

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Маршак. ЖНХ, 1968, 13, 4, 1212.
2. N. Luft. Monatsch. Chem., 1963, 94, 1, 330.
3. W. G. Parker. Combustion and Flame, 1958, 2, 1, 69.
4. W. A. J. Rosser, R. L. Peskin. Combustion and Flame, 1966, 10, № 2, 152.
5. R. C. Murrey, A. R. Hall. Trans. Far. Soc., 1951, 47, 743.
6. A. C. Antoine. Combustion and Flame, 1962, 6, 4, 364.
7. А. А. Шидловский. ЖФХ, 1965, 39, 9, 2163.
8. А. А. Шидловский. ЖПХ, 1962, 35, 511.
9. Technical Note, 270—3. Washington, 1968.
10. F. Rossini a. o. Cirk, 500. Washington, 1961.

УДК 536.46+662.215.1

О ВОСПЛАМЕНЕНИИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов

(Москва)

При химическом взаимодействии металл и окислитель обычно разделены окисной пленкой, свойствами которой в значительной степени определяется скорость реакции. Поэтому кинетические законы окисления металлов во многих случаях отличаются от кинетических законов гетерогенных реакций, когда реагенты находятся в непосредственном контакте друг с другом. Для большинства законов окисления металлов характерно то, что скорость реакции в каждый данный момент времени оказывается зависящей не только от температуры и концентрации окислителя, но и от толщины окисной пленки, т. е., по существу, от предыстории процесса.

Настоящая работа посвящена выяснению особенностей процесса воспламенения частиц, которые могут возникнуть из-за своеобразия кинетических законов окисления металлов, а также обсуждению закономерностей воспламенения частиц алюминия и магния.

ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Кинетическим законам окисления металлов посвящена обширная литература [1—4]. Экспериментально установлены различные законы окисления. Наиболее простые из них имеют вид

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k_n c_{\text{ок}}^m}{\delta^n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где δ — толщина окисной пленки; E — энергия активации; k_n — предэкспонент в соответствующем кинетическом законе скорости; $c_{\text{ок}}$ — концентрация окислителя у поверхности частицы; m — порядок реакции по окислителю. Показатель n определяет зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки. С величиной n обычно связывают название законов окисления: линейный ($n=0$), параболический ($n=1$), кубический ($n=2$).

Как уже отмечалось, отличие (1) от кинетического закона для гетерогенной реакции состоит в том, что определяемая (1) скорость окисления зависит (в данном случае степенным образом) от толщины окисной пленки. Исключением является только линейный закон окисления ($n=0$), который формально (но не обязательно по существу) совпадает с кинетическим законом гетерогенной реакции. Во многих случаях наблюдается более сильная, чем степенная, зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки. Это так называемые логарифмические законы окисления, для которых характерна экспоненциальная зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки. Логарифмические законы сложнее, чем (1), поскольку содержат большее число кинетических параметров. Зависимость последних от температуры и концентрации окислителя для одного и того же закона окисления может быть различной. Это связано с тем, что одинаковые законы часто обусловлены различными механизмами окисления [2, 4]. Поэтому в достаточно общем виде исследовать влияние этих законов на процесс воспламенения затруднительно, и в дальнейшем ограничимся рассмотрением только степенных законов окисления (1). Можно, по-видимому, предположить, что в некоторых случаях особенность логарифмических законов окисления при воспламенении по сравнению с (1) проявляется лишь в весьма сильной зависимости скорости окисления от толщины окисной пленки. В этом случае закономерности воспламенения будут качественно аналогичны тем, которые имеют место для закона (1) с очень большим значением показателя n ¹.

Условия воспламенения частицы металла определяются скоростью тепловыделения за счет реакции окисления и скоростью теплоотвода от частицы в окружающий газ. Уравнение теплового баланса для частицы можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{3} c \rho r_0 \frac{dT}{dt} = Q \rho \frac{d\delta}{dt} - \frac{\lambda}{2r_0} \text{Nu} (T - T_0), \quad (2)$$

где T — температура частицы (предполагаем, что ввиду большой величины коэффициента теплопроводности металла и малого размера частицы распределением температуры внутри частицы можно пренебречь); T_0 — температура окружающего газа; r_0 — радиус частицы; λ — коэффициент теплопроводности газа; c — удельная теплоемкость металла; ρ — плотность металла; Q — тепловой эффект реакции на грамм окисла, умноженный на отношение плотностей окисла и металла. Для малых чисел Рейнольдса, соответствующих движению малых частиц в газовом потоке, число Нуссельта близко к двум ($\text{Nu} \approx 2$), что и будем предполагать при дальнейшем рассмотрении.

