

УДК: 533.9

*Г. С. Драган, О. Н. Зуй,
В. В. Калинчак, В. В. Курятников*

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Сублимация пористых частиц углерода в высокотемпературной плазменной струе

Проведено экспериментальное исследование процессов сублимации углерода в инертной среде при температуре 4500 К. Установлено, что сублимация углерода протекает в диффузионном режиме. Предложена расчетная модель сублимации пористой сферической частицы углерода при высокой температуре с учетом поверхностных и внутрипористых процессов сублимации и самодиффузии. Показано качественное согласие результатов расчета с экспериментальными данными по сублимации углеродных частиц в струе плазмотрона.

Мелкодисперсный порошок кокса является перспективным топливом для получения высокотемпературной плазменной струи при интенсивном сжигании в условиях генератора плазмы [1]. Использование в качестве окислителя чистого кислорода позволяет повысить температуру плазмы до 3000 — 4000 К и электропроводность до $50 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при давлении $5 \cdot 10^5$ — $7 \cdot 10^5$ Па. При этом кинетика горения топливной смеси определяется сублимацией с поверхности частицы и самодиффузией углерода в порах. Для повышения эффективности использования топлива необходимо знать механизм процессов сублимации углерода как на поверхности, так и внутри пор. Известные работы по сублимации углерода ограничиваются невысокими значениями температуры [2, 3]. С возрастанием температуры роль самодиффузии углерода обусловленной сублимацией в порах становится более заметной [4, 5], что необходимо учитывать в расчетных моделях. Поэтому целью настоящей работы является экспериментальное исследование сублимации углерода при высокой температуре в инертной среде и построение расчетной модели процесса.

Отличительными характеристиками промышленного кокса и графита, которые были выбраны в качестве горючего, являются низкое содержание золы, летучих компонентов и серы, а также отсутствие особых условий для хранения, что создает существенные технологические преимущества по сравнению со смесевыми металлизированными композициями. При сравнительно низких температурах ($T < 1800$ К) процесс горения углерода протекает на поверхности твердого тела и в газовой фазе. Поэтому для системы “одиночная угольная частица — окислитель” характерны следующие механизмы реагирования кислорода:

а) на поверхности частицы:



б) в объёме вокруг частицы:



Для высокотемпературных реакций характерен горящий двойной пограничный слой [4], в котором кислород полностью расходуется на догорание CO, а углеродная поверхность реагирует только с CO₂. Горение углеродного образца всегда сопровождается горением CO, препятствуя подводу O₂ к поверхности углеродного тела.

С дальнейшим ростом температуры реакция (2) протекает быстрее, чем (1), что приведет к росту скорости горения. По Хитрину Л. Н. [3] степень влияния горения CO на скорость горения углеродной частицы зависит от толщины зоны гомогенного реагирования v , которая выражается в виде:

$$v = \sqrt{\frac{k}{2D}}, \quad (5)$$

где k — кинетическая скорость горения CO; D — коэффициент молекулярной диффузии.

Аналогичный вывод следует из работ [6,7], в которых используется критерий Семенова Н.Н. (Se) для оценки влияния гомогенной реакции (4) на скорость горения углерода. В случае, если выполняется условие

$$Se = \sqrt{\frac{k_4 d^2}{D_{CO} (Nu)^2}} < 0,4; \\ k_4 = k_{04} \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right), \quad (5a)$$

то влиянием гомогенной реакции можно пренебречь. Здесь d — диаметр углеродной частицы, м; k_4 — константа скорости химической реакции (4), м/с; k_{04} — предэкспоненциальный множитель, 1/с; E_4 — энергия активации реакции (4), Дж/моль; T — температура газовой смеси, К; D_{CO} — коэффициент диффузии окиси углерода в м²/с; Nu — критерий Нуссельта, R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);

Таким образом, для выяснения механизмов влияния горения CO на удель-

ную поверхностную скорость взаимодействия при более высокой температуре и давлении необходимо сначала уточнить механизм реакции углерода с CO, которая характерна для высокой температуры.

Если на поверхности твердого тела протекают реакции, то вследствие этого возникают градиенты температуры и концентрации внутри твердого тела, которые являются причиной возникновения направленного потока атомов к поверхности. Причем поток вещества, определяемый термодиффузией, на три порядка меньше потока, стимулированного градиентом концентрации.

По данным [5] самодиффузия имеет место, начиная с температуры порядка 2200 К. При T = 3000 К горение углеродной частицы происходит за счет внутреннего реагирования, то есть за счет уменьшения плотности образца. Интересно отметить, что если реакция определяется самодиффузией, то размер частицы почти не меняется.

