

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ

А. Н. Золотко, Я. И. Вовчук, В. Г. Шевчук, Н. И. Полетаев

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета  
им. И. И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина, vov@ictg.intes.odessa.ua

Рассмотрены особенности воспламенения и горения газовзвесей. Показано, что способность этих систем к накоплению тепла определяется не только их кинетическими и теплофизическими свойствами, но и соотношением между их реакционной поверхностью и поверхностью теплоотвода ( $f$ ). С использованием параметра  $f$  обработана экспериментальная информация о температурах и временах задержки воспламенения и о распространении пламени по газовзвесям, подтвержден тезис о стимулирующей роли развитой реакционной поверхности в активизации этих процессов. Показано, что при объемном горении диффузионный режим горения частиц реализуется только при относительно малых значениях  $f$ . Противоположное влияние параметра  $f$  на процессы воспламенения и горения определяет необходимость оптимизации дисперсности и концентрации горючего для эффективной работы энергетических устройств. Проанализирована роль макропараметров двухфазных пламен тугоплавких металлов при синтезе нанопродуктов горения.

Ключевые слова: твердые горючие, газовзвеси, воспламенение, горение, распространение пламени, наноксиды.

## ВВЕДЕНИЕ

Газовзвеси твердых горючих — один из видов дисперсных систем — представляют собой гетерогенные многофазные системы с очень развитой поверхностью раздела между фазами. Такие системы благодаря высокой реакционной активности нашли широкое применение в энергетике, технологии, ракетной технике, пиротехнике. Технический прогресс приводит к непрерывному расширению числа применяемых горючих газовзвесей, но одновременно растет и число проблем, связанных с воспламенением и горением таких систем: с одной стороны, необходимо знать условия эффективной организации этих процессов, с другой — следует обеспечить требования к пожаро- и взрывобезопасной эксплуатации диспергированных горючих.

Достаточно обширные исследования, направленные на решение указанных проблем [1–6], позволили установить основные физико-химические закономерности воспламенения и горения газовзвесей и параметры, активно влияющие на характер этих процессов. К последним, прежде всего, следует отнести температуру и состав окислителя, дисперсность и концентрацию горючего, т. е. его реакционную поверхность. При этом общепринято, что чем выше реакционная поверхность газовзвеси, тем интенсивней и при более низкой начальной температуре окислителя протекает ее воспламенение и горение. Для воспламенения это действительно так, но при следующих условиях: 1) ча-

стицы горючего относительно крупные ( $d_p > 1$  мкм), их выгорание на предвоспламенительной стадии невелико; 2) в окружающей среде достаточно окислителя. Иначе для воспламенения системы приходится увеличивать начальную температуру среды [2]. В то же время при организации процессов горения увеличение реакционной поверхности может приводить к обратному эффекту — преждевременному потуханию системы. Потухание особенно легко реализуется при малых коэффициентах избытка окислителя и обусловлено, прежде всего, его дефицитом [7]. Таким образом, общепринятое представление нуждается в коррекции: очевидно взаимовлияние реакционной поверхности и концентрации окислителя, а роль параметров горючей системы и окружающей среды следует рассматривать в комплексе.

В литературе практически не рассматривался вопрос о роли реакционной поверхности в организации процессов технологического горения с применением газодисперсных систем, когда, как и в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), конечной целью процесса является не выделяемое при горении тепло, а целевой продукт, в частности оксиды металлов\*.

\* Подобные задачи решались для СВС-систем [8], однако эти системы не попадают под определение газовзвесей, данное в начале статьи, их поведение подчиняется иным закономерностям и в этой работе рассматриваться не будет.

В этой связи целесообразно еще раз обратиться к анализу роли реакционной поверхности диспергированных гетерогенных горючих при их воспламенении и горении, что авторы и попытались сделать в настоящей работе на примере газовзвесей. В основу анализа, кроме известных из литературы результатов, были положены экспериментальные и теоретические данные, полученные авторами и их коллегами для взвесей различных порошкообразных металлов и углей.

## ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ ЧАСТИЦ

### Самовоспламенение взвесей

Наиболее информативной характеристикой активности горючей смеси, и газовзвесей в том числе, является температура воспламенения. За температуру самовоспламенения газовзвеси ( $T_{ign,d}$ , далее все параметры, относящиеся к газовзвеси частиц, обозначаются индексом  $d$ ) в эксперименте обычно принимают минимальную температуру стенок реакционного объема (печи), где создается пылевое облако, при которой наблюдается вспышка газовзвеси одновременно по всему ее объему.

Температура воспламенения зависит от параметров дисперсного горючего (тип горючего, теплофизические характеристики, размер и концентрация частиц), окружающей среды (например, состав окислителя, давление) и от условий теплообмена частиц с газом и облака как целого со стенками реакционного сосуда. Знание температуры  $T_{ign,d}$  и взаимосвязи параметров на пределе воспламенения имеет не только прикладное значение (при решении проблем сжигания горючего, пожаро- и взрывобезопасности и т. д.), но и является базой для определения таких характеристик дисперсного горючего, как время задержки воспламенения взвеси, энергия и время зажигания, скорость распространения пламени по облаку пыли.

Характерная особенность механизма воспламенения взвесей, в отличие от воспламенения индивидуальных частиц горючего, заключается в тепловом взаимодействии частиц с газом-окислителем: окисляющиеся перед воспламенением частицы разогревают газ выше температуры стенок [1].

Этот эффект саморазогрева взвеси, названный коллективным [2], отчетливо проявляется при диаметре частиц  $d_p < \chi < L$  (здесь

$\chi$  — расстояние между частицами,  $L$  — характерный размер газовзвеси) и способствует воспламенению частиц при температуре стенки сосуда (печи) более низкой, чем температура воспламенения индивидуальных частиц данного горючего (т. е.  $T_{ign} > T_{ign,d}$ ). Отсюда появляются зависимости  $T_{ign,d}$  от концентрации и дисперсности горючего, т. е. от величины реакционной поверхности.

Известно также, что существенным фактором при воспламенении является состояние поверхности горючего, а именно образуется или нет на поверхности частиц в процессе предпламенного реагирования плотная оксидная пленка. Сплошная пленка ( $n > 1$ , где  $n$  — показатель степени в степенном законе окисления вещества) препятствует доступу окислителя к реакционной поверхности, что приводит к высоким температурам воспламенения горючих, для которых  $n > 1$  (тугоплавкие металлы, высокозольный уголь) [3, 4, 9]. При линейном законе окисления ( $n = 0$ ) пленка если и образуется, то пористая (легкокипящие металлы) либо не образуется совсем (углерод, уголь с малым содержанием золы, твердые органические горючие), уровень температур воспламенения таких горючих существенно ниже, чем в первом случае.

