

18. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1980, 16, 1, 36.  
 19. Г. С. Сухов, Л. П. Ярин. ФГВ, 1980, 16, 3, 34.  
 20. А. Д. Лебедев, Г. С. Сухов, Л. П. Ярин. ФГВ, 1977, 13, 1, 10.  
 21. А. Н. Питюлин. Канд. дис. ОИХФ АН СССР, 1980.

## ГОРЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ (ТРЕХЗОННАЯ МОДЕЛЬ)

*В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов, А. В. Воронцовский, А. П. Шпара*  
 (Москва)

В последние годы проводятся интенсивные исследования воспламенения и горения газовзвесей металлических порошков. Знание закономерностей этих процессов важно для ряда отраслей народного хозяйства. Несмотря на актуальность данной проблемы, многие задачи еще не решены.

Как правило, в реальных процессах воспламенение и горение газовзвесей металлических порошков протекает при высоких давлениях, а влияние давления на характеристики горения, как следует из экспериментальных данных, имеет ряд особенностей, некоторые из которых не поддаются объяснению с позиций имеющихся моделей. Кроме того, существующие методики расчета не позволяют описать процессы воспламенения и горения газовзвесей частиц в рамках единой модели, что приводит к существенным погрешностям, особенно при расчетах переходных режимов, стадии формирования фронта пламени и так далее.

Данная работа посвящена аналитическому исследованию процессов воспламенения и горения газовзвесей частиц металлов. Рассмотрим основные положения предлагаемой модели. Принимается, что частицы имеют одинаковый начальный размер, расстояние между ними в процессе воспламенения и горения остается неизменным, процессы тепло- и массообмена обладают сферической симметрией, квазистационарны и протекают в пределах приведенной пленки.

Макропроцесс воспламенения и горения газовзвеси частиц металла рассматривается как сумма микропроцессов воспламенения и горения отдельных частиц металла. Это позволяет свести расчет газовзвеси в целом к расчету отдельной частицы в ее составе, для чего вводится понятие «условного» объема, которое определяется как объем газовой среды, приходящийся на одну частицу. Отличительная особенность модели состоит в том, что понятие «условного» объема используется не только на стадии воспламенения, как это сделано в работе [1], а распространено и на стадию горения.

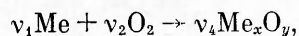
Таким образом, согласно определению «условного» объема, его радиус можно рассчитать по следующей зависимости:

$$r_y = r_{s0} \sqrt[3]{\frac{\rho_m}{\rho_{23}} \frac{1 - \eta_m}{\eta_m} + 1}.$$

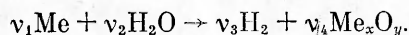
Здесь  $r$  — радиус;  $\rho$  — плотность;  $\eta$  — относительная массовая концентрация металлического порошка в газовзвеси; индексы:  $y$  — «условный» объем,  $s$  — поверхность частицы,  $m$  — конденсированный металл,  $0$  — начальное значение параметра.

В данной работе рассмотрено воспламенение и горение металлических порошков в кислороде и водяном паре, поскольку эти окислители представляют наибольший интерес. Будем считать, что имеют место следующие химические реакции:

а) воздух



б) водяной пар



Здесь  $\nu$  — мольный стехиометрический коэффициент; Me — металл; индексы: 1 — пары металла, 2 — окислитель, 3 — газообразный продукт реакции, 4 — окисел.

Считаем, что до момента плавления окисной пленки протекает гетерогенная химическая реакция, скорость которой можно записать в виде [2]

$$K = \frac{k}{\delta^n} (\rho_2 x_{2f})^m \exp(-E/R_\mu T_f),$$

где  $k$  — предэкспоненциальный множитель;  $\delta$  — толщина окисной пленки;  $x$  — относительная мольная концентрация;  $E$  — энергия активации;  $R_\mu$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $f$  соответствует параметрам на фронте пламени.

Предполагается далее, что на стадии горения процесс идет в диффузионной области [3, 4] в пределах фронта пламени с бесконечно малой толщиной. Положение фронта определяется условием стехиометрии массовых потоков реагентов. В силу допущения о бесконечно большой скорости химических реакций концентрации реагентов в пределах фронта считаем равными нулю. Принимаем также, что диффузия в зонах является бинарной. В предлагаемой постановке задачи учитывается влияние на тепловой режим реакции подвода тепла от горячей газозвеси частиц в зону предпламенного подогрева за счет двух механизмов — теплопроводности и излучения.