Выразим коэффициент самодиффузии в виде:

$$D_c = D_{c0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

где E — энергия активации, D_{c0} — коэффициент самодиффузии.

Тогда самодиффузию углерода в порах можно выразить при помощи второго закона Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

с краевыми условиями:

$$C = C_o, \text{ при } t = 0 \text{ и } -\infty < x < 0; \quad (8)$$

$$C = C_s = \frac{C_0}{2}, \text{ при } t > 0 \text{ и } x = 0,$$

которые справедливы для диапазона температуры 2700 — 3300 К, если степень уноса углеродного материала больше 15%.

В (8): C_o , C — соответственно исходная и текущая массовая концентрация паров углерода на границе раздела фаз.

Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации, решение выражается через интеграл ошибок Гаусса:

$$C = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 + \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) \right\}, \quad (9)$$

$$\Phi \left(\frac{x}{\sqrt{D_c t}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{x}{2} \left(\sqrt{D_c t} \right) \int_0^1 e^{-\xi^2} d\xi.$$

Здесь $x = r - r_0$, r — радиус частицы, r_0 — текущий радиус частицы.

Следуя работе [5], закон распределения концентрации можно получить в виде:

$$W_C = W_{C,s} + W_{C,v}, \quad (10)$$

где W_C — удельная скорость суммарного расходования твердого вещества; $W_{C,s}$ — удельная поверхностная скорость взаимодействия; $W_{C,v}$ — удельная объемная скорость взаимодействия.

Определим значения этих функций в явном виде и, полагая, что $C_0 = 1,8 \cdot 10^3$ кг/м³ оценим величину D_c и $W_{C,v}$ для двух значений температуры. Данные приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, удельная объемная скорость взаимодействия с увеличением температуры до 3000 К возрастает в два раза, в то время как коэффициент самодиффузии возрастает в четырех раза.

Таблица 1

| $T, \text{ K}$ | 2500 | 3000 |
|--|-------------------|---------------------|
| $D_c, \text{ м}^2/\text{с}$ | $4 \cdot 10^{-9}$ | $1,8 \cdot 10^{-8}$ |
| $W_{C,v}, \text{ кг}/\text{м}^2\text{с}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-2} |

Таким образом, скорость сублимации, отнесенная к единице поверхности, определяется эффективным коэффициентом диффузии пара в пористом материале и давлением насыщенного пара. Обе величины зависят от температуры тела, давления среды и структурной особенности материала, а также от гидродинамического состояния среды, окружающей образец. Характер процесса зависит от соотношения между этими кинетическими характеристиками и гидродинамического состояния среды. Очевидно, что при высокой температуре и небольших скоростях потока скорость сублимации будет определяться условиями обтекания тела. Оценочные расчеты показали, что при $T > 2600$ К поток газа в объеме тела будет пренебрежимо малым, следовательно, сублимацию следует учитывать при температуре более 3000 К. Аналогичные оценки роли самодиффузии показывают, что при $T > 2500$ К самодиффузия оказывает заметное влияние на кинетику реагирования углерода.

Роль сублимации изучалась экспериментально при помещении графитовой кубической частицы, подвешенной на вольфрамовую иглу, в плазменный поток электродугового плазмотрона. Температура потока инертного газа (азот) равнялась 4500 К.

На рис. 1 представлена зависимость массы сублимируемого углерода в течении 30 с от начальной массы образца. Как видно, количество сублимируемого углерода увеличивается с ростом начальной массы частицы, что

можно объяснить увеличением самодиффузии углерода в больших образцах, а также и увеличением сублимации за счет роста поверхности.

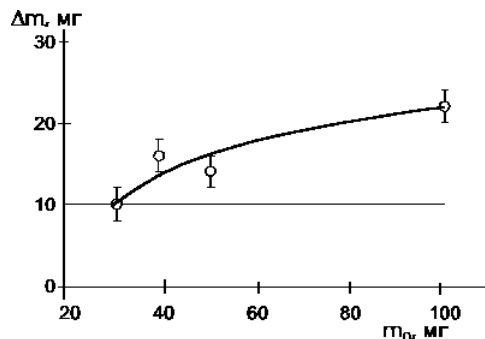


Рис. 1. Зависимость массы сублимированного углерода в азоте от начальной массы образца.

Обработка результатов экспериментов позволила построить зависимость количества сублимированного углерода от скорости потока азота (рис. 2). Зависимость носит линейный возрастающий характер, что свидетельствует о диффузионном механизме сублимации при малых значениях скорости.