Для исследования воспламенения необходимо решить совместно уравнения (1) и (2) (предполагаем, что в процессе воспламенения концентрация окислителя у поверхности частицы близка к концентрации окислителя в окружающем газе [6]) со следующими начальными условиями:

$$t = 0: T = T_n; \delta = \delta_n, \quad (3)$$

где T_n — начальная температура частицы, введенной в нагретый газ; δ_n — начальная толщина окисной пленки.

¹ Это будет справедливо, например, для механизма Эванса [5], если предположить, что вероятность образования пустот или трещин не зависит от температуры и концентрации окислителя.

Сравнение с теорией теплового взрыва. Систему (1)–(3) можно привести к следующему безразмерному виду:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= \varphi(\eta) \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) - \frac{\theta}{\alpha}; \quad \frac{d\eta}{d\tau} = \gamma \varphi(\eta) \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right), \\ \varphi(\eta) &= (1+\eta)^{-n}, \\ \tau = 0: \quad \eta &= 0, \quad \theta = -\theta_n, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\delta - \delta_n}{\delta_n}; \quad \theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0); \quad \tau = t \frac{3Q}{c} \frac{E}{RT_0^2} \frac{k_n c_{ок}^m}{r_0 \delta_n^n} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right); \\ \alpha &= \frac{Q \rho}{\delta_n^n} \frac{E}{RT_0^2} \frac{r_0}{\lambda} k_n c_{ок}^m \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right); \quad \beta = \frac{RT_0}{E}; \\ \theta_n &= \frac{E}{RT_0^2} (T_0 - T_n); \quad \gamma = \frac{r_0}{3\delta_n} \frac{c R T_0^2}{E Q}. \end{aligned} \quad (5)$$

Система (4) формально похожа на систему уравнений, описывающих тепловой взрыв [6, 7]. Отличие заключается лишь в виде функции $\varphi(\eta)$, стоящей перед экспонентой. В теории теплового взрыва обычно $\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n$. Следует отметить, что и физический смысл переменной η различен для обоих случаев. В теории теплового взрыва η есть выгорание, в рассматриваемой задаче η — относительный прирост толщины окисной пленки.

Характер решений системы (4) в значительной степени определяется величиной параметра γ , входящего во второе уравнение. Если параметр γ весьма мал ($\gamma \ll 1$), то, согласно [6], вид функции $\varphi(\eta)$ слабо влияет на критические условия воспламенения¹ (исключением в этом отношении являются самоускоряющиеся реакции [7]), и они определяются (в том числе и для случая, когда $\varphi(\eta) = (1 + \eta)^{-n}$) величиной параметра α [6, 8]²

$$\alpha_{кр} = \frac{1}{e} \approx 0,37. \quad (6)$$

Важная особенность рассматриваемой задачи состоит в том, что условие $\gamma \ll 1$ (где параметр γ определен согласно (5)) может выполняться лишь в случае весьма мелких частиц и значительных начальных толщин окисной пленки. Более реальным для большинства случаев является противоположное условие: $\gamma \gg 1$. Действительно, согласно (5), параметр γ , входящий в (4), можно представить в виде

$$\gamma = \gamma_0 \frac{r_0}{3\delta_n}, \quad (7)$$

где $\gamma_0 = \frac{c R T_0^2}{E Q}$ — параметр, который используется в теории теплового взрыва, учитывающей выгорание исходного вещества за период индукции [6, 9]. Для оценки γ_0 по порядку величины не требуется, по существу, конкретных сведений о кинетических константах реакции, поскольку

¹ Под воспламенением здесь, как и обычно, подразумевается срыв теплового равновесия, приводящий к самоускоряющемуся росту температуры частицы.

² Согласно [6], другие параметры, входящие в (1) в рассматриваемом предельном случае, практически не оказывают влияния на критические условия воспламенения.

ку порядок величины энергии активации одинаков для разных систем ($\sim 5 \cdot 10^4$ кал/моль). При разумных значениях параметров величина γ_0 равна 10^{-3} — 10^{-1} . Если принять, что толщина пленки окисла на частице при нормальных температурах равна 10^{-7} — 10^{-6} см, то для частиц размером порядка десятков микрон величина r_0/δ_n оказывается равной 10^2 — 10^3 . В результате получаем, что возможные значения параметра γ лежат в интервале 10^{-1} — 10^4 . Заметим также, что если начальная толщина окисной пленки на частице равна нулю, то параметр γ обращается в бесконечность.

