

ций в исследованных диапазонах параметров водородно-воздушных объемов имеет место энергетическое подобие.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. При воспламенении водородно-воздушной смеси в свободных объемах до 86 м<sup>3</sup> слабым источником переход медленного горения в детонацию не наблюдается. Вместе с тем обнаружено, что для  $V_0 = 82 \div 86$  м<sup>3</sup> видимая скорость пламени прогрессивно увеличивается во времени и достигает максимальной величины 105 м/с при концентрации водорода 35%. Экстраполяция показывает, что в объемах >500 м<sup>3</sup> видимая скорость пламени может достигнуть скорости звука в исходной смеси, создавая предпосылки для перехода в детонацию.

2. При иницировании смеси с помощью ТНТ массой до 190 г горение в свободном объеме переходит в детонацию при концентрации водорода 20—62%. Минимальное значение  $M = 1,86$  г ТНТ при  $c = 35\%$ .

3. При детонации свободных водородно-воздушных объемов имеет место энергетическое подобие.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкий водород/Под редакцией М. П. Малкова. М.: Мир, 1964.
2. В. В. Адушкин, С. М. Когарко, А. Г. Лямин.— В кн.: Взрывное дело, № 75/32. М.: Недра, 1975.
3. D. C. Bull. Trans. Inst. chem. Eng., 1979, 57, 4, 249.
4. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович и др. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
5. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Наука, 1960.
6. Л. И. Седов. Методы подобия и размерность в механике. М.: Наука, 1977.

УДК 536.622.33—661 : 539.211

### РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРГИРОВАННОГО УГЛЯ В ПРОЦЕССАХ ЕГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

В. В. Курятников

(Одесса)

Известно [1], что реагирование углерода с кислородом воздуха при температурах 1000 К начинается на атомах с наименее прочными связями. Данные исследований [2, 3] указывают на взаимосвязь между реакционной способностью углерода и содержанием тех или иных систем парамагнитных центров, зависимость концентрации которых от времени определена уравнением для скорости изменения концентрации активных центров по разветвленной реакции. Интегрирование этого уравнения при переходе от времени к пространственной системе координат в установленном режиме окисления дает экспоненциальное распределение активных центров.

Рассмотрена внутридиффузионная задача для выгорания пористой углеродной частицы с экспоненциальным распределением внутренних источников. Решение ее аналогично известному решению Л. П. Хитрина [4] с отличием по параметру  $\lambda$ , который в рассматриваемом случае включает коэффициенты  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ , характеризующие химическую активность и шероховатость поверхности частицы:

$$\lambda^2 = \alpha_0 \beta_0 k s_i / D_i, \quad \alpha_0 = N/N_0, \quad \beta_0 = s_i |s / s_i.$$

Здесь  $k$  — константа скорости реакции;  $D_i$  — коэффициент диффузии окислителя внутрь частицы;  $s_i$  — внутренняя поверхность на единицу объема;  $s_i |s$  — значение  $s_i$  вблизи внешней поверхности частицы;  $N$  — концентрация активных атомов;  $N_0$  — общее число атомов на единицу поверхности. С учетом решения внутридиффузионной задачи рассмотрено воспламенение дисперсной угольной частицы. В квазистационарной

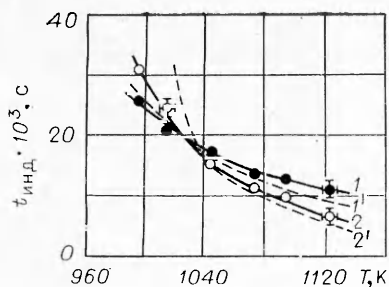


Рис. 1. Зависимость времени индукции частиц угля АШ от температуры среды.

1, 1' —  $d=60$  мкм; 2, 2' —  $d=38$  мкм.

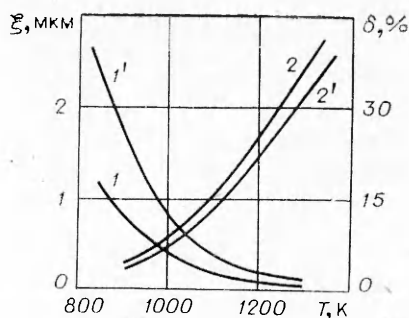


Рис. 2. Зависимость эффективной глубины и доли внутреннего реагирования от температуры.

