

в виде зависимостей $\Theta(\tau)$, $\xi(\tau)$, $a(\tau)$. Кривые *I* соответствуют значению $\delta = 0,3 > \delta_2$ (диффузионный режим), кривые *II* — значению $\delta = 0,03 < \delta_1$ (кинетический режим). Для сравнения на рис. 6 приведены результаты расчета этих зависимостей в области существования критических условий при $\Theta_m = 5$. Расчеты выполнены при $\delta = 0,3 > \delta_v$ (кривые *I*) и $\delta = 0,03 < \delta_v$ (кривые *II*). Эти зависимости на рис. 6 отличаются от соответствующих кривых на рис. 5 лишь более резкой сменой режимов. Характерная точка *I* на рис. 6, соответствующая переходу диффузионного режима в кинетический, воспринимается почти как излом. На рис. 5 столь резких переходов нет, однако высокотемпературный диффузионный и низкотемпературный кинетический режимы отличаются четко.

Расчеты показали, что такое разделение режимов возможно во всей области слабого вырождения ($1 < \Theta_m \leq 4$) и соответствует выделенным областям (16) и (18). Отличие от невырожденного случая $\Theta_m > 4$ состоит в появлении переходной области (20), которой нет при $\Theta_m > 4$.

В области сильного вырождения ($\Theta_m \leq 1$) исчезает перегиб функции $g(\Theta)$ и величины δ_1 и δ_2 не определены. Можно показать, что $\delta_1(\Theta_m) \rightarrow 0$, а $\delta_2(\Theta_m) \rightarrow \infty$ при $\Theta_m \rightarrow 1$. При $\Theta_m < 1$ реакция всегда протекает в низкотемпературном режиме ($\Theta \leq \Theta_m$), и говорить о высокотемпературном режиме не приходится.

Авторы выражают признательность В. Н. Блошенко, А. С. Штейбергу за обсуждение и замечания.

Поступила в редакцию 30/IV 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖТФ, 1939, 9, 1457.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 1941, 30, 8.
4. З. Ф. Чуханов, М. К. Гроздовский. ЖПХ, 1934, 7.
5. З. Ф. Чуханов, М. К. Гроздовский. ЖПХ, 1936, 9.
6. Н. Я. Бубен. ЖФХ, 1945, 19.
7. Н. Я. Бубен. Сборник работ по физической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
8. Ю. Б. Коган, А. Я. Розовский, М. Г. Слинко и др. Кинетика и катализ, 1964, 5, 5, 6.
9. В. Н. Блошенко. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
10. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3.
11. В. Н. Блошенко, Б. И. Хайкин. ЖФХ, 1967, 41, 12.
12. Ю. М. Григорьев. ИФЖ, 1966, X, 4.

К ТЕОРИИ

ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

В. М. Гремячкин
(Москва)

При рассмотрении процесса воспламенения капель топлива считается, что воспламенение происходит вследствие срыва теплового равновесия из-за быстрого возрастания скорости тепловыделения с ростом температуры капли [1]. Для металлических частиц процесс воспламенения осложняется в связи с образованием на их поверхности окисной пленки, которая препятствует прямому взаимодействию металла с окисляющими газами.

При экспериментальных исследованиях воспламенения частиц алюминия [2] обнаружено, что воспламенение происходит при температурах, близких к температуре плавления окиси алюминия. В дальнейшем при проведении более тщательных исследований установлено [3], что температура воспламенения частиц алюминия может быть существенно ниже температуры плавления окиси и зависеть от концентрации окислителя в среде. Кроме того, выявлена связь температуры воспламенения частиц

алюминия с их размером, имеющая экстремальный характер с минимумом при размерах частиц около 10 мкм.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей воспламенения частиц металлов предлагались различные теоретические модели, в которых рассматривались разные законы окисления [4, 5], а также вводилось предположение [6], что аморфная пленка окиси при низких температурах не обладает защитными свойствами, по мере увеличения температуры частицы эта пленка может кристаллизоваться, после чего она начинает обладать защитными свойствами.

