

В.В. Калинин

## ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦЫ

Выведены аналитические выражения для критических диаметров, ограничивающих область высокотемпературных режимов тепло- и массообмена частицы при параллельных реакциях на ее поверхности. Установлено, что излучение в области больших размеров приводит к увеличению критического диаметра (воспламенение) с ростом начальной температуры частицы. Получены формулы, связывающие температуру горения с диаметром частицы. Детально исследовано влияние режимных условий на критические диаметры частицы, при которых происходит ее самопроизвольное (вынужденное) потухание и воспламенение. Получен критерий, определяющий предельные значения температуры газа и содержания окислителя в нем, ниже которых невозможно горение частицы. Изучены условия вырождения критических параметров гетерогенного воспламенения и потухания частицы.

Критические параметры тепло- и массообмена (ТМО) частицы при протекании на ее поверхности химических реакций определяют самопроизвольные и вынужденные переходы с высокотемпературных на низкотемпературные стационарные состояния и наоборот. Особый интерес представляет вопрос о механизме и характеристиках самопроизвольного потухания частицы, которое происходит в результате увеличения коэффициентов тепло- и массообмена и достижения ими критических значений в процессе квазистационарного горения [1, 2]. Влияние излучения и схемы реакции на критические параметры ТМО изучено недостаточно. В [3] рассматривается влияние излучения только на параметры гетерогенного воспламенения частицы. При этом не затрагивается вопрос о самопроизвольном и вынужденном потухании и не исследуются условия вырождения критических условий воспламенения и потухания частицы. Приближения, принятые в работе [3]: кинетическая область протекания гетерогенной реакции, разложение аррениусовской экспоненты по методу Франк-Каменецкого, не позволяют получить корректных результатов для критических режимов ТМО, определяющих гетерогенное потухание частицы.

В данной работе без указанных приближений рассматривается влияние излучения на критические условия самопроизвольного и вынужденного потухания и воспламенения угольной частицы при двух параллельных реакциях на ее поверхности. Используется метод, примененный в [4] и позволивший получить новые качественные и количественные результаты по влиянию излучения на критические параметры гетерогенного горения частицы при одной реакции на ее поверхности:  $C + O_2 = CO_2$ .

В [4] установлено, что гетерогенное горение осуществляется в интервале размеров, ограниченном критическими диаметрами. Нижняя граница определяется критическим диаметром частицы, при котором происходит ее самопроизвольное или вынужденное потухание, верхняя — критическим диаметром, при котором возможно только вынужденное потухание. Теплопотери излучением также обуславливают увеличение критического диаметра частицы, при котором происходит воспламенение в области больших размеров, с ростом ее начальной температуры. Неучет в [4] второй реакции ( $2C + O_2 = 2CO$ ) приводит к существенному сужению интервала размеров частиц, когда возможен высокотемпературный режим, и к завышенным значениям периода индукции по сравнению с экспериментальными данными [5], полученными для кокса антрацита. Несложно показать, что учет третьей гетерогенной реакции  $C + CO_2 = 2CO$  при нормальном давлении в воздухе и содержании окислителя  $C_{ок} = 0,23$  слабо влияет на характеристики гетерогенного горения углеродной частицы.

В данной работе предполагается, что на поверхности частицы протекают параллельно две реакции с образованием газообразных продуктов:  $C + O_2 = CO_2$ ,  $2C + O_2 = 2CO$ . В качестве объекта исследования взят антрацит, для которого имеются достаточно надежные значения термокинетических свойств [6]. Анализ проводится методом численного решения уравнений нестационарного ТМО и химической кинетики и аналитического использования условий устойчивости стационарных режимов.

При записи дифференциальных уравнений, описывающих изменение температуры и диаметра частицы, используются упрощающие предположения:  $a_2/a_1 \gg 1$ ,  $D/a_1 \gg 1$ ,  $D/a_1$ , где  $a_1$ ,  $a_2$  — температуропроводность частицы и газа,  $D$  — коэффициент диффузии окислителя. Поэтому характерные времена установления температурных и концентрационных полей в газе значительно меньше, чем в частице. Это позволяет для тепловых и массовых потоков взять решения стационарных уравнений теплопроводности и диффузии, записанных для газовой фазы. В центре частицы градиент температуры равен нулю, а на поверхности пропорционален отношению  $\lambda_2/\lambda_1 \ll 1$ , где  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  — коэффициент теплопроводности частицы и газа. Следовательно, можно пренебречь зависимостью температуры от координаты внутри частицы. При этих предположениях уравнения нестационарного ТМО и химической кинетики можно представить в виде

$$\frac{1}{6} c_1 \rho_1 \dot{a} \frac{dT_1}{dt} = Q_x - Q_\tau, T_1(t=0) = T_n, \quad (1)$$

$$\frac{d(d)}{dt} = -\frac{2\rho_2}{\rho_1} C_{ок} \left( \sum_{i=1}^2 \Omega_i K_i \right) \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^2 K_i}{\beta} \right)^{-1}, d(t=0) = d_n, \quad (2)$$

$$Q_\tau = Q_{мк} + Q_n, Q_n = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_{ст}^4),$$

$$Q_{мк} = \alpha (T_1 - T_2), \alpha = \lambda_2 Nu / d,$$

$$Q_x = \left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right) \rho_2 C_{ок} \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^2 K_i}{\beta} \right)^{-1},$$

$$\beta = D Nu / d, D = a_2 = \lambda_2 / (c_2 \rho_2),$$

$$\lambda_2 = \lambda_{20} (T_*/T_0)^{0.75}, \rho_2 = \rho_{20} (T_0/T_*), c_2 = 1185 + 0,125(T_* - T_0).$$