Все эти особенности воспламенения газовзвесей нашли свое отражение при теоретическом описании проблемы. В основе подхода лежат теория теплового режима гетерогенных процессов Д. А. Франк-Каменецкого [10] и модели воспламенения одиночных частиц при разных законах окисления [3]. Рассматривается равнодоступная реакционная поверхность, на которой протекает одна химическая реакция первого порядка по окислителю, концентрация которого в среде квазистационарна.

Система исходных уравнений, как известно, включает в себя уравнение прогрева частицы, закон ее окисления и уравнение разогрева газовой среды (двухтемпературное приближение).

В качестве признака воспламенения выступают условия потери устойчивости стационарных тепловых режимов при малых возмущениях ( $n = 0$ ) [2] либо условия срыва теплового квазистационарного равновесия системы ( $n \geq 1$ ) [11]. Аналитический и численный анализы дают следующие критериальные соотношения для определения температур воспламе-

нения взвесей и их зависимостей от параметров:

$$n = 0 : \quad \delta_{cr} = \frac{1}{e(1+A)}, \quad (1)$$

$$n = 1 : \quad A \frac{B}{1-B} \Omega_{cr} \approx 1.2, \quad (2)$$

где

$$A = 1.5 \frac{\rho_g}{\rho_f} \frac{B}{1-B} \frac{\text{Nu}}{\text{Nu}_w} \left(\frac{L}{d}\right)^2, \quad B = \frac{C_f}{C_f + \rho_g},$$

$$\delta = \frac{QE d_p C_{ox}^\infty}{\text{Nu} \lambda R T_*^2} z \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right),$$

$$\Omega = \left(\frac{3QE}{cRT_*^2}\right)^2 \frac{2cC_{ox}^\infty}{3\lambda d_p} D \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right).$$

Здесь  $\rho$  — плотность,  $\text{Nu}$  — число Нуссельта,  $L$  — характерный размер газозвеси,  $d_p$  — диаметр частиц,  $C$  — массовая концентрация,  $Q$  — тепловой эффект,  $E$  — энергия активации,  $z$  — предэкспоненциальный множитель,  $T_*$  — значение температуры, относительно которого проводится разложение экспоненты по Франк-Каменецкому,  $c$  — удельная теплоемкость,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $D$  — коэффициент диффузии; индексом  $g$  обозначены параметры газа,  $f$  — горючего,  $w$  — стенки,  $ox$  — окислителя,  $\infty$  — условия на бесконечности,  $cr$  — критические значения величин.

Соотношения (1) и (2) с соответствующими константами хорошо описывают опытные данные и отражают физическую природу воспламенения, которое реализуется, когда скорость тепловыделения в системе превосходит скорость теплопотерь. Обычно роль коллективного эффекта в формулах (1) и (2) качественно и количественно характеризуют параметром  $A$ : при  $A \gg 1$  взвесь легко воспламеняется. В то же время, как показывают эксперименты и расчеты [2, 11, 12], значение  $A$  может меняться в очень широких пределах — от  $5 \div 10$  до  $500 \div 600$ , и при этом проявляется коллективный эффект. Таким образом, несмотря на глубокую физическую содержательность, параметр  $A$  в количественном отношении мало информативен для оценки активности (воспламеняемости) газозвеси. Но этот параметр можно представить иначе, а именно:

$$A = \frac{\alpha}{\alpha_w} \frac{S_R}{S_H},$$

где  $\alpha$ ,  $\alpha_w$  — коэффициенты теплообмена соответственно от частицы к газу и от газа к стенке,  $S_R$  — реакционная поверхность,  $S_H$  — поверхность теплообмена, т. е. поверхность, с которой взвесь как целое отдает тепло в стенки или окружающую среду. Тогда появляется возможность оценивать активность (воспламеняемость) взвеси не отношением скоростей теплообмена «частица — газ» и «газ — стенка», а только отношением  $f \equiv S_R/S_H$ , выделенным из определения  $A$ . Как будет показано ниже, диапазон изменения  $f$  для взвесей лежит в пределах одного порядка, и это удобно для количественных оценок. Но главное состоит в том, что более прозрачным становится еще один аспект коллективного эффекта (и параметра  $A$ ) — чувствительность реагирующей системы к изменениям ее реакционной поверхности, т. е. поверхности тепловыделения, и поверхности облака в целом, т. е. поверхности теплоотвода. Это свойство дисперсной системы должно влиять на чувствительность системы к накоплению тепла, которая, как известно, характеризуется безразмерным параметром  $\gamma$  [2, 10, 13]. Если учесть для газозвесей отличие  $S_R$  и  $S_H$  (в большинстве случаев  $S_R > S_H$ ), то нетрудно показать, что увеличение скорости тепловыделения в облаке будет определяться не только ростом температуры реагирующей поверхности и внешними теплопотерями, но и тем, насколько отличаются сами реакционные поверхности разных газозвесей при прочих равных условиях.

Действительно, при  $n = 0$

$$\frac{Q}{S_H c} \left| \frac{(\partial W / \partial T)_S}{(\partial W / \partial S_R)_T} \right| = \frac{1}{\gamma_0} \frac{S_R}{S_H} = \frac{1}{\gamma}, \quad (3)$$

где

$$\gamma_0 = \frac{cRT_\infty^2}{QE}, \quad W = S_R Q C_{ox}^\infty z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

(Здесь индексами  $S$  и  $T$  обозначены соответствующие частотные производные от скорости реакции  $W$ .) Выражение (3) отражает способность газозвеси к накоплению тепла через ее чувствительность к изменению отношения  $S_R/S_H$ .

Известно, что чем меньше  $\gamma$ , тем выше реакционная активность горючей системы. Для

газовзвесей\*, как это следует из (3), малые значения  $\gamma$  и соответственно температур воспламенения отвечают большим значениям параметра  $f$ .

Для монодисперсной газовзвеси сферических частиц, воспламеняющейся в трубах,

$$f = \frac{S_R}{S_H} = \frac{1.5C_f L}{\rho_f d_p}. \quad (4)$$

Как видно, этот комплекс включает в себя основные параметры, которые определяют особенности воспламенения взвесей, и практически не содержит физико-химических характеристик самого горючего (кроме  $\rho_f$ ). Соответствующим подбором начальных параметров взвеси и размеров сосуда можно обеспечить требуемые значения  $f > 1$  и интенсифицировать воспламенение или, уменьшая  $f$ , снижать вероятность воспламенения.