В данной работе рассмотрена иная модель воспламенения металлических частиц, в которой предполагается, что частицы металла попадают в окисляющую среду раскисленными — лишенными окисной пленки на поверхности. При проведении экспериментальных исследований воспламенения металлических частиц их либо специально раскисляют для того, чтобы исключить неопределенность, связанную с начальной толщиной окисной пленки, либо выдерживают в инертной атмосфере при высокой температуре, что для алюминиевых частиц соответствует процессу раскисления вследствие взаимодействия алюминия с окисью алюминия с образованием летучих субокислов [7]. Кроме того, следует отметить, что в процессе разогрева частиц алюминия из-за теплового расширения разрушается сплошность окисной пленки на поверхности частицы и расплавленный металл может выходить на ее внешнюю поверхность [8].

Окисная пленка на поверхности металла в процессе окисления образуется только при накоплении на поверхности некоторого критического объема окисла. Как показывают наблюдения [9], вначале на окисляемой поверхности металла образуются отдельные островки окиси, которые со временем увеличиваются до тех пор, пока при их слиянии окисная пленка не станет сплошной.

Для разных металлов критическая масса окиси, необходимая для образования защитного окисного слоя, может быть весьма различной. Для алюминия, бериллия она, по-видимому, мала; для железа критическая масса окиси может быть существенно больше, так как диффузионная проницаемость закиси железа для атомов железа велика, и даже при образовании тонкой сплошной пленки закиси железа на поверхности частицы пленка окиси может не оказывать существенного влияния на процесс окисления.

В процессе воспламенения температура частицы значительно ниже температуры кипения металла. Поэтому можно пренебречь процессом испарения металла и явлениями, связанными с взаимодействиями паров металла с окислителем в газовой фазе. В этом случае можно считать, что процесс взаимодействия между металлом и окислителем происходит гетерогенно на поверхности частицы. Поскольку металлы, лишенные защитной окисной пленки на поверхности, вступают в реакцию с окислителем весьма интенсивно даже при низких температурах, то в газовой фазе возникает стефановский поток, связанный с потреблением окислителя на поверхности частицы, но не с процессами испарения металла.

С учетом указанных замечаний, а также в предположении, что бинарные коэффициенты диффузии в газе равны и число Льюиса равно единице, процесс воспламенения может быть описан следующими нестационарными уравнениями теплопроводности и диффузии: при $\xi \leq 1$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right), \quad (1)$$

при $\xi \geq 1$

$$\varepsilon \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\beta \Theta - \xi^2 \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right), \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial z}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\beta z - \xi^2 \frac{\partial z}{\partial \xi} \right). \quad (3)$$

Здесь введены безразмерные переменные и параметры: $\Theta = \frac{T - T_\infty}{T_m - T_\infty}$ — температура; z — относительная массовая концентрация; $\xi = r/R$ — координата; $\tau = \kappa_m t/R^2$ — время; $\beta = U_0 R/D$ — скорость стефановского потока у поверхности частицы; $\varepsilon = \kappa_m/\kappa$ — отношение коэффициентов теплопроводности металла и газа; размерные параметры имеют смысл: T_m, T_∞ — температуры плавления окиси и окружающей среды; R — радиус частицы металла; D — коэффициент диффузии.

Начальные и граничные условия для решения уравнений (1)–(3) могут быть записаны в виде

$$\tau = 0, \Theta = 0, \xi = 0, \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0, \quad (4)$$

$$\xi = \infty, \Theta = 0, z = z_\infty. \quad (5)$$

Рассмотрим величину параметра ε . Принимая, что при высоких температурах и атмосферном давлении $\lambda_m = 50$ Вт/(м·К), $\rho_m = 2,410^3$ кг/м³, $c_{pm} = 900$ Дж/(кг·К), $\lambda = 10^{-1}$ Вт/(м·К), $\rho = 0,15$ кг/м³, $c_p = 920$ Дж/(кг·К) найдем $\varepsilon \approx 3,2 \cdot 10^{-2} p$ (p — давление). Таким образом, при невысоких давлениях $\varepsilon \ll 1$. Это означает, что характерное время установления распределения температуры в газе значительно меньше такового внутри частицы. В этом случае можно в уравнениях (2)–(3) пренебречь производными по времени и считать, что в газовой фазе распределения температуры и концентраций квазистационарны. Тогда решения уравнений теплопроводности и диффузии в газе будут иметь вид

$$\Theta = \Theta_0 \frac{1 - e^{-\beta/\xi}}{1 - e^{-\beta}}, \quad (6)$$

$$z = z_\infty - (z_\infty - z_0) \frac{1 - e^{-\beta/\xi}}{1 - e^{-\beta}}, \quad (7)$$

где Θ_0 — зависящая от времени температура поверхности частицы; z_0 — концентрация окислителя у поверхности частицы.