Здесь  $Q_x$  — поверхностная мощность тепловыделения за счет химических реакций;  $Q_\tau$  — суммарная плотность теплового потока;  $Q_{мк}$  — плотность молекулярно-конвективного теплового потока;  $Q_n$  — плотность теплового потока излучением, Вт/м<sup>2</sup>;  $c_1$ ,  $c_2$  — удельная теплоемкость частицы и газа, Дж/(кг · К);  $\rho_1$  — плотность частицы;  $\rho_2$ ,  $\rho_{20}$  — плотность газа при  $T_*$  и  $T_0 = 1273$  К, кг/м<sup>3</sup>;  $d$  — диаметр частицы, м;  $t$  — время, с;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{ст}$  — температура частицы, газа и стенок камеры реакционной установки соответственно, К;  $C_{ок}$  — массовая концентрация окислителя в среде;  $\Omega_i$  — массовый стехиометрический коэффициент для первой и второй реакций;  $k_{01}$ ,  $k_{02}$  — предэкспоненциальные множители, м/с;  $E_1$ ,  $E_2$  — энергии активации реакций, Дж/моль;  $k_1$ ,  $k_2$  — константы скоростей химических реакций, м/с;  $\beta$  — коэффициент массообмена, м/с;  $\varepsilon$  — коэффициент черноты частицы;  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup> · К<sup>4</sup>) — постоянная Стефана — Больцмана;  $\alpha$  — коэффициент теплообмена, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  $\lambda_{20}$  — коэффициент теплопроводности газа при  $T_0 = 1273$  К, Вт/(м · К);  $q_1$ ,  $q_2$  — тепловые эффекты реакции

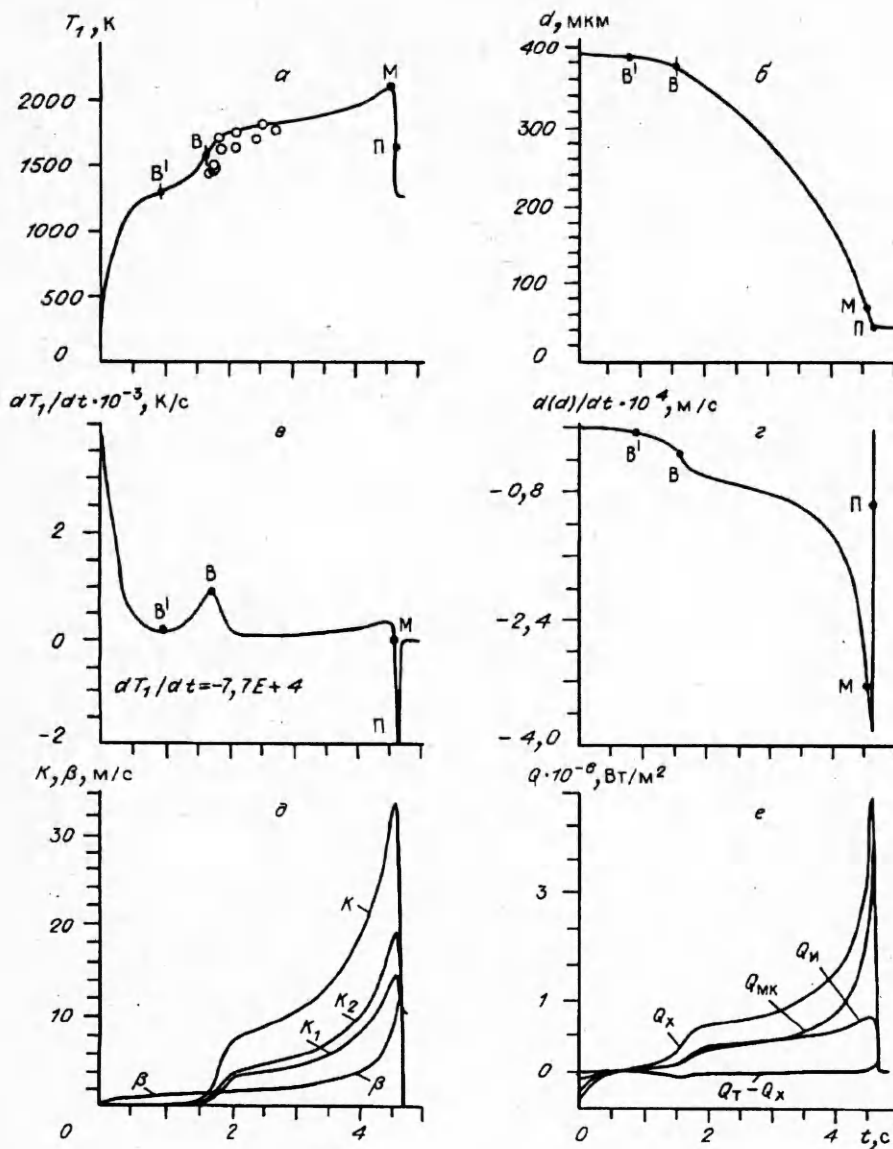


Рис. 1. Закономерности временных зависимостей температуры и диаметра углеродной частицы при учете теплообмена излучением и гетерогенных химических реакций  $C + O_2 = CO_2$ ,  $2C + O_2 = 2CO$ ;  $T_2 = T_{ст} = 1200$  К,  $d_n = 390$  мкм,  $\epsilon = 0,78$ ,  $C_{ок} = 0,23$ .  
 ○ — эксперимент [6]; точки В', В — воспламенение; П — потухание; М — максимальная температура горения.

на единицу массы окислителя, Дж/кг;  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Критерий Нуссельта определяется относительной скоростью движения частицы [2]

$$Nu = 2 + 0,54 Re^{0,5}, \quad Re = (ud)/\nu_2,$$

где  $Re$  — критерий Рейнольдса;  $u$  — относительная скорость движения частицы;  $\nu_2$  — коэффициент кинематической вязкости газа. В частном случае для частицы, неподвижной относительно газа,  $Nu = 2$ . Коэффициенты теплопроводности и диффузии, плотность и теплоемкость газа берутся при среднеарифметической температуре  $T_* = (T_1 + T_2)/2$ , тогда получаются наиболее близкие к точным значения для тепловых и массовых потоков [7].