Если теперь представить критические условия воспламенения взвесей (1) и (2) с учетом параметра  $f = S_R/S_H$ , то они приобретут вид, аналогичный критериям воспламенения одиночных частиц:

$$\delta_{cr}^s f = \frac{1}{e} \quad \text{при } n = 0, \quad \Omega_{cr}^s f^2 \approx 2.34 \quad \text{при } n = 1. \quad (5)$$

С учетом выражений (5) удобно представить экспериментальные данные\*\* в координатах  $T_{ign,d} - 1/\ln f$  (рис. 1). Как видно из рис. 1, экспериментальные точки для различных горючих [9, 12, 14–16] группируются вблизи двух кривых: кривой 1 для  $n = 0$  и кривой 2 для  $n = 1$ , что указывает на соответствующие механизмы воспламенения разных горючих и подтверждает справедливость предлагаемого подхода к анализу критических условий воспламенения газовзвесей. Уровни температур воспламенения взвесей горючих, окисляющихся по параболическому закону ( $n = 1$ ), выше, чем для  $n = 0$ . Это и понятно: проявляется роль окислительных пленок, блокирующих доступ окислителя к поверхности частицы горючего.

\*Сказанное справедливо и для пористых систем при соблюдении условия равнодоступности реакционной поверхности для окислителя [14].

\*\*При обработке экспериментальных данных значения  $S_H$  оценивались по данным опытов, проведенных с использованием прозрачной камеры — модели трубчатого реакционного объема, что позволяло фиксировать долю объема трубы, занимаемого облаком порошка в процессе его пневматического впрыска. Опыты показали, что эта доля составляет  $0.15 \div 0.2$  и слабо зависит от массы впрыскиваемого порошка.

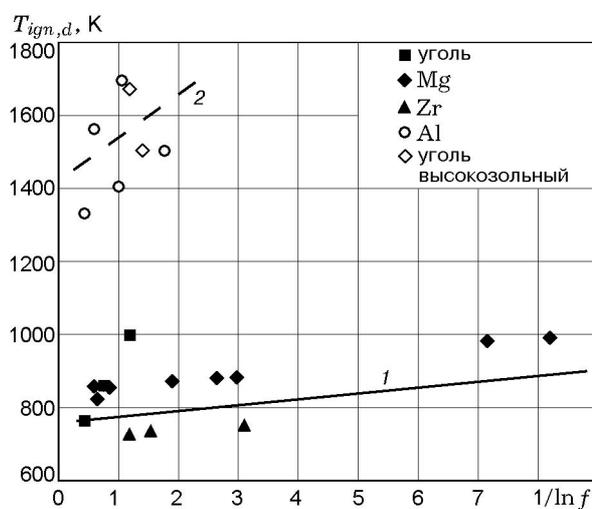


Рис. 1. Зависимость температуры воспламенения взвесей различных горючих от параметра  $f$ :

1 — линейный закон окисления частиц, 2 — параболический закон окисления частиц

Здесь уместно подчеркнуть, что влияние величин, входящих в параметр  $f$ , на температуру воспламенения формально проявляется через предэкспоненциальный комплекс и может показаться слабым. Тем не менее, как видно из эксперимента, это влияние может изменять  $T_{ign,d}$  на десятки и даже сотни градусов, что более чем существенно для прикладных задач\*. Поэтому предложенное выше представление экспериментальных данных удобно для прогнозирования и экспресс-оценки воспламеняемости той или иной горючей системы в различных условиях.

Интересно, что разные горючие одинаково реагируют на изменение отношения  $f = S_R/S_H$ . Это связано, на наш взгляд, с тем, что это отношение не содержит характеристик конкретного горючего (в том числе, и кинетических) и отражает только способность системы к накоплению тепла. Этот факт подтверждает активную роль реакционной поверхности дис-

\*Следует обратить внимание на область параметров газовзвесей  $f < 1$ , где нарушаются определяющие неравенства  $d_p < \chi < L$  и параметры дисперсной системы попадают в область  $d_p \ll \chi \leq L$ . Взвесь становится разреженной, роль коллективного эффекта ослабевает, несмотря на то, что формально  $A > 1$ . Для такой системы понятие «поверхность облака» становится неопределенным, а уровни температур воспламенения могут быть определены с достаточной степенью точности из критериев для одиночных частиц:  $\delta_{cr}^s = 1/e$  при  $n = 0$ ,  $\Omega_{cr}^s \approx 2.34$  при  $n = 1$ .

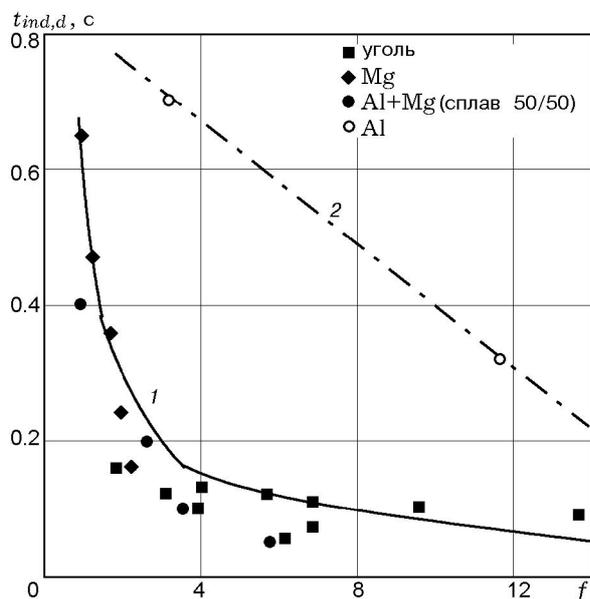


Рис. 2. Времена задержки воспламенения взвесей различных горючих:

1 — линейный закон окисления частиц, 2 — параболический закон окисления частиц

персного горючего в процессе воспламенения газозвесей.

### Задержка воспламенения газозвесей частиц

Рассмотрим другую важнейшую характеристику процесса воспламенения газозвесей — время задержки воспламенения. Обратимся к экспериментальным данным для порошков различных горючих (магний, сплав магния с алюминием, алюминий, различные сорта углей), полученным разными авторами при вариации массовых концентраций и дисперсности горючих порошков при горении в цилиндрических, сферических или прямоугольных печах в воздухе [15–19].

