \alpha_g (T_g - T_{g\infty}), \quad \alpha_g = \frac{Nu_g \lambda_g}{2r_s}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{0.75}.$$

Здесь dx/u_g – время пребывания газа в выбранном объеме, с; $S_c = \pi d^2$ – внешняя поверхность углеродной частицы, м²; q_{gaz} – тепловой поток от факела к внешнему газу, Вт/(м²К); p_s – периметр осевого сечения, м, Nu_g – число Нуссельта, r_s – радиус поперечного сечения, м.

Среднее число частиц в выбранном объеме N_l определяется как $N_l = \dot{N} \frac{dx}{u_g}$.

Произведя несложные сокращения с вышеизложенным уравнением, получим окончательное выражение:

$$c_g \rho_g u_g \frac{dT_g}{dx} = Q_4 W_{CO(IV)} + q_g \frac{S_c}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} - q_{gaz} \frac{p_s}{S} - \rho_g u_g^2 \frac{du_g}{dx}, \quad T_g(x=0) = T_{gb}, \quad (4.4.4)$$

в котором каждое слагаемое описывает определенную теплоту, отнесенную к единице объема газа в единицу времени, т.е. в Вт/м³.

Учет поправки на то, что часть объема занимает объем всех частиц, приводит к замене в знаменателе во втором и третьем слагаемом правой части (4.4.4):

$$S \rightarrow S - \frac{\pi}{6} d^3 \frac{\dot{N}}{u_g}.$$

Изменение концентраций газообразных веществ в газе. Изменение массы кислорода в выбранном элементарном объеме газа (рис.4.11) определяется следующими процессами:

$-\rho_g dV_g \frac{dY_{O_2}}{dt}$	$=$	$W_{O_2(IV)} dV_g$	$+$	$j_{O_2s} S_c N_l$	$+$	$j_{O_2gaz} p_s dx$.
<i>Изменение массы кислорода</i>		<i>Уход массы кислорода</i>		<i>Уход массы кислорода</i>		<i>Уход массы кислорода</i>
<i>в единицу времени</i>		<i>в гомогенной</i>		<i>в гетерогенных реакциях</i>		<i>в окружающую среду</i>
<i>в выбранном объеме</i>		<i>экзотермической реакции</i>		<i>за единицу времени на</i>		<i>через боковую</i>
		<i>в выбранном объеме</i>		<i>углеродных частицами</i>		<i>поверхность факела</i>

Массообмен кислородом внутри факела между одной частицей и газом определяется суммарной скоростью его расхода на поверхности частицы:

$$j_{O_2s} = W_{O_2} = W_{O_2(I)} + W_{O_2(II)} = (k_1 + k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s},$$

Массообмен кислородом между газовой составляющей факела и окружающим его газом определяется законом Ньютона-Рихмана для массообмена:

$$j_{O_2gaz} = \beta_g \rho_g (Y_{O_2} - Y_{O_2\infty}), \quad \beta_g = \frac{Nu_g D_g}{2r_s}, \quad D_g = D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{0.75} \frac{P_0}{P}.$$

Здесь j_{O_2s} – плотность массового потока кислорода из газа факела к поверхности частицы, j_{O_2gaz} – плотность массового потока кислорода из газа внутри факела в газ вне факела.

Произведя упрощения, предыдущее выражение сведется к виду:

$$-\rho_g u_g \frac{dY_{O_2}}{dx} = W_{O_2(IV)} + j_{O_2s} \frac{S_c}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} + j_{O_2gaz} \frac{p_s}{S}, \quad Y_{O_2}(x=0) = Y_{O_2b}. \quad (4.4.5)$$

Аналогичным образом запишем уравнения для изменения концентраций углекислого и угарного газов:

$$\rho_g w_g \frac{dY_{CO_2}}{dx} = W_{CO_2(IV)} + j_{CO_2s} \frac{S_c}{S} \frac{\dot{N}}{u_c} - j_{CO_2gaz} \frac{p_s}{S}, \quad Y_{CO_2}(x=0) = Y_{CO_2b}, \quad (4.4.6)$$

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO}}{dx} = -W_{CO(IV)} + j_{COs} \frac{S_c}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} - j_{COgaz} \frac{p_s}{S}, \quad Y_{CO}(x=0) = Y_{COb}. \quad (4.4.7)$$

Здесь массовые потоки углекислого и угарного газов от поверхности газов, как и в случае переноса кислорода, определяются в виде:

$$j_{CO_2s} = W_{CO_2} = W_{CO_2(I)} - W_{CO_2(III)} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s} -$$

$$-(k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2s} - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s}.$$

$$j_{COs} = W_{CO} = W_{CO(II)} + W_{CO(III)} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s} +$$

$$+ \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2s} + \frac{\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s}.$$

Массовые потоки из факела в окружающий газ

$$j_{CO_2gaz} = \beta_g \rho_g (Y_{CO_2} - Y_{CO_2\infty}), \quad j_{COgaz} = \beta_g \rho_g (Y_{CO} - Y_{CO\infty}).$$

Учет поправки на то, что часть объема занимает объем всех частиц, приводит к замене в знаменателе во втором и третьем слагаемом правой части (4.15) – (4.17):

$$S \rightarrow S - \frac{\pi}{6} d^3 \frac{\dot{N}}{u_g}.$$

При расчете тепловых потоков q_g и поверхностных концентраций Y_{O_2s} и Y_{CO_2s} необходимо учитывать, что частицы находятся в турбулентном потоке. При турбулентном движении газа эффективные коэффициенты переноса определяются через молекулярные (индекс m) и турбулентные (индекс t) характеристики:

$$v_g = v_{gm} + v_{gt}, \quad D_g = D_{gm} + D_{gt}, \quad \lambda_g = \lambda_{gm} + \lambda_{gt},$$

молекулярные:

$$D_{O_2m} \approx D_{CO_2m} \approx D_{COM} \approx D_{gm} = D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{n+1} \frac{P_0}{P}, \quad v_{gm} = D_{gm} \text{Pr}, \quad \lambda_{gm} = \lambda_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^n,$$

турбулентные (для чисел $10^3 < \text{Re} < 10^5$) [33]:

$$D_{gt} \approx 9 \cdot 10^{-3} U_g d_0 \text{Re}_g^{-0.16} \frac{P_0}{P}, \quad \lambda_{gt} = D_{gt} c_g \rho_g, \quad \text{Re}_g = \frac{U_g d_0}{v_{gm}}.$$

Здесь U_g – средняя скорость турбулентного потока, м/с; d_0 – диаметр струи турбулентного потока, м, v_g – коэффициент кинематической вязкости, D_g – коэффициент диффузии газообразных веществ в газовой смеси, λ_g – коэффициент теплопроводности газа.

Изменение скоростей потока и частиц. Для оценки изменения скорости газовой среды используем формулу Абрамовича для осевой скорости затопленной газовой турбулентной струи, предполагая ее разделение на начальный и основной участок [59, 99]:

$$u_g = \begin{cases} u_{gb} & \text{при } x < 11.17 \frac{P_0}{P} r_{sb}, \\ 0.96 u_{gb} \left(0.06 \frac{x}{r_{sb}} \frac{P}{P_0} + 0.29 \right)^{-1} & \text{при } x \geq 11.17 \frac{P_0}{P} r_{sb}, \end{cases}$$

где x – расстояние от среза сопла фурмы, м; r_{sb} – начальный радиус сопла фурмы, м; u_{gb} – начальная скорость газа у среза сопла фурмы, м/с.

Тогда изменение скорости газа по срезу сопла определяется в виде:

$$\frac{du_g}{dx} = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 11.17 \frac{P_0}{P} r_{sb}, \\ -\frac{u_g^2}{u_{gb}} \frac{P}{P_0} \frac{1}{16 r_{sb}} & \text{при } x \geq 11.17 \frac{P_0}{P} r_{sb}. \end{cases} \quad (4.4.8)$$

В качестве адекватности используемой зависимости можно провести сравнение с графиком изменения скорости по сечению фурменного очага при вдувании природного газа [60]. В этой работе изменение скорости струи получено по заданному изменению ширины факела. Скорость на начальном этапе также практически не изменяется. В дальнейшем изменение скорости достаточно неплохо согласуется с зависимостью (4.4.8) и в фурменном очаге на длине 2 м от входного отверстия принимает значения около 20-30 м/с.

Ввиду того, что частицы ПУТ достаточно малы, то с достаточной точностью можно принять **равенство средних скоростей движения частиц и газа**.

Изменение радиуса пылеугольного факела. Для получения уравнения для изменения радиуса пылеугольного факела выбран закон сохранения массы газа (изменение общей массы газа, проходящей через единичный объем в единицу времени, определяется ее прибавкой в гетерогенных химических реакциях):

$$\left. (\rho_g u_g S) \right|_{x+dx} - \left. (\rho_g u_g S) \right|_x = \frac{dm_g}{\partial t},$$

Изменение массы газа, проходящей
через осевое сечение в единицу времени,
в выбранном объеме
Прибавка к массе газа за счет
гетерогенных реакций за единицу
времени в выбранном объеме

Используя понятие производной и $\frac{dm_g}{\partial t} = W_c S_c \frac{\dot{N}}{u_g} dx$, получим:

$$\frac{d(\rho_g u_g S)}{dx} = W_c S_c \frac{\dot{N}}{u_g}.$$

Откуда нетрудно получить уравнение для изменения площади осевого сечения факела:

$$\rho_g u_g^2 \frac{dS}{dx} = W_c S_c \dot{N} - u_g^2 S \frac{d\rho_g}{dT_g} \frac{dT_g}{dx} - S \rho_g u_g \frac{du_g}{dx}, \quad S(x=0) = S_b. \quad (4.4.9)$$

где S_b – площадь среза сопла фурмы, m^2 .

Турбулентная струя не может расширяться до бесконечности. Поэтому применим **ограничение**:

при расширении радиуса струи в 2 раза: $S > 4S_b$

$$\rho_g u_g^2 \frac{dS}{dx} = \frac{4S_b}{L}.$$

Дополнительно при численном интегрировании введено условие (невозможность сужения сопла), что $\frac{dS}{dx} \geq 0$.

§ 4.5. Влияние диаметра и концентрации монодисперсного угольного порошка на характеристики его сжигания в пределах фурменного очага

Неплотная совокупность. Для примера рассмотрим случай вдувания малого количества пылеугольного топлива при заданном расходе воздуха (рис.4.12). Начальные параметры полученной смеси: $\eta_b = 2.30$, $C_m = 0.047$ кг/м³, $B = 4,6\%$, $C_N = 2,3 \cdot 10^9$ м⁻³, $a_p/d = 26.2$.

Расчеты проводились для антрацита марки АШ при следующих параметрах: $Q_1 = 12.34$ МДж/кг O_2 , $Q_2 = 6.84$ МДж/кг O_2 , $Q_3 = 4.00$ МДж/кг CO_2 , $Q_4 = 10.2 \cdot 10^6$ Дж/кг CO ; $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$ м/с, $k_{02} = 13 \cdot 10^4$ м/с; $k_{03} = 1.56 \cdot 10^8$ м/с, $E_1 = 140030$ Дж/моль, $E_2 = 154000$ Дж/моль, $E_3 = 308000$ Дж/моль, $E_4 = 96300$ Дж/моль; $F_{vb} = 2 \cdot 10^4$ м⁻¹, $D_v = 7,5 \cdot 10^{-8}$ м²/с.

Для данной совокупности коэффициент избытка окислителя больше 1, то есть кислорода в воздухе достаточно для полного сгорания углерода. На начальном участке фурменного очага, когда скорость частицы изменяется мало и температура частиц и газа достаточно низкая, скорость химических реакций мала и окисление частицы протекает достаточно слабо. Однако выделяемого тепла хватает для медленного (относительно) повышения температуры. Гомогенная реакция в газе практически не идет из-за малого количества угарного га-

за, являющего продуктом гетерогенных химических реакций. На этом этапе частицы нагреты выше, чем окружающий газ.

При воспламенении частицы в нагретом газе температура частиц резко возрастает. Теплообмен их с газом приводит и к его нагреву. Скорости реакций, а с ними и концентрации CO и CO_2 на поверхности частицы возрастают (рис. 4.12с). Однако, отходящий от поверхности частицы, угарный газ доокисляется с кислородом в газе, скорость реакции которой очень высока, что приводит со временем к превышению температуры газа над температурой частиц (рис. 4.12а). Поэтому в результате, пока присутствует в газе кислород, фактически единственным продуктом всех реакций является углекислый газ.

Высокое начальное значение избытка воздуха приводит к значительному уменьшению размера и массы частицы (рис. 4.12b,d) еще в кислородной зоне (область, где присутствует кислород). Доля выгорания частицы в конце кислородной зоны достигает 80-95%. Учет пористости частицы приводит к уменьшению плотности частицы в процессе горения. Оценки показали, что при этом суммарная масса частицы не изменяется, т.е. диаметр частицы при ее погасании немного возрастет.

При израсходовании кислорода в газе, рост температуры частиц и газа прекращается (рис. 4.12а). Высокая температура способствует протеканию реакции газификации углерода в углекислом газе с высокой скоростью. Малая доля углерода, которая еще не сгорела в кислороде (5-20 %), не способна заметно изменить газовый состав: доля углекислого газа незначительно уменьшается, а доля угарного газа – возрастает.

Несмотря на значительное удаление частиц друг от друга ($a_p/\delta = 26.2$) горение и газификацию частицу нельзя представлять, как одиночную. Хотя с ростом температуры это отношение еще больше возрастает. Высокая интенсивность тепло- и массообмена между частицами и газом объясняет протекание гетерогенных химических реакций в области, близкой к кинетической. В этом случае концентрации газообразных компонент у поверхности частицы близки к значениям в газе.

Плотная совокупность. С повышением численной концентрации, а с ней и массовой концентрации, в совокупности уменьшается расстояние между частицами и коэффициент избытка воздуха в начальный момент времени. При коэффициенте избытка воздуха в начальный момент времени, близком к единице (меньшем за единицу), на начальной стадии качественный ход временных кривых мало отличается от случая неплотной совокупности (рис. 4.13).

На начальном этапе, когда основным окислителем является кислород, интенсивно протекают экзотермические гетерогенные реакции (I) и (II), а также гомогенная реакция (IV). Естественно температуры частицы и газа начинают возрастать. Диаметр частицы интенсивно уменьшается. Угарный газ, который образуется в реакции (II), в дальнейшем реагирует с кислородом в реакции (IV). Поэтому в газе отсутствует угарный газ, а содержание углекислого газа быстро возрастает. Числа Семенова (диффузионно-кинетические отношения) возрастают за счет возрастания температуры. Образование окиси и двуокиси в гетеро-

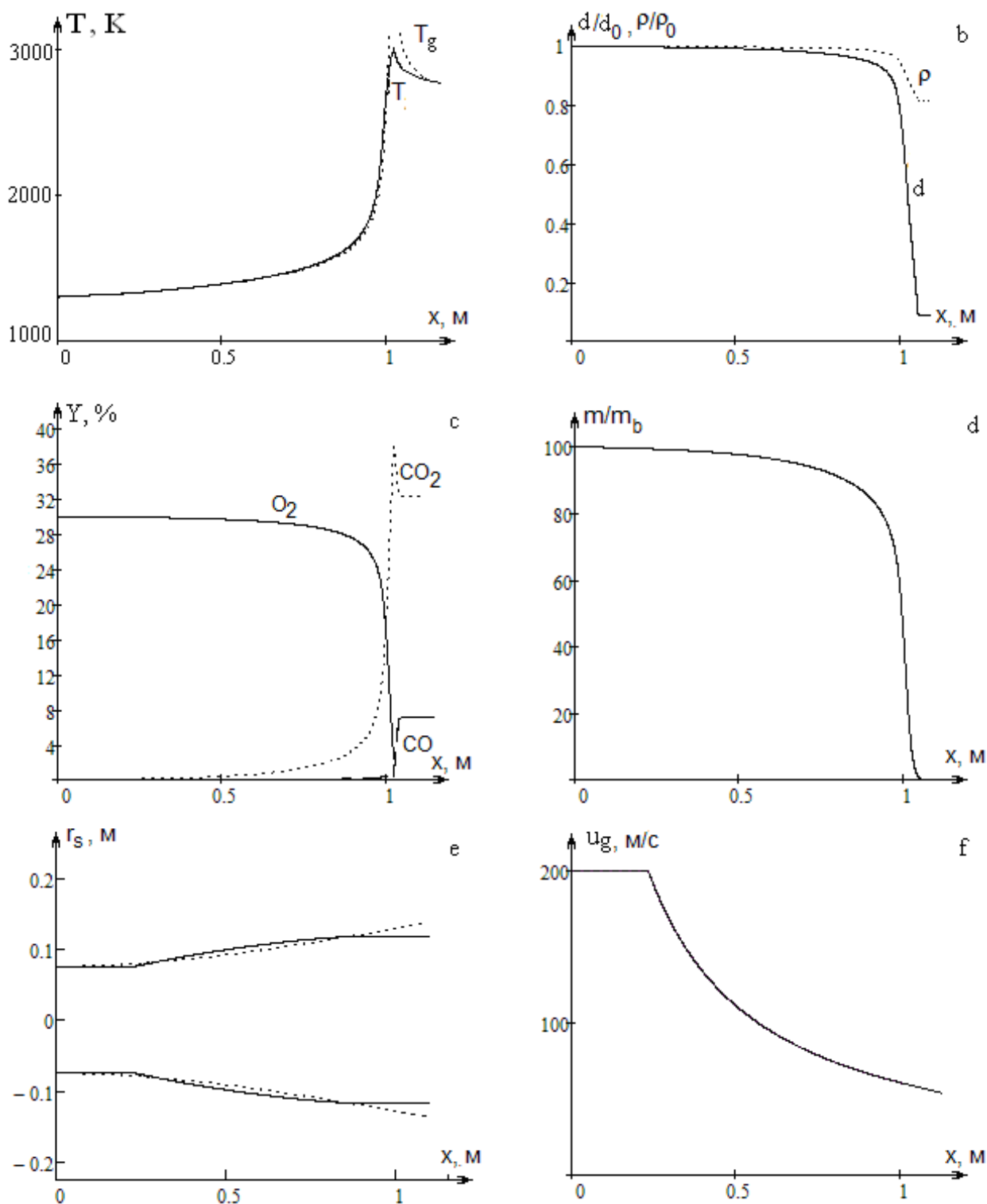


Рис. 4.12. Зависимости а) температуры частицы и газа, б) относительного диаметра и плотности частицы, в) газового состава, г) относительного изменения массы частицы, е) поперечного сечения факела, ф) скорости газа для случая неплотной совокупности от координаты фурменного очага

$T_{gb} = T_b = 1300$ К, $d_b = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $\dot{m} = 10$ кг/мин, $V_n = 210$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

Начальные параметры совокупности: $\eta_b = 2,30$, $C_m = 0.047$ кг/м³, $B = 4.6\%$, $C_N = 2.3 \cdot 10^9$ м⁻³, $a_p/d = 26.2$

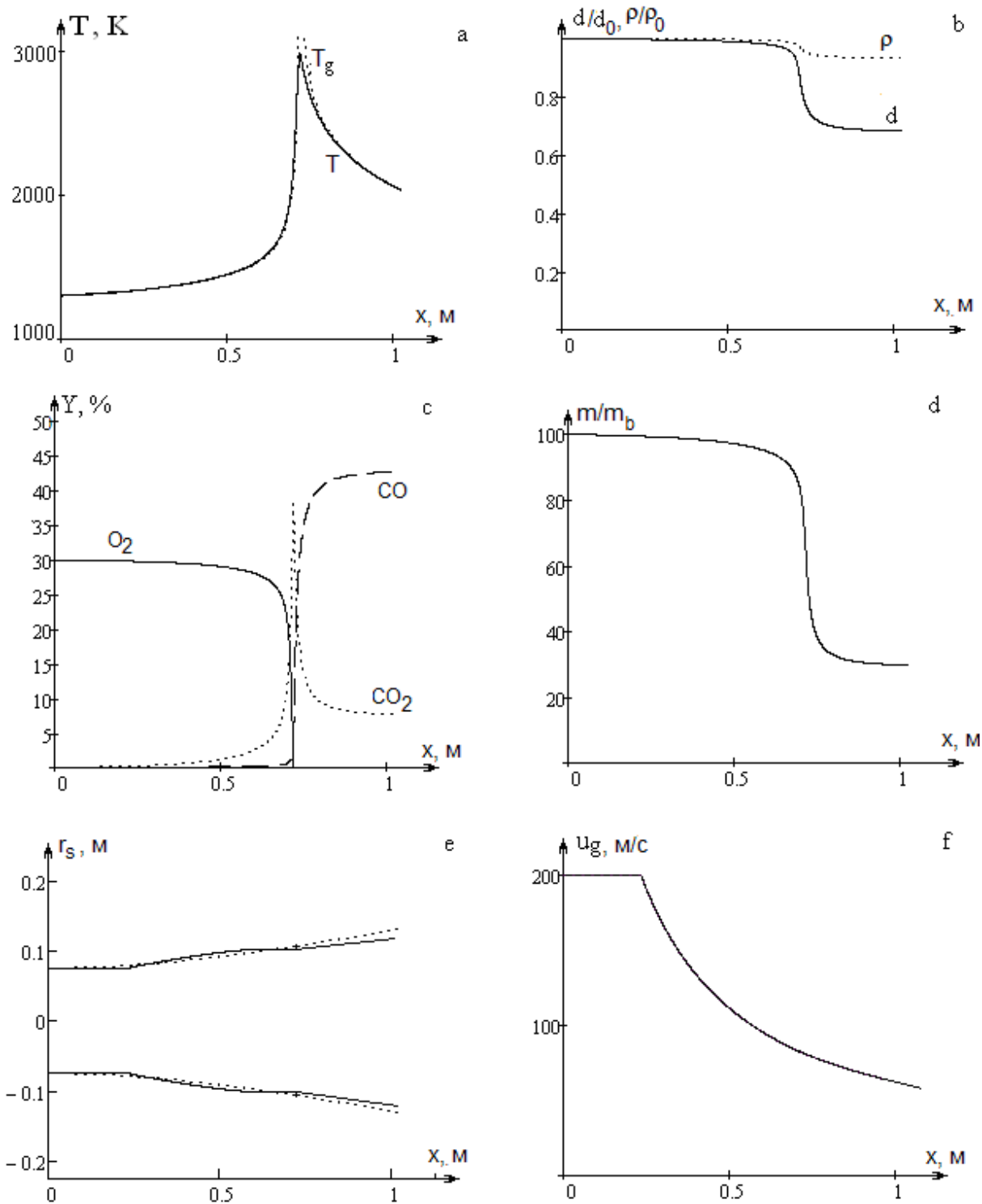


Рис. 4.13. Зависимости а) температуры частицы и газа, б) относительного диаметра и плотности частицы, с) газового состава, д) относительного изменения массы частицы, е) поперечного сечения факела, ф) скорости газа для случая плотной совокупности от координаты фурменного очага.

$T_{gb} = T_b = 1300$ К, $d_b = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $\dot{m} = 25$ кг/мин, $V_n = 210$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_{2b}} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

Начальные параметры совокупности: $\eta_b = 0.92$, $C_m = 0.118$ кг/м³, $B = 10.8\%$, $C_N = 5.8 \cdot 10^9$ м⁻³, $a_p/d = 18.6$

генных реакциях (I) и (II) соизмеримо: 1:1. Данная зона носит название кислородной зоны.

Однако, если для неплотной совокупности значительная доля кислорода сгорает в газе в результате горения угарного газа, то в плотной совокупности за счет большого количества частиц большая часть кислорода исчезает в гетерогенных реакциях. Быстрое увеличение температуры газа и резкое уменьшение концентрации кислорода приводит к тому, что кислорода в газе становится очень мало (окончание кислородной зоны) тогда, когда диаметр частицы достаточно большой. Масса непрореагировавшей углеродной частицы составляет 35-60% от начальной. За счет турбулентности режим окисления мелких частиц определяется кинетикой реакций.

Поэтому высокие температура и концентрация углекислого газа приводит к протяженной по длине фурменного очага газификации коксовой частицы в углекислом газе, скорость которой существенно замедляется с понижением температуры до уровня 2000 К (реакция газификации эндотермическая). При этом изменение диаметра и плотности частицы практически останавливается. Доля выгорания такой частицы при высоких начальных массовых концентрациях ПУТ (0.08-0.12 кг/м³). Чем выше начальная массовая концентрация топлива, тем меньше коэффициент избытка кислорода и тем меньше механический недожог частицы ПУТ.

С уменьшением диаметра происходит и замедление уменьшения концентрации углекислого газа, которая при высоких массовых концентрациях может уменьшиться до 5 %. Массовая доля угарного газа при этом повышается до уровня 35-50%. Данная зона носит название углекислотной зоны.

Основными целями вдувания пылеугольного топлива в фурменную зону является создание высокой температуры и высокой концентрации угарного газа для обеспечения процессов восстановления железа и его плавления. При этом часть сгоревшей массы частиц ПУТ должна быть близкой к 100 % относительно первоначальной. Исходя из анализа рассматриваемых двух случаев, следует, что оптимальными условиями являются все же высокие массовые концентрации топлива.

В качестве анализируемых величин в дальнейшем выбирались: механическая полнота сгорания на границе кислородной зоны $\varphi_{ок}$ и после погасания $\varphi_{к}$, размеры окислительной зоны $L_{ок}$, доля угарного и углекислого газов после самопроизвольного погасания частицы, максимальная температура частицы.