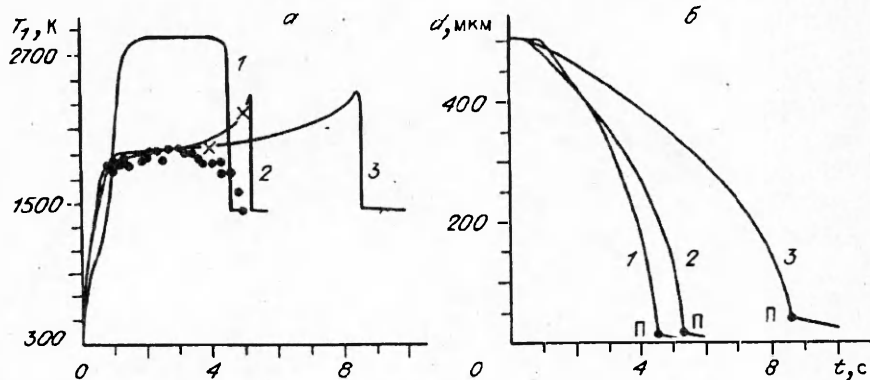


Рис. 2. Влияние теплообмена излучением и числа реакций на зависимости  $T_1(t)$  (а) и  $d(t)$  (б) углеродной частицы при ее воспламенении, горении и потухании;  $T_2 = 1400$  К,  $d_n = 505$  мкм,  $C_{ок} = 0,23$ .  
 1 — две реакции,  $\epsilon = 0$ ; 2 — две реакции,  $\epsilon = 0,76$ ,  $T_2 = T_{ст}$ ; 3 — одна реакция; ● — эксперимент для крупной частицы [5]; x — эксперимент для мелких частиц [5, 6].

Характеристики гетерогенного воспламенения, горения и потухания находятся из зависимостей  $T_1(t)$ ,  $dT_1/dt(t)$ ,  $d(t)$ ,  $d(d)/dt(t)$  (рис. 1). Период индукции характеризует выход процесса ТМО на квазистационарный высокотемпературный режим. Первый минимум на кривой  $dT_1/dt(t)$  при  $dT_1/dt > 0$  определяет начало выхода процесса ТМО на высокотемпературный режим (точка В') (рис. 1, а, б). Определяется период индукции как время, через которое положительное значение  $dT_1/dt$  достигает максимальной величины, т.е. выполняется условие  $d^2T_1/dt^2 = 0$ ,  $d^3T_1/dt^3 < 0$  (точка В). За предвоспламенительный период диаметр частицы изменяется слабо (рис. 1, б, г). До В' коэффициент массообмена намного больше константы скорости реакции — режим реагирования кинетический. В точке В константа скорости реакции ( $K = K_1 + K_2$ ) сравнивается с коэффициентом массообмена и начинается переход на высокотемпературный режим ТМО.

Затем происходит квазистационарное горение частицы,  $dT_1/dt \approx 0$ , в процессе которого  $K > \beta$  и  $Q_x \approx Q_r$ . Поэтому рост температуры горения и прохождение ее через максимум (точка М) определяются уменьшением диаметра частицы с течением времени. Действительно, в начале горения уменьшение диаметра приводит к росту  $Q_x$  (так как увеличивается  $\beta$  (рис. 1, д, е)) в большей степени, чем  $Q_{мк}$ , так как велико значение  $Q_{и}$ . В конце горения  $Q_{и}$  становится небольшим и  $Q_{мк}$  с уменьшением диаметра возрастает в большей степени, чем  $Q_x$  (рис. 1, е). Следует отметить, что соотношение между  $K$  и  $\beta$  таково ( $K/\beta \approx 4 \div 5$ , рис. 1, д), что не позволяет считать процесс горения протекающим в диффузионном режиме, как это общепринято.

После прохождения максимального значения температура частицы понижается по мере уменьшения ее диаметра. При достижении диаметра и температуры критических значений происходит самопроизвольное потухание (точка П), которое характеризует переход с высокотемпературного квазистационарного состояния на низкотемпературное. В момент потухания временная производная температуры ( $dT_1/dt < 0$ ) имеет минимальное значение  $d^2T_1/dt^2 = 0$ ,  $d^3T_1/dt^3 > 0$ . На кривой  $d(t)$  в точке П появляется излом, характеризующий переход к окислению частицы. Таким образом, по нестационарной модели самопроизвольное потухание определяется выполнением двух условий:  $dT_1/dt = 0$  (стационарность) и  $d^2T_1/dt^2 = 0$  (потеря устойчивости стационарности).

Диаметр самопроизвольно потухнувшей частицы  $d_n$  при схеме параллельных реакций почти вдвое меньше, чем при одной реакции (рис. 2). Учет

теплопотерь излучением приводит к увеличению  $d_n$ . Экспериментальные данные [5] по периоду индукции, времени и температуре горения хорошо описываются моделью, построенной на основе схемы двух параллельных реакций (см. рис. 1, а; 2, а). При расчетах для антрацита взяты следующие термокинетические константы:  $E_1 = 1400300$ ,  $E_2 = 1540000$  Дж/моль;  $K_{01} = 45000$ ,  $K_{02} = 130030$  м/с;  $q_1 = 10,1 \cdot 10^6$ ,  $q_2 = 6,8 \cdot 10^6$  Дж/(кг·О<sub>2</sub>). Несоответствие хода расчетных и экспериментальных температурных кривых в конце горения частицы объясняется неучетом третьей, эндотермической реакции  $C + CO_2 = 2CO$  и стефановского потока.

