

Показано, что при начальных уровнях $(y_z) = 0,03$ и $\langle y_{\text{БП}} \rangle = (0,7 \div 0,8) \times 10^{-6}$ при $l = 10d_0$ от среза сопла вдоль оси факела концентрации суммарных углеводородов и БП уменьшаются на три порядка, при этом местное значение $\langle \alpha \rangle$ увеличивается от 0,5 до 1,5. Аналогично измеряется концентрация и по радиусу факела. Полученные экспериментальные данные в виде зависимости $\langle y_{\text{БП}} \rangle / \langle y_z \rangle = f(\langle y_z \rangle)$ представлены в логарифмических координатах на рис. 2, откуда видно, что в любой точке факела отношение $\langle y_{\text{БП}} \rangle / \langle y_z \rangle$ с учетом погрешности измерения остается постоянным.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать вывод об аналогии механизмов окисления алифатических углеводородов и ПАУ на изоскалярных поверхностях z_R (близких к стехиометрическим z_s), что помогает описывать процессы выгорания ПАУ в рамках моделей турбулентного смешения, т. е. без учета влияния химической кинетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабад Л. М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде.— М.: Медицина, 1973.
2. Лукачев С. В., Розно В. Г., Смирнов Г. А. и др. О спектральном составе ПАУ в выхлопе ГТД // Изв. вузов. Авиационная техника.— 1990.— № 2.— С. 97.
3. Лукачев С. В., Матвеев С. Г. Некоторые вопросы образования бенз(а)пирена в турбулентном диффузионном факеле // ФГВ.— 1990.— 26, № 3.— С. 33.
4. Кузнецов В. Р., Сабельников В. А. Турбулентность и горение.— М.: Наука, 1986. 5. Химия горения/Под ред. У. Гардинера.— М.: Мир, 1988.
6. Бурико Ю. Я., Кузнецов В. Р. Влияние химических реакций и процесса смешения на концентрации окиси углерода и углеводородов в турбулентном диффузионном факеле // ФГВ.— 1986.— 22, № 4.— С. 19.
7. Кныш Ю. А., Горбатко А. А., Ивлиев А. В. и др. Отбор проб отработавших газов для определения их канцерогенности // Изв. вузов. Авиационная техника.— 1989.— № 4.— С. 44.

г. Куйбышев

Поступила в редакцию 27/IX 1990,
после доработки — 14/II 1991

УДК 662.612

В. М. Гремячкин, Ф. Б. Щиборин

О ДИФфуЗИОННОМ И КИНЕТИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА

Рассматривается теоретическая модель горения частиц углерода. Показано, что газофазная реакция взаимодействия СО и О₂ вокруг частицы протекает в диффузионном режиме. Гетерогенная реакция взаимодействия диоксида углерода с углеродом на поверхности частицы протекает в кинетическом режиме. Гетерогенные реакции взаимодействия углерода с кислородом на поверхности частицы углерода в рассмотренных условиях горения отсутствуют. Учет кинетики гетерогенной реакции при горении приводит к возрастанию температуры и понижению скорости горения при уменьшении размера частиц углерода.

При исследовании горения частиц углерода [1—3] обнаружено существование весьма сложных закономерностей этого процесса. Их теоретическое описание основано на диффузионно-кинетической модели горения, которая учитывает как диффузионные процессы, так и конкретную кинетику химических реакций, протекающих при горении углерода. Использование диффузионно-кинетической модели горения требует достоверных данных о кинетике различных химических реакций, а также мощных вычислительных средств для решения нелинейных уравнений переноса тепла и массы, что ограничивает возможность ее применения.

Одновременно с теорией горения частиц углерода развивалась и теория горения жидких капель углеводородных топлив, в которой горение

носит чисто диффузионный характер и для расчета характеристик горения не требуется данных о кинетике химических реакций, что существенно упрощает теоретическую модель и ее использование для практики. Конечно, процесс горения частиц углерода значительно более сложный, так как включает в себя не только газофазные, но и гетерогенные химические реакции. Однако имеется ряд экспериментальных данных [4], где обнаружены закономерности (квадратичная зависимость времени сгорания частицы от ее размера, пропорциональность скорости горения концентрации кислорода в окружающей среде и другие), соответствующие диффузионному режиму горения частицы углерода. В связи с этим, по-видимому, необходимо установить условия, при которых может осуществляться диффузионный режим горения частицы углерода, и необходимо учитывать кинетику тех или иных химических реакций, протекающих при горении частицы.