Механической полнотой сгорания назовем долю прореагировавшей начальной массы углеродной частицы:

$$\varphi = \frac{m}{m_b} = \frac{\rho d^3}{\rho_b d_b^3}.$$

Длину окислительной зоны оцениваем по падению концентрации кислорода в газе ниже 0.1 % ($Y_{O_2} < 0.1\%$).

Количество углерода, сгорающего в фурменной зоне, и продуктов сгорания, образующихся в единицу времени, строго пропорционально количеству вдуваемого кислорода. В каких бы пределах ни изменялось количество дутья,

весь кислород будет израсходован с образованием оксида углерода. Оставшийся углекислый газ продолжает реагировать на достаточно крупных частицах кокса, движущихся в фурменном очаге. Поэтому условия горения изменяют не общее количество продуктов сгорания в расчете на единицу сжигаемого углерода или единицу вдуваемого кислорода, а размеры зоны горения, в которой образуются горновые газы. Распространение окислительной зоны в направлении оси печи характеризует ее глубину, вверх и вниз от оси фурмы – высоту, а в горизонтальной плоскости, проходящей через ось фурмы, – ширину. От размеров зоны горения существенно зависит работа доменной печи. При ее уменьшении нарушается равномерность схода шихты, распределения газов и скорости движения материалов по сечению печи. Сокращение глубины зоны горения, как правило, приводит к загромождению осевой зоны горна. Вместе с тем, чрезмерное увеличение зоны горения также нежелательно, поскольку вызывает повторное интенсивное окисление железа и других элементов, входящих в состав чугуна.

Влияние массовой концентрации пылеугольного топлива. В таблице 4.3 и рис. 4.14 представлены результаты численных расчетов горения частиц ПУТ различного диаметра (20-50 мкм) в фурменном очаге при различных массовых расходах топлива.

При малых массовых расходах угольных частиц вдуваемого кислорода очень много. Кислородная зона достаточно протяженная (0.8-1.4 м). Частицы интенсивно реагируют, что приводит к высокой полноте сгорания (90-100%). Это случаи с высоким коэффициентом избытка кислорода.

С ростом массовой концентрации пыли в 2.5 раза по причине ускорения выгорания кислорода в газе длина кислородной зоны уменьшается на 10-20%. Однако, при этом углекислый газ, который образовался преимущественно в результате гомогенной реакции в больших количествах, из-за отсутствия углеродных частиц не превращается полностью обратно в СО в гетерогенных реакциях. Его остаток при увеличении расхода ПУТ с 10 до 25 кг/мин (относительной массовой концентрации от 4% до 11 %) уменьшается в зависимости от диаметра частицы с 30-45 % до 5-20 %, что в принципе тоже не является хорошим результатом в плане препятствия восстановительных процессов в доменной печи.

Доля угарного газа при том же изменении массового расхода ПУТ возрастает с 5-10 % до 35-50 % в зависимости от размера частиц. Здесь наблюдается замедленное повышение доли угарного газа в газе при расходах ПУТ от 20 до 25 кг/мин (всего лишь до 5 %).

Механическая полнота сгорания с ростом массового расхода частиц (от 10 до 25 кг/мин) падает на 20-30 % в зависимости от диаметра частицы.

Влияние дисперсности угольных частиц. В связи с тем, что процесс горения совершается на поверхности, количество углерода, сгорающего в единице объема окислительной зоны, зависит от величины поверхности кусков и пор, доступных проникновению газов. Чем крупнее частицы угля, и чем меньше в них пор, тем меньше реакционная поверхность и горение будет протекать менее интенсивно. Поэтому применение мелких и пористых угольных частиц

Таблица 4.3

Влияние массового расхода пылеугольного топлива на длину кислородной зоны $L_{ок}$, на конечную механическую полноту сгорания φ_k и в конце кислородной зоны $\varphi_{ок}$, и конечный газовый состав по CO и CO_2 . Параметры: $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 210$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа

$\dot{m}$, кг / мин	$B, \%$	η_b	$d_b = 20$ мкм (кривая 1, $- \cdot \diamond \cdot -$)					
			$L_{ок}$, м	$\varphi_{ок}$, %	φ_k , %	Y_{COk} , %	Y_{CO_2k} , %	T_{max} , К
10	4,67	2,30	0.883	89.5	99	8.3	31.1	≈ 4050
15	6,85	1,53	0.746	62.4	96.9	32.2	12.1	
20	8,93	1,15	0.664	54.1	87.1	44.2	6.5	
25	10,9	0,92	0.605	41.4	71.0	43.8	4.6	

$\dot{m}$, кг / мин	$B, \%$	η_b	$d_b = 30$ мкм (кривая 2, $-- \blacksquare --$)					
			$L_{ок}$, м	$\varphi_{ок}$, %	φ_k , %	Y_{COk} , %	Y_{CO_2k} , %	T_{max} , К
10	4,67	2,30	1.020	87.5	100	8.2	31.8	≈ 3000
15	6,85	1,53	0.870	66.4	96	29.0	18.5	
20	8,93	1,15	0.780	52.1	87	38.0	16.3	
25	10,9	0,92	0.720	43.1	70	42.7	7.7	

$\dot{m}$, кг / мин	$B, \%$	η_b	$d_b = 40$ мкм (кривая 3, $\cdots \blacktriangle \cdots$)					
			$L_{ок}$, м	$\varphi_{ок}$, %	φ_k , %	Y_{COk} , %	Y_{CO_2k} , %	T_{max} , К
10	4,67	2,30	1.138	94.5	100	4.8	41.4	≈ 2910
15	6,85	1,53	0.969	66.2	91	24.5	26.0	
20	8,93	1,15	0.872	51.4	75.2	30.7	22.0	
25	10,9	0,92	0.804	41.6	67.6	38.8	14.8	

$\dot{m}$, кг / мин	$B, \%$	η_b	$d_b = 50$ мкм (кривая 4, $--- \bullet ---$)					
			$L_{ок}$, м	$\varphi_{ок}$, %	φ_k , %	Y_{COk} , %	Y_{CO_2k} , %	T_{max} , К
10	4,67	2,30	1.237	95.7	99.4	3.4	38.6	≈ 2840
15	6,85	1,53	1.045	65.4	86.7	20.0	25.5	
20	8,93	1,15	0.943	50.1	74.2	28.5	22.9	
25	10,9	0,92	0.873	41.1	63.4	33.3	18.5	

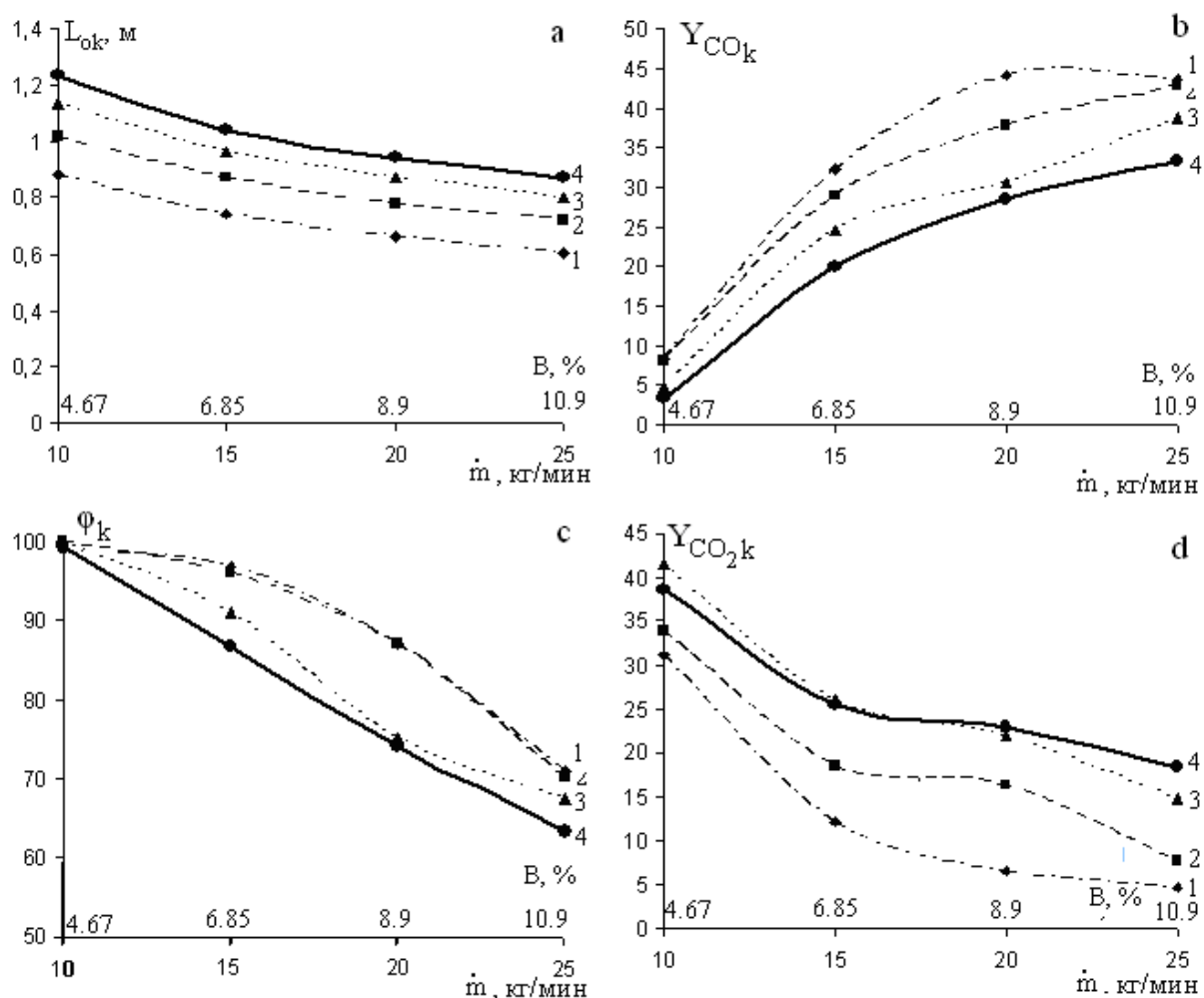


Рис. 4.14. Влияние массовой концентрации и размера частиц пылеугольного топлива на длину кислородной зоны $L_{ок}$, на конечную механическую полноту сгорания частиц ϕ_k и конечный газовый состав по CO и CO_2 . Параметры: $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 210$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

1) $d_b = 20$ мкм, 2) $d_b = 30$ мкм, 3) $d_b = 40$ мкм, 4) $d_b = 50$ мкм

ПУТ будет способствовать уменьшению зоны горения и увеличивать полноту сгорания таких частиц (табл. 4.3, рис. 4.14).

Учет реагирования в порах приводит к небольшому уменьшению времени индукции при воспламенении частицы, что способствует уменьшению протяженности кислородной и углекислотной зон. Диаметр частиц при самопроизвольном погасании уменьшается, однако за счет реагирования в порах полнота сгорания остается такой же, что и для плотной частицы. Например, при поступлении частиц 30 мкм с массовой скоростью 15 кг/мин в нагретый воздух обогащенный кислородом до 30 % и начальной температуры 1400 К полнота сгорания достигает 80 %.

Увеличение диаметра в 2,5 раза (от 20 до 50 мкм) приводит к увеличению длины окислительной зоны на 20 % в связи с увеличением времени горения частицы. При этом содержание угарного газа падает при высоких расходах ПУТ на 30-40 %, а содержание углекислого газа повышается в 3-4 раза. Механическая

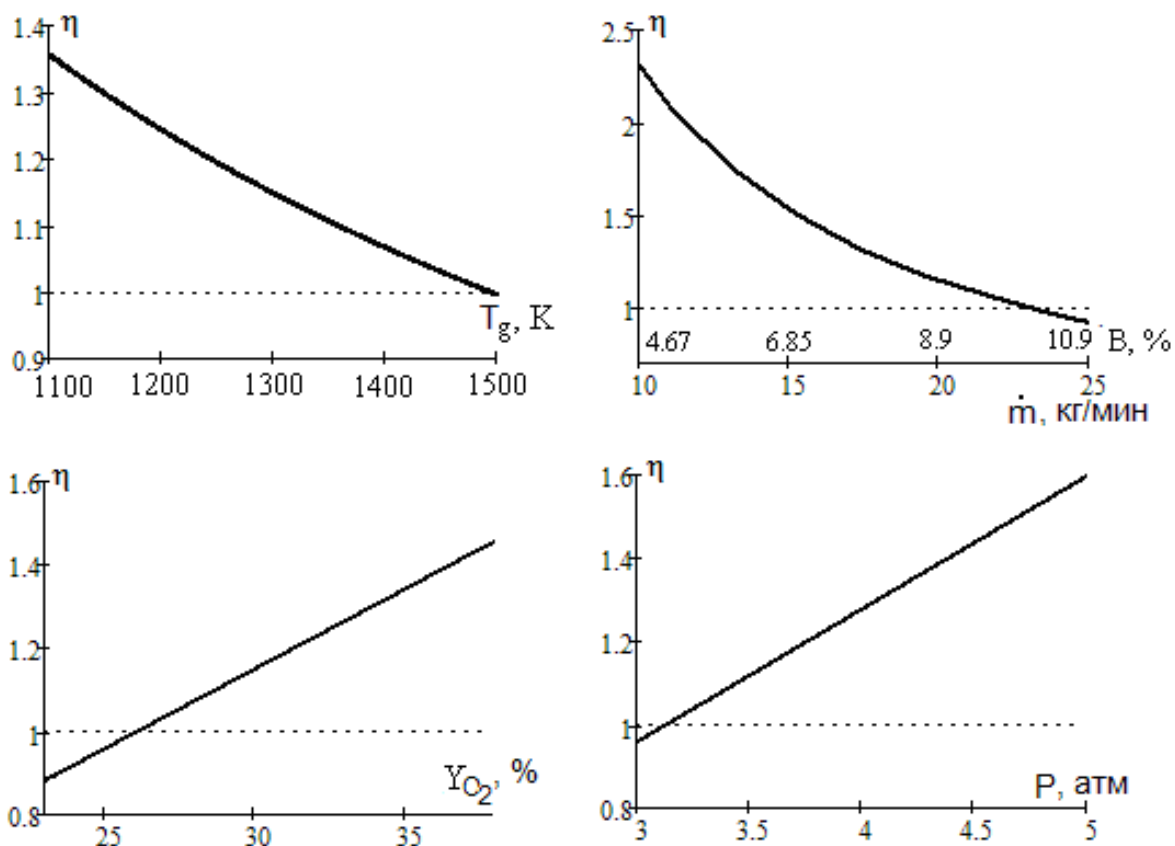


Рис. 4.15. Влияние на коэффициент избытка кислорода а) начальной температуры газа, б) массового расхода топлива, в) массовой доли кислорода в газе, г) давления.

Общие параметры: $d_b = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 210$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с.

а) $\dot{m} = 20$ кг/мин, $Y_{O_{2b}} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

б) $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $Y_{O_{2b}} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

в) $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $\dot{m} = 20$ кг/мин, $B = 8,9\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

г) $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $\dot{m} = 20$ кг/мин, $B = 8,9\%$, $Y_{O_{2b}} = 30\%$

полнота сгорания крупных частиц при этом существенно ниже. Например, при температуре дутья 1400 К и массовой доли кислорода 30% полнота выгорания частиц 20 и 50 мкм составляют 65 и 75 %, соответственно, при расходе ПУТ 25 кг/мин.

Поэтому использование мелких частиц при высоких расходах топлива является наиболее оптимальным. Однако слишком высокая концентрация ПУТ чревата высоким недожогом частиц. Поэтому при выборе оптимального соотношения между диаметром и расходом частиц следует ориентироваться на коэффициент избытка кислорода немного более единицы, например 1.1.-1.2 (рис. 4.15). Диаметр частицы при постоянных расходах воздуха и ПУТ не влияет на коэффициент избытка кислорода.

Уменьшить коэффициент избытка кислорода до оптимальных значений позволяет увеличение температуры газа, концентрации кислорода и давления в газе, а также понижение массового расхода топлива.

Поэтому в дальнейшем при анализе других факторов было взято массовый расход 20 кг/мин (массовая концентрация 0.093 кг/м³), как наиболее оптимальный для полного сгорания частиц ПУТ диаметром 20-30 мкм и высокого содержания угарного газа.

Максимальная температура горения оказалась слабо зависящей от диаметра частицы и незначительно уменьшающейся при увеличении массовой концентрации.

Циркуляция воздуха внутри фурменного очага может возвращать частицы в окислительную зону, где может произойти повторное их реагирование. Таким образом, реальная полнота выгорания может отличаться от расчетной. В данном параграфе анализируется реагирование лишь за один пролет.

§ 4.6. Влияние различных факторов на характеристики сжигания пылеугольного топлива в пределах фурменного очага

Влияние температуры и степени обогащения кислородом воздушного дутья. В зависимости от условий работы печи температура дутья может по-разному влиять на размеры зоны горения. При относительно низком нагреве дутья (1200 К) или при похолодании горна повышение температуры дутья вызывает увеличение скорости сгорания углерода, что отражается на объеме, в котором совершается процесс горения, а не на количестве сжигаемого углерода в единицу времени (оно строго соответствует количеству поступающего кислорода). Поэтому повышение температуры дутья всегда вызывает сокращение окислительной зоны (рис. 4.16). Наоборот, вследствие увеличения объема дутья (при нагревании дутья на 1К объем его увеличивается на 1/273) растет скорость истечения и кинетическая энергия струи дутья, и размеры зоны горения в этих условиях могут увеличиваться.

Увеличение начальной температуры газа приводит к небольшому возрастанию максимальной температуры горения. Полнота сгорания частиц и доля угарного и углекислого газов в продуктах сгорания практически не изменяется.

Поэтому предварительный нагрев газа и частиц в определенном интервале в основном влияет на размер кислородной зоны.

При обогащении дутья кислородом на единицу вдуваемого в горн кислорода приходится меньше азота и соответственно уменьшается количество горючих газов при сжигании единицы горючего. Следовательно, выделяющееся при сгорании углерода тепло нагревает образующиеся газы до более высокой температуры, т. е. возрастает температура сгорания и уменьшается зона горения (рис. 4.17). В то же время с ростом температуры газов увеличивается их объем, что должно увеличивать зону горения (в нашем случае это проявление мало). В общем случае в зависимости от того, какой фактор превалирует при повышении содержания кислорода в дутье, размеры зоны горения могут либо увеличиваться, либо уменьшаться, либо остаться неизменными. Важную роль при этом играет режим сгорания углерода топлива.

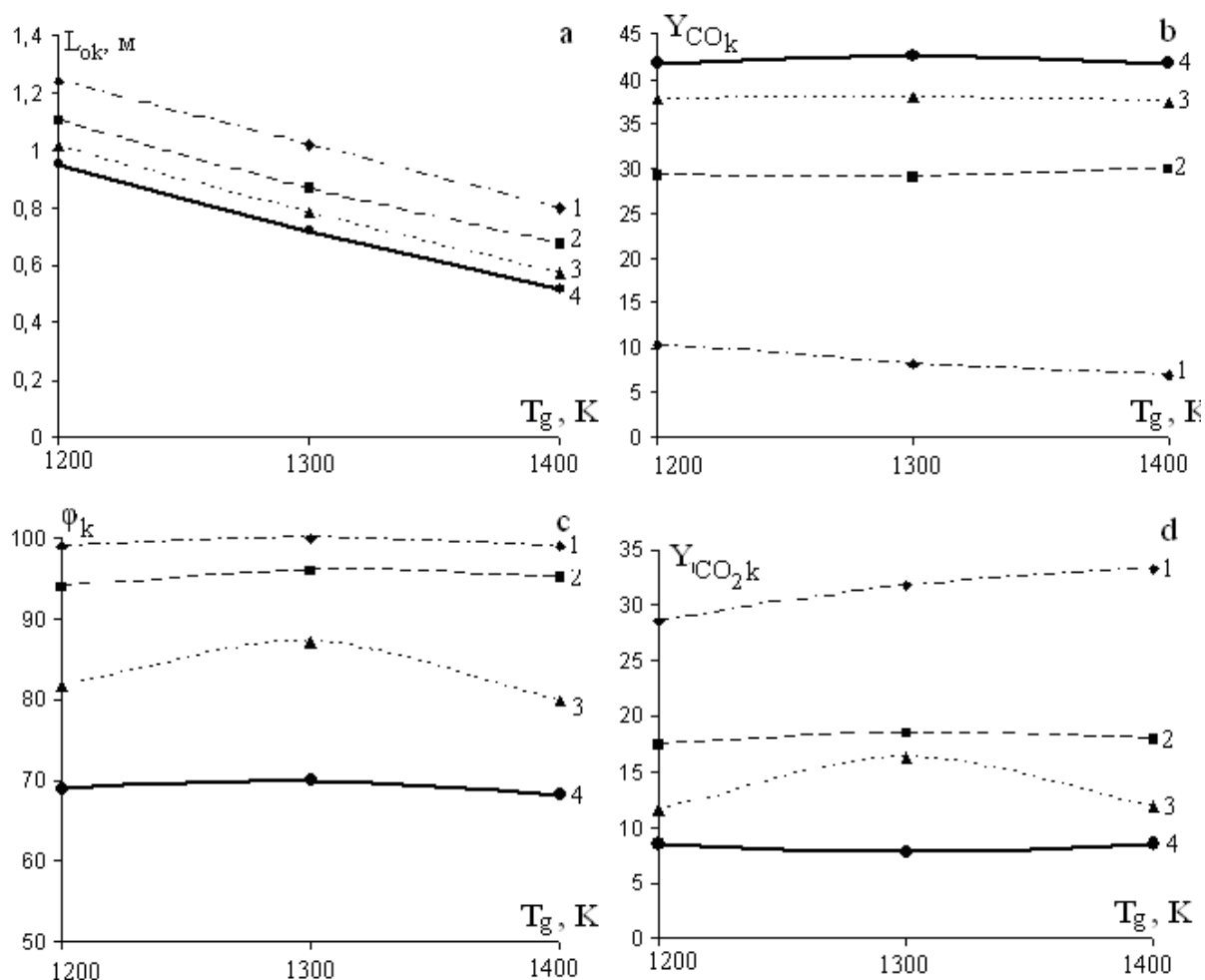


Рис. 4.16. Влияние начальной температуры газа на длину кислородной зоны L_{ok} , на конечную механическую полноту сгорания ϕ_k и в конце кислородной зоны ϕ_{ok} , и конечный газовый состав по CO и CO_2 . Параметры: $d_b = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 210$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

- 1) $\dot{m} = 10$ кг/мин, $B = 4.7\%$; 2) $\dot{m} = 15$ кг/мин, $B = 6.9\%$;
 3) $\dot{m} = 20$ кг/мин, $B = 8.9\%$; 4) $\dot{m} = 25$ кг/мин, $B = 11\%$

Уменьшение зоны горения (кислородной зоны) с ростом начальной концентрации кислорода способствует более раннему превращению углекислого газа в угарный. Тем самым, относительная доля CO возрастает.

С ростом концентрации кислорода в дутье полнота сгорания частиц быстро приближается к 100%. Окислительная зона, за счет возрастания температуры частиц и газа и, следовательно, возрастания скоростей реакции, слабо уменьшается. Содержание угарного и углекислого газов в продуктах реакции также зависит от начальной концентрации кислорода. При высоких значениях – в продуктах может появиться сравнительно большая доля углекислого газа, что плохо. При очень малых концентрациях кислорода в дутье – довольно длительная кислородная зона, а, следовательно, и меньшая полнота сгорания.

