

8. Л. К. Гусаченко, Г. И. Долматов. ВИНТИ, 1974, № 7399-73 деп.
9. Л. К. Гусаченко. ВИНТИ, 1974, № 7402-73 деп.
10. А. М. Гришин, Е. Е. Зеленский. ИФЖ, 1973, 25, 6.
11. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Успехи химии, 1966, 35, 4.
12. А. М. Гришин. Тр. научно-исследовательского института прикладной математики и механики при ТГУ. Вып. 2. Томск, Изд-во ТГУ, 1973.
13. П. Грей, М. Харпер.— В сб.: Вопросы зажигания и стабилизации пламени. М., ИЛ, 1963.
14. И. С. Березин, Н. П. Жидков. Методы вычислений. Т. 1. М., 1960.
15. Н. А. Слезкин. Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М., ГИТТЛ, 1965.
16. Л. С. Лейбензон. Собрание трудов. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955.
17. Р. А. Рафф, К. В. Дак. Кристаллические полиолефины. Т. 1. М., «Химия», 1970.
18. Полиэтилен и другие полиолефины. Сборник. М., «Мир», 1964.
19. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л., «Химия», 1971.
20. А. Г. Мержанов, А. М. Столин. ПМТФ, 1974, 1.
21. А. М. Столин. ФГВ, 1975, 11, 3.
22. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., «Химия», 1974.
23. Д. А. Ваганов. ПМТФ, 1975, 2.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КОНГЛОМЕРАТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

*В. Н. Бондарев, А. Н. Золотко, Л. А. Клячко,
Д. И. Полищук, В. Г. Шевчук, Т. А. Яковлева*

Во многих технических приложениях часто возникает задача об исследовании воспламенения плотных образований — конгломератов, содержащих большое количество мелких частиц. Решение этой задачи затруднено даже в простейших случаях. Из-за существенной нестационарности процессов, протекающих на внутренней поверхности конгломератов, приходится изучать координатно-временное распределение концентрации окислителя даже в предположении об отсутствии градиента температур внутри конгломерата. Задача усложняется, если реакция на поверхности отдельной частицы протекает с образованием окисной пленки, определяющей кинетику процесса. Необходимость исследования сложной системы интегродифференциальных уравнений в частных производных делает задачу практически неразрешимой [1].

Сложность проблемы заставляет прибегать к упрощениям. В указанном выше случае окисления с пленкой наиболее оправдано приближение, основанное на том, что вся внутренняя поверхность конгломерата может рассматриваться как равнодоступная для окислителя [2]. Это приближение работает достаточно хорошо в широком диапазоне параметров задачи, поскольку температура воспламенения конгломерата низкая.

Настоящая работа имеет целью дать приближенный, но вполне общий способ исследования процессов воспламенения металлических конгломератов без привлечения приближения равнодоступной поверхности. Введем следующие предположения:

1) конгломерат имеет форму сферы с радиусом R_0 и состоит из сферических частиц радиуса r_0 ;

2) пористость конгломерата $\Omega = 1 - \rho_n / \rho_m$, где ρ_m — плотность частицы металла, ρ_n — плотность конгломерата (не изменяется со временем); объемная и поверхностная пористости не различаются; выгорание вещества за предвоспламенительный период не учитывается;

3) градиент температуры по объему конгломерата отсутствует;

4) концентрация окислителя на поверхности конгломерата по-

стоянна и равна C_0 — концентрации окислителя в среде, т. е. внешняя диффузия не лимитирует процесс;

- 5) испарение образующейся окиси не учитывается;
- 6) пренебрегается радиационным теплообменом.

В дальнейшем задача решается приближенно интегральным методом, предложенным в [3]. По аналогии с этим методом вводится понятие активной глубины проникновения окислителя в слой пористого вещества h , как некоторой области, в которой сосредоточен в основном процесс окисления, вне этой области концентрация окислителя практически равна нулю. С физической точки зрения ясно, что при достаточно низких температурах конгломерата, когда скорость реакции мала, концентрация окислителя внутри конгломерата будет близка к концентрации окислителя в среде C_0 . В этом случае $h \approx R_0$. Напротив, при высоких температурах можно ожидать, что реакция будет активно протекать в основном в приповерхностном слое — $h=0$. При этом C будет быстро падать при углублении внутрь конгломерата. Оба предельных случая совместно с граничным условием $(\partial C/\partial R)|_{R=0}=0$ могут быть описаны формулой

$$C(R, t) = C_0 R/R_0 \cdot \frac{\text{sh} \{ [R_0 - h(t)]/h(t) \cdot R/R_0 \}}{\text{sh} \{ [R_0 - h(t)]/h(t) \}}, \quad (1)$$

где C — концентрация окислителя (масса окислителя в единице объема газа), R — радиальная координата с началом в центре конгломерата, t — время. Нужно установить зависимость $h(t)$.