Диффузионная модель горения частицы углерода [5] основана на предположении о равновесном протекании химических реакций как в газовой фазе, так и на поверхности частицы. Такое предположение подразумевает, что в каждой точке вокруг частицы осуществляется химическое равновесие между всеми компонентами, участвующими в процессе. Это справедливо в случае, если скорости химических реакций будут больше скоростей процессов, определяемых изменением диффузионных потоков компонентов. Так как скорости химических реакций зависят от температуры и концентраций реагирующих веществ, то для проверки указанного предположения необходимо знать распределения температуры и концентраций в окрестности частицы углерода, а также распределения диффузионных потоков компонентов. Эти данные могут быть получены из диффузионной модели горения [5].

При горении в газовой фазе вокруг частицы протекает реакция $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, а на ее поверхности могут протекать гетерогенные реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$. Кинетика газофазной реакции определяется уравнением [6]

$$\Phi_g = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = 1,05 \cdot 10^{10} \exp(-14293/T) [\text{CO}] [\text{O}_2]^{0,5} [\text{H}_2\text{O}]^{0,25} \quad (1)$$

(концентрации измеряются в моль/л).

Что касается возможных гетерогенных реакций, протекающих при горении углерода, то данные по их кинетике в литературе весьма противоречивы. Следует отметить, что при горении частицы углерода кислород вследствие потребления в газофазной реакции взаимодействия с диоксидом углерода может не достигать поверхности частицы, из-за чего гетерогенные реакции взаимодействия кислорода с углеродом вообще могут не иметь места при горении углерода. Кинетика реакции взаимодействия углерода с CO_2 определялась в ряде работ [7, 8]

$$\Phi_c = 1,057 \cdot 10^5 \exp(-25859/T) [\text{CO}_2]. \quad (2)$$

В диффузионной модели горения частицы углерода [5] рассматриваются уравнения

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{dI_j}{d\xi} = v_j W_D, \quad (3)$$

где $I_j = \beta z_j - \xi^2 \frac{dz_j}{d\xi}$ с индексами $j = 1, 2, 3$ соответственно потоки CO_2 , CO и O_2 ; $v_1 = 1$, $v_2 = -\mu_2/\mu_1$, $v_3 = -\mu_3/2\mu_1$; μ_j — молекулярные массы веществ; $\xi = r/R$ — координата; $\beta = u_c R/D$ — критерий Шекле, построенный по скорости стефановского потока на поверхности частицы; W_D — скорость образования CO_2 в газофазной реакции вокруг частицы C при горении. Аналогичное уравнение записывается для потока тепла I_h , если $v_j = Q_{ox}/2\mu_1$ (тепловой эффект реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ в кДж/моль) и вместо концентраций z_j записать теплосодержание $s_j T$. Потоки ве-

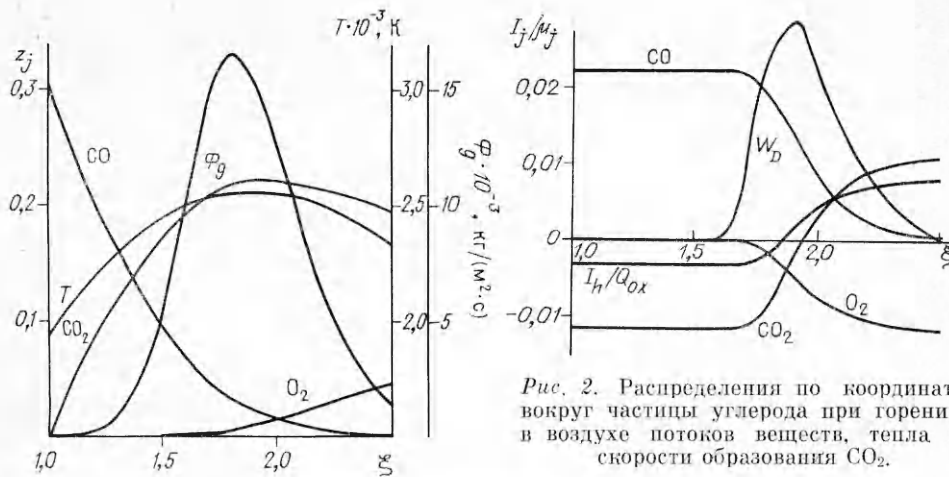


Рис. 1. Распределения по координате вокруг частицы углерода при горении в воздухе концентраций, температуры, скорости химической реакции.