Влияние количества дутья и скорости истечения дутья из фурм. С увеличением количества дутья должна возрастать скорость его истечения из фурмы [30,32], а так как кинетическая энергия струи дутья пропорциональна квадрату скорости, то дутье и окислители проникают на большую глубину, увели-

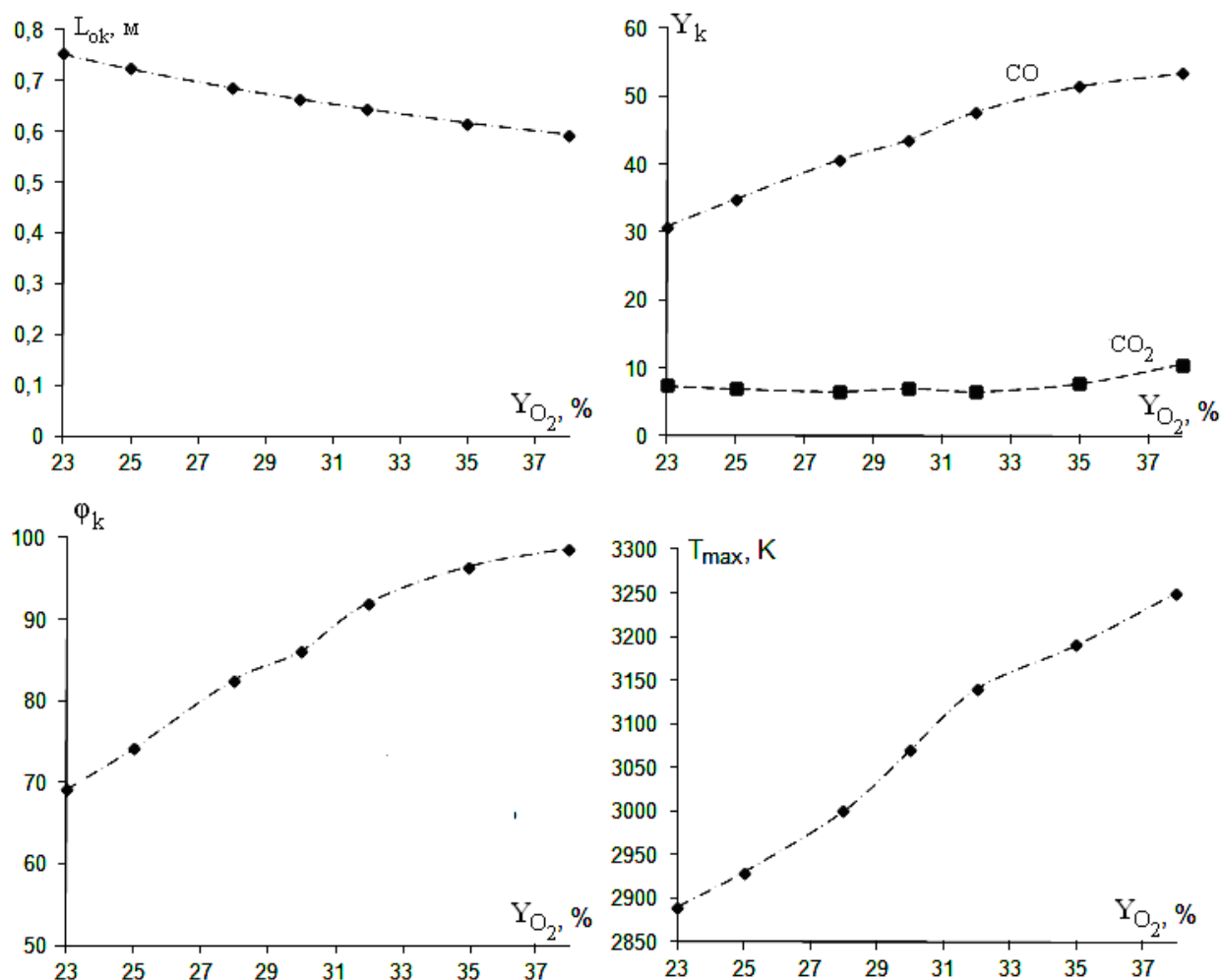


Рис. 4.17. Влияние массовой доли кислорода в дутье на длину кислородной зоны L_{ok} , на конечную механическую полноту сгорания ϕ_k и в конце кислородной зоны ϕ_{ok} , конечный газовый состав по CO и CO_2 , и максимальную температуру горения частицы T_{max} . Параметры: $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $d_b = 20$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 210$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $P_b = 0.36$ МПа $\dot{m} = 20$ кг/мин

чивая протяженность зоны горения. Уменьшение количества дутья вызывает сокращение зоны горения.

Скорость истечения дутья из фурм при постоянном его количестве зависит от диаметра фурм и их числа. Поскольку число фурм на печи постоянное, то изменить скорость истечения дутья при постоянном его количестве можно лишь изменением диаметра фурм.

При уменьшении диаметра фурм (при постоянном количестве дутья) скорость истечения, а следовательно, и кинетическая энергия струи дутья возрастают, вызывая увеличение глубины зоны горения и сокращение ее высоты и ширины. Таким образом, если повышение скорости истечения достигается увеличением количества дутья, то зона горения увеличивается. Если же скорость истечения дутья повысилась вследствие уменьшения диаметра фурм при неизменном количестве дутья, зона горения увеличивается вглубь и сокращается в поперечных размерах. При увеличении диаметра фурм и неизменном количест-

ве дутья сокращается протяженность зоны горения, но зато увеличиваются ее высота и ширина. Изменение, как диаметра фурм, так и вывода их в глубь горна, является технологическим фактором воздействия на ход печи и используется для достижения оптимального соотношения количеств газа, проходящих у стен и в осевой зоне печи.

Влияние давления дутья. Увеличение давления дутья на размеры зоны горения проявляется по-разному в зависимости от того, что явилось причиной изменения давления [30,32]. Если, например, давление дутья возросло вследствие увеличения количества дутья, то протяженность зоны горения увеличивается в соответствии с увеличением кинетической энергии струи. Если же увеличение давления дутья произошло вследствие повышения давления газа на колошнике, скорость его истечения из фурм и кинетическая энергия струи уменьшатся, что приведет к сокращению зоны горения. Повышение давления дутья, связанное с ухудшением газопроницаемости шихты, может привести к изменению глубины зоны горения в зависимости от того, где расположен источник ухудшения газопроницаемости: если он у периферии – зона удлиняется, если у оси – сокращается. При уменьшении давления дутья в результате уменьшения количества и скорости дутья зона сокращается и вытягивается вверх у торца фурмы.

Влияние влажности дутья. Реакция взаимодействия водяного пара, содержащегося в дутье, с углеродом кокса сопровождается поглощением тепла [30,32]. В результате температура в окислительной зоне понижается, и зона горения расширяется. Следовательно, увеличение влажности дутья, если оно не сопровождается соответствующим повышением нагрева дутья для компенсации затрат тепла на диссоциацию влаги, всегда приводит к увеличению зоны горения, и наоборот. Чтобы компенсировать расход тепла на диссоциацию водяного пара нагревом дутья, необходимо повышать температуру дутья из расчета 9 К на каждый 1 г пара на 1 м³ дутья. При соблюдении этого условия изменение влажности дутья почти не влияет на размеры зоны горения, если судить по исчезновению CO₂.

Учитывая, что реакция углерода с водяным паром протекает медленнее, чем с диоксидом углерода, повышение влажности дутья увеличивает размеры зоны горения.

§ 4.7. Влияние полидисперсности угольной пыли на характеристики ее сжигания в пределах фурменного очага

Полифракционность пыли оказывает существенное влияние на все процессы горения пылеугольного топлива. В общем случае нельзя проводить расчет горения факела, основываясь на решениях для монодисперсной системы частиц.

В факеле полидисперсной пыли одновременно происходит горение частиц, которые по размеру отличаются между собой на один-два порядка. В результате перемешивания в потоке температура и состав газовой смеси выравниваются и в ходе реагирования изменяются, но остаются одинаковыми для частиц различных фракций. Однако за счет различной скорости протекания хи-

мических процессов, тепломассообмена у поверхности частиц различных размеров их температуры при горении могут существенно отличаться. Это отражается на времени прогрева частиц, времени их горения и скорости выгорания частиц.

При описании горения полидисперсной совокупности угольной пыли существует определенные подходы. Первый метод основан на введении суммарных характеристик полидисперсности пыли в основные уравнения выгорания частиц топлива.

Во втором методе полифракционность учитывается разделением угольной пыли на несколько фракций. В каждой из фракций размер частиц усреднялся так, чтобы определенная по нему, величина поверхности равнялась суммарной поверхности пыли рассматриваемой фракции. Затем производится расчет параллельного выгорания частиц различных фракций.

В этом разделе будет проанализировано параллельное выгорание двухфракционной угольной пыли с размерами а) $d_1 = 30$, $d_2 = 50$ мкм и б) $d_1 = 30$, $d_2 = 70$ мкм. Масса пыли считается постоянной. Изменяется лишь количественный состав фракций N_1/N_2 : 0/100%, 12.5/87.5%, 25/75%, 37.5/62.5%, 50/50%, 62.5/37.5%, 75/25%, 87.5/12.5% и 100/0%.

Изменение температуры, диаметра и плотности частиц происходит согласно уравнениям, применяемых для одиночной частицы (см. §4.4):

для изменения температур частиц T_1 и T_2 :

$$\frac{c\rho_1 d_1}{6} \cdot u_c \frac{dT_1}{dx} = q_{ch1} - q_{g1} - q_{w1}, \quad \frac{c\rho_2 d_2}{6} \cdot u_c \frac{dT_2}{dx} = q_{ch2} - q_{g2} - q_{w2} \quad (4.7.1)$$

для изменения диаметров частиц

$$u_c \frac{d(d_1)}{dx} = -\frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_1} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho_1} Y_{CO_2,s1}, \quad (4.7.2)$$

$$u_c \frac{d(d_2)}{dx} = -\frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_2} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho_2} Y_{CO_2,s2}, \quad (4.7.3)$$

для изменения плотностей частиц

$$\frac{1}{6} d_1 u_c \frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s1} \quad (4.7.4)$$

$$\frac{1}{6} d_2 u_c \frac{d\rho_2}{dx} = -\frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s2}. \quad (4.7.5)$$

Начальные условия:

$$\begin{aligned} T_1(x=0) &= T_2(x=0) = T_b, \\ d_1(x=0) &= d_{1b}, \quad d_2(x=0) = d_{2b} \\ \rho_1(x=0) &= \rho_2(x=0) = \rho_b. \end{aligned}$$

Здесь плотности тепловых потоков определяются согласно известным законам химической кинетики и тепломассообмена:

$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad \varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \exp(-\ell / r_s)), \quad \ell = d_c \left(\frac{\rho_c}{\rho_g} \right) (B^{-1} - 1),$$

$$q_g = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T - T_g) + U_{sf} \rho_g c_g T_*,$$

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) (1 - A_p) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2s} - Q_3 k_3 \rho_{gs} (1 - A_p) \left(1 + \frac{k_{v3}}{k_3} \right) Y_{CO_2s} - \\ - Q_3 k_3 (1 - A_p) \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s},$$

где A_p – зольность угля; r_s – характерный размер струи (радиус струи); ℓ – длина свободного пробега излучения; ε_0 – коэффициент черноты поверхности частицы; T_w – температура стенок фурменного очага.

Первое слагаемое в химическом тепловыделении q_{ch} описывает химическое тепловыделение на единицу внешней поверхности в реакциях (I) и (II), второе – химическое теплопоглощение в реакции (III) на внешней поверхности и внутри пор (за счет диффузии углекислого газа внутрь частицы); третье – химическое теплопоглощение в реакции (III) внутри пор за счет реагирования углекислого газа, как продукта реакции (I).

Изменение **средней температуры газа** в единице объема смеси осуществляется за счет нагрева гомогенной экзотермической реакцией (IV); нагрева конвекцией углеродными частицами **двух фракций**; теплоотдачей в окружающую газовую среду через боковую поверхность факела; нагрев газа за счет уменьшения его кинетической энергии при движении в факеле:

$$c_g \rho_g u_g \frac{dT_g}{dx} = Q_4 W_{CO(IV)} + \frac{q_{g1} S_{c1} N_1 + q_{g2} S_{c2} N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} - q_{gaz} \frac{p_s}{S} - \rho_g u_g^2 \frac{du_g}{dx}, \quad (4.7.6)$$

$$T_g(x=0) = T_{gb},$$

Здесь $S = \pi r_s^2$ – площадь поперечного сечения факела; $S_{c1} = \pi d_1^2$, $S_{c2} = \pi d_2^2$ – внешние поверхности углеродных частиц; q_{g1}, q_{g2} – плотности тепловых потоков теплопроводностью и конвекцией у поверхности частицы, q_{gaz} – плотность теплового потока через боковую поверхность факела к внешнему газу, p_s – периметр осевого сечения факела, $\dot{N} / (S u_g)$ – среднее число частиц в единице объема.

Изменение **массовой доли кислорода** в газе определяется скоростью его исчезновения в гомогенной экзотермической реакции, диффузией к поверхности углеродных частиц различных фракций и диффузией в окружающую среду через боковую поверхность факела:

$$-\rho_g u_g \frac{dY_{O_2}}{dx} = W_{O_2(IV)} + \frac{j_{O_2s1} S_{c1} N_1 + j_{O_2s2} S_{c2} N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} + j_{O_2gaz} \frac{p_s}{S}, \quad Y_{O_2}(x=0) = Y_{O_2b}. \quad (4.7.7)$$

Плотность массового потока кислорода к поверхности частицы j_{O_2s} равна массовой скорости его потребления в химических реакциях:

$$j_{O_2s} = (k_1 + k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s}.$$

Аналогичным образом строятся уравнения для изменения относительных **концентраций углекислого и угарного газов** и плотностей их массовых потоков у поверхности частицы:

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO_2}}{dx} = W_{CO_2(IV)} + \frac{j_{CO_2s1} S_c N_1 + j_{CO_2s2} S_c N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} - j_{CO_2gaz} \frac{p_s}{S}, \quad (4.7.8)$$

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO}}{dx} = -W_{CO(IV)} + \frac{j_{COs1} S_c N_1 + j_{COs2} S_c N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} - j_{COgaz} \frac{p_s}{S}, \quad (4.7.9)$$

$$Y_{CO_2}(x=0) = Y_{CO_2b}, \quad Y_{CO}(x=0) = Y_{COb}.$$

$$j_{CO_2s} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s} - (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{\tilde{N}O_2s} - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s},$$

$$j_{COs} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{\tilde{N}O_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{\tilde{N}O_2s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s}.$$

Плотности массового потока компонента из факела во внешнюю газовую среду:

$$j_{O_2,gaz} = \beta_{gaz} \rho_g (Y_{O_2} - Y_{O_2\infty}), \quad j_{CO_2,gaz} = \beta_{gaz} \rho_g (Y_{CO_2} - Y_{CO_2\infty}),$$

$$j_{CO,gaz} = \beta_{gaz} \rho_g (Y_{CO} - Y_{CO\infty}),$$

$$\beta_{gaz} = \frac{Nu D_{g,gaz}}{2r_s}, \quad D_{g,gaz} = D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{0.75} \frac{P_0}{P}.$$

Основными целями вдувания пылеугольного топлива в фурменную зону является создание высокой температуры и высокой концентрации угарного газа для обеспечения процессов восстановления железа и его плавления. При этом доля выгоревшей массы частиц ПУТ после их погасания должна быть близкой к 100 % относительно первоначальной.

Длину окислительной зоны оцениваем по падению концентрации кислорода в газе ниже 0.1 % ($Y_{O_2} < 0.1\%$).

Механической полнотой сгорания назовём долю начальной массы углеродной частицы, которая пошла на газификацию:

$$\phi = 1 - \frac{m_1 N_1 + m_2 N_2}{m_{1b} N_1 + m_{2b} N_2} = 1 - \frac{\rho_1 d_1^3 N_1 + \rho_2 d_2^3 N_2}{\rho_b d_{1b}^3 N_1 + \rho_b d_{2b}^3 N_2}.$$

Здесь m_1, m_2 – текущие массы частиц первой и второй фракций; N_1, N_2 – численная доля частиц первой и второй фракций.

Количество углерода, сгорающего в фурменной зоне, и продуктов сгорания, образующихся в единицу времени, строго пропорционально количеству вдуваемого кислорода. В каких бы пределах ни изменялось количество дутья,

весь кислород будет израсходован с образованием оксида углерода. Оставшийся углекислый газ продолжает реагировать на достаточно крупных частицах кокса, движущихся в фурменном очаге. Поэтому условия горения изменяют не общее количество продуктов сгорания в расчете на единицу сжигаемого углерода или единицу вдуваемого кислорода, а размеры зоны горения, в которой образуются горновые газы.

Для начала рассмотрим случай горения неплотной двухфракционной совокупности (50/50%, рис.4.18), представленный в виде численного решения системы уравнений (4.7.1) – (4.7.9), (4.4.8), (4.4.9). Коэффициент избытка кислорода в смеси высокий $\eta = 2.5$. Естественно частицы меньшего диаметра будут окисляться значительно быстрее. В этом случае мелкие частицы сгорают уже в кислородной зоне. После исчезновения кислорода в совокупности остаются лишь частицы крупной фракции, которые успевают выгореть около 50 % относительно начальной массы. При этом угарного газа практически нет из-за большой скорости его окисления с кислородом. Дальнейшее выгорание частицы происходит в углекислом газе, которого очень много. Температура частицы за счет эндотермичности реакции (III) быстро понижается и газификация прекращается. В результате горения такой совокупности имеем достаточно высокую полноту сгорания топлива, но очень малое содержание угарного газа в продуктах реакции. Кроме большой доли углекислого газа в газе возможно и наличие незначительного количества кислорода.

С увеличением массовой концентрации топлива коэффициент избытка кислорода падает. При его значениях близких к единице получаем случай плотной совокупности (рис. 4.19). В этом случае (из-за нехватки кислорода) мелкие частицы не успевают полностью выгореть в кислородной зоне (полнота их сгорания может достигать 80-100%). Крупные частицы выгорают и того меньше (до 35-40%). Дальнейшее их выгорание происходит в углекислом газе. При этом мелкие частицы полностью газифицируются. Более крупные газифицируются до 60-70 %. Содержание углекислого газа в этом случае падает (относительно неплотной аэровзвеси) и в продуктах реакции содержится значительная доля угарного газа. Полнота сгорания топлива для такого состава пыли полностью определяется крупной фракцией. Диаметр частиц крупной фракции после погасания равен около 50 мкм.

При меньшем различии диаметров двух фракции наблюдается ряд особенностей. Так для сравнения взято два размера 30 и 50 мкм (рис.4.20). Так, как размер второй фракции меньший, чем в первом случае (70 мкм), а масса вдуваемой пыли остается неизменной, то среднее число частиц в аэровзвеси возрастает. Среднее расстояние между частицами уменьшается, общая площадь реагирования возрастает. Поэтому скорость исчезновения кислорода в смеси возрастает. Это приводит к значительному выгоранию частиц обеих фракций уже в кислородной зоне, длина которой немного уменьшается. Полнота сгорания в конце кислородной зоны составляет около 75%, а более крупной 45% при общей полноте 50%. Таким образом, в реакции газификации (III) участвуют все

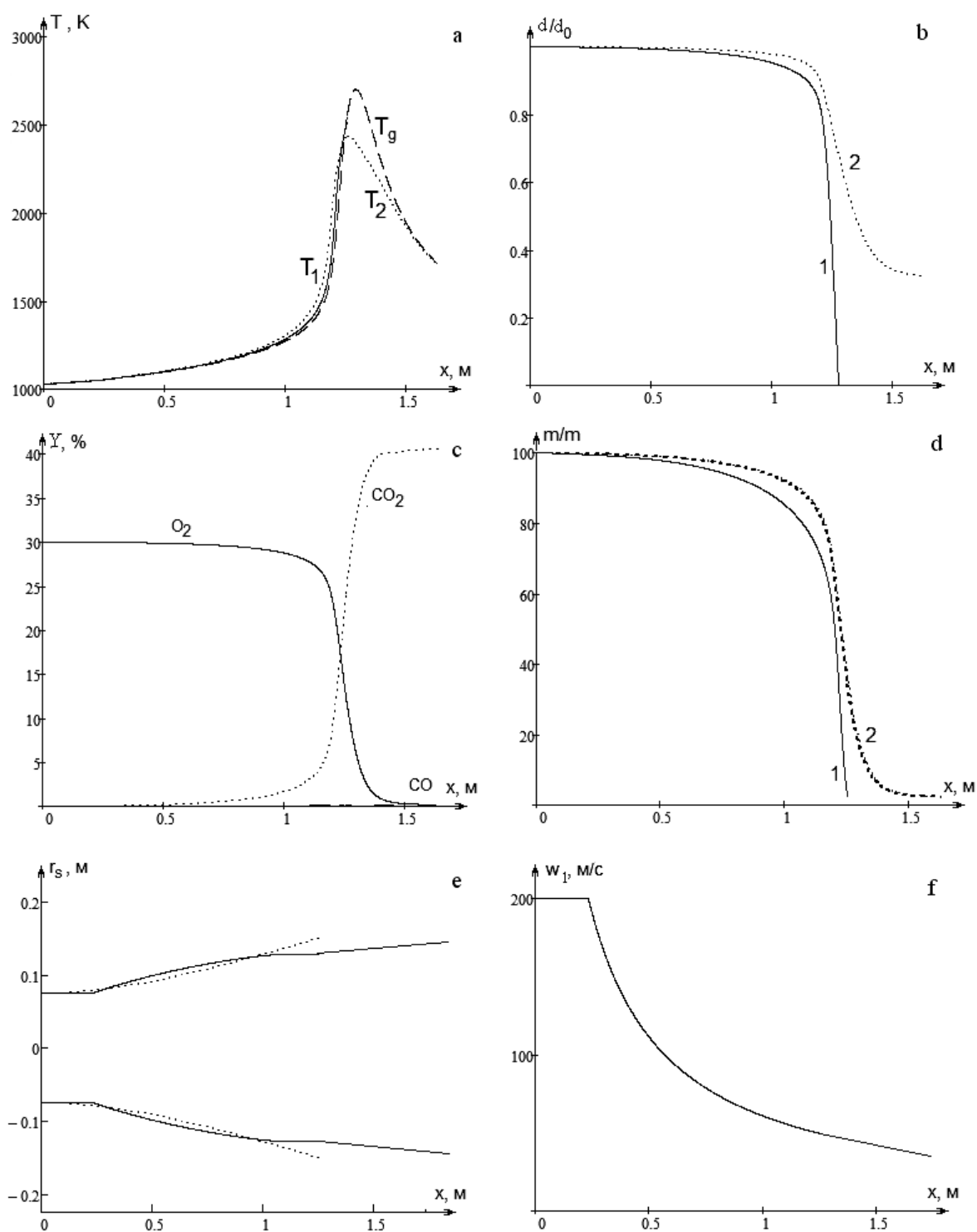


Рис 4.18. Зависимости а) температуры частицы и газа, б) относительного диаметра частицы, в) газового состава, д) относительного изменения массы частицы, е) поперечного сечения факела, ф) скорости газа для случая неплотной совокупности двухфракционной угольной взвеси. Параметры: $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300\text{K}$, $d_{1b} = 30\text{ мкм}$, $d_{2b} = 70\text{ мкм}$, $N_1 = N_2 = 50\%$, $\rho_b = 1440\text{ кг/м}^3$, $\dot{m} = 10\text{ кг/мин}$, $V_H = 225\text{ м}^3/\text{мин}$, $u_{gb} = 200\text{ м/с}$, $Y_{O_2,b} = 30\%$, $p_b = 0.36\text{ МПа}$. Начальные параметры совокупности: $\eta_b = 2.30$, $C_m = 0.047\text{ кг/м}^3$, $B = 4.6\%$, $C_N = 2.37 \cdot 10^8\text{ м}^{-3}$.

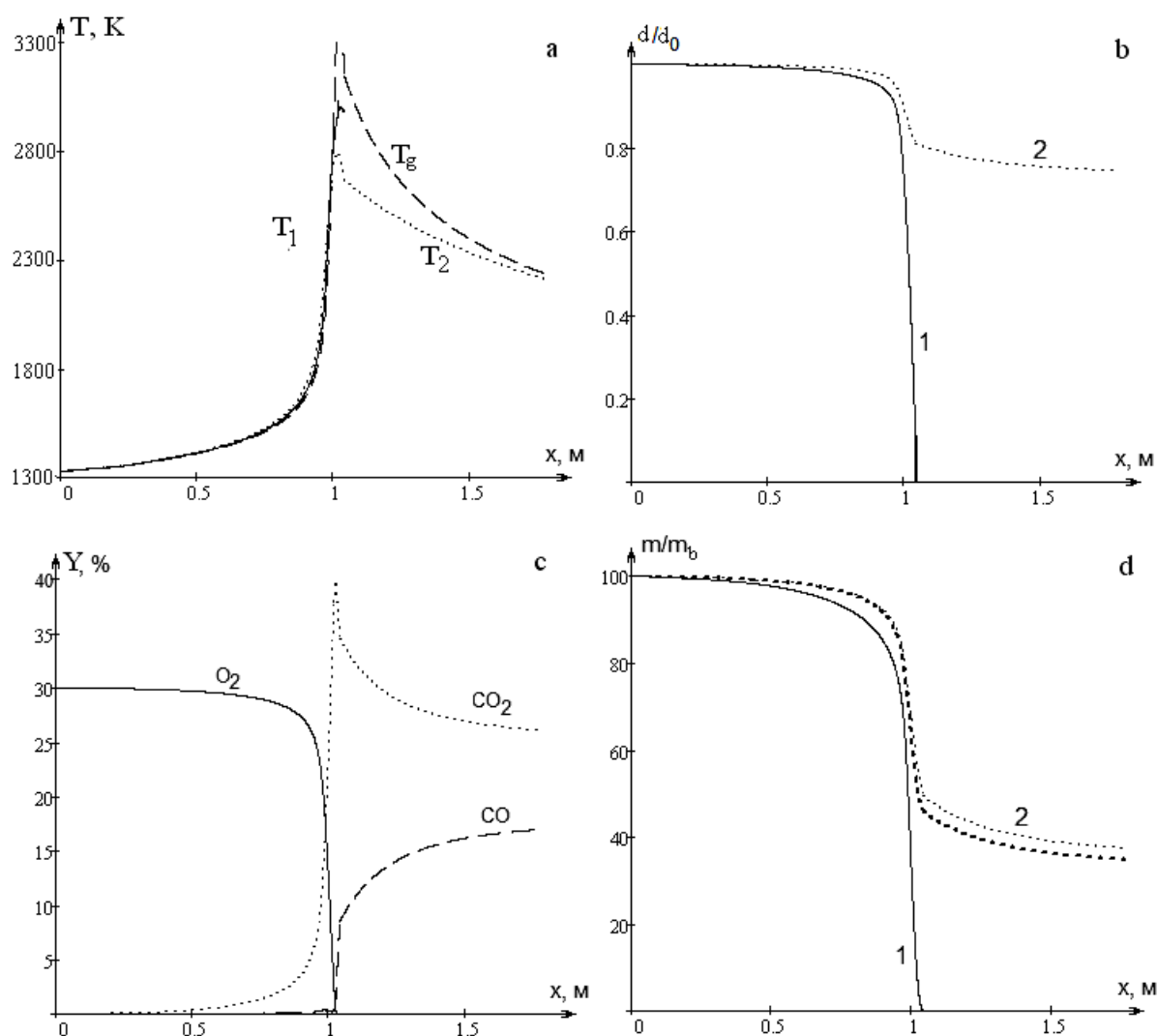


Рис 4.19. Временные зависимости а) температуры частицы и газа, б) относительного диаметра и плотности частицы, с) газового состава, d) относительно-го изменения массы частицы, е) поперечного сечения факела, f) скорости газа. Параметры: $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К, $d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2b} = 70$ мкм, $N_1 = N_2 = 50\%$, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $\dot{m} = 20$ кг/мин, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $p_b = 0.36$ МПа. Начальные параметры совокупности: $\eta_b = 1.15$, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$, $C_N = 4.74 \cdot 10^8$ м⁻³

частицы. Их высокая температура приводит к появлению в продуктах реакции преимущественно угарного газа ($Y_{COk} > Y_{CO_2k}$). При этом частицы мелкой фракции полностью не выгорают: их полнота сгорания достигает 98-99%, несмотря на конечный их диаметр 8-10 мкм. Частицы крупной фракции выгорают до 70% при конечном диаметре около 30 мкм. Поэтому общая полнота сгорания (рис.4.20d., крупный пунктир) определяется полнотой сгорания частиц обеих фракций.