В очередной серии опытов определялась зависимость количества сублимированного углерода от времени сублимации для образцов одинаковой массы при температуре 4500 К (рис.3). Как видно, экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую, что позволит определить скорость сублимации.

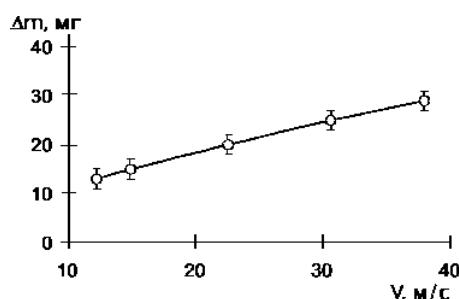


Рис.2. Зависимость массы сублимированного углерода от скорости потока.

На основе проведенных серий экспериментов можно сделать некоторые оценки механизмов горения углеродных частиц при высоких температурах и обсудить полученные результаты. Определим из графика зависимости мас-

сы сублимируемого углерода от времени скорость сублимации, которая для данной температуры и данной фракции частиц является константой. Для частиц массой $6,9 \cdot 10^{-5}$ кг массовая скорость сублимации равна: $W_c = 4,98 \cdot 10^{-7}$ кг/с.

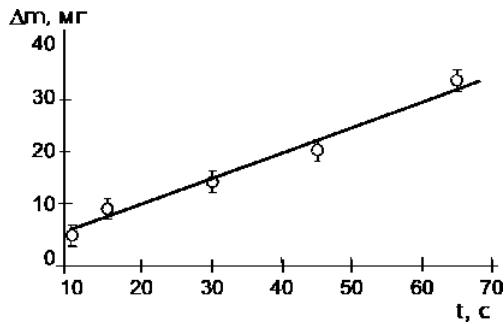


Рис.3. Зависимость массы сублимируемого углерода от времени сублимации.

Для определения зависимости скорости сублимации от массы частицы воспользуемся данными зависимости массы сублимируемого углерода от начальной массы частицы (рис 1). Первоначально найдем вид функциональной зависимости, откладывая экспериментально полученные данные на графике в логарифмическом масштабе (рис.4). Как следует из полученного графика, зависимость можно представить в виде степенной функции:

$$\Delta m = 0,92 m_0^{2/3}, \quad (11)$$

где Δm — убыль массы углеродной частицы за время τ .

Значение показателя степени свидетельствует о том, что значение Δm прямо пропорционально величине внешней поверхности сублимирующей частицы. Можно полагать, что массовая скорость сублимации также пропорциональна массе сублимирующей частицы в степени 2/3:

$$W_c = \frac{\Delta m}{\Delta \tau} = \frac{0,92}{\Delta \tau} m_0^{2/3} \quad (12)$$

Проведем оценку режима сублимации по экспериментально полученной зависимости скорости сублимации от скорости потока инертного газа. Плотность массового потока углерода, определяющая скорость сублимации угольной частицы, находится из решения задачи сублимации внутри пористой угольной частицы на поверхности пор и массопередачи на внешней поверхности частицы.

Задачу внутренней диффузии представим в виде

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(D_v r^2 \rho_g \frac{\partial C}{\partial r} \right) + k_v F_v (C_p - C) = 0, \quad (13)$$

где C_p — относительная массовая концентрация насыщенных паров углерода при данной температуре; D_v — коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; F_v — удельная поверхность пор, м^{-1} ; k_v — коэффициент сублимации $\text{м}/\text{с}$; r — радиус частицы, м ; ρ_g — плотность газовой смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$.

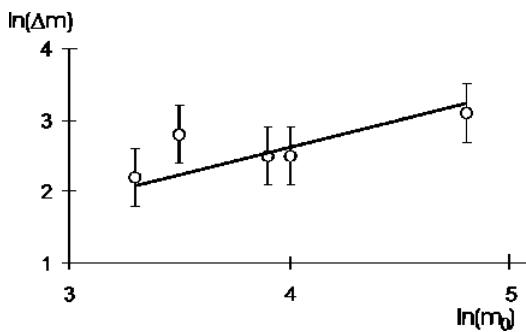


Рис.4. Зависимость логарифмов массы сублимированного углерода от начальной массы образца.

Введем граничные условия на поверхности частицы

$$C(r=r_s)=C_s; C_p > C(r) > C_s. \quad (14)$$

В центре частицы

$$r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0.$$

В безразмерных переменных и параметрах

$$(C - C_p) \frac{r}{r_s} = C_*; \frac{r}{r_s} = \xi, Se_v^2 = \frac{k_v F_v r_s^2}{D_v}, \quad (15)$$

где Se_v — критерий Семенова.