ществ и тепла связаны между собой соотношениями

$$\sum \frac{m_j I_j}{\mu_j} = \frac{W_C}{\mu_C}, \quad \sum \frac{n_j I_j}{\mu_j} = 0, \quad (4)$$

$$\sum I_j H_j + I_h = W_C H_C,$$

которые выражают соответственно условия сохранения атомов углерода, кислорода, а также тепла. Здесь W_C — скорость потребления углерода на поверхности частицы; μ_C — атомарная масса углерода; H_j и H_C — полные энтальпии рассматриваемых веществ и твердого углерода на единицу массы; m_j и n_j — числа атомов C и O_2 в молекуле j -го вещества.

Подставляя в (4) выражения для потоков веществ и тепла и интегрируя полученные уравнения с граничным условием $\xi = \infty$, $z_j = z_j^\infty$, $T = T_\infty$, найдем

$$\sum \frac{m_j z_j}{\mu_j} = e^{-\beta/\xi} \sum \frac{m_j z_j^\infty}{\mu_j} + \frac{(1 - e^{-\beta/\xi}) W_C}{\beta \mu_C},$$

$$\sum \frac{n_j z_j}{\mu_j} = e^{-\beta/\xi} \sum \frac{n_j z_j^\infty}{\mu_j}, \quad (5)$$

$$\sum z_j H_j + c_p T = e^{-\beta/\xi} \left(\sum z_j^\infty H_j + c_p T_\infty \right) + \frac{(1 - e^{-\beta/\xi}) W_C H_C}{\beta}.$$

Условие равновесия между компонентами газовой фазы, замыкающее систему уравнений (5), записывается в виде

$$p_1 = K_g p_2 p_3^{1/2}, \quad (6)$$

где p_j — парциальные давления веществ с соответствующим индексом; K_g — константа равновесия реакции $CO + 0,5O_2 \rightleftharpoons CO_2$, определяемая по данным [9].

Величины W_C и β определены в [5] из рассмотрения уравнений (5), (6) на поверхности частицы ($\xi = 1$). В частности, для горения частицы углерода в среде, близкой по составу к воздуху ($z_1^\infty = 0$, $z_2^\infty = 0$, $z_3^\infty = 0,2$), при $T_\infty = 1000$ К получено $W_C = 0,147$. При известных W_C и β система (5), (6) служит для определения распределений концентраций и температуры по координате вокруг горящей частицы. Результаты такого расчета приведены на рис. 1. Представлено распределение скорости химической реакции взаимодействия оксида углерода с кислоро-

дом Φ_g , построенное по кинетическому уравнению (1) в предположении о постоянстве концентрации паров воды ($[\text{H}_2\text{O}]^{0,25} = 1$).

Для расчета скорости газофазной реакции вокруг частицы углерода в диффузионном режиме горения необходимо определить распределения потоков веществ и тепла в окрестности горячей частицы. Дифференцируя уравнение (6) по координате и выражая производные от концентраций и температуры через соответствующие потоки ($\frac{dz_j}{d\xi} = (\beta z_j - I_j)/\xi^2$),

получим

$$\frac{I_h}{Q_{ox}} = \frac{\beta \left(\frac{1}{2} - \frac{E}{T} \right) - \frac{W_C}{\mu_C} \left[\frac{\mu_1}{z_1} + 2 \frac{\mu_2}{z_2} + \frac{Q_g}{Q_{ox}} \left(2 \frac{\mu_1}{z_1} + 2 \frac{\mu_2}{z_2} + \frac{1}{2} \frac{\mu_3}{z_3} \right) \right]}{-\frac{Q_{ox}}{c_p} \frac{E}{T^2} - 2 \frac{\mu_1}{z_1} - 2 \frac{\mu_2}{z_2} - \frac{1}{2} \frac{\mu_3}{z_3}},$$

$$\frac{I_1}{\mu_1} = -\frac{W_C}{\mu_C} \left(1 + 2 \frac{Q_g}{Q_{ox}} \right) + \frac{2}{Q_{ox}} I_h,$$

$$\frac{I_2}{\mu_2} = 2 \frac{W_C}{\mu_C} \left(1 + \frac{Q_g}{Q_{ox}} \right) - \frac{2}{Q_{ox}} I_h,$$

$$\frac{I_3}{\mu_3} = \frac{W_C}{\mu_C} \frac{Q_g}{Q_{ox}} - \frac{1}{Q_{ox}} I_h.$$

Здесь $E = 33\,398$ К — энергии активации для зависимости от температуры константы равновесия K_g ; Q_g — тепловой эффект реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$.