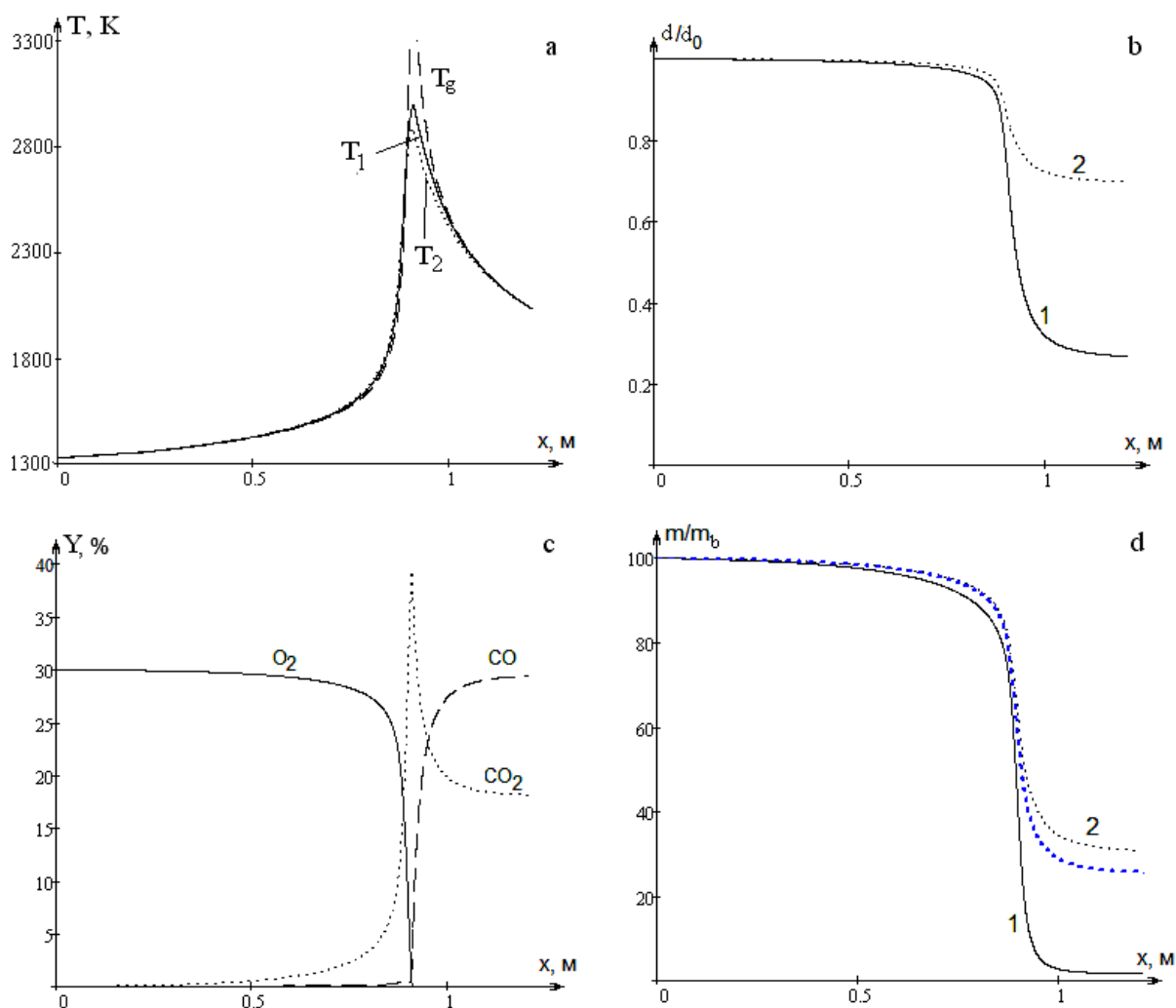


Рис 4.20. Временные зависимости а) температуры частицы и газа, б) относительного диаметра и плотности частицы, с) газового состава, d) относительного изменения массы частицы, е) поперечного сечения факела, f) скорости газа для случая: Параметры: $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К, $d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2b} = 50$ мкм, $N_1 = N_2 = 50\%$, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $\dot{m} = 20$ кг/мин, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $p_b = 0.36$ МПа. Начальные параметры совокупности: $\eta_b = 1.15$, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$, $C_N = 1.65 \cdot 10^9$ м⁻³

Интересно проанализировать влияние **относительного состава угольной пыли** (рис. 4.21). Заметим, что массовая концентрация топлива при этом остается постоянной и, следовательно, коэффициент избытка кислорода. С ростом численной доли крупной фракции естественно длина кислородной зоны немного повышается, т.к. скорость выгорания крупных частиц меньше, чем более мелких. При добавлении небольшого числа крупных частиц, исходя из постоянности массы топлива, в среднем на одну частицу приходится больше объем воздуха. Следовательно, скорость окисления мелких частиц повышается, и такие частицы могут практически полностью выгореть уже в кислородной зоне. При этом существенно повышается температура смеси, но более крупные частицы не успевают существенно газифицироваться в конце кислородной зоны.

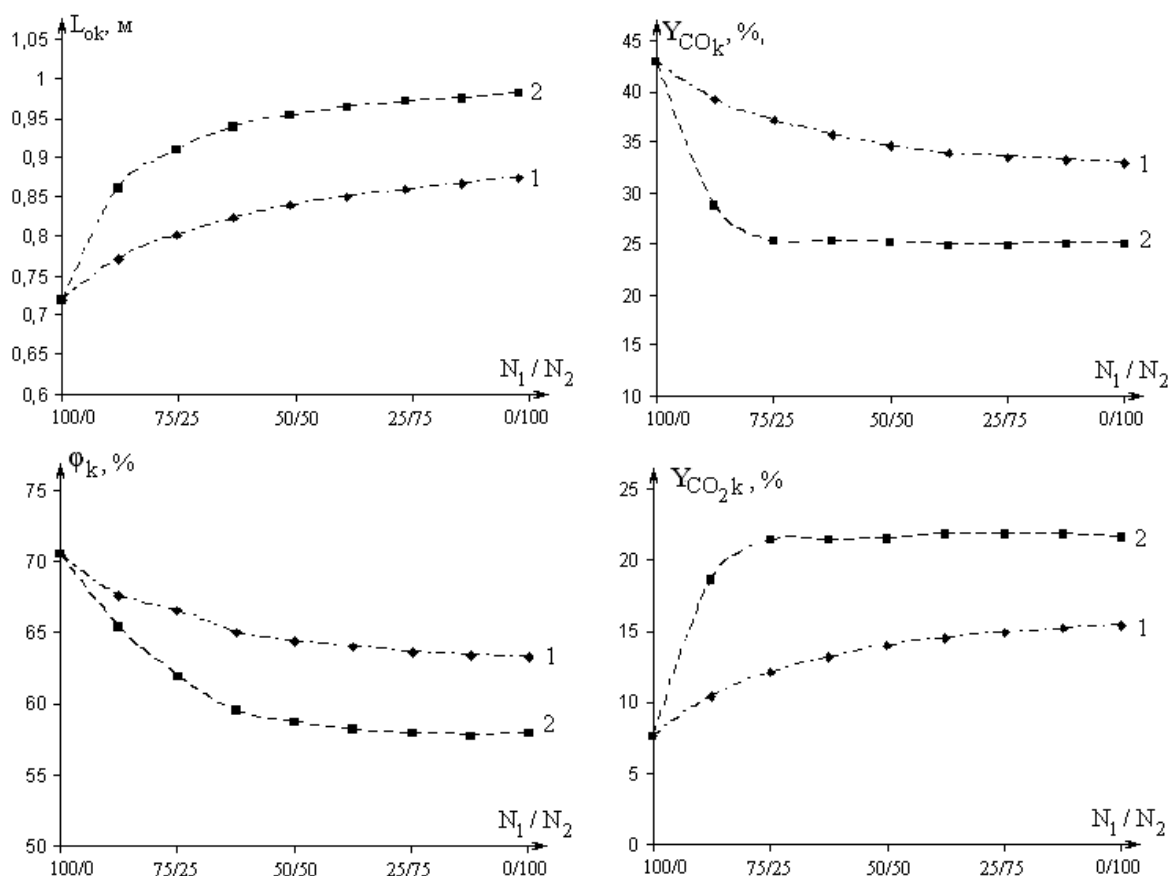


Рис. 4.21. Влияние численного состава двухфракционной угольной пыли N_1/N_2 на длину кислородной зоны L_{ok} , на конечную механическую полноту сгорания Φ_k и в конце кислородной зоны Φ_{ok} , и конечный газовый состав по CO и CO_2 . $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300 \text{ К}$, $\rho_b = 1440 \text{ кг/м}^3$, $\dot{m} = 25 \text{ кг/мин}$, $V_n = 225 \text{ м}^3/\text{мин}$, $u_{gb} = 200 \text{ м/с}$, $Y_{O_2b} = 30\%$, $p_b = 0.36 \text{ МПа}$. Параметры совокупности: $C_m = 0.118 \text{ кг/м}^3$, $B = 10.8\%$; $\eta = 0.92$.

1) $d_{1b} = 30 \text{ мкм}$, $d_{2b} = 50 \text{ мкм}$

2) $d_{1b} = 30 \text{ мкм}$, $d_{2b} = 70 \text{ мкм}$.

Скорость газификации крупных частиц гораздо меньше, чем для мелких. Поэтому с ростом численной доли крупной фракции углекислого газа в смеси остается все больше и больше, а угарного газа все меньше и меньше. На рис. 4.21 видно, что при некотором соотношении между численными долями фракции наступает некоторое насыщение: конечный газовый состав слабо зависит от доли крупной фракции.

Конечный газовый состав продуктов реакций сильно зависит от величины мелкой фракции. Наиболее сильное влияние находится в пределах численной доли крупной фракции от 0 до 25 % (рис. 4.21). Для реального распределения частиц по размерам обычно выполняется логарифмически-нормальное распределение со средним геометрическим размером 30 мкм. В итоге, если разбить его на две фракции 10-50 мкм и 50-90 мкм со средними размерами фракций 30 и 70 мкм, имеем численные доли частиц около 85 и 13 %, что очень близко к рассматриваемому случаю 87.5/12.5%.

Общая полнота сгорания полидисперсного пылеугольного топлива также зависит от соотношения долей мелкой и крупной фракции. Как уже указыва-

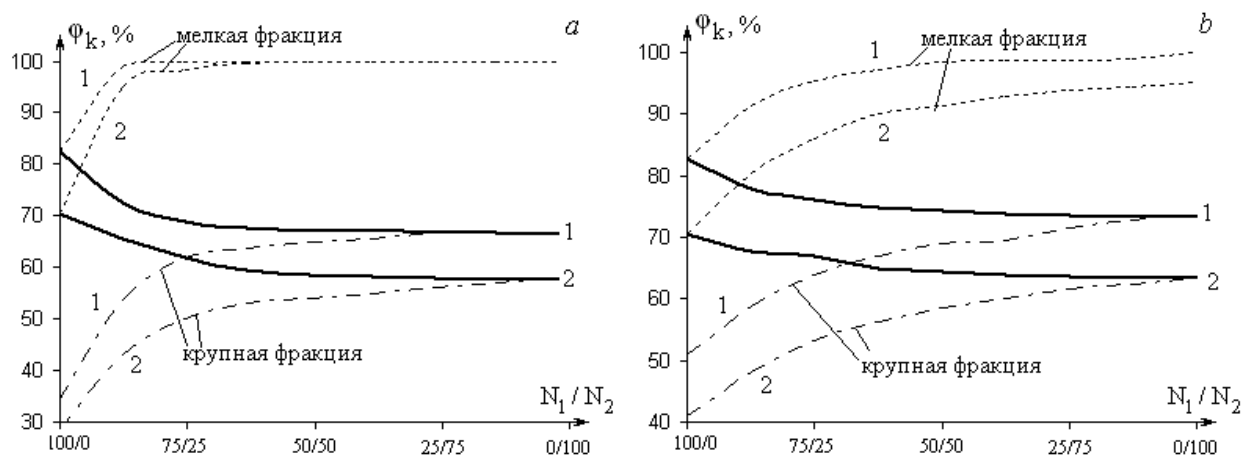


Рис. 4.22. Влияние численного состава двухфракционной угольной пыли N_1 / N_2 на полноту сгорания частиц каждой фракций Φ_{k1} и Φ_{k2} .

$T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $\dot{m} = 25$ кг/мин, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

a) $d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2b} = 70$ мкм

b) $d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2b} = 50$ мкм

1 – $\dot{m} = 20$ кг/мин $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$; $\eta = 1.12$.

2 – $\dot{m} = 25$ кг/мин, $C_m = 0.118$ кг/м³, $B = 10.8\%$; $\eta = 0.92$

лось, что появление некоторой части крупных частиц при постоянной массовой концентрации ПУТ при вдувании в фурменный очаг приводит к возрастанию среднего расстояния между частицами, что приводит к улучшению условий сгорания частиц (полнота сгорания частиц Φ_{k1} и Φ_{k2} увеличивается). Это касается как частиц мелкой фракции, так и крупной (рис. 4.22). Однако суммарная полнота сгорания в результате не увеличивается, а уменьшается. Это можно объяснить, что крупная частица горит значительно хуже, чем несколько мелких с той же суммарной массой (больше реакционная поверхность). Наиболее значительное влияние на полноту сгорания доли крупной фракции также при небольших ее значениях: от 0 до 25 %.

В заключение сравним влияние крупности большей фракции (50 или 70 мкм). Более тонкий помол повышает степень сгорания, увеличивает содержание угарного газа СО и уменьшает содержание углекислого газа СО₂ в продуктах сгорания пылеугольного топлива (рис. 4.21). В наиболее интересных концентрациях (численная доля крупной фракции от 0 до 25 %) при меньшем размере крупной фракции влияние полидисперсности пыли более слабое.

§ 4.8. Влияние массовой доли золы на характеристики сжигания пылеугольного топлива в пределах фурменного очага

Внутреннее реагирование на поверхности пор коксовой частицы угля зависит не только от среднего размера пор, удельной поверхности пор и порозности (объем пористой части частицы в %), но и от массовой доли золы. Зольная

оболочка, образующая в процессе горения угольной частицы приводит к возникновению дополнительного сопротивления диффузии газообразных веществ.

На выгорание пылевых частиц (при грубом помоле) высокореакционных топлив – каменных и бурых углей, а также торфа – при высоких температурах большое влияние оказывает диффузионное сопротивление. Т.е. выгорание кислорода на поверхности относительно велико, и поэтому учет внутреннего реагирования не имеет большого значения.

Зольность, или содержание минеральных (не горючих) примесей в угле, является основным показателем, определяющим качество [4, 98, 100]. Минеральные примеси – это в основном нейтральный балласт, в меньшей степени – источник вредных химических элементов, влияющих на технологические характеристики угля, а в теплоэнергетике и на степень экологического загрязнения.

В целом зола – это негорючие минеральные примеси. Это прежде всего глина, силикаты, железный колчедан, но также могут входить закись железа, сульфаты, карбонаты и силикаты железа, оксиды различных металлов, хлориды, щелочи и т.д. Большая часть их попадает при добыче в виде пород, между которыми залегают пласты угля, но присутствуют и минеральные вещества, перешедшие в топливо из углеобразователей или в процессе преобразования его исходной массы. Поэтому различают внутреннюю, связанную с органической частью угля, и внешнюю, слагающую породные прослои, золу. Содержание первой, как правило, незначительное (не более 10%). Внешняя зола, особенно связанная с малоуглистыми породными прослоями, легко удаляется еще до начала размола угля.

При сжигании топлива минеральные примеси претерпевают ряд реакций, в результате которых образуется твердый негорючий остаток, называемый золой. Вес и состав золы не идентичны весу и составу минеральных примесей топлива.

Свойства золы играют большую роль в организации работы котла и топки. Ее частички, уносимые продуктами сгорания, при высоких скоростях истирают поверхности нагрева, а при малых скоростях отлагаются на них, что ведет к ухудшению теплопередачи. Зола, уносимая в дымовую трубу, способна нанести вред окружающей среде, во избежание этого требуется установка золоуловителей.

Важным свойством золы является ее плавкость, различают тугоплавкую (выше 1700 К), среднеплавкую (1475-1700 К) и легкоплавкую (менее 1475 К) золу. Зола, прошедшая стадию плавления и превратившаяся в спекшуюся или сплавленную массу, называется шлаком.

При размоле угля значительная часть внешней золы и частично внутренней, которая имеет вид зерен различных размеров, отделяется от угля. Чем мельче помол, тем больше золы отделяется от коксовых частиц. И тем меньше золы остается в коксовых частицах.

Если отделение золы не произошло, то при горении и газификации возможны два случая:

1. Температура горящей коксовой частицы так высока, что зола на ее поверхности расплавляется и собирается в виде отдельных капелек. В этом доступ кислорода и углекислого газа к поверхности частицы за счет диффузии и конвекции не затруднен. Ведь доля реакционной поверхности, занятая каплями золы, невелика. Возможен случай срыва капель золы с поверхности в случае несмачивания капли поверхности коксовой частицы.
2. Температура горящей частицы меньше температуры плавления золы. По мере выгорания частицы на ней может образовываться пористая золная оболочка, которая постепенно нарастает. Она затрудняет массоперенос газов к поверхности частицы. В этом случае ее необходимо учитывать. Для неподвижных частиц расчеты показывают, что при внутренней зольности угля 30-35% и выгорании частицы до 50% скорость выгорания уменьшается всего на 10-12% без учета разрушения золевой пленки. Однако золная оболочка достаточно рыхлая, имеет малую массу и быстро механически распадается при небольших усилиях. Скорости обдува газом 1 м/с и выше приводят к ее разрушению.

Поэтому, при сжигании частиц натуральных углей с умеренной зольностью, особенно при ее движении в потоке, влиянием зольности на ее горение можно не учитывать.

Однако, после помола угля в мельнице на мелкую пыль и отделения золы исходная транспортируемая смесь пылеугольного топлива содержит часть массы (близкую к массовой доли золы в угле) в виде золных частиц. Они в фурменном очаге не реагируют, но нагреваются. Т.е. являются определенным инертным балластом.

Для анализа влияния массовой доли золы проведем анализ влияния массовой доли золы A_p (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% и 30%) на характеристики сгорания монодисперсной (диаметр частиц 30 мкм) и полидисперсной (мелкий помол – две фракции 30 и 50 мкм, грубый помол – две фракции 30 и 70 мкм) угольной пыли при массовой ее подачи 20 кг/мин и 25 кг/мин (относительная массовая концентрация ПУТ $B = 8.3\%$ и 10.8%).

Для определенности будем считать, что зола является тугоплавкой и слабо испаряющейся при ее плавлении диаметром $d_z = 30$ мкм. То есть частица золы – обычный инертный шарик с диаметром, равным начальному размеру коксовой частицы. Средняя плотность золы $\rho_z = 1500$ кг/м³ близка к начальной плотности угля. Удельная теплоемкость золы взята $c_z = 1000$ Дж/(кг·К) Поэтому количество частиц золы, которые вдуваются в единицу времени $A\dot{N}$. Число коксовых частиц – $(1 - A)\dot{N}$.

В случае полидисперсной совокупности число частиц каждой фракции есть $(1 - A)N_1\dot{N}$ и $(1 - A)N_2\dot{N}$, где N_1 и N_2 – численная доля частиц мелкой и крупной фракций. Для анализа был выбран случай, близкий к реальному (нормально логарифмическому), когда отношение численных долей фракций составляет 87.5/12.5%.

Изменение температуры, диаметра и плотности частиц каждой фракции и частиц золы происходит согласно уравнениям:

для изменения температур частицы золы T_z и коксовых частиц мелкой (индекс 1) и крупной (индекс 2) T_1 и T_2 :

$$\frac{c_z \rho_z d_z}{6} \cdot u_z \frac{dT_z}{dx} = -q_{g,z} - q_{w,z}, \quad (4.8.1)$$

$$\frac{c \rho_1 d_1}{6} \cdot u_c \frac{dT_1}{dx} = q_{ch1} - q_{g1} - q_{w1}, \quad (4.8.2)$$

$$\frac{c \rho_2 d_2}{6} \cdot u_c \frac{dT_2}{dx} = q_{ch2} - q_{g2} - q_{w2}; \quad (4.8.3)$$

для изменения диаметров частицы золы и коксовой частицы

$$u_c \frac{d(d_z)}{dx} = 0, \quad (4.8.4)$$

$$u_c \frac{d(d_1)}{dx} = -\frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_1} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho_1} Y_{CO_2,s1}, \quad (4.8.5)$$

$$u_c \frac{d(d_2)}{dx} = -\frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_2} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho_2} Y_{CO_2,s2}, \quad (4.8.6)$$

для изменения плотностей частиц

$$\frac{1}{6} d_z u_z \frac{d\rho_z}{dx} = 0, \quad (4.8.7)$$

$$\frac{1}{6} d_1 u_c \frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s1} \quad (4.8.8)$$

$$\frac{1}{6} d_2 u_c \frac{d\rho_2}{dx} = -\frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s2}. \quad (4.8.9)$$

Начальные условия:

$$\begin{aligned} T_1(x=0) &= T_2(x=0) = T_z(x=0) = T_b, \\ d_z(x=0) &= d_z, \quad d_1(x=0) = d_{1b}, \quad d_2(x=0) = d_{2b} \\ \rho_z(x=0) &= \rho_z, \quad \rho_1(x=0) = \rho_b, \quad \rho_2(x=0) = \rho_b. \end{aligned}$$

Средняя температура газа изменяется за счет нагрева частиц двух фракций и теплообмена с частицами золы, тепловыделением при протекании гомогенной химической реакции:

$$\begin{aligned} c_g \rho_g u_g \frac{dT_g}{dx} &= \frac{q_{gz} S_z A + q_{g1} S_{c1} (1-A) N_1 + q_{g2} S_{c2} (1-A) N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} + \\ &+ Q_4 W_{CO(IV)} - q_{gaz} \frac{p_s}{S} - \rho_g u_g^2 \frac{du_g}{dx} \end{aligned} \quad (4.8.10)$$

$$T_g(x=0) = T_{gb}.$$

Средняя концентрация кислорода в основном определяется массопереносом кислорода к поверхности частиц различных фракций и исчезновением в гомогенной реакции:

$$-\rho_g u_g \frac{dY_{O_2}}{dx} = W_{O_2(IV)} + \frac{j_{O_2s1} S_{c1} (1-A) N_1 + j_{O_2s2} S_{c2} (1-A) N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} + j_{O_2qaz} \frac{p_s}{S}, \quad (4.8.11)$$

$$Y_{O_2}(x=0) = Y_{O_2b}.$$

Аналогичным образом запишем уравнения для изменения средних концентраций углекислого и угарного газов:

$$\rho_g w_g \frac{dY_{CO_2}}{dx} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} + \frac{j_{CO_2s1} S_{c1} (1-A) N_1 + j_{CO_2s2} S_{c2} (1-A) N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} - j_{CO_2qaz} \frac{p_s}{S}, \quad (4.8.12)$$

$$Y_{CO_2}(x=0) = Y_{CO_2b},$$

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO}}{dx} = -k_4 \rho_g Y_{CO} + \frac{j_{COs1} S_{c1} (1-A) N_1 + j_{COs2} S_{c2} (1-A) N_2}{S} \frac{\dot{N}}{u_g} - j_{COqaz} \frac{p_s}{S}, \quad (4.8.13)$$

$$Y_{CO}(x=0) = Y_{CO,b}.$$

На рис. 4.23 представлены результаты численного расчета уравнений (4.8.1)-(4.8.13), (4.4.8), (4.4.9) горения и газификации пыли зольного угля в пределах фурменного очага. Варьирование зольности угля происходит при неизменном значении исходной массовой концентрации пыли.