Все многообразие экспериментальных данных удобно рассматривать, следуя применяемому подходу, в координатах  $t_{ind,d} — f$  (рис. 2). Здесь так же, как и в случае обработки опытных данных для температур воспламенения, и по тем же причинам все опытные точки группируются в двух параметрических областях, соответствующих разным законам окисления горючего. Понятен и тот факт, что  $t_{ind,d}^{n=1} > t_{ind,d}^{n=0}$  (см. уровни температур воспламенения горючих при различных показателях степени в законе окисления).

Характер зависимостей  $t_{ind,d}$  от различ-

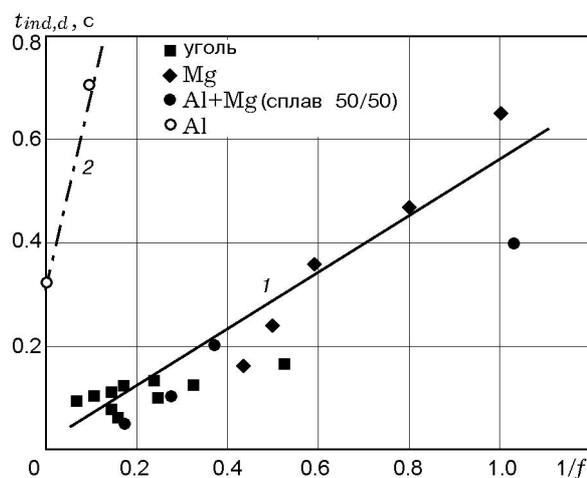


Рис. 3. Зависимость времени задержки воспламенения взвесей различных горючих от параметра  $f$ :

1 — линейный закон окисления частиц, 2 — параболический закон окисления частиц

ных параметров дисперсных систем и окружающей среды имеет теоретические объяснения, которые базируются на анализе общей системы уравнений.

В работах [1, 11, 20–22], выполненных в основном при следующих упрощающих положениях: гетерогенное реагирование, двухтемпературное приближение, полное перемешивание, равномерный прогрев частиц и газа, линейный или параболический закон окисления частиц горючего, были аналитически установлены связи времени задержки воспламенения взвесей с параметрами дисперсной системы. Показано, что для линейного закона окисления  $t_{ind,d}^{n=0} \sim \frac{d_p}{B} \exp \frac{E}{RT_{mix}}$ , для параболического —  $t_{ind,d}^{n=1} \sim \left(\frac{d_p}{B}\right)^2 \exp \frac{E}{RT_{mix}}$ , или с использованием введенного здесь параметра

$$t_{ind,d}^{n=0} \sim \frac{1}{f} \exp \frac{E}{RT_{mix}},$$

$$t_{ind,d}^{n=1} \sim \frac{1}{f^2} \exp \frac{E}{RT_{mix}},$$

где  $T_{mix} = T_{g,0} - B(T_{g,0} - T_{f,0})$  — температура смешения, которая устанавливается в системе «горячий газ — холодные частицы» на начальной стадии предвоспламенительного процесса. Естественно, что наиболее сильным параметром, влияющим на величину  $t_{ind,d}$ , яв-

ляется температура смешения, однако значительную роль играют и предэкспоненциальные комплексы, включающие в себя параметр  $f$ . Графическое представление имеющихся экспериментальных данных в координатах  $t_{ind,d} — 1/f$  при  $n = 0$  и  $n = 1$  (рис. 3) показывает, что опытные точки для различных горючих группируются вблизи двух прямых, соответствующих разным законам окисления горючих, — итог, аналогичный изложенному выше по результатам для температур воспламенения взвесей.

Резюмируя изложенное выше, можно утверждать, что параметр  $f$  весьма удобен для физически обоснованной унифицированной экспресс-оценки воспламеняемости газозвесей различных горючих.

Графические связи  $T_{ign,d}$ ,  $t_{ind,d}$  и  $f$  позволяют также определить наиболее вероятный механизм воспламенения заданной газозвеси, что необходимо для уверенного применения адекватных теоретических моделей к количественному описанию процессов воспламенения газозвесей. При этом следует отметить, что вытекающее из теоретических моделей координатное представление опытных данных неплохо и с единых позиций для разных горючих описывает экспериментальную ситуацию. Это подтверждает справедливость моделей, корректность сделанных приближений, а также тот факт, что выбранное для анализа отношение  $f = S_R/S_H$  удачно отражает физическую картину воспламенения газозвесей твердых горючих.

## ГОРЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ ЧАСТИЦ

Рассмотрим три аспекта процессов горения газозвесей и влияние на эти процессы параметра  $f$ : ламинарное распространение пламени, объемное горение облака взвеси и факельное горение ламинарной струи газозвеси горючего.

### Распространение пламени

Основной характеристикой распространения пламени является фундаментальная, или нормальная, скорость пламени. Для монодисперсных газозвесей частиц (в приближении сплошного фронта пламени, кондуктивного переноса тепла из зоны горения частиц в предпламенную зону и ламинарного течения газа)

нормальная скорость пламени ( $u_n$ ) связана с характеристиками взвеси и среды следующим соотношением [23]:

$$u_n^2 \sim \frac{a T_b - T_{ign}}{t_b T_{ign} - T_0} \quad (7)$$

( $a$  — температуропроводность).

Выражение (7) является аналогом размерного соотношения для скорости распространения пламени по газовым горючим смесям. Специфика процесса для газозвесей отражена в (7) температурным сомножителем, который определяет природу теплового потока от фронта горения: перенос тепла обусловлен градиентом температуры между зоной горящих ( $T_b$ ) и зоной воспламеняющихся ( $T_{ign}$ ) частиц и потерями тепла от воспламеняющихся частиц в зону прогрева. Кроме того, в (7) через время горения частиц ( $t_b$ ) неявно отражена роль дисперсности частиц горючего: при диффузионном режиме горения частиц  $t_b \sim d_{p,0}^2$  и  $u_n \sim 1/d_{p,0}$ , при кинетическом —  $t_b \sim d_{p,0}$  и  $u_n \sim (1/d_{p,0})^{1/2}$ . Этому факту есть экспериментальное подтверждение (см., например, [24]). Однако выражение (7) не содержит зависимости  $u_n$  от концентрации горючего в газозвеси. В то же время зависимость  $u_n$  от концентрации горючего порошка, т. е. от реакционной поверхности газозвеси, со всей очевидностью наблюдается в экспериментах для различных горючих [5, 25]. Поэтому, с нашей точки зрения, целесообразно рассмотреть связь  $u_n$  и параметра  $f$  для взвесей различных горючих.