Распределение потоков веществ и тепла вокруг частицы углерода при горении в воздухе при $T_\infty = 1000$ К представлено на рис. 2. На рис. 2 показано также распределение скорости образования диоксида углерода при диффузионном режиме протекания процесса, рассчитанное из уравнения (3). Видно, что поток кислорода на поверхность частицы углерода практически равен нулю и, следовательно, гетерогенные реакции взаимодействия C с O_2 отсутствуют. Потребление углерода осуществляется в рассматриваемых условиях горения за счет реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. Так как данная реакция эндотермическая, то поток тепла (см. рис. 2) направлен к частице в области, непосредственно прилегающей к ее поверхности. Поток CO_2 также направлен к поверхности частицы в довольно широкой области.

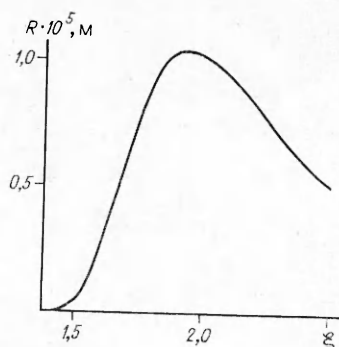
Существование диффузионного или кинетического режима протекания газофазной реакции при горении частицы углерода зависит от соотношения диффузионной и кинетической скоростей протекания газофазной реакции. Приравнявая W_D в диффузионном режиме к скорости химической реакции в кинетическом режиме, получим условие существования диффузионного режима протекания газофазной реакции при горении частицы углерода:

$$R > \sqrt{\rho D W_D / \Phi_g}. \quad (8)$$

Рассчитывая плотность по уравнению идеального газа и полагая $D = 0,178 (T/300)^{1,5}$, получим зависимость от координаты минимального радиуса частицы углерода, для которого осуществляется диффузионный режим протекания газофазной реакции. На рис. 3 можно видеть, что для области интенсивного протекания газофазной реакции ($\xi \approx 1,8$) $R = 10$ мкм. При горении частицы углерода идут также гетерогенные реакции. В рассматриваемом случае $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$. Условия диффузионного или кинетического режима протекания этой гетерогенной реакции требуют отдельного исследования.

Рассмотрим процесс восстановления CO_2 частицей углерода. Пусть частица находится в среде, состоящей из CO_2 при температуре T_∞ . От-

Рис. 3. Минимальный размер частицы углерода, для которого реализуется диффузионный режим протекания газофазной реакции при горении в воздухе.



существование кислорода в окружающей среде существенно упрощает рассмотрение проблемы, так как здесь вокруг частицы нет газофазных реакций. Система уравнений (5) на поверхности частицы ($\xi = 1$) при отсутствии в окружающей среде кислорода будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{z_1^0}{\mu_1} + \frac{z_2^0}{\mu_2} &= e^{-\beta} \frac{z_1^\infty}{\mu_1} + \frac{(1 - e^{-\beta}) W_g}{\beta \mu_C}, \\ 2 \frac{z_1^0}{\mu_1} + \frac{z_2^0}{\mu_2} &= e^{-\beta} 2 \frac{z_1^\infty}{\mu_1}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$z_1^0 H_1 + z_2^0 H_2 + c_p T_s = e^{-\beta} (z_1^\infty H_1 + c_p T_\infty) + \frac{(1 - e^{-\beta})}{\beta} W_g H_C.$$

Условие равновесия у поверхности частицы:

$$p_1 = K_r p_2^2, \quad (10)$$

где K_r — константа равновесия реакции $C + CO_2 = 2CO$ определяемая по данным [9].

Из системы (9), (10), выражая парциальные давления p_i через относительные массовые концентрации z_i и учитывая, что $z_1 + z_2 = 1$, $z_1^\infty = 1$, получим

$$W_g = \mu_C \frac{\beta}{(1 - e^{-\beta})} \left(\frac{z_e}{\mu_1} + \frac{(1 - z_e)}{\mu_2} - \frac{1}{\mu_1} e^{-\beta} \right), \quad (11)$$

$$e^{-\beta} = \frac{1 + z_e \mu_C / \mu_1}{1 + \mu_C / \mu_1}, \quad (12)$$

$$c_p T_s = c_p T_\infty e^{-\beta} + (1 - z_e) Q_g / 2\mu_2, \quad (13)$$

$$z_e [1 - z_e (1 - \mu_2 / \mu_1)] = \alpha (1 - z_e)^2. \quad (14)$$

Здесь $\alpha = \mu_1 K_r \mu_1 / \mu_2^2$ — параметр, зависящий от температуры частицы T_s ; z_e — равновесная концентрация CO_2 у поверхности частицы. z_e резко изменяется в области температур около 1000 К от 1 до 0. Следует отметить, что при $z_1^\infty < z_e$ CO_2 на поверхности частицы углерода не может восстанавливаться, так как диффузионный поток CO_2 к частице в этом случае будет отсутствовать.