Полноту сгорания коксовой массы, частиц отдельных фракций и угля (ПУТ) в целом (с золой) определяем по формулам:

$$\varphi_k = 1 - \frac{m_1 N_1 + m_2 N_2}{m_{1b} N_1 + m_{2b} N_2} = 1 - \frac{\rho_1 d_1^3 N_1 + \rho_2 d_2^3 N_2}{\rho_b d_{1b}^3 N_1 + \rho_b d_{2b}^3 N_2},$$

$$\varphi_{k1} = 1 - \frac{m_1}{m_{1b}} = 1 - \frac{\rho_1 d_1^3}{\rho_b d_{1b}^3}, \quad \varphi_{k2} = 1 - \frac{m_2}{m_{2b}} = 1 - \frac{\rho_2 d_2^3}{\rho_b d_{2b}^3},$$

$$\varphi_f = 1 - \frac{m_z A + m_1 (1-A) N_1 + m_2 (1-A) N_2}{m_z A + m_{1b} (1-A) N_1 + m_{2b} (1-A) N_2} =$$

$$= 1 - \frac{\rho_z d_z^3 A + \rho_1 d_1^3 (1-A) N_1 + \rho_2 d_2^3 (1-A) N_2}{\rho_z d_z^3 A + \rho_b d_{1b}^3 (1-A) N_1 + \rho_b d_{2b}^3 (1-A) N_2}.$$

Невысокие массовые концентрации угольной пыли (менее 0.09 кг/м³) соответствуют высокому значению коэффициента избытка кислорода. В этом случае мелкие частицы сгорают уже в кислородной зоне. Дальнейшее выгорание более крупных частиц зависит от начальных значений концентраций кислорода и топлива. После исчезновения кислорода в совокупности остаются лишь частицы крупной фракции, которые успевают выгореть около 50 % относительно начальной массы. При этом угарного газа практически нет из-за большой скорости его окисления с кислородом. Дальнейшая газификация частицы происходит в углекислом газе, которого очень много. Температура частиц крупной фракции за счет эндотермической реакции (III) быстро понижается и газификация прекращается. В результате горения такой совокупности имеем достаточно высокую полноту сгорания топлива, но очень малое содержание угарного газа в продуктах реакции.

В дальнейшем анализ проводится для массовых концентраций топлива

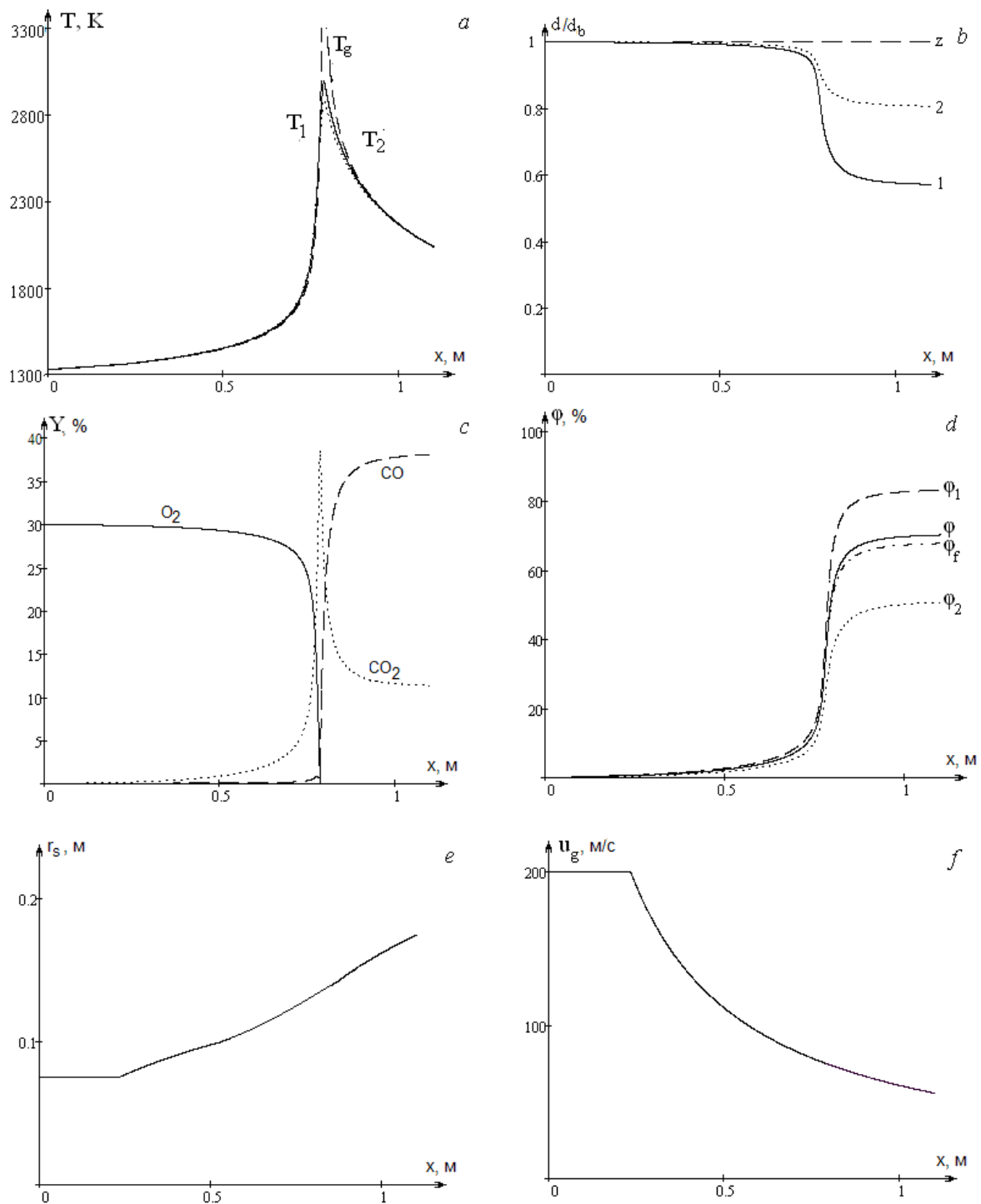


Рис 4.23. Временные зависимости а) температуры частицы и газа, б) относительного диаметра и плотности частицы, в) газового состава, г) относительного изменения массы частицы, е) поперечного сечения факела, ф) скорости газа для случая: $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К, $d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2b} = 50$ мкм, $d_z = 30$ мкм, $N_1 = N_2 = 50\%$, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $\dot{m} = 20$ кг/мин, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа. Начальные параметры совокупности: $\eta_b = 1.15$, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$, $C_N = 1.65 \cdot 10^9$ м⁻³. $A = 5\%$

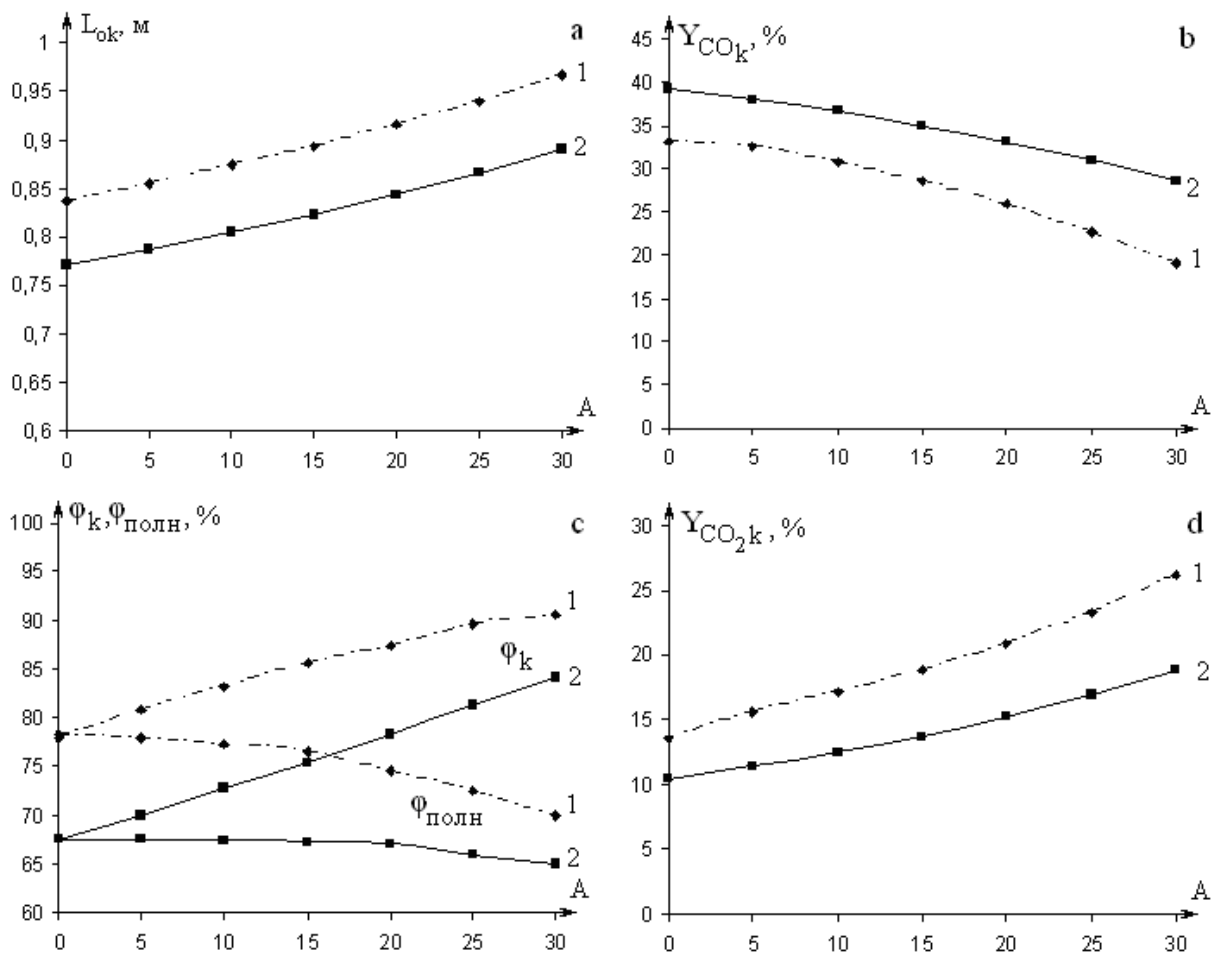


Рис. 4.24. Влияние зольности кокса угля в условиях полидисперсного факела на длину кислородной зоны $L_{ок}$, на конечную механическую полноту сгорания коксовой массы ϕ_k и в конце кислородной зоны $\phi_{ок}$, механическую полноту сгорания пылеугольного топлива (вместе с золой) $\phi_{полн}$, конечный газовый состав по CO и CO₂. Параметры: $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К, $d_z = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

$$d_{1b} = 30 \text{ мкм}, d_{2b} = 70 \text{ мкм}, N_1 = 87.5\%, N_2 = 12.5\%$$

$$1) \dot{m} = 20 \text{ кг/мин}, C_m = 0.094 \text{ кг/м}^3, B = 8.9\%.$$

$$2) \dot{m} = 25 \text{ кг/мин}, C_m = 0.118 \text{ кг/м}^3, B = 10.8\%$$

0.09 и 0.12 кг/м³, при которых начальный коэффициент избытка кислорода η близок к единице. При таких значениях η получаем случай плотной совокупности (рис. 4.23). В этом случае (из-за нехватки кислорода) мелкие частицы не успевают полностью выгореть в кислородной зоне. Полнота сгорания в конце кислородной зоны для мелких частиц составляет около 75%, а более крупных – 45% при общей полноте 50%.

Таким образом, в реакции газификации (III) в углекислотной зоне участвуют все частицы. Их высокая температура приводит к появлению в продуктах реакции преимущественно угарного газа ($Y_{CO_e} > Y_{CO_2e}$). При этом частицы мелкой фракции полностью не выгорают: их полнота сгорания достигает 80-99%,

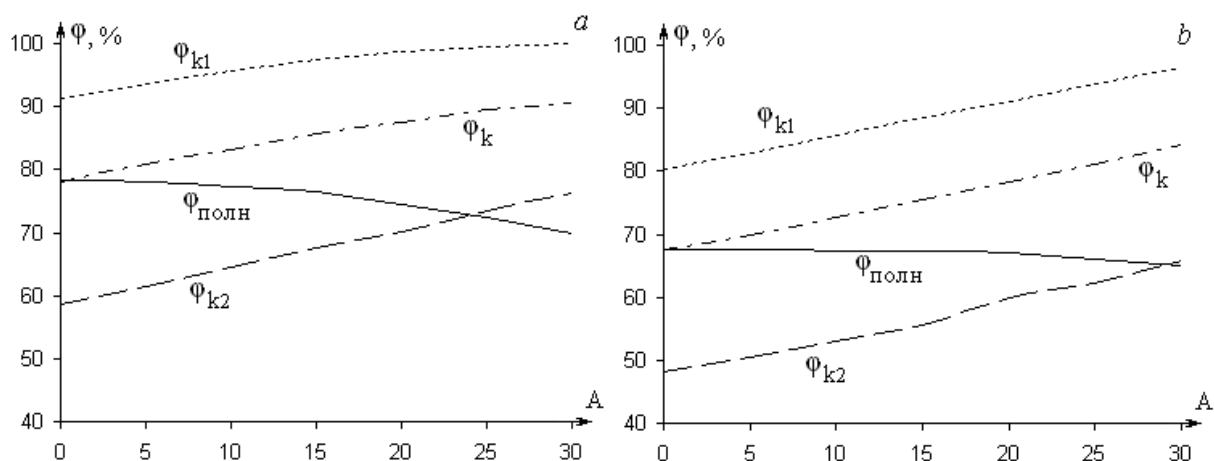


Рис. 4.25. Влияние зольности кокса угля в условиях полидисперсного факела на конечную механическую полноту сгорания коксовой массы Φ_k и в конце кислородной зоны $\Phi_{ок}$, полноту сгорания частиц каждой фракций Φ_{k1} и Φ_{k2} , механическую полноту сгорания пылеугольного топлива (вместе с золой) $\Phi_{полн}$. Параметры: $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К, $d_z = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

$$d_{1b} = 30 \text{ мкм}, d_{2b} = 50 \text{ мкм}, N_1 = 87.5\%, N_2 = 12.5\%$$

$$\text{а) } \dot{m} = 20 \text{ кг/мин}, C_m = 0.094 \text{ кг/м}^3, B = 8.9\%;$$

$$\text{б) } \dot{m} = 25 \text{ кг/мин}, C_m = 0.118 \text{ кг/м}^3, B = 10.8\%$$

несмотря на конечный их диаметр 8-18 мкм. Частицы крупной фракции выгорают до 70% при конечном диаметре около 30 мкм. Поэтому общая полнота сгорания (рис.4.23) определяется полнотой сгорания частиц обеих фракций.

Заметим, что начальную массовую концентрацию топлива поддерживаем постоянной и, следовательно, коэффициент избытка кислорода. Наличие химически инертных частиц золы, как указывалось ранее, должно приводить к повышению количества кислорода, приходящегося на одну коксовую частицу пылеугольного топлива. В результате это должно привести к более полному ее механическому выгоранию в пределах кислородной зоны (рис.4.24). Механическая полнота сгорания $\Phi_{ок}$ возрастает практически линейно с ростом доли золы: повышенное значение зольности угля на 5 % приводит к возрастанию полноты сгорания $\Phi_{ок}$ на 2–4%. Понижение максимальной температуры частицы при этом незначительно: в пределах 30 К). Таким образом, диаметр частицы ПУТ в конце кислородной зоны меньше, чем больше зольность угля.

Скорость реакции газификации на более мелкой частице возрастает. Режим реакции переходит в переходной режим. В результате механическая полнота сгорания коксовой частицы Φ_k повышается (рис. 4.25). Однако общая полнота сгорания топлива $\Phi_{полн}$ при этом падает из-за наличия несгоревшего золowego остатка. Т.е. при постоянной массе подачи топлива более зольный уголь при сгорании в фурменном очаге в целом выгорает хуже, чем малозольный, несмотря на возрастание полноты сгорания непосредственно коксовых частиц.

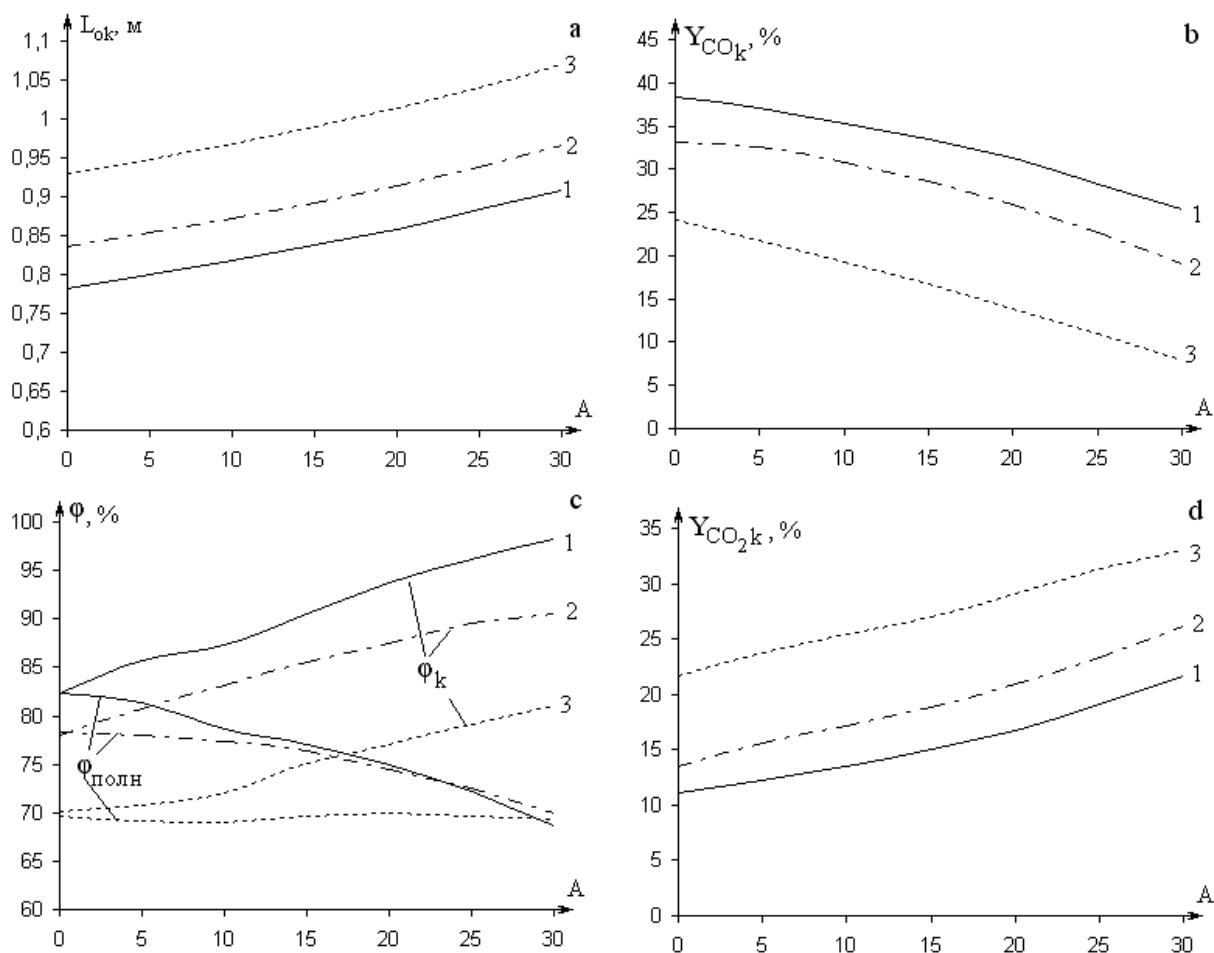


Рис. 4.26. Влияние грубости помола угля на длину кислородной зоны $L_{ок}$, на конечную механическую полноту сгорания коксовой массы ϕ_k и в конце кислородной зоны $\phi_{ок}$, механическую полноту сгорания пылеугольного топлива (вместе с золой) $\phi_{полн}$, конечный газовый состав по CO и CO_2 при различной зольности кокса. Параметры: $T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К, $d_z = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа. $\dot{m} = 20$ кг/мин, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$.

- 1) $d_{1b} = 30$ мкм;
- 2) $d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2,b} = 50$ мкм, $N_1 = 87.5\%$, $N_2 = 12.5\%$;
- 3) $d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2,b} = 70$ мкм, $N_1 = 87.5\%$, $N_2 = 12.5\%$

Меньшее общее число частиц (часть частиц состоит из золы) понижает общую скорость восстановления углекислого газа в угарный газ внутри углекислотной зоны. Таким образом, с ростом содержания золы в угле от 0 до 30 % концентрация углекислого газа CO_2 повышается почти в два раза, а концентрация угарного газа CO понижается почти в 1.5 раза.

Повышение начальной массовой концентрации ПУТ при любой зольности угля дает качественно те же результаты. На рис. 4.23. представлены области изменения исследуемых характеристик при массовых концентрациях пыли от 0.094 до 0.118 кг/м³.

Качественно аналогичные результаты получаем и для случая горения полидисперсной угольной аэрозвеси тонкого и грубого помола (рис. 4.25). Час-

тицы обеих фракций (мелкой и крупной) с повышением золы угля, которая откалывается при помолу, выгорают более полно. Т.к. стоит в среднем больше кислорода, приходящегося на одну частицу. Чем грубее помол, тем сильнее выгорает мелкая фракция. Полнота сгорания коксовой массы ПУТ поэтому также увеличивается.

Повышение массовой концентрации ПУТ понижает полноту сгорания каждой фракции (рис.4.25b).

В тоже время, как и для случая монодисперсной аэрозвеси общая полнота сгорания (с учетом золы) понижается. Чем выше концентрация пыли, тем меньше влияние зольности на полноту сгорания ПУТ.

Также представляет интерес проанализировать влияние грубости помола. На рис. 4.26 (для различных массовых концентрация пыли) представлено сравнение исследуемых характеристик для случая монодисперсной аэрозвеси и полидисперсной двух составов.

В обоих случаях наблюдается увеличение протяженности окислительной зоны при появлении все больших и больших частиц (с увеличением грубости помола).

Частицы с большим размером, как указывалось ранее, медленнее участвуют в реакции восстановления углекислого газа CO_2 в угарный CO . Поэтому в результате получаем понижение массовой доли угарного газа на 11-17 % и повышение угарного газа в продуктах сгорания на 10-12 %.

Полнота сгорания коксовой части угольной пыли понижается в пределах 20%. Общая полнота сгорания угольной пыли (с учетом золы) меняется довольно слабо.

§ 4.9. Влияние летучих на характеристики горения пылеугольного факела пористых частиц

Доля летучих в углях и состав летучих. Твердое натуральное топливо содержит углерод, большое количество различных натуральных углеводородных соединений, влагу, золу и т.д.

При нагревании еще до воспламенения частицы происходит термическое разложение органической массы топлива с выделением летучих веществ, в состав которых входит значительное количество корючих компонентов (метан, водород, окись углерода и т.д.). Они в значительной степени определяют условия воспламенения и горения натурального топлива. После выделения летучих конечным твердым остатком топлива является кокс, состоящий, в основном, из углерода и золы.

Зола коксового остатка обычно не оказывает существенного влияния на выгорание углерода за исключением горения многозольных топлив или немолотого топлива (при мелком помоле зола отслаивается от коксовой пыли).

Органическая масса углей при термическом воздействии разлагается на две производные: летучие вещества и нелетучий остаток (табл. 1.1). В состав летучих входят первичный дёготь (в бурых углях), каменноугольная смола (в

каменных) и газы (табл. 4.4 – 4.6): окись углерода, водород, метан, лёгкие углеводороды и их гомологи.

Содержание летучих зависит от состава углей. Данный показатель весьма важен, т.к. определяет особенности поведения угля в процессе его использования. Так, высокое содержание газообразной (летучей) составляющей в составе горючей массы угля определяет его высокую реакционную способность (т.е. воспламенение происходит при более низких температурах), преобладание конвекции над теплотой излучением. Но вместе с тем угли с высоким выходом летучих веществ обладают более низкими показателями теплоты сгорания, термической стойкости. Они, как правило, характеризуются более высоким процентом химического недожога (доля неполного сгорания образовавшихся из горючих веществ паров и газов).

При нагревании твердого топлива без доступа воздуха под воздействием высокой температуры сначала выделяются водяные пары, а затем происходит термическое разложение молекул с выделением газообразных веществ, полу-

Таблица 4.4

Технический состав углей Донецкого бассейна

Марка угля	Влага W , %	Зольность A_p , %	Летучие V_g , %	Плотность угля, ρ_y кг/м ³	Плотность коксового ос- татка $\rho_{нач}$, кг/м ³
Антрацит	2,3	4,6	2,6	1550	1450
Газовый (Г)	1,1	4,9	34,7	1265	840
Жирный (Ж)	1,0	10,4	21,1	1340	1090
Коксовый (К)	0,6	3,4	18,3	1250	1020
Тощий (Т)	0,7	4,7	7,6	1385	1275

Таблица 4.5

Характерный состав коксового газа (летучих)

Компоненты, %						
CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
2.1–2.2	1.0–3.5	0.3	6.1–6.8	47.3 – 57.5	27.3 – 33.9	5.7 – 6.0

Таблица 4.6

Состав различных видов углеродсодержащих топлив

Топливо	Состав органической массы, мас %			Содержание, мас %				Высшая теплота сгорания, кДж/кг
	C	H	$N + O$	Смола	Влага	Зола	Летучие	
Древесина	50	6	44	–	30 – 40	0.4	до 70	19000
Торф	59	6	35	0.4	25	4.5	до 70	24000
Бурый уголь	75	5	25	2 – 3	до 50	4.0	45 – 55	26000
Каменный уголь	82	5	13	2 – 6	3 – 5	6.0	8 – 50	34000
Антрацит	95	2	3	1 – 2	1 – 1.5	6.0	до 8	34000
Нефть	87	13	0.3	0.1 – 5	–	0.1 – 5	–	40000
Природный газ	75	25	–	–	–	–	–	40000

чивших название летучих веществ.

Выход летучих веществ может происходить в интервале температур от 430 до 1400 К, но в среднем – в области температур 700-1100 К. Температура начала выхода летучих, количество и состав газообразных продуктов зависят от химического состава топлива.