Примем следующий кинетический закон окисления отдельной частицы металла [4]:

$$\partial \delta(R, t)/\partial t = kC(R, t)/\delta^n(R, t) \cdot e^{-E/T(t)}. \quad (2)$$

Здесь $\delta(R, t)$ — мгновенная толщина окисной пленки на частице, имеющей координату R , k — предэкспонент, E — энергия активации, K , n — характеризуют закон окисления. Для простоты в (2) принят первый порядок реакции по окислителю.

Уравнение (2) можно формально проинтегрировать. При этом с использованием аппроксимации (1) получим

$$\delta(R, t) = [(n+1)kC_0]^{1/(n+1)} \left\{ \int_0^t \frac{R_0}{R} \frac{\text{sh} \left(\alpha \frac{R}{R_0} \right)}{\text{sh} \alpha} e^{-\frac{E}{T(t')}} dt' + \frac{\delta_0^{n+1}}{(n+1)kC_0} \right\}^{\frac{1}{n+1}}, \quad (3)$$

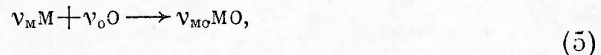
где δ_0 — начальная толщина окисной пленки, одинаковая для всех частиц конгломерата.

Для нахождения зависимостей $h(t)$ и $T(t)$ воспользуемся уравнениями массового и теплового баланса. Первое уравнение получим из равенства количества окислителя, доставляемого через внешнюю свободную поверхность конгломерата в единицу времени, количеству окислителя, реагирующему в единицу времени на всей внутренней поверхности конгломерата:

$$4\pi \int_0^{R_0} \frac{\mu_0 \nu_0}{\mu_M \nu_M} S_{уд} \rho_M \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \delta(R', t)}{\partial t} R'^2 dR' = 4\pi R_0^2 \Omega D_{газ} \frac{\partial C(R, t)}{\partial R} \Big|_{R=R_0}. \quad (4)$$

Здесь $S_{уд} = 3/r_0 \cdot \rho_n/\rho_M$ — удельная поверхность — реакционная поверхность единицы объема конгломерата, $\varepsilon = \rho_M \mu_{Mo} \nu_{Mo} / \rho_{Mo} \mu_M \nu_M$ — коэффициент Пиллинга — Бэдворса, ρ_{Mo} — плотность окиси, μ_i — молекулярные

веса, ν_i — стехиометрические коэффициенты в реакции окисления (м — металл, о — окислитель, мо — окисел).



где $D_{\text{газ}}$ — коэффициент газовой диффузии. Подставляя (1) в (4), получаем

$$\int_0^{R_0} R_0 \frac{\text{sh}\left(\alpha \frac{R'}{R_0}\right)}{\text{sh} \alpha} e^{-\frac{E}{T(t)}} \frac{R' dR'}{\delta^n(R', t)} = A (\alpha \text{cth} \alpha - 1). \quad (6)$$

Здесь

$$\alpha = [R_0 - h(t)] / h(t), \quad (7)$$

$$A = R_0 r_0 \Omega D_{\text{газ}} e / 3 k \rho_k \cdot \nu_m \mu_m / \nu_o \mu_o. \quad (8)$$

Уравнение теплового баланса с учетом (6) имеет вид

$$1/3 R_0 \rho_k c_k \cdot dT/dt = D_{\text{газ}} \Omega C_0 / R_0 \cdot (\alpha \text{cth} \alpha - 1) Q \cdot \nu_m \mu_m / \nu_o \mu_o - \text{Nu} \lambda / 2 R_0 \cdot (T - T_0), \quad (9)$$

где c_k — теплоемкость конгломерата; Q — тепловой эффект реакции окисления, отнесенный к грамму металла; Nu — число Нуссельта; λ — коэффициент теплопроводности среды; T_0 — температура среды (первый член в правой части уравнения (9) — количество тепла, выделяющееся в слое толщиной $h(t)$).