Задача внутренней сублимации принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_*}{\partial \xi^2} - Se_v^2 C_* &= 0, \\ C_* (\xi = 1) &= C_s - C_p, \quad \xi^2 \frac{\partial C}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0. \end{aligned}$$

Решение этой задачи имеет вид

$$C_p - C = (C_p - C_s) \frac{1}{\xi} \frac{\operatorname{sh} S e_v \xi}{\operatorname{sh} S e_v},$$

$$C = C_p - (C_p - C_s) \frac{1}{\xi} \frac{\operatorname{sh} S e_v \xi}{\operatorname{sh} S e_v}.$$

Плотность массового потока паров углерода на поверхности частицы

$$\begin{aligned} j_{c,s} &= -D_v \rho_g \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_s=0} = -D_v \rho_g \left. \frac{\partial C}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \frac{\partial \xi}{\partial r} = \\ &= -\frac{2D_v}{d} \rho_g (C_p - C_s) \left[-\frac{1}{\xi^2} \left. \frac{\operatorname{sh} S e_v \xi}{\operatorname{sh} S e_v} \right|_{\xi=1} + \frac{1}{\xi} S e_v \left. \frac{\operatorname{sh} S e_v \xi}{\operatorname{sh} S e_v} \right|_{\xi=1} \right]; \\ j_{c,s} &= -\frac{2D_v}{d} \rho_g (C_p - C_s) [S e_v \operatorname{cth} S e_v - 1]. \end{aligned} \quad (16)$$

Для условий, при которых $S e_v \gg 1$, формула (16) принимает вид

$$j_{c,s} = \rho_g (C_p - C_s) \sqrt{D_v k_v F_v}. \quad (17)$$

Величина C_s находится из условия, что $j_{c,s}$ равна плотности массового потока в газовой фазе, определяемого формулой, аналогичной для плотности теплового потока по закону Ньютона-Рихмана:

$$j_{c,g} = \frac{D_g N u}{d} \rho_g C_s = \beta_g \rho_g C_s, \quad (18)$$

где D_g — коэффициент диффузии паров углерода в газовой фазе, $\text{м}^2/\text{с}$.

Из равенства $j_{c,s} = j_{c,g}$ имеем уравнение для определения C_s

$$\rho_g (C_p - C_s) \sqrt{D_v k_v F_v} = \frac{D_g N u}{d} \rho_g C_s. \quad (19)$$

Решая (19) относительно C_s , получим

$$C_s = C_p \frac{\sqrt{D_v k_v F_v}}{\sqrt{D_v k_v F_v} + \frac{D_g N u}{d}}. \quad (20)$$

Подставим C_s из (20) в (19) и представим формулу плотности массового потока углерода и, следовательно, скорости сублимации в виде

$$W_C = j_{c,g} = \left[\frac{1}{\sqrt{D_v k_v F_v}} + \frac{D_g N_u}{d} \right]^{-1} \rho_g C_p . \quad (21)$$

Отметим, что (21) описывает W_C для $Se_v >> 1$. В более общем виде формула для скорости сублимации получится используя (16) и (18)

$$W_C = j_{c,g} = \left[\frac{d}{2D_v [Se_v cth Se_v - 1]} + \frac{d}{DNu} \right]^{-1} \rho_g C_p \quad (22)$$

или

$$W_C = j_{c,g} = \left[\frac{1}{\beta_{ef,v}} + \frac{1}{\beta_g} \right]^{-1} \rho_g C_p , \quad (23)$$

$$\beta_{ef,v} = \frac{2D_v}{d} [Se_v cth Se_v - 1] , \quad (24)$$

где β — коэффициент массообмена, м/с.

Проведем анализ (22) и (23) для случаев: 1) $\beta_{ef,v} >> \beta_g$, 2) $\beta_{ef,v} << \beta_g$. В первом случае процесс сублимации определяется внешним диффузионным сопротивлением и скорость сублимации

$$W_C = j_{c,g} = \frac{D_g N_u}{d} \rho_g C_p . \quad (25)$$

Во втором случае — скорость сублимации углеродной частицы определяется кинетикой внутренних процессов, то есть

$$W_C = \beta_{ef,v} \rho_g C_p .$$

Поэтому можно предположить, что углерод при высокой температуре сублимирует и сгорает в окрестности частицы в диффузионном режиме, то есть процесс лимитируется диффузией кислорода в зону горения. Атомы углерода подводятся к внешней поверхности за счет интенсивных процессов самодиффузии внутри пористой структуры частицы. Режим сублимации также диффузионный, о чем свидетельствует линейная зависимость массы сублимируемого углерода от скорости потока (рис. 2). Сравним полученный результат с временем горения углеродной частицы, которое рассчитывалось в предположении диффузионного режима при температуре равной 4500 К