При медленном разогреве начало разложения органической массы бурых углей начинается при температуре 140 °С, а у антрацита – при температурах выше 380°С.

Состав и количественный выход летучих из угля сильно зависит от скорости прогрева. При быстром нагреве (тепловом ударе) суммарный выход летучих может отличаться от значения, получаемого стандартным методом (нагрев до 850 °С со скоростью 3.5-4 К/с). Так при быстром нагреве угольных частиц ($10^3 - 10^5$ К/с) наблюдался в 1.2-1.8 раз больше выхода летучих веществ, чем в стандартном анализе. Наибольшее отклонение показывают коксующие угли.

При быстром нагреве угольных частиц основная масса летучих (80-95%) выходит с большими скоростями. Оставшиеся летучие удаляются медленно и сгорают одновременно с коксовым остатком.

Основные стадии горения угольной частицы с летучими. Наличие летучей части принципиально отличает поведение натурального топлива в процессе горения от поведения чистого углерода. Летучие вещества существенно облегчают воспламенение.

Кокс начинает гореть после воспламенения летучих, когда будет достигнут достаточный температурный уровень.

Летучие, выделяемые мелкими частицами (до 200 мкм), для которых высока интенсивность обмена с окружающей средой, насыщают газовый объем и образуют горючую газоздушную смесь (рис. 4.27а). Сначала будет гореть эта смесь.

Для крупных частиц (более 500 мкм) воспламенение летучих начинается около поверхности в пределах пограничной пленки (рис. 4.27б). Так как в этом случае диффузионный обмен с газовым объемом протекает недостаточно интенсивно.

Процесс горения частицы в общем случае можно разбить на несколько стадий:

- 1) прогрев частицы до выхода летучих или воспламенения летучих;
- 2) горение летучих около частицы;
- 3) горение коксового остатка.

Эти стадии имеют различную продолжительность и степень влияния на процесс горения в зависимости от внешних условий.

Летучие вещества обеспечивают более раннее воспламенение твердой частицы и оказывают значительное влияние на горение топлива. Молодые по возрасту топлива (торф, бурый уголь) легко загораются, сгорают быстро и практически полностью. Наоборот, топливо с низким выходом летучих, например, антрацит, загорается труднее, горит намного медленнее и сгорает не полностью (с повышенной потерей тепла). Чем больше летучих содержится в исходном топ-

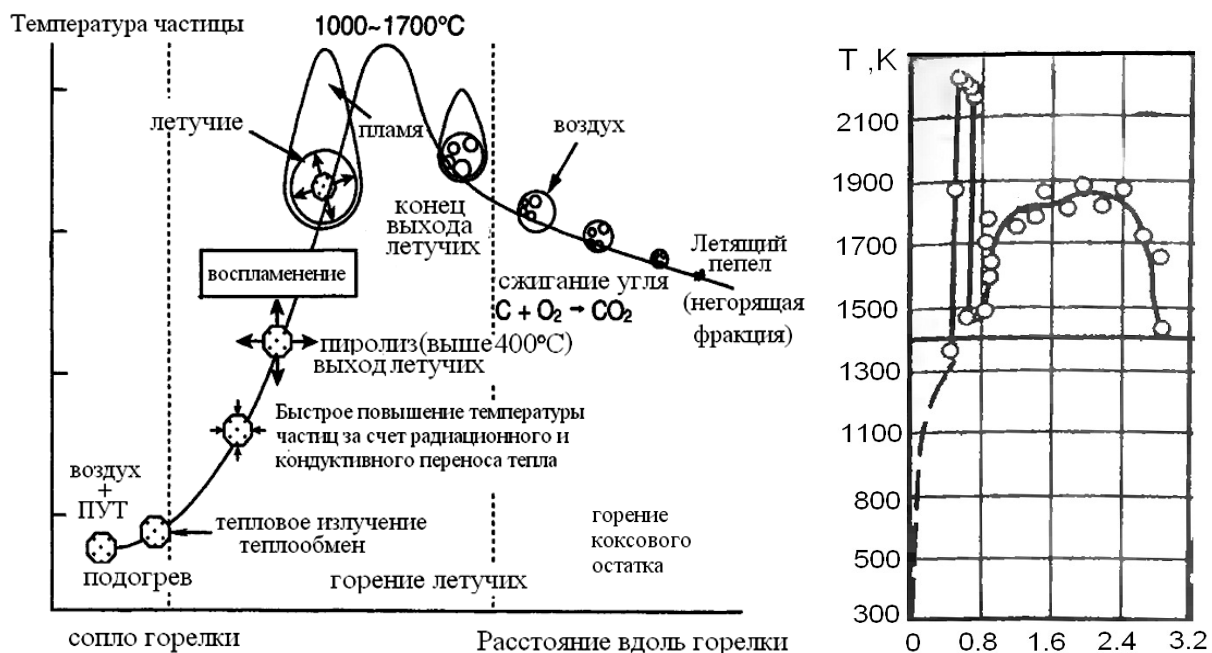


Рис. 4.27. Характерная зависимость температуры угольной частицы со временем диаметром а) менее 100 мкм [91] и б) более 150 мкм [41] ($T_g = 1400$ К, $d = 450$ мкм, $Y_{O_2} = 23\%$)

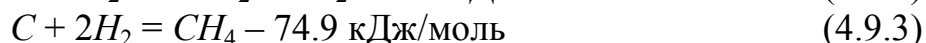
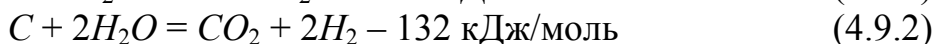
ливе, тем при прочих равных условиях быстрее происходит его воспламенение и тем интенсивнее оно выгорает.

В начале процесса может наблюдаться параллельное выгорание летучих и кокса. Однако для не очень крупных частиц основная масса летучих выделяется и сгорает до начала горения кокса в период прогрева частицы и воспламенения. Например, известно, что видимое пламя сгорания летучих существует около частиц небольшой период времени, составляющий около 10 % времени полного сгорания частицы. Горение коксового остатка является основным процессом в виду того, что содержание углерода преобладает в коксовом остатке и время выгорания в основном приходится на горение кокса.

Поэтому при анализе процесса горения пылеугольного факела часто:

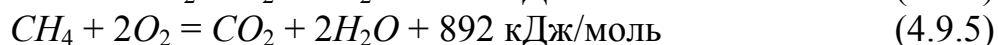
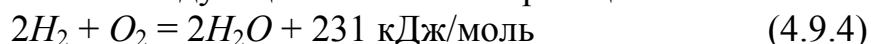
- 1) пренебрегают стадиями прогрева частиц и выхода летучих;
- 2) принимают мгновенный выход летучих и их сгорание;
- 3) рассматривают горение коксового остатка как горение чистого углерода.

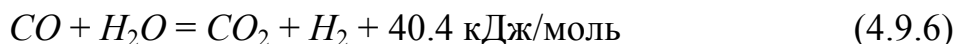
Основные химические реакции. В основном летучие газы состоят из метана и водорода, а также водяного пара (табл. 4.5). В результате их выхода на поверхности углеродных частиц возможны следующие химические реакции:



Каждая из этих реакций является эндотермической и с малым тепловым эффектом. Поэтому роль их в общем теплообмене очень мала.

В газе возможно протекание следующих гомогенных реакций:





В работе [4] указано, что скорость реакции (4.9.6) при топочных температурах 1400-1500К меньше в 20 раз скорости реакции окисления угарного газа (IV) и на семь-восемь порядков меньше скорости реакции (4.9.4). Поэтому реакцию (4.9.6) можно не учитывать. Реакцию (4.9.3) также можно не учитывать. Скорость этой реакции на несколько порядков меньше скорости реакции восстановления угарного газа (III) (см. стр. 37). При горении влажного топлива более вероятна реакция (4.9.1), чем реакция (4.9.2). Появление водорода в смеси приводит к активному протеканию реакции горения водорода и кислорода в газе (4.9.4). Сравнение констант скоростей реакций (4.9.4) и (IV) (см. стр. 37) показывает [4], что при наличии свободного водорода горением угарного газа и кислорода можно пренебречь.

Прогрев частиц до воспламенения летучих. Время прогрева угольных частиц до воспламенения летучих сильно зависит от температуры окружающей среды и в меньшей степени – от размера частиц.

Экспериментально Бабий [41] определял начало воспламенения летучих по возникновению яркой светящей области возле частицы (зона горения летучих) с точностью до 1 мс. Температура частицы определялась с помощью методом цветовой пирометрии.

Из рис. 4.27b видно, что воспламенение летучих (резкое повышение температуры вблизи частицы) начинается фактически при завершении инертного прогрева частицы и достижении температуры газовой смеси. Поэтому для частиц с диаметрами от 150 мкм до 1000 мкм время прогрева до воспламенения летучих можно приближенно оценивать как время инертного прогрева частицы.

Полуэмпирическое уравнение, полученное в [41] (при температурах газовой среды $T_g = 1100 - 1600$ К и размерах угольных частиц пыли $d = 150 - 1000$ мкм), имеет вид

$$\tau_{ig} = k_{ig} \cdot 5.3 \cdot 10^{14} \frac{d^{0.8}}{T_g^4}, \quad (4.9.7)$$

где T_g – температура окружающей среды, К; d – средний начальный диаметр частицы, м; k_{ig} – относительный коэффициент, определяемый опытным путем для угля каждой марки. Например, для назаровского бурого угля он равен 1. Для других углей он изменяется от 0.6 до 1.4. Точность данной формулы $\pm 30-40\%$.

Для крупных частиц (больше 5 мм) при температуре газового потока $T_g = 1173 - 1373$ К и скорости обтекания газовой смеси 0.1 – 3 м/с можно использовать формулу Любова и Шестакова[4]:

$$\tau_{ig} = k_{ig2} \cdot 10^{13} \frac{d^{m_{ig}}}{T_g^{n_{ig}}} \left(1 + \omega_{отн}^{c_{ig}} \right). \quad (4.9.8)$$

Из формулы (4.9.7) следует, что время, необходимое для разогрева угольных частиц от комнатной температуры до температуры, при которой

начинается воспламенение летучих определяется рядом факторов: интенсивностью подвода теплоты из окружающей среды к частице, размерами частицы, ее влажностью, теплоемкостью материала, термическими эффектами разложения и выхода летучих, условиями воспламенения летучих.

Прогрев частиц твердого топлива происходит за счет конвективного и радиационного теплообмена между частицей и потоком горячих газов. В предположении отсутствия градиента по сечению частицы ($Bi \ll 1$) и отсутствия поверхностных химических реакций разложения органической массы топлива изменение температуры частицы опишем в виде:

$$m_c c_c \frac{dT}{dt} = \alpha S (T_g - T) + \varepsilon \sigma S (T_g^4 - T^4),$$

или

$$\frac{dT}{dt} = \frac{6Nu\lambda_g}{c_c \rho_c d^2} (T_g - T) + \frac{6\varepsilon\sigma}{c_c \rho_c d} (T_g^4 - T^4).$$

Зависимость времени прогрева (4.9.7) от температуры окружающей среды в четвертой степени, а также близкая к линейной зависимость от размера дает основание утверждать авторам [41] о преобладающей роли лучистого теплообмена на этой стадии.

Воспламенение летучих. Исследования процесса воспламенения диспергированного (измельченного) природного твердого топлива, проводившиеся с отдельной частицей и с потоком частиц, отчетливо показывают, что летучие играют весьма большую роль при воспламенении и на начальных стадиях горения топлива. Чем больше летучих содержится в исходном топливе, тем при прочих равных условиях быстрее происходит воспламенение частиц твердого топлива и тем интенсивнее они сгорают.

В результате изменения размера и выделения части летучих меняется плотность частицы. Характер ее изменения зависит от температуры частицы, скорости прогрева и типа угля.

Анализ процесса воспламенения топлива начнем с анализа механизма воспламенения отдельной частицы. Рассмотрим условия насыщения пограничного слоя газа (который окружает частицу) выделяющимися из топлива продуктами термического разложения. Для наглядности воспользуемся пленочной гипотезой о передаче тепла и вещества и будем сопровождать дальнейшие рассуждения конкретными примерами.

Рассмотрим процесс воспламенения малой единичной частицы топлива (торфа) в неограниченной среде с постоянной температурой. Частица топлива, попадая в среду с повышенной температурой, вносит с собой пограничную пленку воздуха, которая, с одной стороны, является как бы приемником выделяющихся из топлива летучих, а с другой – зоной, в которой, возможно, начнется воспламенение. Эффективную толщину пограничной пленки для сферической частицы можно найти из известного соотношения:

$$\frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu}{Nu - 2}, \delta_f = r_f - r_s = \frac{d_p}{Nu - 2},$$

где $\delta_f = r_f - r_s$ – толщина приведенного (пограничного) слоя, на внешней поверхности которого поддерживаются заданными параметры потока газовой смеси; d_p размер частицы.

Из приведенного равенства видно, что для весьма малых частиц ($Nu \rightarrow 2$) относительная толщина пограничной пленки весьма велика. Ниже будет показано, что концентрации летучих в пограничном слое пропорциональны квадрату радиуса частицы. Поэтому можно ожидать, что концентрации летучих в пограничном слое для частиц очень малого размера весьма невелики.

Каким же образом определить концентрацию летучих в пограничной пленке? Для этого необходимо знать интенсивность выделения летучих (выход летучих в единицу времени). Пренебрегая в первом приближении нестационарностью процесса диффузии и считая, что выделившиеся летучие протекают сквозь пограничный слой за счет диффузии и за счет молярного переноса, уравнение передачи можно записать следующим образом:

$$I_{\text{л}} = 4\pi r^2 \left(-D\rho_g \frac{dY_{\text{л}}}{dr} + \omega\rho_g Y_{\text{л}} \right) \quad (4.9.9)$$

где $I_{\text{л}}$ – расход летучих, кг/с; r – текущий радиус пограничной пленки, м; $Y_{\text{л}}$ – массовая доля летучих в газовой фазе, ω – скорость стефановского потока, м/с.

Для расхода окислителя также можно записать:

$$I_{\text{о}} = 4\pi r^2 \left(-D\rho_g \frac{dY_{\text{о}}}{dr} + \omega\rho_g Y_{\text{о}} \right) = 0 \quad (4.9.10)$$

где $Y_{\text{о}}$ – концентрация окислителя (воздух).

Если воспламенение еще не произошло, то можно считать, что $I_{\text{о}} = 0$. С другой стороны, в любой момент времени $Y_{\text{о}} + Y_{\text{л}} = Y_{0b}$, где Y_{0b} – начальная концентрация окислителя, моль/м³.

Складывая (4.9.9) и (4.9.10) и используя $Y_{\text{о}} + Y_{\text{л}} = Y_{0b} = \text{const}$, находим:

$$I_{\text{л}} = 4\pi r^2 (\omega\rho_g). \quad (4.9.11)$$

Подставляем (4.9.11) в (4.9.9):

$$I_{\text{л}} = -4\pi r^2 D\rho_g \frac{dY_{\text{л}}}{dr} + 4\pi r^2 \omega\rho_g Y_{\text{л}} = -4\pi r^2 D\rho_g \frac{dY_{\text{л}}}{dr} + I_{\text{л}} Y_{\text{л}}$$

Полученное дифференциальное уравнение нетрудно преобразовать

$$\begin{aligned} I_{\text{л}}(1 - Y_{\text{л}}) &= -4\pi r^2 D\rho_g \frac{dY_{\text{л}}}{dr}, \\ I_{\text{л}} &= -4\pi r^2 D\rho_g \frac{dY_{\text{л}}}{(1 - Y_{\text{л}})dr}. \end{aligned} \quad (4.9.12)$$

Полагая, что при $r = r_f$ (где r_f – радиус пограничной пленки), $Y_{\text{л}} = 0$, после интегрирования уравнения (4.9.12)

$$-\frac{I_{\text{л}}}{4\pi D\rho_g} \int_{r_s}^{r_f} \frac{dr}{r^2} = \int_{Y_{\text{л}}}^0 \frac{dY_{\text{л}}}{1 - Y_{\text{л}}} \quad (4.9.13)$$

получаем

$$\ln\left(\frac{1}{1-Y_{l,s}}\right) = \frac{I_l}{4\pi D\rho_g} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_f}\right).$$

Если интегрировать (4.9.13) до поверхности радиуса r можно получить зависимость

$$\ln\left(\frac{1-Y_l}{1-Y_{l,s}}\right) = \frac{I_l}{4\pi D\rho_g} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r}\right).$$

Из последнего выражения, зная выход летучих во времени I_l , можно получить концентрации летучих в любой точке пленки в данное время. Выход летучих во времени I_l можно определить, зная интенсивность выделения летучих из топлива в зависимости от температуры и времени.

Рассмотрим другой подход. Изменение концентрации летучих в сферическом слое радиуса r толщины dr определяется согласно второго закона Фика:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 \rho_g D_g \frac{\partial Y_l}{\partial r} \right] - 4\pi r^2 W_l = \frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 \rho_g \omega Y_l \right] + 4\pi r^2 \rho_g \frac{\partial Y_l}{\partial t}; \quad (4.9.14)$$

а для концентрации окислителя:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 \rho_g D_g \frac{\partial Y_{ox}}{\partial r} \right] + 4\pi r^2 \chi_{ox} W_l = \frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 \rho_g \omega Y_{ox} \right] + 4\pi r^2 \rho_g \frac{\partial Y_{ox}}{\partial t}. \quad (4.9.15)$$

Изменение температуры в этом же слое

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 \lambda_g \frac{\partial T}{\partial r} \right] + 4\pi r^2 Q W_l = \frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 c_g \rho_g \omega T \right] + 4\pi r^2 c_g \rho_g \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (4.9.16)$$

Умножив (4.9.14) на Q и сложив (4.9.14) и (4.9.16), получим уравнение для изменения энтальпии ($D_g \rho_g = \lambda_g / c_g$).

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 D_g \rho_g \frac{\partial h}{\partial r} \right] = \frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 \rho_g \omega h \right] + 4\pi r^2 \rho_g \frac{\partial h}{\partial t}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[4\pi r^2 D_g \rho_g \frac{\partial h}{\partial r} \right] = \frac{\partial}{\partial r} [I_l h] + 4\pi r^2 \rho_g \frac{\partial h}{\partial t}$$

где $h = c_g T + Q Y_l$, которое дополняется граничными условиями

$$h(r_s) = h_s, \quad h(r_f) = h_\infty.$$

В этом случае решение задачи сводится к поиску одной обобщающейся функции – удельной энтальпии.

Уравнение кинетики выхода летучих из частицы. Попытка описать скорость деструкции угля с помощью уравнения типа Аррениуса следует рассматривать как формальный подход и стремление к упрощению сложных явлений.

Количество выделившихся продуктов зависит от их содержания в исходном материале и от скорости разрушения в исходном материале и от скорости разрушения определенных групп связей [4]. Для изотермических условий суммарное количество летучих, которое может выделиться к моменту времени, составит

$$V_{\text{л}} = V_{\text{л}0} \sum_i Y_i (1 - \exp(-k_i t)),$$

где $V_{\text{л}0}$ – общая (максимальная) масса летучих веществ, которая может выделиться к моменту полного завершения процесса термоллиза; i – число реакций, которые учитываются при термоллизе; Y_i – доля компонента летучих, причем $\sum Y_i = 1$; k_i – константы скорости реакций разложения летучих.

Исходя из того, что процесс термоллиза топлива представляет собой разрыв связей внутри и последующим весьма быстрым образованием конечных продуктов разложения, которые разрушаются при определенных условиях с определенной скоростью, можно выделить отдельные группы связей, которые разрушаются при определенных условиях с определенной скоростью, примерно одинаковой для данной группы связей. В этом случае скорость выделения продуктов термоллиза, образующихся в результате разрушения такой группы связей, можно записать в следующем виде:

$$\frac{dV_{\text{л}}}{dt} = k_{\text{л}} (V_{\text{л}0} - V_{\text{л}})$$

В уравнении $V_{\text{л}0}$, $V_{\text{л}}$, $(V_{\text{л}0} - V_{\text{л}})$ – количество летучих, первоначально содержащихся в горючей массе, выделившихся из него за промежуток времени и содержащихся в частицах в текущий момент, кг/кг, $k_{\text{л}}$ – константы скорости выхода летучих, 1/с.

Горение летучих на частицах выше 150 мкм. Время горения летучих в опытах [41] отчитывается с момента видимого воспламенения их до полного исчезновения фронта пламени. В этот период выходит основная часть горючей массы летучих. Частично они (негорючие и с низкой теплотой сгорания: H_2O , CO_2 , сорбированные газы и т.п.) выходят до воспламенения летучих. В этот сравнительно короткий период горения летучих выделяется основная теплота от сгорания летучих, что для некоторых углей достигает 40% общей теплоты сгорания топлива.

Обработка результатов опытов позволила Бабию [41] показать, что, несмотря на существенные различия углей, длительность стадии горения летучих в воздухе с массовым содержанием кислорода от 11 до 23% прямо пропорциональна квадрату диаметра частицы (для $d = 150 - 1000$ мкм) и практически не зависит от температуры газовой смеси ($T_g = 1100 - 1600$ К):

$$\tau_{bg} = k_{bg} \cdot 0.5 \cdot 10^6 d^2, \quad (4.9.17)$$

где d – исходный размер частицы, м; k_{bg} – опытный коэффициент, характерный для каждой марки угля. Данная зависимость с разбросом в 30% удовлетворительно описывает опытные данные.

Для крупных частиц (больше 5 мм) при температуре газового потока $T_g = 1173 - 1373$ К и скорости обтекания газовой смеси 0.1 – 3 м/с можно использовать формулу Любова и Шестакова [4]:

$$\tau_{bg} = k_{bg2} \cdot 10^8 \frac{d^{m_{bg}}}{T_g^{n_{bg}}} \left(1 + \omega_{i \dot{o} i}^{\dot{n}_{bg}} \right).$$

В опытах Бабия не наблюдалось зависимости времени τ_{bg} от содержания летучих в топливе (массовая доля летучих от 12 до 60 %)

При более низких концентрациях кислорода время горения летучих немного возрастает.

Изменение скорости обдувающего потока с 0 до 10 м/с не оказывает влияния на длительность горения летучих у частиц диаметром 0.4-0.5 мм. При скоростях потока выше 10 м/с происходит срыв пламени и горения летучих не наблюдалось. С понижением температуры газовой смеси до 1200 К срыв пламени летучих наблюдался при скоростях выше 1 м/с.

Квадратическая зависимость длительности выхода летучих от размера угольных частиц свидетельствует, что скорость процесса определяется не химическими, а физическими процессами (диффузией).

При снижении концентрации кислорода в газовой смеси с 23 до 11 массовых % цветовая температура пламени летучих снижается на 300-350 К (с 2300 до 1950-2000 К). Тепловой поток от пламени летучих к поверхности частицы при этом уменьшается почти в два раза, что должно привести к снижению скорости прогрева частицы. Однако, время горения летучих не зависит от концентрации кислорода, что указывает, что скорость горения летучих определяется не тепловыми факторами, а диффузионным сопротивлением внутри коксового остатка выходу летучих.

Количество летучих, выделяющихся из угольной частицы за время их горения, может быть выражено уравнением

$$J_{\text{л}} = \int_0^{\tau_{bg}} \pi d^2 W_{\text{л}} dt,$$

где $W_{\text{л}}$ – массовая скорость выхода летучих с единицы поверхности, кг/(м²·с).

О том, как изменяется массовая скорость летучих, можно судить по размерам пламени летучих со времени. Как видно из рисунка диаметр пламени летучих в процессе их выгорания меняется слабо, достигая максимального значения

в середине периода горения летучих. Это позволяет в первом приближении считать скорость выхода летучих постоянной величиной.

В этом случае количество летучих, выделяющихся из угольной частицы за время их горения, имеет вид

$$J_{\text{л}} = \pi d^2 W_{\text{л}} \tau_{bg}. \quad (4.9.18)$$

С другой стороны можно оценить полный выход летучих из угольной частицы по относительному их содержанию в сухой массе угля V^{C} (определяется

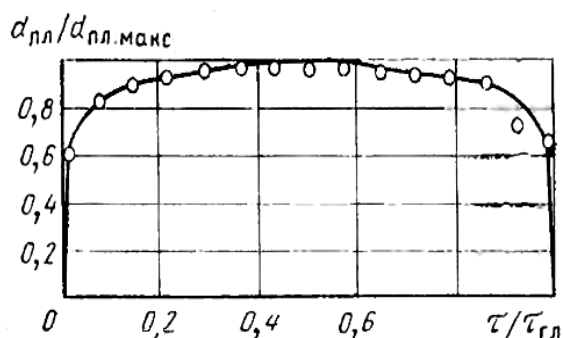


Рис. 4.28 Относительное изменение диаметра пламени летучих по мере их выгорания (назаровский уголь, $d = 0.75$ мм, $T_g = 1200$ К, $Y_{O_2} = 0.23$)

стандартным анализом):

$$J_{\varepsilon} = \frac{\pi d^3}{6} \rho_{\dot{o}} V^C, \quad (4.9.19)$$

где V^C – массовая доля летучих на сухую массу угля; $\rho_{\dot{o}}$ – плотность сухого угля, кг/м³.

Сравнение (4.9.18) и (4.9.19) получим для массовой скорости выхода летучих

$$W_{\varepsilon} = \frac{d\rho_{\dot{o}}}{6\tau_{bg}} V^C.$$

После подстановки выражения для времени горения летучих имеем

$$W_{\varepsilon} = \frac{1}{k_{bg}} \cdot 0.34 \cdot 10^{-6} \frac{\rho_y}{d} V^C = \frac{D_{\varepsilon}}{d} C_{\varepsilon}, \quad (4.9.20)$$

где $C_{\varepsilon} = \rho_y V^C$ – начальная массовая концентрация летучих в угле, кг/м³.