Уравнение (6) с учетом (3) можно представить в виде

$$\int_0^{R_0} R_0 \frac{\text{sh}\left(\alpha \frac{R'}{R_0}\right)}{\text{sh} \alpha} e^{-\frac{E}{T(t')}} \frac{R' dR'}{[(n+1) k C_0] \frac{n}{n+1}} \left\{ \int_0^t \frac{R_0}{R} \cdot \frac{\text{sh}\left[\alpha(t') \frac{R'}{R_0}\right]}{\text{sh}[\alpha(t')]} e^{-\frac{E}{T(t')}} dt' + \frac{\delta_0^{n+1}}{(n+1) k C_0} \right\} \frac{n}{n+1} = A (\alpha \text{cth} \alpha - 1). \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) представляют собой сложную систему интегро-дифференциальных уравнений для искомых функций $T(t)$ и $h(t)$. Будем решать эту систему методом последовательных приближений. В (10) полагаем в качестве нулевого приближения $h^0(t') = R_0$, т. е. $\alpha^0(t') = 0$. Подставляя нулевое приближение в интеграл по времени в (10), приходим к уравнению для определения $h'(t)$ (или $\alpha'(t)$) в первом приближении. При этом интегрирование по R' проводится элементарно (для удобства верхний индекс при α опускаем)

$$\left\{ \int_0^t e^{-\frac{E}{T(t')}} dt' + \frac{\delta_0^{n+1}}{(n+1) k C_0} \right\} \frac{n}{n+1} = \frac{e^{-\frac{E}{T(t)}} R_0^3}{[(n+1) k C_0] \frac{n}{n+1}} \frac{1}{\alpha^2}. \quad (11)$$

Заметим, что случай $n=0$ исключительный, поскольку для него интегральное уравнение (11) превращается в алгебраическое относительно $\alpha(t)$

$$e^{\frac{E}{T(t)}} = \frac{R_0^3}{A} \frac{1}{\alpha^2(t)}, \quad n = 0. \quad (12)$$

При этом расчет критических условий воспламенения аналогичен приведенному в [1]. Легко видеть, что для $n \neq 0$ уравнение (11) эквивалентно дифференциальному уравнению

$$B_1 \alpha^{-2(n+1)/n} \cdot E/t^2 \cdot e^{-E/nT(t)} \cdot dT/dt - 2B_1 \alpha^{-(2/n)-3} \cdot e^{-E/nT} \cdot d\alpha/dt = 1, \quad (13)$$

где

$$B_1 = \frac{1}{kC_{0n}} \left(\frac{R_0^3}{A} \right)^{(n+1)/n}. \quad (14)$$

Уравнения (9) и (13) позволяют приближенно найти временной ход зависимостей температуры конгломерата и активной глубины реакции. Координатно-временная зависимость концентрации окислителя и толщины окисной пленки найдется подстановкой $\alpha(t)$ и $T(t)$ в формулы (1) и (3).

Введем безразмерные величины

$$\beta = \frac{T_0}{E}, \quad \tau' = \frac{3Nu\lambda}{2R_0^2 \rho_R c_R} t, \quad \theta = \frac{E}{T_0} (T - T_0),$$

$$a = \frac{2D_{\text{газ}} C_0 \Omega Q E}{Nu \lambda T_0^2} \frac{v_M \mu_M}{v_0 \mu_0}, \quad b = \frac{2R_0^2 \rho_R c_R}{3Nu \lambda B_1} \varepsilon^{1/n \beta}. \quad (15)$$

Введение безразмерных величин приводит уравнения (9) и (13) к виду

$$d\theta/d\tau' = a(\alpha \operatorname{cth} \alpha - 1) - \theta; \quad (16)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau'} = -\frac{b}{2} \alpha^{\frac{2}{n}+3} e^{-\frac{\theta}{n(1+\beta\theta)}} + \frac{\varepsilon}{2} [a(\alpha \operatorname{cth} \alpha - 1) - \theta] \frac{1}{(1+\beta\theta)^3} \quad (17)$$

с начальными условиями

$$\theta(0) = \theta_0 \ll 0, \quad \alpha(0) = \alpha_0 \ll 1. \quad (18)$$

Из физических соображений следует, что начальные значения θ_0 и α_0 будут слабо влиять на критические условия воспламенения. В пределе величины $\beta \ll 1$ критические условия воспламенения будут иметь вид $b = b(a)$. Характерные зависимости $\theta(\tau')$ и $\alpha(\tau')$ вблизи критических значений a и b изображены на рис. 1. Видно, что критические условия воспламенения выражены достаточно четко. Как и

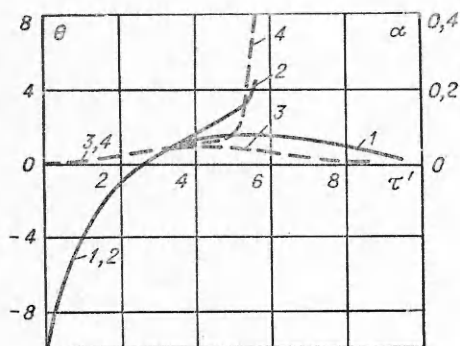


Рис. 1. Зависимость безразмерных температуры θ конгломерата и активной глубины проникновения окислителя α от безразмерного времени, $a=45$.