Для вычисления теплового потока от горячей газозвеси частиц в зону предпламенного подогрева используем приближение независимой передачи тепла излучением и теплопроводностью. В этом случае поток тепла от горячей газозвеси частиц металла в зону предпламенного подогрева можно записать в следующем виде:

$$Q = Q_F^\lambda + Q_F^R,$$

$$Q_F^\lambda = \pi r_3^2 \frac{\lambda_\varepsilon}{l_3} (T_F - T_\varepsilon), \quad (1)$$

$$Q_F^R = \pi r_3^2 \sigma a (T_F^4 - T_\varepsilon^4). \quad (2)$$

Здесь  $Q$  — тепловой поток;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $l$  — длина;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана; индексы:  $\varepsilon$  — эффективное значение параметра;  $F$  — горячая газозвесь частиц.

Коэффициент поглощения излучения в дисперсной среде ( $a$ ) рассчитывается по следующей зависимости [7]:

$$a = \exp(-0,75 \mu l_3 / \rho_m r_3),$$

где  $l_3 = l_0 + d_3/3$ ;  $\mu$  — массовая концентрация металлических частиц;  $d$  — диаметр.

Полагаем, что при горении газозвеси реализуется трехзонная модель, предложенная в [5, 6], где, в частности, показано, что образующиеся в результате горения субмикронные частицы окиси металла могут оказывать существенное влияние на диффузию реагентов к фронту пламени. Зону, заполненную частицами окиси, как и ранее, будем называть

к-зоной. Согласно [5, 6], в зависимости от температуры и давления среды ( $p$ ), размера и концентрации частиц окиси в пределах к-зоны возможна реализация кнудсеновской области течения газа, т. е. когда длина свободного пробега газовых молекул больше расстояния между частицами окиси ( $Kn > 1$ ).

Следуя работам [5, 6], при  $Kn < 1$  коэффициенты диффузии в к-зоне ( $D^k$ ) полагаются равными коэффициентам диффузии в чистом газе ( $D$ ). Если  $Kn > 1$ , то коэффициент диффузии является функцией расстояния между частицами окиси (к-фазы), и можно принять

$$\bar{D}_{23}^k = \frac{\bar{D}_{23}}{Kn}.$$

Здесь черта над параметром означает его усреднение, к — к-зона, двойной числовой индекс — смесь компонентов. Критерий Кнудсена и коэффициент теплопроводности к-зоны ( $\lambda_{23}^k$ ) рассчитывались по зависимостям, приведенным в [6].

При записи уравнений принято следующее правило знаков: потоки тепла и массы считаются положительными, если они направлены в сторону увеличения радиуса, и наоборот. Исходная система уравнений выглядит следующим образом:

уравнения тепло- и массопереноса

$$d^2T/dr^2 + dT/dr \cdot (2/r - z/r^2) = 0, \quad (3)$$

$$j_1 = -D_{13}\rho_1 \cdot dx_1/dr + x_1\rho_1V, \quad (4)$$

$$j_2 = -D_{23}\rho_2 \cdot dx_2/dr + x_2\rho_2V, \quad (5)$$

где  $z = \sum_{i=1}^n J_i c_{pi} / 4\pi\lambda_{ij}$ ;  $j$  — удельный массовый поток;  $V$  — скорость Стефана потока массы;  $J$  — массовый поток;  $c_p$  — удельная теплоемкость; уравнение теплового баланса фронта пламени

$$4\pi r_j^2 \lambda_{13} \frac{dT}{dr} \Big|_{f-0} - 4\pi r_j^2 \lambda_{23}^k \frac{dT}{dr} \Big|_{f+0} - Q_s^R - Q_F^R = -J_2 q(T_f), \quad (6)$$

где  $Q_s^R = -4\pi r_s^2 \varepsilon_{пр} \sigma (T_f^4 - T_s^4)$  — радиационный поток тепла к поверхности частицы;  $q$  — тепловой эффект химической реакции;  $\varepsilon_{пр} = \frac{1}{1/\varepsilon_s + r_s^2/r_j^2(1/\varepsilon_f - 1)}$  — приведенная степень черноты зоны  $s - j$ ;  $\varepsilon$  — степень черноты;  $-0$  и  $+0$  — значение параметра слева и справа от соответствующей границы;