Выражения для критических параметров и температуры горения получаются в результате анализа условий стационарности  $dT_1/dt = 0$  и неустойчивости стационарных режимов ТМО ( $d^2T_1/dt^2 = 0$ ). Используя условие стационарности, из (1) найдем в явном виде зависимость стационарного диаметра  $d$  и коэффициентов тепло- и массообмена  $\alpha$ ,  $\beta$  от температуры частицы в явном виде

$$d = \frac{Nu\lambda_2}{\alpha} = \frac{NuD}{\beta} = \frac{\lambda_2(T_1 - T_2)Nu}{(A \pm \sqrt{A^2 - B})C_{ок}\rho_2 \left( \sum_{i=1}^2 q_i K_i \right)}, \quad (3)$$

где

$$A = 0,5(1 - A_1 - A_2); B = A_1 A_2;$$

$$A_1 = \frac{c_2(T_1 - T_2) \sum_{i=1}^2 K_i}{\left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right) C_{ок}}; A_2 = \frac{\varepsilon\sigma(T_1^4 - T_{ст}^4)}{C_{ок}\rho_2 \left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right)}. \quad (4)$$

Анализ зависимости  $d(T_1)$  совместно с условием потери устойчивости стационарного режима

$$\frac{\partial Q_x}{\partial T_1} \geq \frac{\partial Q_r}{\partial T_1} \quad (5)$$

позволяет вывести зависимость критического диаметра частицы, определяющего гетерогенное воспламенение, от ее начальной температуры и исследовать влияние диаметра частицы на температуру ее горения. Критические диаметры (коэффициенты тепло- и массообмена) находятся по экстремумам на кривой  $d(T_1)$ . Условие экстремума  $\partial d/\partial T_1 = 0$  или  $\partial\beta/\partial T_1 = 0$ ,  $\partial\alpha/\partial T_1 = 0$  эквивалентно касанию кривых  $Q_x(T_1)$  и  $Q_r(T_1)$ :

$$\frac{\partial Q_x}{\partial T_1} = \frac{\partial Q_r}{\partial T_1}. \quad (6)$$

Ветви, соединяющие точки воспламенения и потухания ( $B_1$  и  $\Pi_1$ ,  $B_2$  и  $\Pi_2$ ), описывают влияние начальной температуры частицы на критический диаметр воспламенения  $d_n^*(T_n)$  и определяются условием (5) (рис. 3). Кривая, соединяющая точки  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ , описывает зависимость  $d(T_r)$  в квазистационарном высокотемпературном режиме ТМО.

Теплопотери излучением при  $T_{ст} < T_2$  приводят к тому, что самопроизвольный переход на высокотемпературную ветвь  $T_r(d)$  осуществляется в интервале  $d_{b1} < d_n < d_{b2}$ , ограниченном критическими диаметрами воспламенения  $d_{b1}$  и  $d_{b2}$  (рис. 3, а). При увеличении  $T_{ст}$  и приближении к температуре газа  $T_2$  экстремумы для воспламенения и потухания вырождаются в точку перегиба, т.е. при  $T_{ст} = T_2$  переход на ветвь горения происходит для сколь

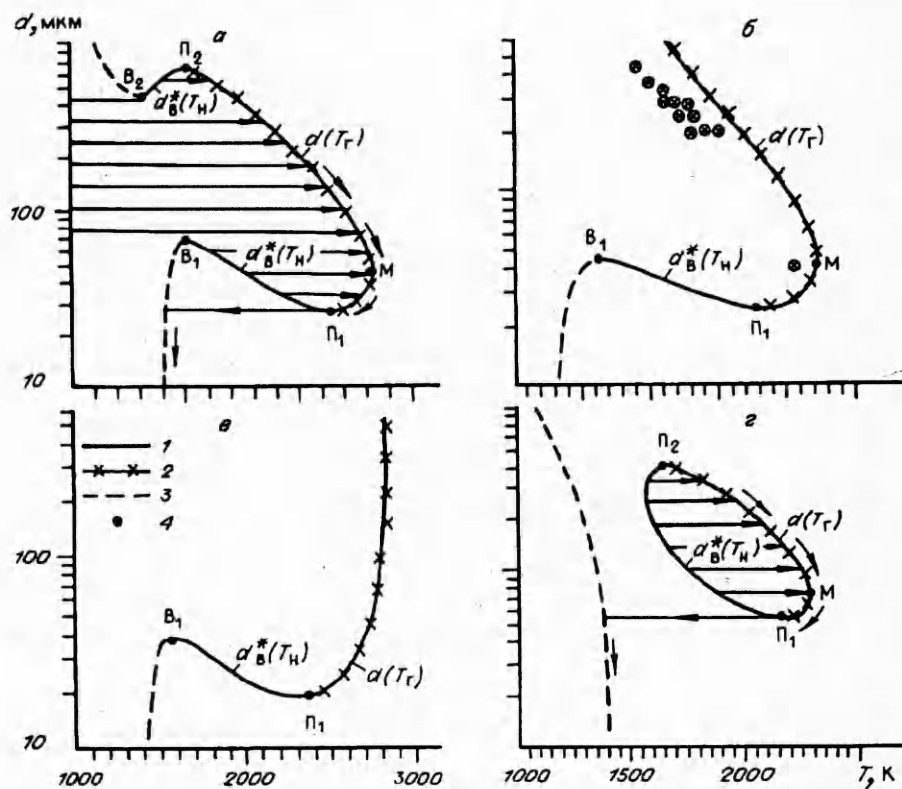


Рис. 3. Зависимость  $d(T_1)$  для стационарных высоко- и низкотемпературных состояний углеродной частицы;  $T_2 = 1400$  К,  $C_{ок} = 0,23$ .  
 а – две реакции,  $\epsilon = 0,78$ ,  $T_{ст} = 500$  К; б – две реакции,  $\epsilon = 0,78$ ,  $T_{ст} = T_2$ ; в – две реакции,  $\epsilon = 0$ ; г – одна реакция,  $\epsilon = 0,78$ ,  $T_{ст} = 500$  К; точки  $B_1, B_2$  – воспламенение,  $P_1, P_2$  – потухание; 1 –  $d^*(T_n)$  (неустойчивые стационарные состояния); 2 –  $d(T_1)$  – горение (точка М – максимальная температура горения); 3 –  $d(T_1)$  – окисление (устойчивые состояния); 4 – экспериментальные точки [5, 6].