Если в системе уравнений (4) $\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n$ (как обычно в теории теплового взрыва), то при значениях параметра γ , больших единицы, воспламенение вообще невозможно [9]. Если же $\varphi(\eta) = (1 + \eta)^{-n}$ (воспламенение частиц металлов), то, как показывают численные расчеты, критические условия воспламенения четко выражены при сколь угодно больших значениях параметра γ . При значениях $\gamma \gg 1$ изменение величины $\varphi(\eta)$ за время предвзрывного разогрева соизмеримо с изменением экспоненты $\exp[\theta/(1 + \beta\theta)]$. Это делает невозможным применение диаграмм Н. Н. Семенова [8] для расчета критических условий, или, иными словами, для нахождения критических условий нельзя приравнять нулю первую и вторую производную от температуры по времени, как это делается обычно (исключением в этом отношении является только линейный закон окисления).

Критические условия воспламенения. Для исследования критических условий при $\gamma \gg 1$ сделаем в (4) следующую замену переменных: $\eta = \gamma z - 1$. Тогда уравнение (4) преобразуется к виду:

$$\frac{d\theta}{d\tau'} = \frac{1}{z^n} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) - \frac{\theta}{\Omega}; \quad \frac{dz}{d\tau'} = \frac{1}{z^n} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right);$$

$$\tau' = 0: \quad z = \frac{1}{\gamma}; \quad \theta = -\theta_n, \quad (8)$$

где

$$z = \frac{\delta}{r_0} \frac{3QE}{cRT_0^2}, \quad \tau' = \frac{\tau}{\gamma^n} = \left(\frac{3QE}{cRT_0^2}\right)^{n+1} t \frac{k_n c_{ок}^m}{r_0^{n+1}} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right),$$

$$\Omega = \frac{z}{\gamma^n} = \left(\frac{3QE}{cRT_0^2}\right)^{n+1} \frac{c\rho}{3\lambda} \frac{k_n c_{ок}^m}{r_0^{n-1}} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right). \quad (9)$$

Параметр γ в системе (8) содержится только в начальном условии. Случай $\gamma \gg 1$ можно исследовать с помощью (8), приняв в качестве начального условия $z = \frac{1}{\gamma} \approx 0$ при $\tau' = 0$. На рис. 1 показана рассчитанная с помощью ЭВМ зависимость температуры частицы θ от времени τ' при двух весьма близких значениях параметра Ω для параболического закона окисления ($n=1$). Как видно, критические условия выражены весьма четко — незначительное изменение параметра Ω приводит к резкому изменению характера зависимости температуры от времени. На этом же рисунке показана зависимость толщины окисной пленки z от времени. За время предвзрывного разогрева толщина окисной пленки увеличивается во много раз.

В общем случае критические условия воспламенения можно представить в виде зависимости параметра Ω от остальных параметров, входящих в (8), т. е. $\Omega_{кр} = \Omega(\gamma, \beta, \theta_n)$. Влияние параметра β ($\beta \ll 1$) на критические условия воспламенения незначительно [6]. В случае $\frac{1}{\gamma} \approx 0$

зависимость от параметра γ также выпадает, и величина $\Omega_{кр}$ оказывается зависящей только от параметра θ_n , представляющего собой безразмерную начальную температуру частицы. Как следует из физических соображений и подтверждается результатами численного расчета, влияние начальной температуры частицы на критические условия воспламенения невелико. Таким образом, если $\gamma \gg 1$, то критические условия можно представить в виде

$$\Omega_{кр} = \left(\frac{3 Q E}{c R T_{окр}} \right)^{n+1} \frac{c \rho}{3 \lambda} \frac{k_n c_{ок}^m}{r_0^{n-1}} \exp \left(- \frac{E}{R T_{окр}} \right) = \text{const}, \quad (10)$$

где $T_{окр}$ — температура воспламенения, т. е. наименьшая температура окружающего газа, при которой происходит воспламенение частицы. Величина константы (обозначим ее $\Omega_{кр}^\infty$, чтобы подчеркнуть, что она относится к случаю $\gamma \gg 1$) получена численным решением задачи:

$$\Omega_{кр}^\infty = \begin{cases} 1,57 (\theta_n = 0) \\ 2,33 (\theta_n \gg 1) \end{cases} \quad (n = 1); \quad \Omega_{кр}^\infty = \begin{cases} 7,45 (\theta_n = 0) \\ 18 (\theta_n \gg 1) \end{cases} \quad (n = 2). \quad (11)$$

Условие (10) позволяет исследовать зависимость температуры воспламенения от размера частиц и концентрации окислителя. Наибольший интерес представляет зависимость от размера частицы. Как видно из (10), эта зависимость качественно различна для различных законов окисления.

