

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 газовзвесям 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

χ — 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

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

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

$$\Omega = \left(\frac{3 Q E}{c R T_*^2} \right)^2 \frac{2 c C_{ox}^\infty}{3 \lambda d_p} D \exp \left(- \frac{E}{R T_*} \right).$$

Здесь ρ — плотность, 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, λ — коэффициент теплопроводности, D — коэффициент диффузии; индексом g обозначены параметры газа, f — горючего, w — стенки, ox — окислителя, ∞ — 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 α , α_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 γ [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

$$\gamma_0 = \frac{c R T_\infty^2}{Q E}, \quad W = S_R Q C_{ox}^\infty z \exp \left(- \frac{E}{R T} \right).$$

(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 γ , тем выше реакционная активность горючей системы. Для