Для определения неизвестных величин Θ_0 и z_0 рассмотрим условия на поверхности частицы металла: равенство потока окислителя на поверхности частицы скорости химической реакции гетерогенного взаимодействия металла и окислителя W , а также равенство суммы тепловых потоков в конденсированной и газовой фазах скорости тепловыделения на поверхности частицы.

Из условий равенства нулю потока инертного газа и равенства единице суммы относительных массовых концентраций окислителя и инертного газа можно получить

$$z_0 = 1 - (1 - z_\infty)e^{-\beta}. \quad (8)$$

Тогда с учетом (6)–(8) условия на поверхности частицы металла можно записать в виде

$$-\beta = W \frac{R}{\rho D} = \ln \frac{1 - z_0}{1 - z_\infty}, \quad (9)$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1-0} = -\beta \left[\frac{1}{\Omega} + \frac{\Theta_0}{(1 - e^{-\beta})} \right], \quad (10)$$

где $\gamma = \lambda/\lambda_m$; $\Omega = (T_m - T_\infty) \left(\frac{z}{z_p} + T_\infty \right)$.

В данной работе рассматривается случай окисления частицы металла, когда пленка окиси на ее поверхности не успела образоваться. В этом случае зависимость скорости химической реакции от толщины пленки окиси на поверхности частицы металла можно не рассматривать.

Влияние температуры на скорость реакции окисления при наличии окисной пленки на поверхности металла определяется в основном зависи-

мостью коэффициентов диффузии атомов металла и кислорода в твердой окиси. При отсутствии окисной пленки на поверхности высокая активность металлов в реакциях с окислителями может быть объяснена малой величиной энергии активации процесса. Так, например, при взаимодействии алюминия с хлором, когда на поверхности не образуется конденсированного окисла, энергия активации процесса составляет всего 2 ккал/моль [10]. При малой величине энергии активации, а также при высоких температурах (порядка температуры плавления окиси), при которых протекает процесс окисления, зависимость скорости реакции окисления от температуры является слабой, так как мала величина показателя экспоненты в аррениусовской зависимости.

Таким образом, будем предполагать, что при окислении металла в отсутствие окисной пленки на его поверхности скорость реакции окисления определяется только концентрацией окислителя у поверхности частицы. Тогда в предположении о первом порядке реакции окисления

$$W = Kz_0. \quad (11)$$

Используя данное выражение для скорости потребления окислителя, определим зависимость объема окисла, образующегося на единице поверхности частицы металла, от времени:

$$V = - \frac{\mu_c c_{pm}}{\nu \mu c_p} \beta \gamma R \tau, \quad (12)$$

где μ_c и μ — соответственно молекулярные массы окисла и окислителя; ν — стехиометрический коэффициент по окислителю в реакции образования окисла.

Для определения зависимости температуры поверхности частицы металла от времени рассмотрим уравнение теплопроводности внутри частицы (1) с граничными и начальными условиями (4), (5), (10). Решение этого уравнения при условии $\gamma\alpha = \gamma\beta/(1 - e^{-\beta}) \ll 1$:

$$\Theta = \frac{(1 - e^{-\beta})}{\Omega} \left(\frac{\sin \sqrt{3\alpha\gamma\xi}}{\sqrt{3\alpha\gamma\xi}} e^{-3\alpha\gamma\tau} - 1 \right). \quad (13)$$

Для температуры поверхности с учетом условия $\gamma\alpha \ll 1$ получим выражение

$$\Theta_0 = \frac{(1 - e^{-\beta})}{\Omega} (e^{-3\alpha\gamma\tau} - 1). \quad (14)$$