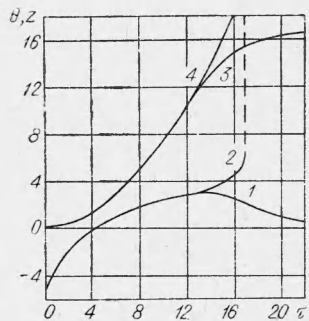


Рис. 1. Зависимость температуры частицы и толщина окисной пленки от времени ($\gamma \gg 1$).

1 — $\theta(\tau')$ при $\Omega=2,33$; 2 — $\theta(\tau')$ при $\Omega=2,34$; 3 — $z(\tau')$ при $\Omega=2,33$; 4 — $z(\tau')$ при $\Omega=2,34$.

Для линейного закона окисления ($n=0$) (10) сводится к обычному условию гетерогенного воспламенения [6], и температура воспламенения убывает при увеличении размера частицы. Для параболического закона окисления ($n=1$) температура воспламенения оказывается не зависящей от размера частицы. Если же скорость окисления сильнее зависит от толщины окисной пленки, чем при параболическом законе ($n>1$; кубический и другие законы окисления), то температура воспламенения увеличивается с увеличением размера частицы. Физический смысл полученных результатов заключается в следующем. Для воспламенения необходимо, чтобы вследствие тепловыделения за счет окисления металла разогрев частицы возростал. У более крупной частицы скорость теплоотвода меньше, и в этом смысле она находится в более благоприятных условиях, чем мелкая частица. Однако для разогрева крупной частицы необходимо большее количество тепла, выделение которого связано с ростом окисной пленки. Последнее приводит к уменьшению скорости окисления, и с этой точки зрения крупная частица находится в менее благоприятных условиях, чем мелкая. При слабой зависимости скорости окисления от толщины окисной пленки ($n<1$) основное значение имеет первый фактор, и температура воспламенения убывает с увеличением размера частицы. При сильной же зависимости ($n>1$) преобладает второй фактор, и температура воспламенения возрастает с увеличением размера частицы.

Выше отмечалось, что при $\gamma \ll 1$ (т. е. в случае, противоположном здесь рассмотренному) вид закона окисления оказывает незначительное

влияние на критические условия воспламенения, и они определяются соотношением (6). При произвольных величинах параметра γ (как показывают численные расчеты на ЭВМ) критические условия можно с достаточной точностью представить с помощью простейшей интерполяционной формулы ($n \neq 0$):

$$\Omega_{кр} = \frac{1}{e^{\gamma n}} + \Omega_{кр}^{\infty}, \quad (12)$$

где $\Omega_{кр}^{\infty}$ определены согласно (11).

На рис. 2 схематично показана зависимость температуры воспламенения от размера частицы (в предположении, что начальная толщина окисной пленки одинакова у частиц разных размеров и, следовательно, γ пропорциональна r_0). Как следует из (12) и показано на рис. 2, при $n > 1$ существует такой размер частиц, для которого температура воспламенения при прочих равных условиях минимальна.

Докритические разогревы. Если критические условия воспламенения не выполнены, то температура частицы проходит через максимум и затем стремится к температуре окружающего газа (рис. 1, 1). В процессе докритического разогрева частица может достичь температуры (например, температуры плавления окисной пленки [11]), при которой пленка теряет свои защитные свойства¹. Кинетический закон окисления при этом меняется, скорость реакции резко увеличивается, и может произойти воспламенение частицы. Возможность такого механизма воспламенения следует учитывать в особенности еще и потому, что докритические разогревы при $\gamma \gg 1$ могут быть значительными. Если наибольший докритический разогрев при гетерогенном воспламенении, измеренный в характеристических интервалах $R T_0^2/E$, равен единице [6], то, как показывают численные расчеты, в случае параболического закона он равен 3,3, а в случае кубического ~ 5 .

При $\gamma \gg 1$ максимальная безразмерная температура θ_m , достигаемая частицей при $\Omega < \Omega_{кр}$, является функцией только параметра Ω .

На рис. 3 показана численно рассчитанная зависимость θ_m от $\Omega/\Omega_{кр}^{\infty}$ для параболического закона окисления, которая будет использована ниже при обсуждении экспериментальных результатов по воспламенению частиц алюминия [11]. Эту зависимость при $(\Omega/\Omega_{кр}^{\infty}) < 0,9$ можно с достаточной точностью аппроксимировать прямой

$$\theta_m = 1,7 (\Omega/\Omega_{кр}^{\infty}), \quad (13)$$

где $\theta_m = E(T_m - T_0)/RT_0^2$; T_m — максимальная температура, достигаемая частицей в докритических условиях; Ω и $\Omega_{кр}^{\infty}$ определены согласно (9) и (11) соответственно.