Предположим, сохраняя структуру выражения (7), что  $u_n^2 \sim f^*$ , где  $f^* = f \frac{T_b}{T_\infty}$  (отношение  $T_b/T_\infty$  учитывает тепловое расширение газовой среды). Нетрудно показать, что для плоского фронта пламени с шириной зоны горения  $l$  отношение поверхности частиц в зоне горения к единице поверхности фронта

$$f = \frac{8lC_f}{d_p \rho_f} \quad (8)$$

Экспериментальные данные для различных горючих [5, 24, 25] с учетом сделанного предположения представим в координатах  $u_n^2 — f^*$  (рис. 4). Для оценки значений  $f^*$  использованы результаты измерений температур горения частиц взвесей (табл. 1) [5, 26–28] и данные

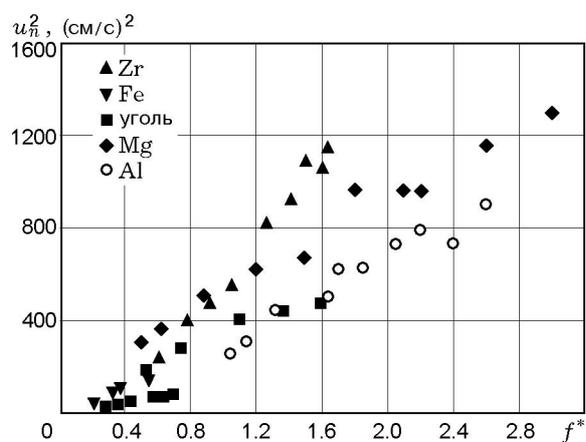


Рис. 4. Зависимость скорости распространения пламени по газозвесеи частиц различных горючих от параметра  $f^*$

Таблица 1  
Температуры горения частиц газозвесеи различных горючих

Горючее	$T_b$ , К
Mg	2 900
Zr	2 500
Al	3 250
Fe	1 850

по ширине зоны горения распространяющихся пламен [25, 27]\*.

Как видно из рис. 4, все проанализированные экспериментальные данные для разных горючих и при различных параметрах газозвесеи ( $d_p$ ,  $C_f$ ) располагаются в сравнительно узкой полосе и зависимость  $u_n^2 \sim f^*$  выявляется вполне убедительно, что подтверждает высказанное выше предположение. Очевидно, что теория кондуктивного распространения пламени по газозвесеям твердых горючих нуждается в дальнейшем уточнении и должна явно учитывать влияние реакционной поверхности дисперсного горючего на процесс.

Полученный результат может быть использован в прикладных целях для предварительной оценки пожароопасности горючих порошков.

\*Эксперимент показал, что при диффузионном режиме горения частиц, применявшихся в опытах, ширина зоны горения для разных горючих меняется относительно слабо и лежит в диапазоне  $l \approx 0.1 \div 0.2$  см. Поэтому при оценке  $f^*$  выбрано значение  $l = 0.15$  см для всех рассмотренных горючих.

### Объемное горение газозвесеи частиц

Отличительной особенностью объемного (не в режиме распространения пламени) гетерогенного воспламенения и горения газозвесеи частиц в сравнении с одиночной частицей является наличие конкурирующих факторов в ходе реагирования: саморазогрев взвеси приводит к ускорению реакций, выгорание окислителя тормозит процесс. Влияние саморазогрева взвеси на условия ее воспламенения было рассмотрено выше (роль выгорания окислителя при этом невелика, если речь идет о достаточно энергоемких горючих, т. е.  $\gamma_0 \ll 1$  при  $n = 0$  и  $d_p > 1$  мкм).

Рассмотрим кратко влияние выгорания окислителя на процесс горения газозвесеи. В качестве примера объемно горящей газозвесеи можно рассматривать индукционно горящую взвесь или достаточно широкие зоны пламени, распространяющегося по газозвесеи. Как показано в [27], по ширине зоны горения ( $l \approx 2$  мм для взвеси частиц Al) может размещаться более десятка частиц, пребывающих в разных фазах сгорания. Такой объект вполне соответствует определению «объемно горящая взвесь».

Подробно проблема выгорания окислителя при сжигании дисперсного горючего обсуждалась в работах [28–32]. В рамках изотермического приближения авторами было показано, что уменьшение содержания кислорода в окисляющем газе при диффузионном сгорании частиц взвеси приводит к заметному затягиванию времени и уменьшению температуры горения взвеси по сравнению с горением одиночной частицы. По мере приближения к стехиометрическому составу отличие во времени горения монотонно растет и при значениях коэффициента избытка окислителя  $\alpha^* \rightarrow 1$  стремится к бесконечности. Другой асимптотой является время горения одиночной частицы  $t_b$ , для которой  $\alpha^* \rightarrow \infty$ .

Этот эффект иллюстрирует рис. 5, где представлены экспериментальные и расчетные данные [31, 32] для газозвесеи диффузионно горящих частиц бора.

Расчет показал также, что при диффузионном режиме горения частиц взвеси роль саморазогрева мала, в отличие от условий самовоспламенения взвеси.

Для объемно горящей газозвесеи, как и для зоны горения распространяющегося по взвеси пламени (8), нетрудно оценить отношение  $f = S_R/S_H$ :

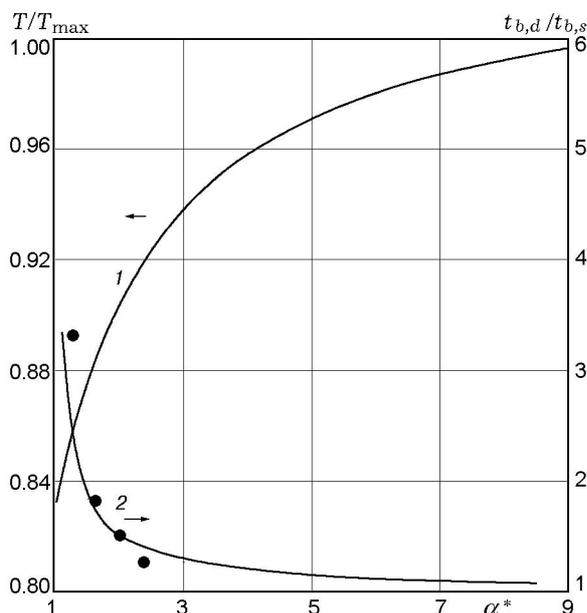


Рис. 5. Зависимости относительного времени и температуры горения газозвеси частиц бора от коэффициента избытка окислителя:

$t_{b,d}/t_{b,s}$  — отношение времен горения газозвеси и одиночной частицы; 1, 2 — расчет по изотермической модели, • — эксперимент;  $T_{g,0} = 1730$  К,  $p = 1$  атм, массовая доля кислорода в несущем потоке  $m_{O_2}^0 = 0.23$ ,  $d_{p,0} = 30$  мкм

$$f \approx \frac{lC_f}{d_{p,0}\rho_f} \approx \frac{1}{d_{p,0}\alpha^*}. \quad (9)$$

Из результатов работы [7] известно, что увеличение коэффициента избытка окислителя  $\alpha^*$  приводит к уменьшению размеров потухания частиц газозвеси, т. е. увеличивается полнота сгорания газозвеси. Это обусловлено снижением дефицита окислителя в окружающей среде. К интенсификации горения приводит также и увеличение начального диаметра частиц взвеси — превалирует диффузионный режим выгорания частиц горючего.

Следовательно, чтобы обеспечить быстрое высокотемпературное и полное сгорание газозвеси частиц, необходимо согласно выражению (9) уменьшать соотношение  $f$ , т. е. уменьшать концентрацию горючего в газозвеси ( $C_f \sim 1/\alpha^*$ ) и увеличивать размер частиц.

Как видно, ситуация противоположна той, что имеет место при стимулировании воспламенения взвесей. В этой связи при решении энергетических задач для обеспечения приемлемых условий воспламенения дисперсного горючего и в то же время условий его эффектив-

ного горения необходима оптимизация сжигаемого горючего по дисперсности, концентрации, соотношению горючее — окислитель с учетом времени пребывания частиц в камере сгорания. При этом такая оптимизация должна быть соотнесена с конкретным типом энергосилового устройства и его выходными, наперед заданными параметрами. Использование связи параметра  $f$  с характеристиками воспламенения и горения диспергированных горючих может оказаться полезным для операций оптимизации.

### ЛАМИНАРНЫЙ ДИФфуЗИОННЫЙ ДВУХФАЗНЫЙ ФАКЕЛ

В последние годы авторами данной работы ведутся исследования процессов горения ламинарных струй газозвесей частиц твердых горючих (в основном тугоплавких металлов), предварительно не перемешанных с окислителем. По аналогии с терминологией, принятой в теории горения газов, такой способ организации горения взвесей назван ламинарным диффузионном двухфазным факелом (ЛДДФ) [33].

Принципиальная возможность получения стационарных ЛДДФ для разных металлов (Mg, Al, Zr, Fe, Ti) показана в [34, 35], некоторые характеристики ЛДДФ (концентрационные и расходные пределы существования, зависимости длины факелов от параметров газозвесей и окисляющего газа) экспериментально изучались и теоретически анализировались в [26, 35, 36]. Такие факелы интересны и как самостоятельные структуры, и как объекты, позволяющие исследовать механизмы горения газозвесей частиц металлов в кислородсодержащих средах, структуры зон горения вокруг частиц, оптические характеристики горящих металлов, а также механизмы образования и роста конденсированной фазы продуктов сгорания [26, 28, 37]. Кроме того, такие факелы могут служить производительными источниками перспективных нанодисперсных оксидных материалов, которыми при определенных условиях сжигания струй газозвесей могут быть конденсированные продукты сгорания частиц металлов. Такими условиями являются:

1) высокотемпературный паро- или газозвесьный диффузионный режим горения частиц металлов, что обеспечивает наличие газообразных продуктов сгорания, большие градиенты температуры вокруг частиц и наиболее веро-

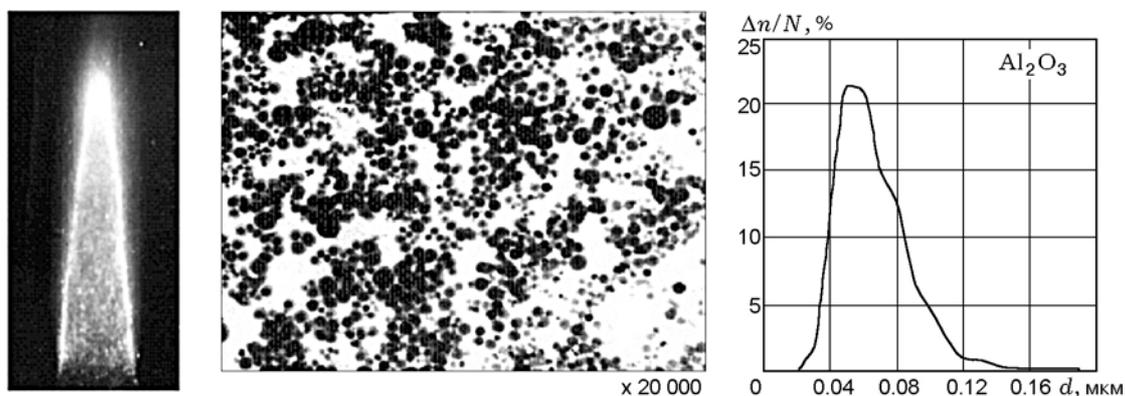


Рис. 6. Прямая фотография ЛДДФ алюминия, микрофотография и распределение частиц продуктов горения по размеру

ятный механизм образования нанодисперсной к-фазы — химическую конденсацию;

2) ламинарная газодинамика факела: в отличие от турбулентной она не способствует агломерации частиц и обеспечивает идентичность условий по градиентам температуры и концентраций газовых компонентов в среде для всех горящих частиц;

3) с этими же целями, а также для получения узких распределений частиц оксидов по размерам в качестве исходных следует применять порошки металлов с размерами частиц менее  $15 \div 20$  мкм, что приводит практически к полному увлечению частиц потоком, снижает влияние конвективных течений, способствуя образованию симметричных полей температуры и концентрации вокруг горящих частиц.

При выполнении этих условий продуктами факельного сгорания взвесей частиц металлов являются химически чистые, хорошо дезагрегированные, гранулометрически узкие порошки оксидных частиц сферической формы с размерами  $10 \div 100$  нм (рис. 6).

Несмотря на сравнительно высокое технологическое качество синтезируемых в факелах наноксидов, возникает вопрос о возможном воздействии на их характеристики. Прежде всего (и проще всего), для этого следует проследить роль вариации макропараметров системы: концентраций горючего и окислителя, дисперсности исходных порошков металлов.