уравнение теплового баланса «условного» объема

$$\left\{ \left[ \frac{4\pi}{3} (r_y^3 - r_{s0}^3) - V_4 \right] \bar{\rho}_{23} \bar{c}_{p23} + \bar{\rho}_4 \bar{c}_{p4} V_4 \right\} \frac{d\bar{T}_{23}}{d\tau} = -4\pi r_m^2 \lambda_{23} \frac{dT}{dr} \Big|_{m-0} + Q_F^R, \quad (7)$$

где  $V_4$  — объем образующейся к-фазы;  $\tau$  — время;  $m$  — приведенная пленка;

уравнение теплового баланса частицы

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 \rho_m c_{pm} \frac{dT_s}{d\tau} = 4\pi r_s^2 \lambda_{13} \frac{dT}{dr} \Big|_{s+0} - J_1 L - Q_s^R, \quad (8)$$

$L$  — теплота испарения металла;

изменение массы частицы и массы окислителя в пределах «условного» объема

$$J_1 = -d/d\tau \cdot (4\pi/3 \cdot r_s^3 \rho_m), \quad (9)$$

$$J_2 = -dm_2/d\tau, \quad (10)$$

где  $m$  — масса;

уравнение стехиометрии

$$J_1/\beta_1 = -J_2/\beta_2 = J_3/\beta_3 = J_4/\beta_4, \quad (11)$$

$\beta$  — массовое стехиометрическое соотношение;  
уравнение состояния

$$p = \frac{\bar{\rho}_{23} \bar{R} T_{23}}{M_{23}}, \quad (12)$$

$M$  — молекулярная масса;  
массовый поток окиси металла

$$J_4 = 4\pi r_s^2 \rho_4 \frac{d\delta}{d\tau} = 4\pi r_s \frac{k}{\delta^n} (\rho_{2f} x_{2f})^m \exp(-E/R_\mu T_f), \quad (13)$$

$n = m = 1$ .

Интегрирование уравнений (3)—(5) производится с учетом следующих граничных условий:

а) воспламенение

$$r = r_s = r_f: T = T_s = T_f, x_2 = x_{2f} = x_{2s}, x_1 = x_{1s}, \quad (14)$$

$$r_m \leq r \leq r_y: T = T_m, x_2 = x_{2m}, x_1 = x_{1m} = 0.$$

б) горение

$$r = r_s: T = T_s, x_2 = x_{2s} = 0, x_1 = x_{1s}, \quad (15)$$

$$r = r_f: T = T_f, x_2 - x_{2f} = 0, x_1 = x_{1f} = 0,$$

$$r = r_k: T = T_k, x_2 - x_{2k}, x_1 = x_{1k} = 0,$$

$$r_m \leq r \leq r_y: T = T_m, x_2 = x_{2m}, x_1 = x_{1m} = 0.$$

Интегрируя исходную систему уравнений (3)—(5) с учетом граничных условий (14) и пренебрегая на стадии воспламенения стефановым потоком массы (ввиду малости потока  $J_2$ ), получим

$$J_2 = 4\pi \bar{D}_{23} \bar{\rho}_2 \frac{x_{2m} - x_{2s}}{1/r_s - 1/r_m}, \quad (16)$$

$$\frac{4\pi}{3} r_s \bar{c}_{p23} \bar{\rho}_2 \frac{dT_s}{d\tau} = Q_F^R - 4\pi \lambda_{23} \frac{T_m - T_s}{1/r_s - 1/r_m} - J_2 q(T_f), \quad (17)$$

$$\frac{4\pi}{3} (r_y^3 - r_{s0}^3) \bar{c}_{p23} \bar{\rho}_{23} \frac{d\bar{T}_{23}}{d\tau} = 4\pi \bar{\lambda}_{23} \frac{T_m - T_s}{1/r_s - 1/r_m} + Q_F^\lambda. \quad (18)$$

Здесь  $Q_F^\lambda$  определяется по зависимости (1), где  $T_s = \bar{T}_{23}$ ,  $T_F = T_{f \max}$ ,  $\lambda_s = \bar{\lambda}_{23}$ ,  $l_s = \left| l_0 + \frac{2r_y}{3} - w_F \tau \right|$ ,  $r_s = r_y$ , а  $Q_F^R$  определяется по формуле (2), где  $T_s = T_s$ ,  $T_F = T_{f \max}$ ,  $l_s = \left| l_0 + \frac{2r_s}{3} - w_F \tau \right|$ ,  $r_s = r_s$ .