Следовательно, средняя массовая скорость выхода летучих в топливе W_{ε} пропорциональна начальной концентрации летучих в топливе и обратно пропорциональна размеру частицы. Коэффициент D_{ε} имеет размер коэффициента диффузии и характерное значение для каждого сорта угля. Его значение колеблется в пределах от $0.16\text{--}0.42 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Масса летучих, выходящих в единицу времени из частицы с размером d , запишем в виде

$$\frac{\partial J_{\varepsilon}}{\partial t} = \pi d^2 W_{\varepsilon} = \pi d \cdot D_{\varepsilon} C_{\varepsilon}.$$

Для описания горения летучих можно использовать простое **кинетическое уравнение горения летучих** в газовой среде, согласно которому скорость горения летучих прямо пропорционально количеству летучих, находящихся в данный момент в газовой среде:

$$\frac{dV_{\varepsilon}^{bur}}{dt} = k_{\varepsilon, bur} (V_{\varepsilon} - V_{\varepsilon}^{bur})$$

В уравнении V_{ε}^{bur} , $(V_{\varepsilon} - V_{\varepsilon}^{bur})$ – количество летучих, прореагировавших (сгоревших) за время t и количество летучих, содержащихся в газовой среде в текущий момент, кг/кг, $k_{\varepsilon, bur} = k_{\varepsilon, bur0} \exp(-E_{\varepsilon} / RT_g)$ – константа скорости горения летучих, 1/с.

Горение летучих на частицах менее 150 мкм. В опытах с мелкими частицами угольной пыли пламенное горение не наблюдалось.

Одной из причин, предложенной Яворским, является превышение скорости разогрева частицы над скоростью термического разложения угля. В результате летучие не успевают выделиться и сгорают на поверхности одновременно с горением коксового остатка. При температурах газовой среды выше 1200 К выход летучих завершался уже на стадии прогрева частиц пыли.

Другой причиной является невозможность образования фронта пламени летучих, выделяющихся в процессе их нагрева. Поэтому горение летучих распространяется на весь объем пограничного слоя частицы. При этом снижается температура газовой смеси у поверхности частицы.

Средняя массовая скорость выхода летучих W_l может быть оценена согласно (4.9.20). Ее также можно представить через линейную скорость выхода летучих с поверхности частицы

$$W_l = \rho_{gs} \omega_{l,s}.$$

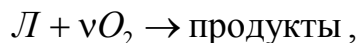
При подходе к фронту пламени, согласно уравнению неразрывности, плотность массового потока летучих определим как

$$j_{l,nl} = \rho_g \omega_l \Big|_{nl} = \rho_{gs} \omega_{l,s} \left(\frac{d}{d_{nl}} \right)^2 = W_l \left(\frac{d}{d_{nl}} \right)^2. \quad (4.9.21)$$

Плотность массового потока кислорода к фронту пламени летучих

$$j_{ок,nl} = D_0 \frac{Nu}{d_{nl}} \rho_g Y_{O_2} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^n. \quad (4.9.22)$$

В предположении протекания гомогенной химической реакции горения летучих типа



совмещая уравнения (4.9.21) и (4.9.22), в виде $j_{l,nl} / \mu_l = j_{ок,nl} / (\nu \mu_{O_2})$ имеем

$$\frac{d_{nl}}{d} = \frac{D_l}{D_0} \left(\frac{T_0}{T_g} \right)^n \frac{C_l}{\beta Nu \rho_g Y_{O_2}}, \quad \beta = \frac{\mu_l}{\nu \mu_{O_2}}. \quad (4.9.23)$$

Отсюда следует, что относительный размер сферы пламени летучих не должен зависеть от размера частицы, что подтверждается экспериментами.

Из анализа (4.9.20) и (4.9.21) можно получить

$$\rho_g \omega_l \Big|_{nl} = \frac{K}{d}, \quad (4.9.24)$$

где K – величина не зависящая от размера частицы.

Полученное уравнение (4.9.24) показывает, что по мере снижения размеров угольных частиц при всех прочих равных условиях массовая скорость подвода горючих веществ к единице поверхности фронта пламени летучих возрастает обратно пропорционально размеру частицы.

По мере уменьшения размеров частиц и увеличения количества летучих, выгорающих в единице поверхности фронта пламени, скорость подвода реагентов к пламени летучих превысит скорость реакции горения и скорость распространения пламени в стехиометрической смеси. В этом случае произойдет срыв пламени и горение летучих будет происходить не в узком фронте пламени, а распространиться на больший объем. Этот процесс будет сопровождаться понижением температуры в зоне горения.

Поэтому существует минимальный радиус кривизны пламени летучих, ниже которого пламенное горение их становится невозможным.

Включение горения летучих в эффективную константу гетерогенной реакции. Летучие, так же как и окись углерода, образуют вокруг горящей угольной частицы оболочку пламени, перехватывающую кислород и уменьшающую его доступ к поверхности частицы. Однако выход летучих в отличие от окиси углерода быстро иссякает, диффузия кислорода к поверхности частицы увеличивается и при полном израсходовании летучих происходит горение только коксового остатка. Горение летучих уменьшает удельную скорость горения частицы угля. По мере выгорания летучих это торможение скорости горения угля уменьшается.

Из уравнения баланса потребления кислорода на горение у поверхности частицы и в оболочке летучих можно вывести следующую приближенную формулу для удельной суммарной скорости горения частицы [5]:

$$W_{\delta} = \beta \rho_{gs} Y_{O_2} \left[1 + \left(\beta + \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_s}} \right) \left(\frac{1}{k} + \frac{\delta}{D} \right) \right]^{-1}$$

где $\beta = \frac{DSh}{d}$ – коэффициент массообмена при молекулярной диффузии, k_s – константа скорости горения летучих, D – коэффициент диффузии, δ – толщина оболочки летучих.

Эта формула учитывает одновременно горение летучих и коксовой частицы и позволяет анализировать влияние различных факторов на скорость или время горения частицы.

Горение летучих в пылеугольном факеле. Выход и горение летучих чаще всего опережает горение кокса, так как выходящие с поверхности частиц летучие противодействуют диффузии кислорода к поверхности частицы. В зависимости от размера частиц и условий их обтекания потоком вблизи поверхности частицы может создаваться разная концентрация летучих. Для мелких частиц или для интенсивной внешней диффузии (высокая турбулентность потока) интенсивность выхода летучих с поверхности частицы меньше, чем интенсивность их отвода. Концентрация летучих у поверхности частицы очень мала. При этом кислород может достигать поверхности частицы и способствовать ее горению (окислению). Горение летучих происходит в газе.

Для крупных частиц интенсивность выхода летучих высока и у поверхности частицы возникает слой горючей смеси летучих и кислорода. Этот слой и воспламеняется при достижении температуры воспламенения смеси. Горение поддерживается за счет диффузии летучих от поверхности кокса и кислорода из газовой фазы. По мере уменьшения интенсивности выхода летучих и замедлении горения газового приповерхностного слоя кислород может достигать поверхности коксовой частицы и осуществить ее горение.

Время прогрева частицы до воспламенения летучих и время их горения обычно оценивают, используя эмпирические формулы (4.9.7) и (4.9.17)[41]:

Таблица 4.7

Времена воспламенения τ_{ig} и τ_{bg} горения летучих в различных углях (τ_{ig}/τ_{bg} в миллисекундах) согласно расчетам по (4.9.7) и (4.9.17)

Марка	k_{ig}	k_{bg}	$T_g = 1100 \text{ K}$		$T_g = 1400 \text{ K}$	
			30 мкм	70 мкм	30 мкм	70 мкм
Антрацит (донецкий)	—	—	—	—	—	—
Газовый (донецкий)	0.82	1.42	79/0.64	156/3.5	40/0.64	78/3.5
Коксовый (донецкий)	1.06	1.13	102/0.51	201/2.8	52/0.51	101/2.8
Жирный (донецкий)	0.89	1.13	86/0.51	169/2.8	43/0.51	85/2.8
Тощий (донецкий)	—	—	—	—	—	—
Березовский	1.00	1.25	96/0.56	190/3.06	49/0.56	96/3.06

$$\tau_{ig} = k_{ig} \cdot 5.3 \cdot 10^{14} \frac{d^{0,8}}{T_g^4}, \quad \tau_{bg} = k_{bg} \cdot 0.5 \cdot 10^6 d^2,$$

которые были получены при обработке данных при вбрасывании угольной частицы комнатной температуры в нагретый газ постоянного состава. Однако в работе [41] не указано, как эти времена зависят от давления, которое в условиях фурменного очага выше атмосферного в несколько раз.

Выход летучих газов из угольных частиц возможен и в процессе его транспортировки в азоте до впрыска через фурму. Тем более, что часто угольно-азотную смесь могут подогревать для улучшения ее воспламеняемости. Поэтому до подачи угольной пыли выход летучих газов может уже состояться. И время воспламенения летучих газов в связи с предварительным нагревом частиц, может быть значительно меньше, чем расчетное значение, полученное по формуле для τ_{ig} .

При пылевидном сжигании угля его предварительное измельчение увеличивает реакционную поверхность горения. Пылинки вследствие малости движутся практически вместе с потоком (можно это принять даже для частиц диаметром 200–300 мкм). Скорости их обтекания невелики. Число Нуссельта стремится к минимальному значению $Nu = 2$.

Для топлив, бедных летучими, предварительный разогрев пылевоздушной смеси должен быть столь значительным, чтобы привести к заметным скоростям гетерогенных химических реакций. Скорость реакций сильно возрастает из-за повышения температуры, несмотря на уменьшение концентрации кислорода.

В работе [5] показано, что с повышением давления выход летучих замедляется и скорость реагирования угольной частицы понижается.

В табл. 4.7 приведены расчеты времен воспламенения и горения летучих газов по формулам Бабия для частиц двух размеров. Видно, что время воспламенения летучих достаточно большое (40–200 мс). С учетом того, что скорость подачи газа и частиц около 200 м/с, получаем длину пути частицы 10–20 м. Если принять предварительный нагрев частиц ПУТ, то путь, проходящий частицами за время воспламенения летучих, значительно уменьшается. При нагреве до 800–900 °С (характерные температуры начала горения летучих) временем воспламенения летучих можно пренебречь.

Время горения летучих зависит лишь от диаметра частицы. Для частиц 30 и 70 мкм оно составляет около 0.5 и 3 мс. Это соответствует длине пути внутри факела (при скорости подачи газа 200 м/с) 10-60 см.

В общем случае анализ схемы совместного горения углеродных частиц и горения газов CO , H_2 , CH_4 с кислородом представляет значительные трудности [4].

Проведем несложные оценки на **примере угля марки СС**. Массовая доля летучих газов в угле составляет около $V_r = 21$ %. Примем, исходя из таблицы 4.5, что 50% летучих газов составляет метан CH_4 , а 30 % – водород H_2 . Оценим влияние сгорания этих газов.

Продуктами реакции горения этих летучих согласно химическим реакциям (4.9.4) и (4.9.5), как с наибольшими тепловыми эффектами, являются полные оксиды – углекислый газ и водяной пар.

Рассмотрим случай вдувания воздуха с объемным расходом $V_n = 3.543$ м³/с, температурой $T_g = 1300$ К и массовой долей кислорода в $Y_{O_2} = 30\%$. Массовый расход угольной пыли $\dot{m} = 0.333$ кг/с (20кг/мин).

Масса водорода и метана, возникшего при вылете летучих, в единицу времени оценим, как

$$m_{H_2} = \dot{m} V_r 0.3 = 0.021 \text{ кг/с}, \quad m_{CH_4} = \dot{m} V_r 0.5 = 0.035 \text{ кг/с}.$$

Если при вдувании воздуха масса кислорода в начале фурмы в нем составляла

$$m_{O_2\phi_0} = V_n \rho_g Y_{O_2} = 3.534 \cdot 1.29 \cdot \frac{3.6}{1} \frac{273}{1300} \cdot 0.3 = 1.034 \text{ кг/с},$$

то для сгорания метана и водорода не обходимо кислорода массой

$$m_{O_2r} = \frac{32}{4} m_{H_2} + \frac{64}{16} m_{CH_4} = 0.308 \text{ кг/с}.$$

В результате после сгорания летучих массовая концентрация кислорода в газе уменьшится до

$$Y'_{O_2} = \frac{m_{O_2\phi_0} - m_{O_2r}}{V_n \rho_g + m_{H_2} + m_{CH_4}} = 20.7 \text{ \%}.$$

Водяной пар, который образуется при горении летучих, может принять участие в гетерогенной реакции газификации на поверхности углерода. В тоже время является катализатором гомогенной реакции окисления угарного газа с кислородом (скорость возрастает в 10^6 раз).

Масса водяного пара и углекислого газа, которые образуются в этом случае, равны, соответственно, 0.268 и 0.096 кг/с, что соответствует массовой доли в газе 7.8 и 3%.

Оценим на сколько нагрелась при этом смесь ПУТ и воздуха. Тепло, которое выделилось в результате химических реакций, определим, исходя из химических реакций

$$Q = \frac{Q_{(4.9.4)}}{2} \frac{m_{H_2}}{\mu_{H_2}} + Q_{(4.9.5)} \frac{m_{CH_4}}{\mu_{CH_4}} = 3.16 \cdot 10^6 \text{ Дж/с},$$

Таблица 4.7

Сравнение характеристик сгорания и газификации антрацита и угля СС в фурменном очаге. Параметры: $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа, $\eta_b = 1.226$, $C_m = 0.094$ кг/м³, $C_N = 6.1 \cdot 10^9$ м⁻³.

Марка	$d_{нач}$, мкм	$L_{ок}$, м	$\varphi_{ок}$, %	φ_k , %	Y_{COk} , %	Y_{CO_2k} , %	T_{max} , К
Антрацит	30	0.78	52	87	38,0	16.0	2990
	70	1.06	49	67	19,9	25.5	3025
СС	30	0.27	66	79	34,1	5,0	3055
	70	0.66	44	55	27.9	9,5	2670

где $Q_{(4.9.4)}$ и $Q_{(4.9.5)}$ – тепловые эффекты реакции (4.9.4) и (4.9.5), соответственно; μ_{H_2} , μ_{CH_4} – молярные массы водорода и метана.

Если учесть, что это тепло пошло на разогрев газа и коксовых частиц, то изменение их средней температуры равно

$$\Delta t = \frac{Q}{c_g \rho_g V_n + \dot{m} c} \approx 800 \text{ К.}$$

Таким образом, имеем следующие начальные данные для оценки сгорания и газификации угольной пыли марки СС (рис. 4.29) с момента окончания горения летучих (черная точка):

- начальный размер частицы $d = 30$ мкм и 70 мкм;
- плотность коксовой частицы $\rho = 1100$ кг/м³ (содержание углерода 71%);
- температура газа и частиц $T_g = T_b = 1300 + 800 = 2100$ К;
- массовая доля кислорода $Y_{O_2b} = 20.7\%$; углекислого газа $Y_{CO_2b} = 3\%$.
- расстояние от среза фурмы до начала воспламенения коксовой частицы 0.2 м (для 30 мкм) и 0.6 м (для 70 мкм).

В таблице 4.7 представлено сравнение рассматриваемых характеристик для антрацита и угля марки СС одинакового размера при одинаковом массовом расходе топлива.

Повышение температуры частиц за счет горения летучих газов приводит к интенсификации сгорания и газификации коксовой частицы. Кислород очень быстро исчезает: отходящий угарный газ от частицы практически мгновенно доокисляется в гомогенной реакции с кислородом. Однако нехватка кислорода приводит к уменьшению диаметра частицы всего лишь на 20-40 %. В результате механическая полнота сгорания достигает 60-80 % дополнительно за счет потери летучих газов из начальной массы частицы. Содержание углекислого газа в продуктах горения угля марки СС существенно ниже, чем для антрацита. Начальные параметры аэровзвеси: $\eta_b = 1,226$, $C_m = 0,094$ кг/м³, $B = 8,3\%$, $C_N = 6,1 \cdot 10^9$ м⁻³.

Для более крупных частиц, даже для 70 мкм, их существенное выгорание происходит в конце фурменного очага. Недостаточный их прогрев может привести к еще большему недожогу из-за увеличения времени воспламенения летучих.

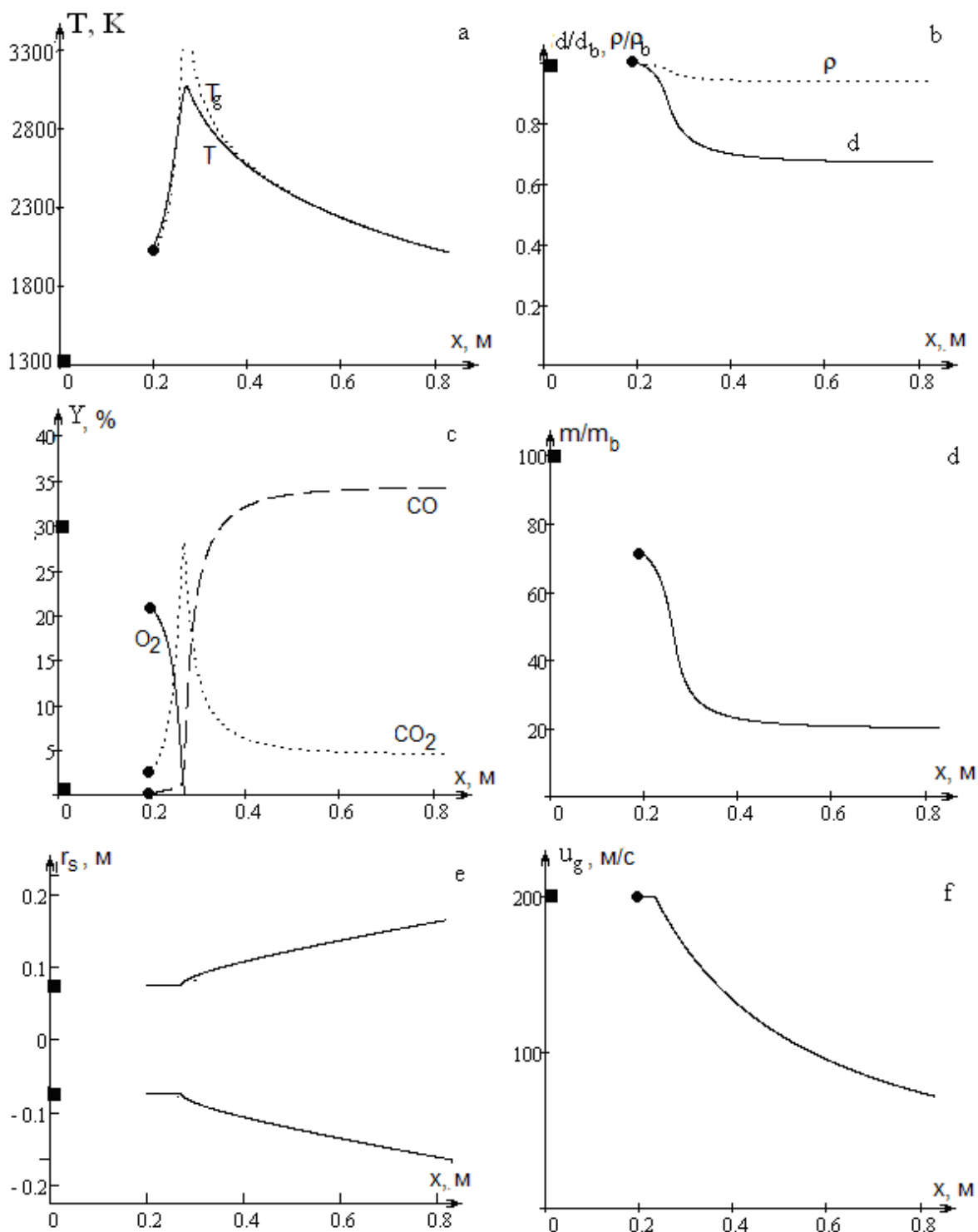


Рис 4.29. Зависимости а) температуры частицы и газа, б) относительного диаметра и плотности частицы, в) газового состава, д) относительного изменения массы частицы, е) поперечного сечения факела, ф) скорости газа для случая плотной совокупности от координаты фурменного очага. Марка угля СС: массовая доля углерода 71%, летучих – 21 %. • – момент окончания стадии сгорания летучих. ■ – начальные параметры угля: $T_{gb} = T_b = 1300$ К, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа, $\eta_b = 1.226$, $C_m = 0.094$ кг/м³, $C_N = 6.1 \cdot 10^9$ м⁻³, $d_b = 30$ мкм, $\rho_{нач} = 1100$ кг/м³, $\dot{m} = 20$ кг/мин, $V_n = 210$ м³/мин, Начальные параметры совокупности: $\eta_b = 1.226$, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.3\%$, $C_N = 4.8 \cdot 10^8$ м⁻³

Заключение

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.

Реагирование углерода с углекислым газом внутри пор позволяет объяснить расхождение с экспериментальными данными по окислению графитовой частицы в интервале температур от 1500 до 2000 К.

Максимум на зависимости удельной скорости выгорания углеродной частицы от диаметра объясняется переходом режима реакций из кинетической во внешнюю диффузионную область. С повышением интенсивности массообмена с газом максимум смещается в область более высоких температур.

Получены аналитические зависимости, позволяющие оценивать с учетом теплообмена излучением и стефановского течения температуры горения пористых углеродных частиц, а также области их самопроизвольного и вынужденного воспламенения.

В результате сравнительного анализа нестационарных и стационарных зависимостей показано, что влиянием эндотермической реакции можно пренебречь при определении критических условий самопроизвольного и вынужденного воспламенения пористой углеродной частицы.

Пористость углеродной частицы определяет зависимость не только критического диаметра самовоспламенения частицы от температуры газа, но и от его давления.

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 начальной температуры и диаметра. Частица с большим начальным диаметром и меньшей начальной температурой после самопроизвольного погасания имеет большую плотность. Сравнение нестационарных и стационарных зависимостей диаметра от температуры частицы показало на применимость стационарного описания при определении размеров пористой углеродной частицы после самопроизвольного погасания, а также мак-

симальной температуры горения. Существенную роль при определении границы области зажигания углеродных частиц играют теплотери на излучение, стефановское течение, концентрация окислителя в газе и пористость частицы.

Предложен метод определения максимальной температуры горения частицы и соответствующего диаметра в зависимости от температуры нагретой газовой смеси и доли кислорода в ней, с использованием указанной максимальной температуры в качестве параметра. Представленный аналитический подход позволяет определить предельную концентрацию кислорода зажигания углеродной частицы в холодных азотно-кислородных смесях. Показано, что достижение максимальной температуры горения происходит не в диффузионной области протекания реакций, а в переходной. При уменьшении размера углеродной частицы квазистационарная температура горения возрастает вследствие уменьшения доли теплотери излучением в общем тепловом балансе.

Предложенный метод позволяет быстро оценивать области параметров системы «углеродная частица – газ», приводящих к возникновению устойчивого горения и газификации плотных углеродных частиц, а также параметры их самопроизвольного и вынужденного погасания.

В результате анализа численных, аналитических и экспериментальных результатов по горению коксов различных углей показано, что в процессе горения пористой углеродной частицы линейно уменьшается со временем произведение плотности и квадрата диаметра. Введена модифицированная константа горения пористой частицы в диффузионной области. Сравнение с экспериментальными результатами показал на существенное влияние пористости частицы на горение коксов бурого и древесного углей. Проведен анализ влияния свойств пористой коксовой частицы на время горения. Теоретически обоснован эмпирически полученный коэффициент в зависимости времени горения от начальных диаметра и плотности частицы, концентрации окислителя и температуры газовой смеси.

В предположении диффузионного режима горения углеродных частиц при параллельном образовании газообразных продуктов CO_2 и CO с учетом стефановского течения и реагирования внутри пор получена аналитическая связь между массой, диаметром и плотностью частиц.

Поглощение теплового излучения способно привести к устойчивому горению углеродной частицы в газовой смеси комнатной температуры, содержащей кислород. Использование зависимостей диаметра частицы и мощности поглощенного теплового излучения от стационарной температуры частицы удобно для прогнозирования устойчивых режимов горения, а также критических условий самопроизвольного воспламенения и погасания углеродных частиц. Учет пористости сажистой частицы необходим для оценки условий её самовоспламенения и зажигания. Время и температура высокотемпературного окисления частицы определяется не только мощностью поглощенного теплового излучения, но и диаметром и относительной скоростью углеродной частицы. Показана обратная пропорциональная зависимость критического диаметра самовоспламенения от мощности теплового излучения.

При характерных температурах высокотемпературного окисления частиц пылеугольного топлива определяющую роль играет именно реакция окисления углерода до угарного газа. В результате благодаря эндотермической реакции восстановления углерода основным газообразным компонентом у поверхности частицы становится угарный газ.

Наиболее удачным варьируемым параметром для обеспечения самовоспламенения углеродной частицы в кислородной зоне фурменного очага является температура газовой смеси. Для установления температур горения частиц наиболее эффективным является варьирование содержания кислорода в смеси.

Предварительный нагрев газа и частиц (температуры больше температуры самовоспламенения) приводит к существенному уменьшению протяженности кислородной зоны. С ростом концентрации кислорода в дутье полнота сгорания частиц быстро приближается к 100%. Окислительная зона, за счет возрастания температуры частиц и газа и, следовательно, возрастания скоростей реакции, слабо уменьшается. Содержание угарного и углекислого газов в продуктах реакции также зависит от начальной концентрации кислорода.