угодно большой частицы (рис. 3, б). Аналогичная ситуация наблюдается без учета теплотерь излучением (рис. 3, в). В интервалах  $d_{n1} < d_n < d_{b1}$  и  $d_{b2} < d_n < d_{n2}$  переход на ветвь горения возможен при  $T_n > T_{b1}$  и  $T_n > T_{b2}$  соответственно.

После воспламенения уменьшение диаметра частицы в процессе горения приводит к увеличению температуры (показано стрелкой на рис. 3), так как величина  $Q_x$  растет за счет коэффициента массообмена в большей степени, чем теплотери теплопроводностью  $Q_{мк}$  при значительной доле  $Q_{из}$ . Затем  $T_r$  проходит через максимум (точка М) и достигает критического значения  $T_{ин}$ . Этой предельной температуре горения соответствует критический диаметр частицы, при котором она самопроизвольно потухает. Таким образом, зависимость температуры частицы от ее диаметра имеет гистерезисный характер.

Теплотери излучением при  $T_{ст} < T_2$  обуславливают рост  $d_b^*$  с увеличением начальной температуры частицы в области больших размеров  $d_{b2} < d_n < d_{n2}$  (см. рис. 3, а). При  $T_n < T_2$  такая зависимость  $d_b^*(T_n)$  объясняется уменьшением коэффициента теплообмена и, соответственно, плотности теплового потока теплопроводностью, в данном случае нагревающей частицу. При  $T_n > T_2$  уменьшается коэффициент массообмена и соответственно  $Q_x$ . Поэтому для выполнения условий  $Q_x = Q_r$  и (5) необходимо при увеличении диаметра частицы повысить ее начальную температуру.

Для мелких частиц  $d_{n1} < d_n < d_{b1}$  (точки  $\Pi_1$  и  $B_1$  на рис. 3, а) теплотери излучением относительно малы. С ростом диаметра частицы уменьшаются теплотери теплопроводностью. Поэтому воспламенение осуществляется при меньшей начальной температуре частицы. Однако без учета теплотери излучением величины  $d_{b1}$ ,  $d_{n1}$ ,  $d_{s1}^*$  меньше, что свидетельствует о роли теплотери излучением даже для мелких частиц (см. рис. 3, в).

Для одной реакции (рис. 3, з) при тех же условиях, что и на рис. 3, а, в результате теплотери излучением самопроизвольного перехода на высокотемпературную ветвь не отмечено.

Аналитические выражения для зависимости критического диаметра воспламенения частицы от ее начальной температуры получаются из формулы (3). В области крупных частиц  $d_{b2} < d_n < d_b^*$ , если начальная температура частицы и температура стенок меньше температуры газа ( $T_{1b2} < T_n < T_2$ ,  $T_{cr} < T_2$ ), теплотери излучением больше химического тепловыделения. В этом случае  $A$  отрицательно, так как  $A_2 > 1$ ,  $A_1 > 0$ , и зависимость критического диаметра воспламенения от начальной температуры частицы имеет вид

$$d_b^* = \frac{DNu \left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right) C_{ок} \rho_2}{\left( \sum_{i=1}^2 K_i \right) \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_{cr}^4)} \left( \sqrt{(A')^2 + B'} - A' \right), \quad T_{1b2} < T_n < T_2, \quad (7)$$

$$A' = 0,5(A_2 - 1 - A_1'), \quad B' = A_1 A_2',$$

$$A_1' = \frac{c_2(T_2 - T_n) \sum_{i=1}^2 K_i}{\left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right) C_{ок}}, \quad A_2' = \frac{\varepsilon \sigma (T_n^4 - T_{cr}^4)}{C_{ок} \rho_2 \left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right)},$$

$$i = 1, 2, \quad K_1 = K_{01} \exp(-E_1/RT_n), \quad K_2 = K_{02} \exp(-E_2/RT_n).$$

В области  $d_b^*(T_n = T_2) \leq d \leq d_{n2}$ , если начальная температура частицы больше температуры газа, а температура стенок меньше, теплотери излучением меньше тепловыделения. В этом случае в (3) величина  $A$  положительная, так как  $A_2 < 1$ , тогда

$$d_b^* = \frac{\lambda_2 Nu \left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right) C_{ок}}{c_2 \left( \sum_{i=1}^2 K_i \right) \varepsilon \sigma (T_n^4 - T_{cr}^4)} \left( A - \sqrt{A^2 - B} \right), \quad (8)$$

где  $A$  и  $B$  выражаются формулами (4) при замене  $T_1$  на  $T_n$ .

Из (8), полагая  $T_n = T_2$ , находим промежуточный диаметр крупной частицы

$$d_b^*(T_n = T_2) = \frac{DNu}{\sum_{i=1}^2 K_i} \left[ \frac{\sum_{i=1}^2 (K_i q_i) C_{ок} \rho_2}{\varepsilon \sigma (T_2^4 - T_{cr}^4)} - 1 \right],$$

$$K_i = K_{oi} \exp(-E_i/RT_2).$$

В области  $d_{n1} < d_n < d_{n1}$  теплотери излучением всегда намного меньше химического тепловыделения, а  $T_2 < T_{1b} < T_n < T_{1n1}$ . Для этого случая величина  $d_n^*$  уменьшается с ростом  $T_n$  по закону

$$d_n^* = \frac{\lambda_2(T_n - T_2)Nu}{(A + \sqrt{A^2 - B})C_{ок}\rho_2 \left( \sum_{i=1}^2 q_i K_i \right)}, \quad (9)$$

где  $A$  и  $B$  выражаются формулами (4) при замене  $T_1$  на  $T_n$ . При  $\epsilon = 0$  формула (9) переходит в выражение, приведенное в [6]. Крайние значения начальной температуры частицы в (7) — (9) не могут быть выше предельных температур горения  $T_{1n2}$  и  $T_{1n1}$ .