Уравнения (16)—(18) совместно с (9), (11)—(13) описывают процесс воспламенения газозвеси частиц металла. Однако полученная система уравнений не замкнута относительно входящих в нее неизвестных и должна решаться совместно с системой уравнений, описывающих горение газозвеси металлических частиц. Интегрируя (3)—(5), с учетом граничных условий (15), получим

$$\frac{J_2 \bar{c}_{p23}}{1 - A_{23} A_{23}^K} (T_m - T_f) + \frac{J_4 \bar{c}_{p1} A_{13}}{1 - A_{13}} (T_f - T_s) - Q_s^R - Q_F^R + J_2 q(T_f) = 0, \quad (19)$$

$$\left\{ \left[ \frac{4\pi}{3} (r_y^3 - r_{s0}^3) - V_4 \right] \bar{\rho}_{23} \bar{c}_{p23} + \bar{\rho}_4 \bar{c}_{p4} V_4 \right\} \frac{d\bar{T}_{23}}{d\tau} =$$

$$= \frac{J_2 \bar{c}_{p23} A_{23}^K}{1 - A_{23}^K} (T_m - T_f) + Q_F^\lambda, \quad (20)$$

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 \bar{c}_{pM} \frac{dT_s}{d\tau} = \frac{J_1 \bar{c}_{p1}}{1 - A_{13}} (T_f - T_s) - J_1 L - Q_s^{\bar{r}}, \quad (21)$$

$$J_1 = \frac{4\pi \bar{D}_{13} \bar{\rho}_1}{1/r_s - 1/r_f} \ln \frac{1}{1 - \bar{x}_{1s}}, \quad (22)$$

горение в воздухе

$$J_2 = \frac{4\pi \bar{D}_{23} \bar{\rho}_2}{(1 - Kn)/r_K + Kn/r_f - 1/r_m} \ln \frac{1}{1 - x_{2m}}, \quad (23)$$

горение в водяном паре

$$J_2 = \frac{4\pi \bar{D}_{23} \bar{\rho}_2 x_{2m}}{(1 - Kn)/r_K + Kn/r_f - 1/r_{r1}}. \quad (24)$$

Здесь

$$A_{13} = \exp \left[ \frac{J_1 \bar{c}_{p1}}{4\pi \bar{\lambda}_{13}} (1/r_s - 1/r_f) \right];$$

$$A_{23} = \exp \left[ \frac{J_2 \bar{c}_{p23}}{4\pi \bar{\lambda}_{23}} (1/r_K - 1/r_m) \right];$$

$$A_{23}^K = \exp \left[ \frac{J_2 \bar{c}_{p23}}{4\pi \bar{\lambda}_{23}^K} (1/r_f - 1/r_K) \right],$$

$Q_F^\lambda$  рассчитывается по формуле (1), где  $T_s = T_{23}$ ,  $l_s = |l_0 + 2/3r_y - w_{FT}|$ ,  $r_s = r_y$ ,  $\lambda_s = \bar{\lambda}_{23}$ ;  $Q_F^{\bar{r}}$  рассчитывается по формуле (2), где  $T_s = T_f$ ,  $l_s = |l_0 + 2/3r_f - w_{FT}|$ ,  $r_s = r_f$ .

Уравнения (19)–(24) совместно с уравнениями (16)–(18) и (9)–(13) образуют замкнутую систему расчетных уравнений, позволяющую определить все важнейшие характеристики воспламенения и горения газозвесей частиц металлов ( $w_F$ ,  $\tau_r$ ,  $T_f$  и т. д.).

Средние значения температур и концентраций рассчитываются по следующим зависимостям:

$$\bar{T}_{ij} = \frac{1}{V_{ij}} \int T dV,$$

$$\bar{x}_i = \frac{1}{V_{ij}} \int x dV,$$

где  $V_{ij} = \frac{4\pi}{3} (r_j^3 - r_i^3)$  — объем соответствующей зоны.