Таким образом, с одной стороны, на поверхности частицы металла происходит накопление окисла, который при некоторой его критической величине V_* образует защитную окисную пленку, с другой — температура поверхности частицы возрастает со временем и может достигнуть температуры плавления окиси. Если температура поверхности частицы достигает температуры плавления окиси раньше, чем на поверхности частицы образуется критический объем окисла, то произойдет воспламенение частицы. Если же на поверхности раньше возникнет критический объем окисла, то образуется защитная окисная пленка, которая резко снизит скорость тепловыделения. Отсюда условие воспламенения раскисленной частицы металла может быть записано в виде

$$\Theta_0 = 1, V \leq V_*. \quad (15)$$

Данное условие является только достаточным для воспламенения металлической частицы. При невыполнении (15) воспламенение частицы металла все же может произойти по механизму, описанному в [4, 5].

Исключая из уравнений (12), (14) время и подставляя в полученное уравнение (15), найдем, полагая, что $(1 - e^{-\beta}) \approx \beta$ (при малом β)

$$\Omega = \beta(e^{\Delta/\tau\beta} - 1), \quad (16)$$

где $\Delta = \frac{3\nu\mu c_p}{\mu c c_{pm}} \frac{K}{\rho D} V_*$, $\zeta = KR/\rho D$.

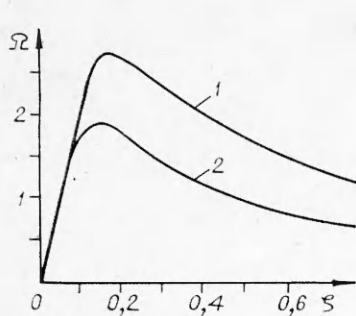


Рис. 1.

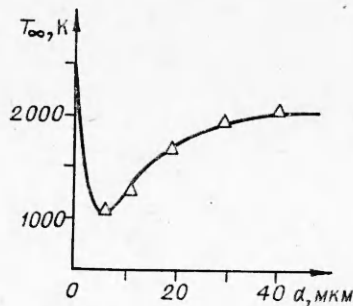


Рис. 2.

Влияние величины ζ и концентрации окислителя в среде на параметр β определяется уравнениями (9), (11). При $z_\infty < 0,5$ можно разложить логарифм в (9). В результате найдем

$$z_0 = \frac{z_\infty}{1 + \zeta(1 - z_\infty)}, \quad \beta = - \frac{\zeta z_\infty}{1 + \zeta(1 - z_\infty)}. \quad (17)$$

На рис. 1 при $\Delta = 0,01$ (1) и $0,005$ (2) и $z_\infty = 0,2$ представлены зависимости параметра Ω , включающего температуру воспламенения T_∞ , от параметра ζ , пропорционального размеру частицы металла. Линии 1, 2 разделяют все пространство таким образом, что при значениях параметров, принадлежащих области ниже кривой, происходит воспламенение частицы металла.

На рис. 2 для частицы алюминия при $z_\infty = 0,2$ представлена зависимость температуры воспламенения от размера частицы, при $\Delta = 3,4 \cdot 10^{-2}$ и $K/\rho D = 1,3 \cdot 10^5$ 1/м. Экспериментальные точки на рис. 2 взяты из работы [3]. Как видно, при выбранных значениях Δ и $K/\rho D$ расчет удовлетворительно описывает экспериментальные результаты.

На рис. 3 представлена зависимость температуры воспламенения частиц алюминия диаметром 20 мкм от концентрации кислорода в среде при тех же значениях Δ и $K/\rho D$. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными результатами [3], приведенными на рис. 3, также дает удовлетворительное соответствие.

Проведем оценки параметров, определенных из сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Для константы скорости гетерогенной реакции окисления можно провести оценки, основанные на положении, что данная величина пропорциональна частоте соударений молекул окислителя с единичной площадью поверхности металла. Отсюда $K = \omega u / 4 \cdot \rho$, где ω — эффективность соударений; u — тепловая скорость движения молекул. Полагая при высоких температурах $u = 10^3$ м/с, $D = 4 \cdot 10^{-4}$ м²/с, а $\omega = 2 \cdot 10^{-1}$, что близко к величине эффективности соударений, например для магния [11], найдем $K/\rho D = 1,3 \cdot 10^5$ м⁻¹, что совпадает с величиной, определенной из сопоставления расчетных и экспериментальных данных. Исходя из значения $\Delta = 3,4 \cdot 10^{-2}$, можно определить V_* , которая представляет собой толщину пленки окиси на поверхности металла, обладающей защитными свойствами. Для алюминия расчетная величина $V_* = 1,9 \cdot 10^{-7}$ м, что находится в удовлетворительном соответствии с реально существующими на поверхности алюминия окисными пленками [7].