Влияние диаметра частицы на ее температуру горения в интервале, ограниченном значениями  $T_{1n2}$  и  $T_{1n1}$ , описывается формулой

$$d = \frac{\lambda_2(T_r - T_2)Nu}{(A_r \mp \sqrt{A_r^2 - B_r})\rho_2 C_{ок} \left( \sum_{i=1}^2 q_i K_i \right)}, \quad (10)$$

$$A_r = 0,5(1 - A_1 - A_2), \quad B_r = A_1 A_2,$$

$$A_1 = \frac{c_2(T_r - T_2) \sum_{i=1}^2 K_i}{C_{ок} \left( \sum_{i=1}^2 q_i K_i \right)}, \quad A_2 = \frac{\epsilon\sigma(T_r^4 - T_{cr}^4)}{\rho_2 C_{ок} \left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right)}.$$

Максимальное значение температуры горения  $T_{r,M}$  и соответствующий ему диаметр частицы  $d_M$  (точка  $M$  на рис. 2, 3) находятся из условия  $\partial T_1 / \partial \beta = 0$  или  $\partial T_1 / \partial \alpha = 0$ , которое приводит к выражению  $A_r^2 = B_r$ . Используя (10), получим

$$T_{r,M} = T_2 + \frac{C_{ок} \sum_{i=1}^2 q_i K_i}{c_2 \sum_{i=1}^2 K_i} \left[ 1 - \sqrt{\frac{\epsilon\sigma(T_{r,M}^4 - T_{cr}^4)}{\left( \sum_{i=1}^2 q_i K_i \right) C_{ок} \rho_2}} \right]^2,$$

$$d_M = \frac{DNu}{\sum_{i=1}^2 K_i} \left[ \sqrt{\frac{\left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right) C_{ок}}{\left( \sum_{i=1}^2 K_i \right) c_2 (T_{r,M} - T_2)}} - 1 \right]^{-1}.$$

Теплотери излучением обуславливают влияние на температуру горения диффузионного и кинетического факторов. Расчет  $T_r$  по приведенным формулам с учетом зависимости коэффициентов переноса и плотности газа от температуры находится в хорошем согласии с экспериментальными данными и результатами расчета по нестационарной модели.

Предельные значения температуры горения ( $T_{1n1}$ ,  $T_{1n2}$ ), зависимости критических диаметров воспламенения, самопроизвольного и вынужденного потухания находятся из совместного решения (3) и уравнения, получаемого при использовании условия (6). Без учета температурной зависимости свойств для случая двух параллельных реакций имеем



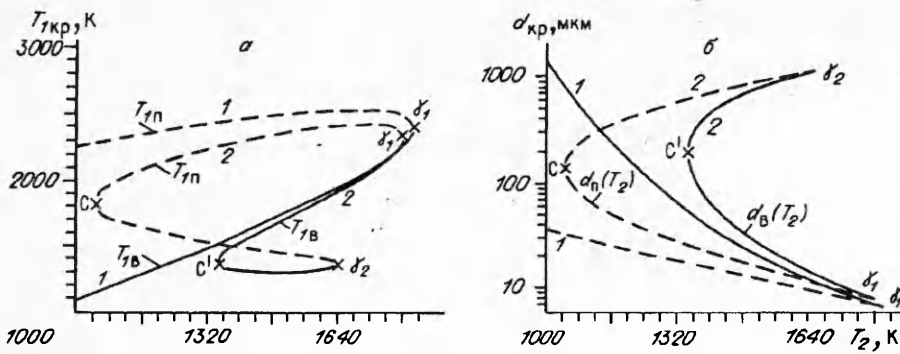


Рис. 4. Влияние излучения на критические температуры и диаметры частицы, определяющие воспламенение, вынужденное и самопроизвольное потухание.  
 1 -  $\epsilon = 0$ ; 2 -  $\epsilon = 0,78$ ,  $T_{c1} = 500$  К; — — воспламенение, - - - - потухание.

$$C_{ок} \rho_2 \frac{\left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i E_i \right) \left( \beta + \sum_{i=1}^2 K_i \right) - \left( \sum_{i=1}^2 q_i K_i \right) \left( \sum_{i=1}^2 K_i E_i \right)}{\left( \beta + \sum_{i=1}^2 K_i \right)^2 RT_1^2} = \beta c_2 \rho_2 + 4\epsilon \sigma T_1^3, \quad (11)$$

$$\beta = \frac{DNu}{d} = \frac{(A \pm \sqrt{A^2 - B}) \left( \sum_{i=1}^2 K_i q_i \right) C_{ок}}{c_2 (T_1 - T_2)}$$

Величины для  $A$  и  $B$  определяются формулами (4).

С учетом температурной зависимости свойств газа, принимая  $T_* = 0,5(T_1 + T_2)$ , из условия неустойчивости стационарности режима ТМО получим уравнение, определяющее зависимость критических температур частицы от температуры газа:

$$C_{ок} \rho_2 \frac{\beta \sum_{i=1}^2 q_i K_i}{\left( \beta + \sum_{i=1}^2 K_i \right)} \left\{ \left[ \left( 1 + \frac{\sum_{i=1}^2 K_i}{\beta} \right)^{-1} \frac{\sum_{i=1}^2 K_i}{\beta} \left[ \frac{n+1}{T_1 + T_2} - \frac{\sum_{i=1}^2 K_i E_i}{RT_1^2 \sum_{i=1}^2 K_i} \right] - \right. \right.$$

$$\left. - \frac{1}{T_1 + T_2} + \frac{\sum_{i=1}^2 q_i K_i E_i}{\left( \sum_{i=1}^2 d_i K_i \right) RT_1^2} \right\} = \beta c_2 \rho_2 \left[ 1 + n \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \right] + 4\epsilon \sigma T_1^3, \quad (12)$$

$n = 0,75$ . В (12) коэффициент массопереноса определяется выражением (3).