Полученная система решалась численно на ЭВМ ЕС10-30. Выбор теплофизических констант осуществлялся на основании работ [7–11].

На рис. 1 представлены зависимости комплекса  $J_1/r_s$ , характеризующего скорость горения (сплошные линии), и  $r_s$  (штриховые) от времени при горении газозвеси частиц Al в смеси  $H_2 + O_2 + N_2$ . Из полученных результатов видно, что особенности горения газозвеси частиц металла при  $\alpha \approx 1$  по сравнению с горением одиночной частицы связаны с существенной переменностью по времени основных параметров, характеризующих процесс горения. При  $\alpha \approx 1$  основным фактором, оказывающим наибольшее влияние на время горения газозвеси, является концентрация окислителя в среде. По мере выгорания металла относительная концентрация окислителя изменяется от  $x_{2m}$  до 0, что приводит к уменьшению массового потока окислителя ( $J_2$ ), снижению скорости горения и соответственно увеличению времени горения частиц ( $\tau_r$ ).

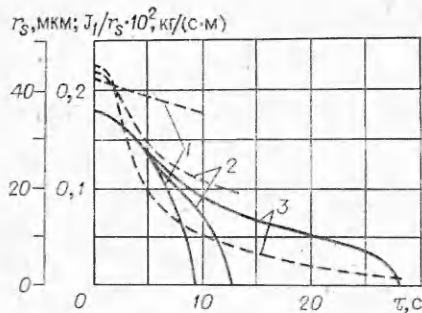


Рис. 1. Зависимость  $J_1/r_s$  и  $r_s$  от  $\tau$  ( $H_2+N_2+O_2$ ,  $d_{s0}=70$  мкм,  $p=27$  бар).  
1 — одиночная частица Al (по методике [6]); 2 —  $\alpha=2$ ; 3 —  $\alpha=1,05$ .

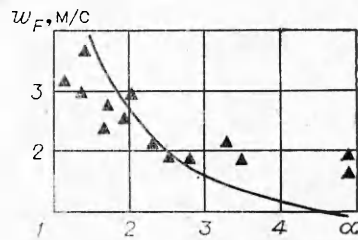


Рис. 2. Зависимость  $w_F$  от  $\alpha$  (воздух,  $d_{s0}=70$  мкм,  $p=20-30$  бар).

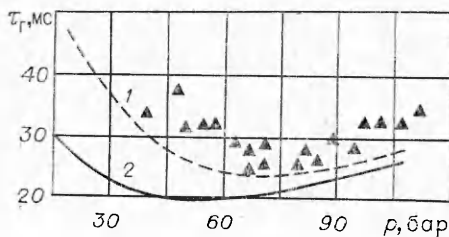


Рис. 3. Зависимость  $\tau_r$  от  $p$  ( $H_2+N_2+O_2$ , Al,  $d_{s0}=70$  мкм,  $\alpha=1,15$ ).  
1 —  $d_i=0,05$  мкм; 2 —  $d_i=0,1$  мкм.

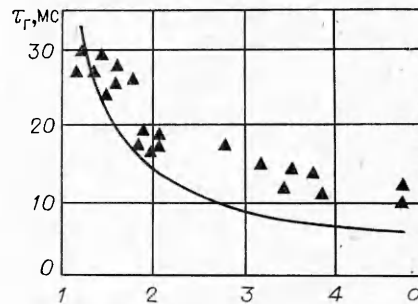


Рис. 4. Зависимость  $\tau_r$  от  $\alpha$  ( $H_2+N_2+O_2$ , Al,  $d_{s0}=70$  мкм,  $p=40-60$  бар).

При  $\alpha > 2$  относительное влияние изменения концентрации окислителя в среде на процесс горения менее существенно, и характер изменения основных параметров ( $T_i$ ,  $T_s$ ,  $J_1/r_s$ ,  $r_s$ ) приближается к тому, который имеет место при горении одиночных частиц металла.

На рис. 2 представлена расчетная зависимость скорости распространения фронта пламени по газозвеси частиц Al в воздухе в функции от  $\alpha$ . Для сравнения точками нанесены результаты эксперимента [12]. Снижение  $w_F$  по мере возрастания  $\alpha$  обусловлено уменьшением тепловыделения на единицу массы реагентов.