1, 2 — $\theta(\tau')$, $b=110$ и 100 соответственно; 3, 4 — $\alpha(\tau')$, $b=110$ и 100 соответственно.

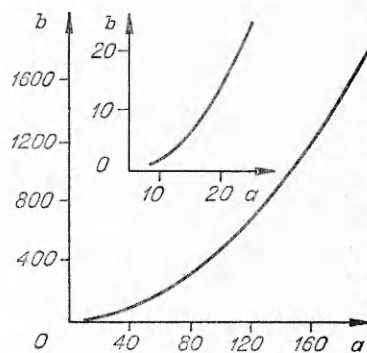


Рис. 2. Зависимость $b(a)$ на пределе воспламенения.

следовало ожидать, с ростом температуры конгломерата активная глубина проникновения реакции h уменьшается, соответственно возрастает α .

На рис. 2 приведена рассчитанная по (16)—(18) зависимость $b(a)$ на пределе воспламенения для случая $n=1$. Отметим, что при $a > 40$ зависимость $b=0,046a^2$. Отсюда, используя (15), получим критические условия воспламенения

$$\left(\frac{3qE\rho_{Mo}}{T_0^2\rho_M} \right)^2 \frac{\rho_K^c R_c}{3\alpha r_0^2} kC_0 \exp(-E/T_0) = 2,33, \quad (19)$$

где $q=Q \cdot v_{M_0} / v_{Mo} \mu_{Mo}$ — тепловой эффект реакции на единицу массы окиси. Выражение (19) эквивалентно критическому условию воспламенения, полученному в работе [2] в предположении равнодоступности реакционной поверхности конгломерата.

Применим полученные результаты к исследованию критических условий воспламенения конгломератов частиц бора. В работе [2] пред-

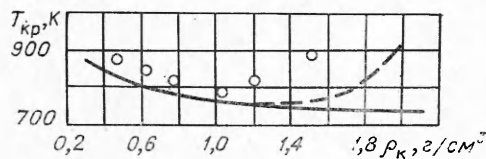


Рис. 3. Зависимость температуры воспламенения от плотности конгломерата, $R_0 = 0,1$ см, $r_0 = 0,1$ мкм.
— расчет по (19); --- расчет по (16) — (18).

ставлено сопоставление экспериментальных данных с расчетом по (19), показывающее, что выражение (19) остается справедливым в достаточно широком диапазоне параметров конгломерата (r_0 , R_0 , ρ_K , C_0). Однако расчет становится неприменимым в случае больших плотностей (малых пористостей) конгломерата (рис. 3). Расчет по полной модели (16)—(18), учитывающий расходование окислителя по мере проникновения в глубь конгломерата качественно передает существование минимума на зависимости $T_{кр}(\rho_K)$.

При вычислении предполагался кнудсеновский режим диффузии окислителя в объеме пор [5]

$$D_{газ} = D_{кн} = 9,7 \cdot 10^3 r_p \sqrt{\frac{T}{\mu_{O_2}}},$$

где $r_p = 2r_0 \left(\sqrt[3]{1/(1-\Omega)} - 1 \right)$ — радиус пор. Значения остальных величин, входящих в a и b , предполагались такими же, как в работе [2].

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных с расчетом, представленным в настоящей работе и в [2], показывает, что предполагаемая модель в полной мере передает закономерности воспламенения конгломератов частиц бора.

В заключение отметим, что в рамках приведенной выше модели может быть также рассмотрено воспламенение конгломератов частиц других металлов.

Одесский государственный
университет

Поступила в редакцию
11/VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Шевчук, А. Н. Золотко, Т. А. Яковлева. — В сб.: Физика аэродисперсных систем, вып. 10. Киев, «Вища школа», 1974.
2. В. Г. Шевчук, А. Н. Золотко, Д. И. Полищук. ФГВ, 1975, 11, 2.
3. T. R. Goodman. Trans. ASME, 1958, 80, 2.
4. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., ИЛ, 1955.
5. Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М., «Мир», 1972.