Таким образом, сформулированная в данной работе теоретическая модель процесса воспламенения раскисленных одиночных металлических частиц, удовлетворительно описывает основные количественные закономерности воспламенения частиц алюминия,

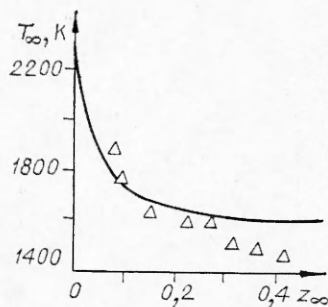


Рис. 3.

и в частности зависимости температуры воспламенения частиц алюминия от их размера и концентрации окислителя в среде.

Выражаю благодарность академику В. В. Струминскому за обсуждение данной работы и сделанные замечания.

Поступила в редакцию 23/IX 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. R. Fridman, A. Masek. Comb. Flame, 1962, 6, 9.
3. М. А. Гуревич, К. М. Лапкина, Е. С. Озеров. ФГВ, 1970, 6, 3, 172.
4. Б. И. Хайкин, В. И. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
5. А. П. Алдушин, В. И. Блошенко, Б. С. Сенлярский. ФГВ, 1973, 9, 4, 489.
6. М. А. Гуревич, Е. С. Озеров, А. М. Степанов. ФГВ, 1970, 6, 3, 326.
7. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский.— В кн.: Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980.
8. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
9. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
10. M. Evans, Mem. Proc. Manchester. lit. Phill. Soc., 1935, 79, 13; 1935, 30, 7981.
11. Г. Маркштейн.— В кн.: Гетерогенное горение. М.: Мир, 1967.

ЗАЖИГАНИЕ ГОРЮЧЕГО ПРИ КОНТАКТЕ С ОКИСЛИТЕЛЕМ

Ю. И. Бабенко, А. С. Штейнберг

(Черноголовка)

Рассматривается задача о зажигании полубесконечного объема конденсированного горючего, находящегося первоначально при температуре T_0 и приведенного с момента времени $t=0$ в соприкосновение с окислителем, концентрация которого на поверхности контакта $x=0$ предполагается постоянной и равной C_0 . Окислитель диффундирует в горючее, вступая с ним в экзотермическую реакцию первого порядка. Теплоотвод с поверхности отсутствует. Цель работы — определение времени зажигания по условному критерию, который будет сформулирован ниже.

Система уравнений и граничных условий для безразмерной концентрации окислителя σ и температуры Θ имеет вид

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \xi^2} + \sigma e^\Theta = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} - \text{Le} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} - A \sigma e^\Theta = 0, \quad (2)$$

$$0 \leq \xi < \infty, \quad 0 < \tau < \infty,$$

$$\tau = 0: \sigma = 0, \quad \Theta = 0,$$

$$\xi = 0: \sigma = 1, \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0, \quad (3)$$

$$\xi = \infty: \sigma = 0, \quad \Theta = 0,$$

где $\sigma = C/C_0$; $\Theta = (T - T_0)E/RT_0^2$; $\tau = tk_0 e^{-E/RT}$; $\xi = (x/\sqrt{D})\sqrt{k_0 e^{-E/RT}}$; $A = (C_0/\rho)(EQ/RT_0^2 c \rho)$; $\text{Le} = \kappa/D$ — критерий Льюиса; C — концентрация окислителя; c — теплоемкость; T — температура; E — энергия активации; κ — температуропроводность; $k_0 \exp(-E/RT_0)$ — константа скорости реакции при температуре T_0 ; x — расстояние от поверхности; ρ — плотность горючего; Q — тепловой эффект.

Зависимость скорости реакции от температуры дается в форме Франк-Каменецкого [1]. Величину A можно представить также в виде