Как следует из полученных экспериментальных данных [13] (рис. 3), по мере роста давления среды  $\tau_r$  частиц в газозвеси уменьшается, в диапазоне  $p = 60-80$  бар достигает минимума и затем начинает возрастать. Подобный экстремальный характер зависимости  $\tau_r = \varphi(p)$  трудно объяснить с позиций существующих моделей. Как показывает расчет, механизм влияния давления на время горения газозвеси аналогичен подробно описанному в работе [5] механизму влияния  $p$  на горение одиночных частиц и обусловлен влиянием субмикронных частиц окиси металла на коэффициенты переноса. Одним из параметров, оказывающих влияние на положение минимума на кривой  $\tau_r = \varphi(p)$ , является размер частиц окиси ( $d_i$ ), образующейся при горении металла. При горении частиц Al наиболее вероятный размер частиц окиси лежит в диапазоне  $0,05 < d_i < 0,1$  мкм. Из рис. 3 видно, что по мере уменьшения  $d_i$  минимум на кривой  $\tau_r = \varphi(p)$  смещается в область больших давлений.

В [12, 13] показано, что по мере увеличения  $\alpha$  время горения газозвеси частиц металла снижается, причем наиболее существенное изменение  $\tau_r$  имеет место в диапазоне  $\alpha = 1 \div 2$ . Расчетная кривая зави-

симости  $\tau_r = \varphi(\alpha)$  в сравнении с экспериментальными данными [12] представлена на рис. 4. Как следует из изложенного, подобный характер протекания зависимости связан с уменьшением потоков реагентов при  $\alpha$ , близких к единице, вследствие резкого снижения концентрации окислителя по мере выгорания частиц.

Время горения по мере роста  $d_{s0}$  возрастает (рис. 5), причем показатель степени в законе  $\tau_r = ad_{s0}^n$  лежит в диапазоне  $n = 1,5 \div 2,0$ . Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных дает возможность сделать вывод о корректности предложенной модели, позволяющей проводить расчеты процессов воспламенения и горения газозвесей частиц металлов в широком диапазоне изменения параметров окислительной среды.

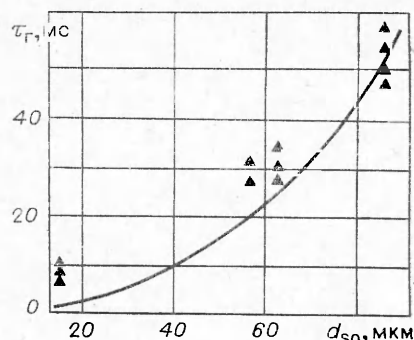


Рис. 5. Зависимость  $\tau_r$  от  $d_{s0}$  ( $H_2 + N_2 + O_2$ , Al,  $p = 40$  бар,  $\alpha = 1,05$ ).

Поступила в редакцию  
26/XII 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Клячко. Теплоэнергетика, 1966, 8.
2. А. П. Алдушин, В. Н. Блошенко, Б. С. Сеплярский. ФГВ, 1973, 9, 4.
3. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
4. Т. Бржустовский, И. Глассен. — В сб.: Гетерогенное горение. М.: Мир, 1967.
5. А. В. Воронежский, А. В. Сухов, А. П. Шпара. Вопросы двигателестроения/Под ред. В. М. Кудрявцева. Вып. 1. М.: Изд. МВТУ им. Баумана, 1979.
6. В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов и др. ФГВ, 1979, 15, 6.
7. А. Г. Блох. Основы теплообмена излучением. М.—Л.: ГЭИ, 1962.
8. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
9. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
10. О. Кубашевский, Б. Голкинс. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
11. Р. К. Рид, Т. К. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971.
12. В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов и др. Вторая Всесоюз. конф. по технологическому горению. Черногоровка, 1978.
13. В. М. Кудрявцев, А. В. Сухов и др. Тринадцатая Всесоюз. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1979.

### МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПЛАМЕН ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ С МЕТАНОМ

О. П. Коробейничев, В. Н. Орлов, Н. Я. Шифон  
(Новосибирск)

Знание механизма горения хлорной кислоты и кинетики ее химических реакций имеет важное значение для понимания механизма и создания математической модели горения твердых топлив на основе перхлората аммония. Исследование структуры разреженных пламен хлорной кис-