Величина T_s не является, конечно, независимым параметром. Уравнение (13) устанавливает связь между T_s и температурой окружающей среды. В случае наличия теплообмена частицы с окружающей средой излучением [5] или подогрева частицы другими источниками тепла, например, в опытах с высокочастотным индуктором [10], взаимосвязь между температурой частицы и скоростью ее горения может быть иная, что необходимо учитывать при расчетах и в эксперименте.

Зависимость скорости потребления углерода частицы от ее температуры, определенная из (11), (12), представлена на рис. 4, 1. При высоких температурах частицы скорость потребления углерода зависит от T_s слабо, а при низких температурах имеет место резкая, аррениусовского типа зависимость, несмотря на диффузионный режим процесса. Экспериментальные данные [7], представленные на рис. 4, 2, показывают, что в опыте скорость была существенно ниже диффузионной скорости и, следовательно, процесс протекал в кинетическом режиме.

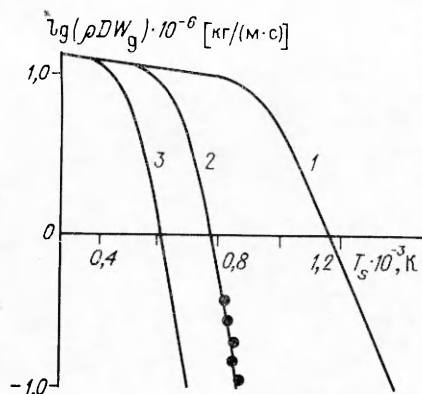


Рис. 4. Зависимость скорости восстановления диоксида углерода от температуры частицы углерода в диффузионном (1) и кинетическом (2 — $R = 7,5 \cdot 10^{-3}$ м, 3 — 10^{-4}) режимах.

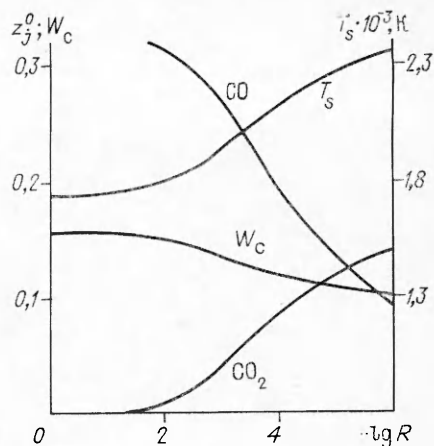


Рис. 5. Зависимость температуры частицы углерода и скорости горения в воздухе в кинетическом режиме, а также состава газа у поверхности частицы от ее размера.

Соотношения (11), (12) в кинетическом режиме также описывают скорость процесса восстановления диоксида углерода, однако его концентрация у поверхности частицы z_s уже не будет равна равновесной z_e , а будет определяться из равенства диффузионного потока CO_2 к поверхности частицы скорости химической гетерогенной реакции $C + CO_2 = 2CO$, кинетическое уравнение которой определяется соотношением (2):

$$\rho DW_g = RK_C z_s. \quad (15)$$

Из рис. 4 видно, что при низких температурах различие между скоростями процесса в диффузионном и кинетическом режимах весьма значительно, а при высоких температурах оно составляет уже только проценты. Однако величина \tilde{R} , при которой скорости процесса в диффузионном и кинетическом режимах становятся равными, формально определенная из (15), оказывается ~ 1 м. Это обстоятельство указывает на необходимость учета в теории горения частицы углерода кинетики гетерогенной реакции на поверхности частицы, в то время как газофазную реакцию можно рассматривать протекающей в диффузионном режиме.