На рис. 4, а приведены зависимости критических температур частицы, определяющих ее воспламенение и потухание, от температуры газа. С увеличением температуры газа происходит как увеличение, так и уменьшение значений  $T_{1n}$  и  $T_{1b}$ . Для воспламенения при заданной температуре газа имеются две критические температуры частицы: меньше температуры газа или больше. В первом случае тепловой поток теплопроводностью направлен от частицы, во втором — к частице.

Подставив полученные величины  $T_{1b}$  и  $T_{1n}$  в (3), получим зависимости критических диаметров воспламенения и потухания от температуры газа (рис. 4, б). Без учета теплотерь излучением ( $\epsilon = 0$ ) уменьшение темпера-

туры газа приводит к монотонному росту  $d_b$  и  $d_n$  (рис. 4, б, кривые 1). При наличии излучения ( $\epsilon = 0,78$ ) существуют предельные температуры газа  $T_{2c}$  и  $T_{2c'}$  (точки С и С' на рис. 4, а), ниже которых невозможно воспламенение частиц только за счет изменения их диаметра. Если данные по критическим условиям воспламенения и потухания представить в координатах температуры воспламенения и потухания ( $T_{2в}$  и  $T_{2п}$ ) от диаметра частицы, то  $T_{2c}$  и  $T_{2c'}$  будут соответствовать точкам минимума на кривых  $T_{2кр}(d)$ . Используя условие минимума на кривых  $T_{2кр}(d)$  и  $T_{2кр}(d)$  в виде  $\partial T_2 / \partial d = 0$  или  $\partial T_{2кр} / \partial \beta = 0$ , можно получить зависимость предельных температур от режимных условий и свойств.

Для определения предельных критических температур газа воспользуемся условиями стационарности ( $Q_T = Q_{T_1}$ ,  $\partial T_{2кр} / \partial \beta = 0$ ) и неустойчивости стационарности режима ТМО ( $\partial Q_x / \partial T_1 = \partial Q_T / \partial T_1$ ). Из условия  $Q_x = Q_T$  имеем

$$T_2 = T_1 + \frac{1}{\beta c_2 \rho_2} \epsilon \sigma (T_1^4 - T_{ст}^4) - \frac{C_{ок}}{c_2} \frac{\sum_{i=1}^2 q_i K_i}{\left(\beta + \sum_{i=1}^2 K_i\right)}. \quad (13)$$

Используя условие  $\partial T_2 / \partial \beta = 0$ , получим

$$0 = -\frac{\epsilon \sigma (T_1^4 - T_{ст}^4)}{\beta^2 c_2 \rho_2} + \frac{C_{ок} \left(\sum_{i=1}^2 q_i K_i\right)}{c_2 \left(\beta + \sum_{i=1}^2 K_i\right)^2} + \frac{\partial T_1}{\partial \beta} \times$$

$$\times \left\{ 1 + \frac{4 \epsilon \sigma T_1^3}{\beta c_2 \rho_2} - \frac{C_{ок} \left[ \left(\sum_{i=1}^2 K_i q_i E_i\right) \left(\beta + \sum_{i=1}^2 K_i\right) - \left(\sum_{i=1}^2 K_i q_i\right) \left(\sum_{i=1}^2 K_i E_i\right) \right]}{c_2 R T_1^2 \left(\beta + \sum_{i=1}^2 K_i\right)^2} \right\}.$$

Учитывая, что выражение в фигурных скобках равно нулю, так как выполнение условия  $\partial Q_x / \partial T_1 = \partial Q_T / \partial T_1$  приводит к формуле (11), получим критерий, определяющий предельные критические температуры газа:

$$\frac{\epsilon \sigma (T_{1кр}^4 - T_{ст}^4)}{\left(\sum_{i=1}^2 q_i K_i\right) \rho_2 C_{ок}} = \left( \frac{\sum_{i=1}^2 K_i}{\beta} + 1 \right)^{-2}, \quad (14)$$

где  $T_{1кр}$  — критическая температура частицы, соответствующая предельной температуре газа.

Для кинетической области ( $\sum_{i=1}^2 K_i \ll \beta$ ) теплотери излучением равны химическому тепловыделению, и критическая температура частицы равна температуре газа. В этом случае предельные температуры газа находятся из решения трансцендентного уравнения

$$\epsilon \sigma (T_{2c}^4 - T_{ст}^4) = \left( \sum_{i=1}^2 q_i K_i \right) C_{ок} \rho_2,$$

где  $K_i = K_{oi} \exp(-E_i/RT_{2c})$ .

В случае одной реакции с учетом конечности скорости массопереноса предельные температуры частицы, газа и диаметры частицы, соответствующие им, находятся из решения системы уравнений

$$\frac{\varepsilon\sigma T_1^2(E_1/R)}{c_1\rho_2K_1} \left(1 - \frac{T_{cr}^4}{T_1^4} - \frac{4RT_2}{E_1}\right) \left(\sqrt{\frac{q_1C_{ок}\rho_2K_1}{\varepsilon\sigma(T_1^4 - T_{cr}^4)}} - 1\right) = 1,$$

$$\frac{\varepsilon\sigma T_1^2(E_1/R)d}{\lambda_2Nu} \left(1 - \frac{T_{cr}^4}{T_1^4} - \frac{4RT_2}{E_1}\right) = 1, \quad (15)$$

$$T_2 = T_1 + \frac{\varepsilon\sigma d}{\lambda_2Nu} (T_1^4 - T_{cr}^4) - \frac{q_1C_{ок}\rho_2d}{\lambda_2Nu} \left(\frac{1}{K_1} + \frac{d}{DNu}\right)^{-1}.$$

Для кинетической области протекания гетерогенной реакции, учитывая, что  $T_{2c} = T_1$ , получим из (15)

$$K_R \left(1 - \frac{T_{cr}^4}{T_2^4} - \frac{4RT_2}{E_1}\right) = 1, \quad (16)$$

где  $K_R = \varepsilon\sigma T_2^2 E_1 d / (R\lambda_2 Nu)$  — критерий радиационного теплообмена, введенный в [3]. Условие (16) для определения предельных температур более точно, чем полученное в [3] в виде

$$K_R(1 - T_{cr}^4/T_2^4) = 1.$$

Расчеты по формулам (11), (13), (14) и (16) показывают, что для двух реакций предельные температуры газа и соответствующие им диаметры частицы меньше, чем для одной реакции. Увеличение концентрации окислителя приводит к уменьшению предельных температур в большей степени, чем рост температуры стенок.