Оказывается, что и для этой системы при оценке влияния макропараметров можно вос-

пользоваться соотношением  $f = S_R/S_H$ . Для этого необходимо оценить ширину зоны горения ЛДДФ, что при известной концентрации и дисперсности горючего дает искомое соотношение. Ширину зоны горения, пользуясь аналогией с реагированием микрогетерогенных систем на неравноступенчатой поверхности [10, 38], можно оценить как глубину проникновения окисли-

теля [35]  $l = \sqrt{\frac{D}{k_{fl}}}$ , где  $k_{fl} = N S_p \frac{k_p \beta_p}{k_p + \beta_p}$  — константа скорости горения газовой взвеси,  $N$  — счетная концентрация частиц горючего,  $S_p$  — поверхность частицы,  $k_p$  — константа скорости реакции на поверхности частицы,  $\beta_p$  — коэффициент массообмена для частицы. Тогда нетрудно показать, что для малых частиц (т. е. для условий проведения эксперимента), когда  $k_p < \beta_p$ ,

$$f \approx \sqrt{\frac{C_f D}{d_p \rho_f k_p}}. \quad (10)$$

Отсюда следует, что, как и в случае объемного горения взвеси, интенсивное горение частиц в зоне горения ЛДДФ будет осуществляться при малых значениях  $f$ , т. е. при относительно небольших концентрациях горючего порошка и максимально возможных размерах частиц. Тогда можно ожидать, что именно при этих параметрах, обеспечивающих максимальные градиенты температуры вокруг горящих частиц (но  $d_{p,0} < 20$  мкм), будут, согласно принципу Ле-Шателье — Брауна, реализовываться наиболее благоприятные условия для

Таблица 2

Характеристики наночастиц оксида алюминия при различных концентрациях и размерах частиц горючего (Al)

$C_f, 10^{-3} \text{ г/см}^3$	$d_{oxide}^m, \text{ нм}$	$S, 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$	$\sigma$
$d_{p,0} = 4.8 \text{ мкм}$			
0.22	51	2.7	0.57
0.40	62	2.1	0.62
0.62	69	2.0	0.63
$d_{p,0} = 14.4 \text{ мкм}$			
0.70	50	2.8	0.52

Таблица 3

Параметры наночастиц оксида алюминия при различном массовом содержании окислителя в несущем газе

$m_{O_2}^0$	$d_{oxide}^m, \text{ нм}$	$S, 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$	$\sigma$
0 (ЛДДФ)	62	2.1	0.62
0.11	60	2.7	0.38
0.14	54	2.9	0.36
0.27	50	3.1	0.35

образования нанодисперсной конденсированной фазы продуктов сгорания взвеси с минимальными размерами и дисперсией распределения частиц оксидов по размерам.

Обратимся к результатам экспериментов. В табл. 2 представлены наиболее вероятный размер  $d_{oxide}^m$ , удельная поверхность  $S$  и дисперсия распределения  $\sigma$  наночастиц оксида алюминия, полученных в ЛДДФ при различных массовых концентрациях газовзвесей, а также для двух близких концентраций при разных размерах ( $d_{p,0}$ ) алюминиевых частиц [26, 37].

Как видно из табл. 2, влияние макропараметров невелико, но тенденция очевидна: уменьшение концентрации и увеличение размеров частиц горючего приводят к снижению размеров и дисперсии распределения наночастиц оксидов, что качественно подтверждает оценки роли макропараметров системы, выполненные с использованием параметра  $f$ . Здесь уместно отметить, что по данным [26] к такому же результату — уменьшению  $d_{oxide}^m$  и  $\sigma$  — приводит интенсификация процесса горения частиц горючего (данные по алюминию) путем добавления кислорода в несущую струю инертного

Таблица 4

Параметры частиц наноксидов для различных горючих

Горючее	$\rho_f, \text{ г/см}^3$	$d_{oxide}^m, \text{ нм}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.70	60
TiO <sub>2</sub>	4.50	40
ZrO <sub>2</sub>	6.52	20

газа, обычно азота или аргона (табл. 3,  $C_f = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ ).

Качественно этот результат можно объяснить с помощью выражения (10): увеличение доли окислителя в среде способствует росту скорости горения частиц и соответствующему уменьшению параметра  $f$ , а потому и размеров частиц наноксидов.

Согласуется с результатами экспериментов и установленное выше влияние плотности горючего (при прочих близких условиях) на параметр  $f$ , а через него — на размер наноксидов (табл. 4).

Таким образом, представленные в этом параграфе результаты показывают применимость и полезность параметра  $f = S_R/S_H$  для понимания механизмов факельного горения газовзвесей и качественного определения влияния макропараметров дисперсной системы ( $C_f$ ,  $d_{p,0}$ ,  $m_{O_2}^0$ ,  $\rho_f$ ) на образование наноразмерных оксидных продуктов сгорания взвеси металлических частиц.

## ВЫВОДЫ

1. Анализ экспериментальных данных и теоретических моделей воспламенения, распространения пламени, объемного и факельного горения газовзвесей частиц показал существенную роль в протекании этих процессов реакционной поверхности дисперсной системы и ее соотношения с поверхностью теплопотерь системы как целого. Это соотношение  $f = S_R/S_H \sim 1/\gamma$  при прочих равных условиях адекватно отражает характер механизмов рассмотренных процессов и может быть применено для качественных, а при анализе воспламеняемости газовзвесей и количественных оценок влияния на рассмотренные процессы параметров  $C_f$ ,  $\alpha^*$ ,  $d_{p,0}$ , входящих в это соотношение.

2. С помощью соотношения  $f = S_R/S_H$  показано, что в зависимости от характера процесса развитая реакционная поверхность горю-