[8]. Используя значение коэффициента диффузии равное $3,2 \cdot 10^{-3}$ м²/с, концентрацию кислорода равную 50%, массу частицы $1,35 \cdot 10^{-8}$ кг, диаметр частицы 30 мкм, получим время выгорания частицы равное $4,2 \cdot 10^{-3}$ с. Из экспериментов [8] находим время горения частицы размером 30 мкм, которое равно $3,9 \cdot 10^{-3}$ с.

Отсюда следует, что расчетное время горения частицы углерода согласуется с экспериментальным значением и со временем сублимации частицы при тех же условиях. Поэтому можно предположить следующий механизм горения углерода при высокой температуре. Углерод при высокой температуре сублимирует и сгорает в окрестности частицы в диффузионном режиме, то есть процесс лимитируется диффузией кислорода в зону горения. Атомы углерода подводятся к внешней поверхности за счет интенсивных процессов самодиффузии внутри пористой структуры частицы.

Обработка результатов экспериментов позволила установить, что в диапазоне температуры 2500-4500 К скорость самодиффузии возрастает более, чем на два порядка и поэтому ее необходимо учитывать при расчете процессов горения в форсированных режимах.

Таким образом, выбор углеродных частиц, например, нефтяного кокса в качестве одного из основных компонентов топлива для импульсного генератора плазмы представляется разумным на основании его кинетических характеристик горения с учетом необходимости введения легкоионизирующейся присадки.

Литература

1. Оценочные характеристики по выбору горючего для МГД -установки «Памир-2Ф». Отчет ОГУ по теме 01.03.607. // Одесса.: ОГУ. — 1988. 56 с.
2. Хзмалиян Д.М., Коган Я.А. Теория горения и топочные устройства. — М.: Энергия. — 1976. — 287 с.
3. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. — М.: МГУ. — 1957. — 442 с.
4. Исследование кинетических параметров активизированных угольных частиц в различных средах для условий камер сгорания генераторов плазмы. // Отчет ОГУ по теме 01.03.608. — Одесса.: ОГУ. ГР 0187008653. — 1988. — 52 с.
5. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоиздат. — 1983. — 173 с.
6. Калинчак В.В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмена углеродных частиц с газами. // ИФЖ. — 2001. — т. 74., №2. — С. 51-55.
7. Калинчак В.В., Садковский В.И., Харлампиева Н.А. Влияние внутренней диффузии на критические условия и характеристики высоко- и низ-

- котемпературных состояний углеродной частицы. // ТВТ. — 1997. — т. 35., №1. — С. 73-79.
8. Драган Г.С. Термодинамика и электродинамика межфазных взаимодействий в плазме продуктов сгорания металлизированных составов, твердых и газообразных топлив: Дисс... д-ра физ. — мат. наук: 01.04.14. — Одесса, 2004. — 337с.

Г. С. Драган, О. М. Зуй, В. В. Калинчак, В. В. Курятников

**Сублімація шпаристих частинок вуглецю
у високотемпературній плазмовій течії**

АНОТАЦІЯ

Проведено експериментальне дослідження процесів сублімації вуглецю в інертному середовищі при температурі 4500 К. Встановлено, що сублімація вуглецю відбувається в дифузійному режимі. Запропонована розрахункова модель сублімації шпаристої сферичної частинки вуглецю при високій температурі з урахуванням поверхневих та внутрішніх процесів сублімації та самодифузії. Показано якісне погодження результатів розрахунку з експериментальними значеннями по сублімації частинок графіту в потоці плаズмотрона.

Dragan G. S., Zuy O. N., Kalinchak V. V., Kuraytnikov V. V.
Carbon porous particles sublimation in high-temperature plasma jet

SUMMARY

The experimental research of a processes of carbon sublimation in the inert medium at temperature 4500 K is represented. Sublimation of carbon flows past in a diffusion mode is shown. The model of sublimation of a carbon porous spherical particle is offered at high temperature in view of the surface and inside porous processes of sublimation and a self-diffusion. The qualitative consent of calculation results with the experimental data on carbon particles sublimation in a plasma jet generator is shown.