Критические условия воспламенения и потухания при учете теплотерь излучением вырождаются в области больших и малых частиц (точки  $\gamma_1, \gamma_2$  на рис. 4). Вырождение критических условий хорошо проявляется на кривых зависимостей параметров процесса ( $T_2, T_{cr}, n_{ок}$ ) от стационарной температуры частицы, найденных из условия определения  $Q_x = Q_r$ . На кривой зависимости температуры газа от стационарной температуры частицы экстремумы, определяющие воспламенение и потухание, вырождаются в точку перегиба при приближении диаметра частицы к  $d_{\gamma_1}$  и  $d_{\gamma_2}$ . Аналогично можно проследить вырождение экстремумов на кривых  $d(T_1)$  при приближении температур газа к  $T_{\gamma_1}$  и  $T_{\gamma_2}$ . Параметры вырождения критических условий гетерогенного воспламенения и потухания находятся из уравнения  $\partial^2 d / \partial T_1^2 = 0$  или  $\partial^2 T_2 / \partial T_1^2 = 0$ , которое решается совместно с уравнениями  $Q_x = Q_r$  и  $\partial d / \partial T_1 = 0$  или  $\partial T_2 / \partial T_1 = 0$ .

Эквивалентная система уравнений получается из условий Семенова, дополненных равенством ускорений изменения  $\bar{Q}_x$  и  $\bar{Q}_r$  с температурой частицы:

$$Q_x = Q_r, \quad \partial Q_x / \partial T_1 = \partial Q_r / \partial T_1, \quad \partial^2 Q_x / \partial T_1^2 = \partial^2 Q_r / \partial T_1^2. \quad (17)$$

В явном виде параметры вырождения удается получить только в случае пренебрежения теплотерями излучением и температурной зависимости свойств газа [1].

Решение системы (17) показывает, что характеристики вырождения критических условий воспламенения и потухания существенно зависят от содержания окислителя. Особенно чувствительным параметром являются диаметры частицы  $d_{\gamma_1}$  и  $d_{\gamma_2}$ . Для двух реакций увеличение  $C_{ок}$  с 0,23 до 0,35

вызывает рост  $d_{\gamma_2}$  от 1230 до 3120 мкм и уменьшение  $d_{\gamma_1}$  от 8 до 2,57 мкм. Для модели с одной реакцией такое же изменение  $C_{ок}$  приводит к росту  $d_{\gamma_2}$  от 730 до 2200 мкм. Снижение температуры стенок практически не влияет на  $d_{\gamma_1}$  и увеличивает  $d_{\gamma_2}$ .

Таким образом, показано, что учет теплообмена излучением и протекания второй реакции приводит к качественно и количественно новым закономерностям гетерогенного воспламенения, потухания, горения и вырождения критических условий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин В.В., Орловская С.Г. // ИФЖ. — 1988. — 55, № 2. — С. 232.
2. Орловская С.Г., Калинин В.В. Критические режимы тепло- и массообмена при параллельных реакциях на поверхности частицы // ФГВ. — 1990. — 26, № 1. — С. 115.
3. Блошенко В.М., Хайкин В.И. Роль теплопотерь излучением в процессе воспламенения частиц металлов // Там же. — 1975. — 11, № 5. — С. 738.
4. Калинин В.В., Орловская С.Г., Калинин А.И. // ИФЖ. — 1992. — 62, № 3. — С. 436.
5. Бабий В.И., Куваев Ю.С. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. — М.: Энергоиздат, 1986.
6. Практическая теория горения / Под ред. В.В. Померанцева. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
7. Дубинский А.В., Калинин В.В., Чесноков М.Н. Физика аэродисперсных систем. — Киев — Одесса, 1991. — Вып. 34.

270074, г. Одесса,  
Госуниверситет

Поступила в редакцию 9/VI 1993,  
после доработки — 25/XI 1993

УДК 531.3:542.921

О.Ф. Шленский

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ДОСТИЖИМЫХ ПЕРЕГРЕВОВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ

Для определения температур достижимых перегревов конденсированных веществ в процессе их терморазложения предложено использовать контактные методы термического анализа, позволяющего получить наиболее высокие скорости нагрева образцов до постоянной температуры, при которой производятся испытания в изотермических условиях. Приведены результаты определений предельных температур терморазложения ряда веществ полимерного и неполимерного строения. Выполнено сопоставление с литературными данными, которые показывают удовлетворительную точность методики испытаний.

Для оптимизации интенсивных химических технологий, например плазмохимических, необходимо знание кинетических параметров терморазложения перерабатываемых продуктов в условиях быстрого нагрева, а также реакций взаимодействия между собой и теплоносителем. Это дает возможность выполнять тепловые и технологические расчеты, проводить проектирование основных узлов реакторов, определять размеры трактов подвода и отвода продуктов, параметры потока плазмы и т.д. Технологические задачи приходится решать при выборе режимов взаимодействия потоков газа с материалом тепловой защиты летательных аппаратов, при взаимодействии материалов во время термической обработки с пламенами, потоками продуктов сгорания газогенераторов и горелок, излучением лазера (резка, сварка, закалка и т.п.).

При математическом моделировании указанных процессов помимо обычных параметров кинетики терморазложения (энергии активации, частотного фактора, числа стадий реакции, порядков реакций) часто возникает необходимость учитывать температуру достижимых перегревов материалов и

© О.Ф. Шленский, 1994.