постановке задача описывается системой уравнений

$$c_p \rho V \frac{dT}{dt} = \beta q A k_a c S - \alpha^* S (T - T_0),$$

$$k_a = \lambda D_i \left( \operatorname{cth} \lambda R - \frac{1}{\lambda R} \right) + \alpha_0 k$$

с начальными условиями:

$$t = 0, T = T_0; t = t_{\text{инд}}, T = T_r.$$

Здесь  $T_0$  — температура среды;  $t$  — время;  $\beta$  — стехиометрический множитель;  $q$  — суммарный тепловой эффект реакции с равным образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ;  $A$  — коэффициент, учитывающий зольность;  $\alpha^*$  — коэффициент теплообмена;  $c_p$ ,  $\rho$ ,  $V$ ,  $T$  — теплоемкость, плотность, объем и температура частицы.

Задача решалась численно. Результаты расчета приведены на рис. 1 (1', 2' — расчет при значениях  $s_i|_s = 30 \cdot 10^6$  1/м,  $D_i = 7,5 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с; 1, 2 — экспериментальные зависимости). Величина  $s_i|_s$  определялась в приближении модели капиллярных пор. В момент касания пор на внешней поверхности их радиус  $r$  и  $s_i|_s$  описываются выражениями

$$r = \frac{1}{2\sqrt{n}}, \quad s_i|_s = 2\pi r n, \quad n = \frac{\rho^2 \rho_u S_{\text{уд}}^2}{4\pi V^2 (\rho_u - \rho)},$$

где  $n$  — число пор, выходящих на единицу внешней поверхности. Значения входящих в расчеты величин:  $c_p = 0,947$  кДж/(кг · град),  $\rho_u = 2,27 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho = 1,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $S_{\text{уд}} = 10^4$  м<sup>2</sup>/кг,  $\beta = 0,5$ ,  $A = 100 - A^p/100 = 0,76$ ,  $q = 226$  кДж/моль углерода. Коэффициент  $\alpha_0$  считался входящим в экспериментально определяемое значение константы скорости реагирования. Величины энергии активации  $E$  и предэкспонента  $k_0$  взяты по данным Е. С. Головиной ( $k_0 = 14 \cdot 10^6$  м/с,  $E = 132$  кДж/моль). С учетом полученных значений эффективной скорости реагирования определена толщина внутридиффузионного слоя  $\xi$ . Расчеты показывают (рис. 2, 1, 1'), что в период индукции толщина поверхностного слоя не превышает 2 мкм. Доля реагирования на внешней поверхности  $\delta$  (рис. 2, 2, 2') в период индукции составляет порядка 10%. Зависимости 1, 2 на рис. 2 рассчитаны с учетом выгорания, 1' и 2' — без учета выгорания при коэффициенте внутренней диффузии, полученном из условия  $Le = 1$  (1, 2 —  $D_i = 7,5 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с,  $s_i = s_i|_s = 30 \cdot 10^6$  1/м; 1', 2' —  $D_i = a = 20,4 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с,  $s_i = s_i|_0 = 17 \cdot 10^6$  1/м).

В период индукции угольной частицы, как показывают расчеты, доля реагирования на внешней поверхности  $\delta$  не столь значительна по сравнению с внутренним реагированием, и в первом приближении ею можно пренебречь. Тогда тепловая задача может быть записана, как и в случае чисто поверхностного реагирования, с тем отличием, что  $E$  в

расчетах берется равной половине ее истинного значения. При достижении температур, соответствующих горению частицы ( $T \sim 2400$  К), реагирование с кислородом воздуха происходит в основном на внешней поверхности угольной частицы ( $\delta = k/k_s \sim 1$ ).

Экспериментально определены зависимости периода индукции предварительно нагретых в инертной среде частиц угля марки АШ. По их характеру можно судить о механизме предпламенных процессов и величине констант Аррениуса для исследуемого угля. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основным механизмом реагирования в период индукции является внутрипористое выгорание поверхностного слоя частицы. «Видимое» значение энергии активации, измеряемое по стандартным методикам, не учитывающим пористую структуру вещества, составляет примерно половину истинного значения энергии активации исследуемого угля, что указывает на существенную роль внутреннего реагирования.

Результаты опытов по измерению времени индукции предварительно прогретых угольных частиц подтверждают, что для определения потока окислителя внутрь частицы и нахождения эффективной скорости реагирования необходимо учитывать изменение величины внутренней поверхности  $s_i$  в поверхностном слое частицы и степени активности внешней поверхности  $\alpha_0$ . Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными при максимальном значении величины внутренней поверхности, определяемом в момент слияния капиллярных пор, выходящих на внешнюю поверхность (см. рис. 1).

В различных способах диспергирования характер действия механических нагрузок и мощность разрушающего воздействия не одинаковы. Струйный способ диспергирования характерен высокой мощностью разрушающего импульса по сравнению с шаровым способом или же измельчением в ступке. Учитывая, что при диспергировании происходит нарушение структуры вещества в тонком слое, прилегающем к поверхности раскола, предполагалось, что диспергирование различными способами позволит получить уголь с неодинаковыми поверхностными свойствами.

Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что концентрация активных центров исследуемых углей при диспергировании струйным способом больше, чем при диспергировании в ступке или в шаровой мельнице. Спектры ЭПР для исследуемых способов заметно отличаются между собой по интенсивности сигнала, при этом максимальный сигнал, свидетельствующий о большей концентрации активных центров, наблюдается у образцов струйного помола. Различий же в форме и ширине сигнала ЭПР не наблюдалось, что указывает на одинаковое происхождение парамагнитных центров для различных способов диспергирования.

Рентгеноструктурный анализ графита показал более высокую степень аморфизации частиц струйного помола. На аппарате ДРОН-05 снимался профиль дифракционной линии в дальней области углов, близких к  $90^\circ$ , и по полуширине пика дифракционной линии оценивалась малость области отражения. Для идентичных по дисперсности порошков графита, полученных измельчением струйным способом и в ступке, различие в полуширине пика составляет 15—20%. Разная степень нарушения кристаллической структуры объясняет более высокую для струйного диспергирования концентрацию активных атомов, локализованных в местах дефектов.

На растровом микроскопе РЭМ-200 установлено, что поверхность частиц углеграфитовых материалов при струйном диспергировании имеет более высокую степень дефектности, чем при диспергировании в ступке. Термогравиметрическим методом определялась скорость низкотемпературного окисления исследуемых угольных и графитовых порошков. Порошки окислялись в виде тонкого слоя, когда поверхность частиц внутри слоя можно было считать равнодоступной для окислителя. Опыты показали, что скорость окисления при диспергировании струйным спо-

собом увеличивается для графитов в 3 раза, для электродного угля — почти в 2 раза, для угля марки АШ — на 20—30%. Из сравнения для разных температур отношений скоростей окисления порошков графита, диспергированного различными способами, следует, что энергия активации у них имеет одинаковое значение:  $E = 138 \pm 4$  кДж/моль.

Сопоставление данных, полученных по методу ЭПР, с результатами опытов по низкотемпературному окислению и кинетике воспламенения и горения угольных частиц, обнаруживает достаточно четкую пропорциональность между концентрацией активных центров и скоростью их химического реагирования. Влияние характера диспергирования проявляется тем больше, чем выше степень графитизации угольного вещества, т. е. чем четче кристаллическая структура углерода вещества.

Увеличение скорости реагирования в процессах воспламенения и горения угольных частиц связано с повышением концентрации активных центров, образующихся в местах дефектов поверхности в результате диспергирования при большой величине разрушающего импульса. Поверхность частиц при струйном диспергировании имеет большую концентрацию локализованных в местах дефектов атомов с разорванными связями, вступающих в реакцию при минимальном значении энергии активации и являющихся активными центрами в реакции окисления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Яворский. Горение твердого топлива. Т. 1. Новосибирск: Наука, 1974.
2. А. А. Сидоров.— В кн.: Кинетика горения ископаемых топлив. Новосибирск: Наука, 1972.
3. А. А. Сидоров, И. А. Яворский.— В кн.: Кинетика горения ископаемых топлив. Новосибирск: Наука, 1972.
4. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрий, О. А. Цуханова и др. Горение углерода. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949.

УДК 536.46 : 621.436

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ФРОНТА ДИФфуЗИОННОГО ПЛАМЕНИ В ДИЗЕЛЕ

*В. З. Махов, С. В. Гусаков*

*(Москва)*

При анализе характера изменения скорости тепловыделения в дизеле обычно весь процесс сгорания разделяют на два основных периода: сгорание образовавшейся за период задержки воспламенения топливно-воздушной смеси и диффузионное сгорание. В первом из них, длящимся 2—5 мс, выгорает до 20—40% топлива; он играет определяющую роль в экономичности цикла в процессе образования окиси азота в дизеле. Однако мнения различных исследователей о механизме сгорания в этот период противоречивы [1, 2].

Для выявления характера протекания процесса сгорания при впрыскивании топлива проведено экспериментальное исследование на установке адиабатического сжатия с диаметром цилиндра  $D_n = 102$  мм, позволяющей моделировать характер температурного поля в камере сгорания (КС) дизеля при отсутствии изменения объема и источников принудительной турбулизации в процессе воспламенения и сгорания. Установка была оборудована системами впрыскивания топлива, одноструйной форсункой, индицирования, скоростной кинорегистрации и синхронизации. Собственное свечение пламени фотографировалось с частотой  $14\,000\text{ с}^{-1}$  камерой АЕГ с параллельно установленными фокусирующими системами и дисковым целевым затвором. Кинорегистрация развития негорящей топливной струи проводилась при впрыскивании топлива в холодный воздушный заряд с плотностью, равной плотности поджатого заряда,