Для учета кинетики гетерогенной реакции $C + CO_2 = 2CO$ на поверхности частицы углерода при ее горении будем использовать вместо условия равновесия (10) кинетическое уравнение (2). При этом скорость горения частицы и ее температура будут зависеть от R . Результаты решения системы (5) на поверхности частицы ($\xi = 1$) с условиями (2) и (6) представлены на рис. 5. Как видно, T_s при уменьшении R возрастает от ~ 1800 К (при диффузионном режиме горения в среде, близкой по составу к воздуху ($z_3^\infty = 0,2$), и $T_\infty = 1000$ К) до ~ 2400 К (при горении очень мелких частиц). Размерная скорость горения $\Phi = \rho DW/R$ будет при уменьшении размера частиц расти более слабо, чем $1/R$, как в диффузионном режиме горения, но и не будет от R независима, как в кинетическом режиме горения. Состав продуктов горения у поверхности частицы также меняется. Если при диффузионном режиме горения у поверхности частицы в основном образуется только CO , то при уменьшении R у поверхности частицы наряду с CO начинает образовываться и CO_2 .

Отметим, что при расчетах процесса горения в кинетическом режиме контролировалась величина потока кислорода на поверхность частицы. В диффузионном режиме, как показано, поток кислорода на поверхность частицы практически равен нулю, и углерод потребляется за счет реакции $C + CO_2 = 2CO$. При уменьшении величины R поток кислорода на поверхность частицы возрастает, однако до $T_s \approx 2300$ К

остается весьма малым. Механизм горения частиц углерода микронных размеров должен включать в себя кинетику гетерогенных реакций взаимодействия кислорода с углеродом, а также кинетику газофазных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Предводителев А. С., Хитрин Л. Н., Цуханова О. А. и др. Горение углерода.— М.: Л.: Изд-во АН СССР, 1949.— 407 с.
2. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва.— М.: Изд-во МГУ, 1957.— 442 с.
3. Виленский Т. В., Хзмалин Д. М. Динамика горения пылевидного топлива: Исследования на электронных вычислительных машинах.— М.: Энергия, 1978.— 250 с.
4. Бабий В. И., Куваев Ю. Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела.— М.: Энергоатомиздат, 1986.— 208 с.
5. Гремячкин В. М., Рощина Л. М. Диффузионно-тепловая модель горения частицы углерода // ФГВ.— 1990.— 26, № 6.
6. Лавров Н. В., Розенфельд Э. И., Хаустович Г. П. Процессы горения топлива и защита окружающей среды.— М.: Металлургия, 1981.— 240 с.
7. Саввинов М. Н. Об окислении углеродного шара в потоке углекислоты // Тр. Воронеж. ун-та.— 1941.— Т. XII, вып. 1.— С. 3—15.
8. Чуханов З. Ф. Процесс газификации кокса и проблема подземной газификации топлива.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.— 336 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1978.
10. Головина Е. С. Высокотемпературное горение и газификация углерода.— М.: Энергоатомиздат, 1983.— 174 с.

г. Москва

Поступила в редакцию 3/II 1991

УДК 662.612.3

Ю. С. Иващенко, А. Л. Садырин, А. Ф. Свиридов, С. И. Яковлев

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЙ ПОДХОД К САЖЕОБРАЗОВАНИЮ НА ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИЧНЫХ ТОПЛИВ

На серии топлив типа Н с добавками свинцового катализатора и фтороцласта-3 проведена проверка электрофизического подхода к сажеобразованию на поверхности горения. Показана возможность электрофизической интерпретации действия свинецсодержащего катализатора и галогенсодержащих добавок на сажеобразование на поверхности.

Известно, что горение твердых углеводородных топлив сопровождается возникновением электропроводности поверхности горения и химической ионизацией слоев газа, прилегающих к ней [1]. Поскольку цепные реакции горения и реакции химической ионизации совмещены в пространстве и во времени, химионизация может оказывать влияние на процесс горения через концентрацию активных частиц, являющихся центрами цепных реакций в зоне горения [2]. Учитывая, что химионизация проявляется при сравнительно низких температурах (предшествуя основному приращению температуры), она может влиять на процессы горения уже на ранней стадии.

В настоящее время принято считать первичной реакцией химической ионизации при горении углеводородных топлив реакцию



Известно также, что ионы CHO^+ (как и другие положительные химионы) могут быть активными центрами (зародышами) конденсации углерода при горении [3—5]. Последний, как известно, оказывает каталитическое влияние на процессы у поверхности горения к-систем. Исчезновение ионов в результате рекомбинации приводит к прекращению образования ядер конденсации сажи [5]. Опыты также показывают, что скорости образования химионов близки к скоростям образования частиц