Варьирование численного состава пылеугольного топлива позволяет варьировать долю целевого газа в продуктах сгорания и механической полноты сгорания частицы ПУТ. При этом массовая концентрация ПУТ остается постоянной. Использование мелких частиц при высоких расходах топлива является наиболее оптимальным. Однако слишком высокая концентрация ПУТ чревата высоким недожогом частиц. Поэтому при выборе оптимального соотношения между диаметром и расходом частиц следует ориентироваться на коэффициент избытка кислорода в подаваемой смеси немного более единицы, например 1.1.-1.2 (массовый расход 20 кг/мин или массовая концентрация 0,093 кг/м³ для частиц ПУТ диаметром 20-30 мкм). Диаметр частицы при постоянных расходах воздуха и ПУТ не влияет на коэффициент избытка кислорода. Уменьшить коэффициент избытка кислорода до оптимальных значений позволяет увеличение температуры газа, концентрации кислорода и давления в газе, а также понижение массового расхода топлива.

Более тонкий помол повышает степень сгорания, увеличивает содержание угарного газа CO и уменьшает содержание углекислого газа CO_2 в продуктах сгорания пылеугольного топлива. В наиболее интересных концентрациях (численная доля крупной фракции от 0 до 25 %) при меньшем размере крупной фракции влияние полидисперсности пыли более слабое.

Зольность угля приводит к возрастанию протяженности кислородной зоны, возрастанию полноты сгорания коксового остатка частицы, однако уменьшению общей полноты сгорания угольной частицы.

Показано, что за счет вылета и горения летучих газов (например, для угля СС) содержание углекислого газа в продуктах горения существенно ниже, чем для антрацита. При этом механическая полнота сгорания достигает 60-80 % дополнительно за счет потери летучих газов из начальной массы частицы при изменении внешнего диаметра частицы на 10-30%.

Список использованной литературы:

1. *Ассовский И. Г.* Физика горения и внутренняя баллистика / *И. Г. Ассовский*. – М.: Наука, 2005. – 357 с.
2. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике / *Д. А. Франк-Каменецкий*. – М.: Наука. – 1987. – 491 с.
3. *Хитрин Л. М.* Физика горения и взрыва / *Л. М. Хитрин*. – М.: Издательство Московского университета. – 1957. – 442с.
4. Основы практической теории горения: [учебное пособие для вузов] / под. ред. *В. В. Померанцева*. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1986. – 312 с.
5. *Канторович В. В.* Введение в теорию горения и газификации твердого топлива. / *В. В. Канторович*. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 355 с.
6. *Кнорре Г. Ф., Палеев И. И.* Теория топочных процессов. – М.: Энергия. – 1966. – 476 с.
7. *Вулис Л. А.* Тепловой режим горения / *Л. А. Вулис*. – Москва, Ленинград: Государственное энергетическое из-во, 1954. – 289 с.
8. *Золотко А. Н.* Теория воспламенения: [учебное пособие] / *А. Н. Золотко*. – Одесса. – 1985. – 82 с.
9. *Лавров Н. В., Шурыгин А. П.* Введение в теорию горения и газификации топлива. – М, издательство АН СССР, 1962. – 216 с.
10. *Хзмалян Д. М., Каган Я. А.* Теория горения и топочные устройства. – 1976. – М. Энергия. – 488 с.
11. Математическая теория горения и взрыва / *Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе*. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
12. *Галин Н. М., Кириллов Л. П.* Тепломассообмен (в ядерной энергетике). – 1987. – 376 с.
13. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. – М.: Изд. АН СССР, – 1955, – 352с.
14. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.
15. *Исаев С. И.* Курс химической термодинамики// М.: Высшая школа, 1986. – 272 с.
16. *Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашипов Л. Я.* Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
17. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. – Издательство: Химия, 1974. – 592 с.
18. *Головина Е. С.* Высокотемпературное горение и газификация углерода / *Е.С. Головина*. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 176 с.
19. *Калинчук В. В., Зинченко Ю. А., Черненко А. С., Волошин В. С., Куземко Р. Д.* Высокотемпературный массообмен и кинетика химических реакций углеродных частиц с газами // Металл и литье Украины. – 2013. – № 11. – С. 14-25.
20. *Калинчук В. В., Зинченко Ю. А., Черненко А. С., Куземко Р. Д.* Влияние диаметра и температуры пористых углеродных частиц на высокотемпературную кинетику образования оксида углерода и углекислого газа // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – № 50. – С. 69-85.
21. *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.

22. *Калинчак В. В., Садковский В. И., Орловская С. Г.* Влияние внутреннего реагирования на критические условия тепломассообмена углеродных частиц // ИФЖ. – 1998. – Т.71, №5. – С. 880-886.
23. *Калинчак В. В., Орловская С. Г., Калинчак А. И., Дубинский А. И.* Влияние стефановского потока на характеристики гетерогенного горения углеродной частицы в воздухе // Инженерно-физический журнал. – 1997. – Т.70, №1. – С.146-152.
24. *Калинчак 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.
25. *Рабинович В. А.* Краткий химический справочник / *В. А. Рабинович, З. Я. Хавин.* – Л.: Химия. Ленингр. отделение. – 1977. – 376 с.
26. Таблица физических величин: [справочник] / Под ред. *акад. И. К. Кикоина.* – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
27. *Кацнельсон Б. Д.* Исследование горения частиц и факела твердых топлив на лабораторных установках // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960. – С.107 -114.
28. Расчет и оценка эффективности технологии доменной плавки с применением пылеугольного топлива в условиях ПАО «ММК им. Ильича» / *В. С. Бойко, С. А. Матвиенков, С. П. Ярошевский и др.* // Металл и литье. – 2012. – № 2-3.
29. Исследование полноты сгорания пылеугольного топлива в доменной печи № 1 ПАО «Донецксталь» – металлургический завод» / *В. В. Кочура, С. П. Ярошевский, В. Е. Попов и др.* // Металл и литье. – 2011. – № 9-10.
30. *Плискановский С.Т., Полтавец В.В.* Оборудование и эксплуатация доменных печей.: учебник. – Днепропетровск: Пороги, 2004. – 495с.
31. Совершенствование и повышение эффективности доменной технологии на основе применения пылеугольного топлива (ПУТ) / *Ю. В. Филатов, А. В. Емченко, В. Е. Попов др.* // Металл и литье. – 2011. – № 9-10.
32. Металлургия чугуна: учебник для вузов / Под редакцией *Ю. С. Юсфин.* – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774с.
33. *Щетинков Е. С.* Физика горения газов. М.: Наука, 1965. – 740с.
34. *Калинчак 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. – Вып. 46.- С.80 -94.
35. *Калинчак В. В., Орловская С. Г., Калинчак А. И.* Гетерогенное воспламенение и потухание частицы с учетом теплообмена излучением // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т.62, №3. – С.436-442.
36. *Калинчак В. В., Орловская С. Г., Калинчак А. И., Дубинский А. И.* Тепломассообмен углеродной частицы с воздухом при учете стефановского течения и теплопотерь излучением / // Теплофизика высоких температур. – 1996. – Т.34, №1. – С.83-91.
37. *Калинчак 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.
38. *Калинчак В. В., Орловская С. Г., Калинчак А. И., Красильников Ю. В.* Влияние начальной температуры частиц угольной пыли на характеристики горения // По-

вышение эффективности и надежности работы энергоблоков: [сборник научных трудов]. – М.: Изд-во МЭИ, 1989. – № 227. – С. 123–132.

39. *Ассовский И. Г.* О зажигании, погасании и тепловом гистерезисе гетерогенной экзотермической реакции // *Физика горения и взрыва*. 1998. – Т. 34, №34. – С. 51-57.
40. *Курятников В. В.* Роль поверхностных свойств диспергированного угля в процессах его воспламенения // *Физика горения и взрыва*. – 1983. –Т.19, № 5. – С. 18-21.
41. *Бабий В. И.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела / *В. И. Бабий, Ю. Ф. Куваев*. – М.,1986. – 208 с.
42. *Алексеев Б. В.* Физическая газодинамика реагирующих сред: [учебное пособие] / *Б. В. Алексеев, А. М. Гришин* – М: Высшая школа, 1985. – 464 с.
43. *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.
44. *Калинчук В. В., Черненко А. С.* Горение и самопроизвольное погасание пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях комнатной температуры // *Физика горения и взрыва*. – 2013. – Т. 49, №2. – С. 80-88.
45. *Калинчук В. В., Черненко А. С., Зуй О. Н., Мойса А. А.* Пределы высокотемпературного тепломассообмена углеродных частиц при протекании параллельных химических реакций // *Физика аэродисперсных систем*. – 2007. – № 44. – С. 47-57
46. *Леонтьева З. С.* Горение угольной частицы, движущейся в потоке газа // *Известия Академии наук СССР. Отделение технических наук*. – 1951. – № 12. – С. 1801-1811.
47. *Калинчук В. В.* Высокотемпературный тепломассообмен, критические явления при фазовых и химических превращениях в дисперсных системах: автореф. дис...д-ра физ-мат.наук: 01.04.14. / Валерий Владимирович Калинчук. – Одеса, 1996. – 32 с.
48. *Головко В. В., Копейка А. К., Никитина Е. А* Особенности теплового взрыва с параллельными реакциями // *Физика аэродисперсных систем*. – 2003. – № 40. – С. 64-70.
49. *Калинчук В. В., Черненко А. С., Калугин В. В.* Влияние размера частицы катализатора на критические условия каталитического окисления газов // *Инженерно-физический журнал*. – 2014. – Т.87, №2. – С. 317-324.
50. *Калинчук В. В., Черненко А. С., Калугин В. В.* Предельные критические условия высокотемпературного окисления газов на частице катализатора // *Кинетика и катализ*. – 2014. – Т.55, №3. – С. 283-291.
51. *Калинчук В. В., Черненко А. С., Зинченко Ю. А.* Зажигание, горение и погасание углеродных частиц при параллельно-последовательном образовании оксидов углерода // *Металл и литье Украины*. – 2013. – № 10. – С. 21-27.
52. *Калинчук В. В., Черненко А. С.* Влияние реакции взаимодействия углекислого газа с углеродом на характеристики высокотемпературного тепломассообмена пористой углеродной частицы // *Физика аэродисперсных систем*. – № 49. – 2012.
53. *Селиванов С. Е., Тригуб С. Н., Калинчук В. В., Черненко А. С.* Влияние поглощенного теплового излучения углеродной частицы на пожарную опасность в ра-

- бочей зоне судна // Науковий вісник херсонської державної морської академії: науковий журнал. – 2013. – № 2. – С. 102-110.
54. Селиванов С. Е., Тригуб С. Н., Калинин В. В., Черненко А. С., Кузьмин А. А. Самовоспламенение, горение и самопроизвольное погасание пористой сажистой частицы при поглощении теплового излучения. – Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2014. – №1. – С. 121-130.
55. Селиванов С. Е., Тригуб С. Н., Калинин В. В., Черненко А. С. Характеристики горения пористой сажистой частицы при поглощении теплового излучения/ Науковий вісник Херсонської державної морської академії. – 2014. – №2.
56. Букатый В. И., Суторихин И. А. Высокотемпературное горение углеродных частиц в поле интенсивного лазерного излучения // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т.24, № 3. – С. 9-11.
57. Калинин В. В., Орловская С. Г., Прудникова Ю. В., Гануи И. Устойчивые и критические режимы тепломассообмена движущейся углеродной частицы // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т.34, №1. – С.25-30.
58. Зинченко Ю. А., Калинин В. В., Черненко А. С., Куземко Р. Д. Оценка доли выгорания частиц пылеугольного топлива в фурменном очаге // Металл и литье Украины. – 2013. – № 12. – С. 9-16.
59. Металлургическая теплотехника: учебник / под ред. В. А. Кривандин. – М.: Металлургия, 1986. – Т. 1. – 423 с.
60. Чайка А. Л. Аналитическое Исследование и совершенствование процессов в фурменной зоне доменной печи // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук.// Днепропетровск, 2003. – 162 с.
61. Гавин Л. В., Медведев В. А., Наумов В. А. Модель двухфазной турбулентной струи с учетом гетерогенного горения частиц // Физика горения и взрыва. – 1988. – № 3. – С. 1-17.
62. Аносов В. Г., Лаптев Д. А. Исследование процесса горения пылеугольного топлива в фурменной зоне доменной печи // Металлургия. – Запорожье, 2011. – Вып. 23. – С. 16-30.
63. Bejarano P. A., Levendis Y. A Single-coal-particle combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 environments // Combustion and Flame. – April 2008. – Volume 153, Issue 1-2. – P. 270-287.
64. 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. 45-49.
65. Руманов Э. Н. , Хайкин Б. И. Критические условия самовоспламенения совокупности частиц // Физика горения и взрыва. – 1969. – Т. 5, № 1. – С. 129-136.
66. 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.
67. Золотко А. Н., Яковлева Т. А. Потухание дисперсных гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т.32, № 6. – С. 12 – 19.
68. Свойства элементов: [Справочник] / М. Е. Дриц, П. Б. Будберг, Г. С. Бурханов, А. М. Дриц, В. М. Пановко; под ред. М. Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
69. Свойства элементов. В двух частях. Ч. I. Физические свойства: [Справочник] / Под ред. Г. В. Самсонова. – 2-е изд. – М., Металлургия, 1976. – 600 с.

70. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1974. – 720 с.
71. *Дульнев Г. Н.* Применение ЭВМ для решения задач теплопроводности. – М., 1990. – 207 с.
72. *Хитрин Л. М., Равич М. Б., Котова Л. Л.* Методика и результаты определения констант горения пылевидных пылевидных топлив // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960. – С.123 -130.
73. *Баскалов А. П.* Стабилизация воспламенения и выгорания полидисперсной пыли в факеле // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960 – С.139 -147.
74. *Бабий В. И., Иванова И. П.* Исследование движения горячей угольной пыли // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960 – С.148 -154.
75. *Резняков А. Б.* Исследования горения пылеугольного факела // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960 – С.155 -157.
76. *Чуханов З. Ф., Стонанс Я. А., Кашуричев А. П.* Высокотемпературное восстановление углекислоты углем // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960 – С.169 -178.
77. *Головина Е. С., Хаустович Г. П.* Процесс горения газовзвеси топлив с высоким содержанием летучих. // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960 – С.185 -194.
78. *Колодцев Х. И., Серебрякова А. Г.* Исследование кинетики процесса восстановления CO_2 углеродом при высоких температурах // Третье всесоюзное совещание по теории горения. Москва, 1960 – С.195 - 200.
79. *Лавров Н. В.* Физико-химические основы горения и газификации топлива // М., 1957. – 289 с.
80. *Калинчак В. В., Гулеватая О. Н., Калинчак А. И., Орловская С. Г.* Высокотемпературный теплообмен и кинетика химических реакций пористого углерода с воздухом с учетом стефановского течения // Физика аэродисперсных систем. – 2003. – № 40. – С.106-122.
81. *Vasenkov S., Geir O., Karger J.* Gas diffusion in zeolite beds: PFG NMR evidence for different tortuosity factors in the Kibudsen and bulk regimes // European Physical Journal E. – 2003. – № 12.
82. *Xiaohan Wang, Xiaojun Zeng, Haolin Yang, Daiqing Zhao* General modeling and numerical simulation of the burning characteristics of porous chars // Combustion and Flame. – 2012. – Vol. 159. – P.2457–2465.
83. Общие основы химической технологии / *Бретшнайдер С., Кавецкий В., Лейко Я. и др.* – Л.: Химия, 1977. – 504 с.
84. *Reginald E. Mitchell, Liqiang Ma, Bum Jick Kim* On the burning behavior of pulverized coal chars // Combustion and Flame. – 2007. – № 151. – P. 426–436.
85. *Smith I. W.* The combustion rates of coal chars: a review // Nineteenth Symposium (International) on Combustion /The Combustion Institute. – 1982. – P. 1045-1065.
86. *Хаджинов Е. А.* Экспериментальное исследование кинетики горения одиночных частиц пылеугольного топлива // Металл и Украины – 2013. – №11. – С. 9-13.
87. *Чернецкий М. Ю., Дектерёв А. А.* Математическая модель процессов теплообмена и горения пылеугольного топлива при факельном сжигании // физика горения и взрыва. – 2011. – № 3. – С. 37-46.

88. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / пер. с англ./ – М.: Физматлит, 2003. – 352 с.
89. Саттерфилд Ч. Н. Массопередача в гетерогенном катализе/ Пер. с англ. А. Р. Брун-Цехового. – Москва: Химия, 1976. – 240с.
90. Bartholomew J. Waters, Robert G. Squires and Normand M. Laurendeau Evidence for formation of CO₂ in the vicinity of burning pulverized carbon particles // Combustion and Flame. – V. 74. – 1988. – P. 91-106.
91. Kalinchak V., Zinchenko Yu., Chernenko A. S., Kuzemko R. D. Analytical determination of temperature of ignition and extinction of carbon particles with regard to thermal radiation and simultaneous reactions // Metallurgical and Mining Industry. – 2015. – № 8. – P. 568-575.
92. Черненко А. С. Зажигание и горение частиц древесного угля в холодных азотно-кислородных смесях комнатной температуры. Часть I. Экспериментальные исследования. // Физика аэродисперсных систем. – 2014. – № 51. – С. 67-72.
93. Предводителев А. С., Хитрин Л. Н., Цуханова О. А., Колодцев Х. И., Гроздовский М. К. Горение углерода». – М.; Л., Изд-во АН СССР, 1949. – 466 с.
94. Басов В. И., Попов В. А. О коэффициенте сопротивления движению горящих частиц // Известия АН СССР. – 1959. – № 8. – С. 12-14.
95. Кличенко В. А., Токарев Л. С. Основы физики доменного процесса. – Челябинск: Металлургия. – 1991. – 288 с.
96. Черненко А. С., Контуш С. М., Зинченко Ю. А., Калинчак В. В., Калугин В. В. Определение гранулометрического состава порошков пылеугольного топлива автоматизированной системой // Приборы и методы измерений. – 2015. – № 1. – С. 87-93.
97. Черненко А.С., Зинченко А.С., Калинчак В.В., Косолап Н.В. Определение дисперсного состава и формы частиц пыли методом цифровой микроскопии // Физика аэродисперсных систем. – 2014. – № 51. – С. 109-117.
98. Kuniyoshi Ishii Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. – Eastbourne, Elsevier Science Ltd, 2000. – 325 p.
99. Абрамович Г. Н. Прикладная газовая динамика. – М. Наука. – 1991. – Т.1. – 600 с.
100. Бабич А. И., Зенк Д. Г., Гуденау Г. В., Хириш А., Клок Р. Исследование превращения вдуваемых углей и других порошков в шахтных печах. // Труды международной научно-технической конференции «Пылеугольное топливо – альтернатива природному газу при выплавке чугуна». – Донецк: УНИТЕХ. – 2006. – С. 181 – 192.
101. Физическая химия: Учебник для вузов – 4-е изд., пераб. и доп. – Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. М: Металургия, 1987. 688с.
102. Филиппов Ю. В., Попович М. П. Физическая химия. М., Изд-во МГУ, 1980. – 400с.
103. Металлургическая теплотехника [Электронный ресурс] / В. И. Грызунов и др. – 2-е изд., стер. – М.: ФЛИНТА, 2014. – 108 с.
104. Калинчак В. В., Зинченко Ю. А., Черненко А. С., Куземко Р. Д. Влияние начальных параметров газа и частиц пылеугольного топлива на характеристики их горения в фурменном очаге.// Физика аэродисперсных систем. – 2015. – № 52. – С. 71-87.

105. *Хзмалян Д. М.* Теория топочных процессов : Учеб. пособие для вузов – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
106. *Виленский Т. В., Хзмалян Д. М.* Динамика горения пылевидного топлива. – М.: Энергия, 1978. – 246 с.
107. *Калинчук В. В., Двойнишников В. А., Виленский Т. В.* Математическое моделирование горения взвеси частиц. Часть 1. Физико-математическая формулировка задачи /// Физика аэродисперсных систем. – 1986. – № 29. – С. 24-29
108. *Lu G. Q. and Do D. D.* A kinetic study of coal reject-derived char activation with CO₂, H₂O and air // Carbon. – 1992. – Vol. 30, №. 1. – P. 21-29.
109. *Jerry C. Lee, Richard A. Yetter and Frederick L. Dryer* Transient numerical modeling of carbon particle ignition and oxidation // Combustion and Flame. – 1995. – Vol. 101. – P. 387-398.
110. *Young B. C. and Niksa S.* Combustion rates for selected low-rank coal chars // Fuel. – 1988. – Vol. 67, February. – P. 155-163.
111. *Mingchuan Zhang, Juan Yu, Xuchang Xu* A new flame sheet model to reflect the influence of the oxidation of CO on the combustion of a carbon particle // Combustion and Flame. – 2005. – Vol. 143. – P. 150-158.
112. *Javier Ballester, Santiago Jiménez* Kinetic parameters for the oxidation of pulverized coal as measured from drop tube tests // Combustion and Flame. – 2005. – Vol. 142. – P. 210-222.
113. *Takuya Yamashita, Yuuko Fujii, Yoshio Morozumi, Hideyuki Aoki, Takatoshi Miura* Modeling of gasification and fragmentation behavior of char particles having complicated structures // Combustion and Flame. – 2006. – Vol. 146. – P. 85-94.
114. *W. Smith* Kinetics of Combustion of size-graded pulverized fuels in the temperature range 1200–2270 K // Combustion and Flame. – 1971. – Vol. 17. – P. 303-314.
115. *W. B. Fu, B. L. Zhang and S. M. Zheng* A Relationship between the kinetic parameters of char combustion and the coal's properties // Combustion and Flame. – 1997. – Vol. 109. – P. 587-598.
116. *Robert H. Hurt* Structure, properties, and reactivity of solid fuels // Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 1998. – P. 2887–2904.
117. *Paul A. Campbell, Reginald E. Mitchell and Liqiang M.A.* Characterization of coal char and biomass char reactivities to oxygen // Proceedings of the Combustion Institute. – 2002. – Vol. 29. – P. 519–526.
118. *Juan Yu, Ming-chuan Zhang, Jian Zhang* Experimental and numerical investigations on the interactions of volatile flame and char combustion of a coal particle // Proceedings of the Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – P. 2037–2042.
119. *Bermudez A., Ferrín J.L., Linan A., Saavedra L.* Numerical simulation of group combustion of pulverized coal // Combustion and Flame. – 2011. – Vol. 158. – P. 1852–1865.
120. *Gremyachkin V. M., Fortsch D., Schnell U. and Hein K. R. G.* A model of the combustion of a porous carbon particle in oxygen // Combustion and Flame. – 2002. – Vol. 130. P. 161-170.
121. *Higuera F. J.* Numerical simulation of the devolatilization of a moving coal particle // Combustion and Flame. – 2009. – Vol. 156, Issue 5. – P. 1023-1034.

122. *Bews M., Hayhurst A. N., Richardson S. M. and Taylor S. G.* The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon // *Combustion and Flame*. – 2001. – Vol. 124. – P. 231-245.
123. *Paul A. Libby and Thomas R. Blake* Theoretical study of burning carbon particle// *Combustion and Flame*. – 1979. – Vol. 36. – P.139-169.
124. *David R. Kassoy and Paul A. Libby* Activation energy asymptotics applied to burning carbon particle// *Combustion and Flame*. – 1982. – Vol. 48. – P. 287-301.
125. *Yiannis A. Levendis, Richard C. Flagan and George R. Gavalas* Oxidation kinetics of monodisperse spherical carbonaceous particle of variable properties // *Combustion and Flame*. – 1989. – Vol. 76. – P. 221-241.
126. *Wei Biao Fu, Bai Li Zhang and Shuang Ming Zheng* Experimental determination of the equivalent thermal diffusivity for porous coal-ash particles // *Combustion and Flame*. – 1992. – Vol. 91. – P. 419-422.
127. *Makino* An approximate explicit expression for the combustion rate of a small carbon particle// *Combustion and Flame*. – 1992. – Vol. 90. – P. 143-154.
128. *Jerry C. Lee, Richard A. Yetter, and Frederick L. Dryer* Transient numerical modeling of carbon particle ignition and oxidation// *Combustion and Flame*. – 1995. – Vol. 101. – P. 387-398.
129. *Taofang Zeng, Wei Biao Fu* The ratio CO/CO₂ of oxidation on a burning carbon surface// *Combustion and Flame*. – 1996. – Vol. 107. – P.197-210.
130. *Gurgel Veras C. A., Saastamoinen J., Carvalho Jr J. A., Aho M.* Overlapping of the devolatilization and char combustion stages in the burning of coal particles // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol.116, Issue 4. – P. 567-579.
131. *Santiago Jimenez, Javier Ballester* Study of the evolution of particle size distribution and its effects on the oxidation of pulverized coal // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 151, Issue 3. – P. 482-494.
132. *Reginald E. Mitchell, Liqiang Ma, Bum Jick Kim* On the burning behavior of pulverized coal chars // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol.151, Issue 3. – P. 426-436.
133. *Higuera F. J.* Combustion of a coal char particle in a stream of dry gas // *Combustion and Flame*. – 2008. – Vol.152, Issues 1-2. – P. 230-244.

Наукове видання

Калинчак Валерій Володимирович
Черненко Олександр Сергійович

ТЕПЛОФІЗИКА ГОРІННЯ ПИЛОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

МОНОГРАФІЯ

(російською мовою)

В авторській редакції

Підп. до друку 30.09.2017 р. Формат 60x84/16.
Ум.-друк. арк. 13,83. Тираж 50 пр.
Зам. № 1638.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.