чей дисперсной системы (газовзвеси) может играть как стимулирующую роль — при воспламенении и распространении пламени, так и негативную — при организации эффективного объемного горения взвесей и при получении качественных нанодисперсных оксидов в режиме факельного сжигания ламинарных струй взвеси частиц исходных металлов. Это обстоятельство следует учитывать при работе с дисперсными горючими материалами в связи с проблемами пожаро- и взрывобезопасности, оптимизации процессов энергетического либо технологического горения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Клячко Л. А. Воспламенение совокупности частиц при гетерогенной реакции // *Теплотехника*. 1966. № 8. С. 65–68.
2. Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. Критические условия самовоспламенения совокупности частиц // *Физика горения и взрыва*. 1969. Т. 5, № 1. С. 129–136.
3. Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мержанов А. Г. О воспламенении частиц металлов // *Физика горения и взрыва*. 1970. Т. 6, № 4. С. 474–488.
4. Золотко А. Н., Вовчук Я. И. Воспламенение дисперсных гетерогенных систем с последовательными реакциями // *Физика горения и взрыва*. 1983. Т. 19, № 2. С. 10–17.
5. Eckhoff R. K. *Dust Explosions in the Process Industries*. Butterworth, Heinemann, 1997.
6. Cashdollar K. L. Overview of dust explosivity characteristics // *J. Loss Prevention in the Process Industries*. 2000. № 13. P. 183–199.
7. Золотко А. Н., Яковлева Т. А. Потухание дисперсных гетерогенных систем // *Физика горения и взрыва*. 1996. Т. 32, № 6. С. 12–19.
8. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. Черногловка: ИСМАН, 1998.
9. Киро С. А., Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А. Воспламенение частиц зольного угля // *Физика горения и взрыва*. 1983. Т. 19, № 5. С. 36–39.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
11. Либрович В. Б., Лисицын В. И., Хайкин Б. И. Воспламенение газовзвеси частиц металлов // *ПМТФ*. 1974. № 1. С. 75–83.
12. Ежовский Г. К., Мочалова А. С., Озеров Е. С. О возможности моделирования процессов воспламенения газодисперсных систем // *Горение конденсированных систем*. Черногловка: РИО ОИХФ, 1977. С. 84–87.
13. Zolotko A. N., Vovchuk Ya. I., Shevchuk V. G., Eckhoff R. K. The role of the reaction surface in ignition of metal particles // *Book of Abstracts, 3rd Intern. Seminar on Fire and Explosion Hazards*. 2000. P. 183–185.
14. Полищук Д. И., Шевчук В. Г., Великанова В. Л. и др. Критические условия воспламенения конгломератов частиц алюминия // *Физика горения и взрыва*. 1978. Т. 14, № 2. С. 53–56.
15. Великанова В. Л., Золотко А. Н., Копейка К. М., Полищук Д. И. Критические условия воспламенения взвеси частиц алюминия // *Физика аэродисперсных систем*. 1978. № 17. С. 54–58.
16. Копейка К. М., Золотко А. Н., Полищук Д. И. Воспламенение совокупности частиц магния в воздухе // *Физика аэродисперсных систем*. 1974. № 11. С. 54–57.
17. Копейка К. М., Золотко А. Н., Полищук Д. И. О периоде индукции воспламеняющейся совокупности частиц магния // *Физика аэродисперсных систем*. 1975. № 12. С. 65–71.
18. Рыжик А. В., Махин В. С., Лимонов Б. С. Изучение индукционных задержек при воспламенении газовзвесей металлических порошков // Там же. С. 71–77.
19. Bimalendy Ghosh, Orning A. A. Igniting pulverised coal // *J. Indust. Eng. Chem*. 1995. V. 47, N 1. P. 17–121.
20. Лисицын В. И., Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. О периоде индукции при воспламенении совокупности частиц // *Физика горения и взрыва*. 1971. Т. 7, № 1. С. 3–9.
21. Гуревич М. А., Озерова Г. Е., Степанов А. М. Расчет гетерогенного воспламенения совокупности частиц // *Физика горения и взрыва*. 1971. Т. 7, № 4. С. 518–527.
22. Полищук Д. И., Золотко А. Н., Копейка К. М. О периоде индукции воспламенения взвеси частиц бора // *Arch. Termodyn. i Spalania*. 1979. V. 4.
23. Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. О распространении пламени по взвеси частиц в газе // *Докл. АН СССР*. 1971. Т. 201, № 1. С. 104–116.
24. Шевчук В. Г., Безродных А. К., Бойчук Л. В., Кондратьев Е. Н. О механизме ламинарного пламени в аэровзвесах металлических частиц // *Физика горения и взрыва*. 1988. Т. 24, № 2. С. 85–89.
25. Shevchuk V. G., Boychuk L. V., Goroshin S. V., Kostyshin Yu. N. Comparative research of the flame propagation in boron and Al, Mg, Zr, Fe dust clouds // *Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels*. CRC Press, 1993. P. 478–484.
26. Золотко А. Н., Вовчук Я. И., Полетаев Н. И. и др. Синтез нанооксидов в двухфазных ламинарных пламенах // *Физика горения и взрыва*. 1996. Т. 32, № 3. С. 24–33.
27. Виленский Т. В., Хзмалян Д. М. Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1978.

28. **Poletaev N. I., Zolotko A. N., Florko A. V., et al.** Combustion synthesis and investigation on metal oxide nanopowders properties // 3rd European Congress of Chemical Engineering, Germany, 2001. <http://www.vdi.de/gvc/ecce>.
29. **Канторович Б. В.** Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
30. **King M. K.** A review of studies of boron ignition and combustion phenomena of Atlantic Research Corporation over the past decade // Combustion of Boron-Based Solid Propellants and Solid Fuels. CRC Press, 1993. P. 1–80.
31. **Zolotko A. N.** The ignition and combustion of boron dust systems // Ibid. P. 455–468.
32. **Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Яковлева Т. А., Яровой Т. А.** Горение газовзвесей частиц // Химическая физика процессов горения и взрыва. Черногловка, 2000. С. 31–33.
33. **Зельдович Я. Б.** К теории горения неперемешанных газов // Журн. техн. физики. 1949. Т. 19, № 10. С. 1199–1210.
34. **Агеев Н. Д., Буйновский С. Н., Вовчук Я. И.** Ламинарный диффузионный двухфазный факел // 1-й Всесоюз. симпозиум по макрокинетике и газовой динамике: Тез. докладов. Черногловка: РИО ОИХФ АН СССР, 1984. Т. 2. С. 1.
35. **Агеев Н. Д., Вовчук Я. И., Горошин С. В. и др.** Стационарное горение газовзвесей твердых горючих. Ламинарный диффузионный двухфазный факел // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 54–62.
36. **Vovchuk Ya. I., Poletaev N. I.** The temperature field of a laminar diffusion dust flame // Combust. Flame. 1994. V. 99. P. 706–712.
37. **Полетаїв М. І., Флорко О. В., Золотко А. Н., Козицький С. В.** Теплообмін субмікронних часток MgO в процесі високотемпературної конденсації // Фізика і хімія твердого тіла. 2003. Т. 4, № 1. С. 97–101.
38. **Зельдович Я. Б.** К теории реакции на пористом порошкообразном материале // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. С. 163–172.

*Поступила в редакцию 27/XII 2004 г.*

---