¹ Различные причины, которые могут привести к потере пленкой защитных свойств, рассмотрены в работе [10].

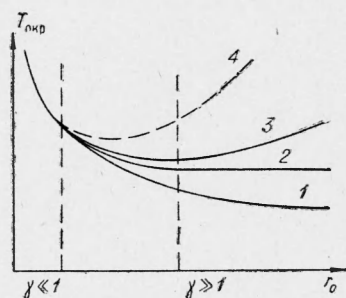


Рис. 2. Зависимость температуры воспламенения от радиуса частицы для различных законов окисления.

1 — $n=0$; 2 — $n=1$; 3 — $n=2$;
4 — $n > 1$.

Роль излучения. Воспламенение частиц металлов часто происходит при высоких температурах и определенный вклад в теплопередачу может внести излучение. Для учета радиационных потерь в уравнение теплового баланса (2) следует добавить величину

$$- \sigma \varepsilon (T^4 - T_1^4), \quad (14)$$

где σ — постоянная Стефана — Больцмана ($1,36 \cdot 10^{-12}$ кал/град⁴ · см² · сек); ε — коэффициент излучения; T_1 — температура поверхности (например, стенок камеры), с которой происходит теплообмен излучением. Обычно эта температура ниже, чем температура нагретого газа, содержащего окислитель, и величиной T_1^4 можно пренебречь по сравнению с T^4 . Безразмерный анализ уравнения теплового баланса в этом случае (подтверждаемый также и результатами расчетов на ЭВМ) показывает, что критерий, определяющий роль теплопередачи излучением, имеет следующий вид:

$$K_R = \frac{2 \varepsilon \sigma E T_0^2}{R \lambda Nu} r_0. \quad (15)$$

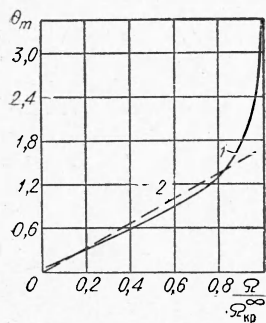


Рис. 3. Зависимость максимальной безразмерной температуры θ_m от $\frac{Q}{Q_{кр}^\infty}$ для параболического закона окисления (1) и прямая, аппроксимирующая зависимость θ_m от $\frac{Q}{Q_{кр}^\infty}$ (2).

Если $K_R \ll 1$, то теплопередачей излучением можно пренебречь по сравнению с теплопередачей кондукцией. Если же $K_R \gg 1$, то теплопередача излучением играет основную роль. Величина K_R пропорциональна радиусу частицы. Для частиц размером порядка десятков микрон K_R невелико. Например, если принять $\varepsilon=0,4$, $E=50$ ккал/моль, $T_0=2300^\circ\text{K}$, $\lambda=2,4 \cdot 10^{-4}$ кал/см · сек · град, $Nu=2$, $r_0=15$ мк, то параметр $K_R=0,45$. Таким образом, при воспламенении таких частиц влияние теплопередачи излучением носит поправочный характер даже при сравнительно высоких температурах. Заметим, что учет излучения изменяет характер зависимости температуры воспламенения от размера частицы для параболического закона окисления. В области размеров, где $\gamma \gg 1$, температура воспламенения при учете излучения оказывается возрастающей функцией размера частицы.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ

Воспламенение частиц Al подробно изучалось в работах Фридмана и Мачека [11] и М. А. Гуревича, Е. С. Озерова, К. И. Лапкиной [12]. Данные этих работ сильно различаются, как по качественному виду зависимости температуры воспламенения от размера частиц, так и по абсолютным величинам наблюдавшихся температур воспламенения. Причина расхождения экспериментальных данных в работах [11] и [12] заключается, по-видимому, в том, что в них использовался Al разной чистоты, который к тому же, возможно, содержал разные примеси. Наличие примесей оказывает весьма значительное влияние на свойства окисной пленки Al (и тем самым на кинетику окисления). Влияние примесей изучалось в работе [13] с помощью электронографического исследования окисных пленок, снятых с жидкого Al. В этой работе установлено, что

в диапазоне температур 700—1100°С окисная пленка, снятая с Al высшей чистоты (99,99%), представляет собой γ -Al₂O₃. При содержании в Al магния до 0,01—0,02% окисная пленка состоит из твердого раствора окиси магния MgO в γ -Al₂O₃ со структурой типа шпинели. При содержании Mg 0,01—1% окисная пленка состоит из смеси шпинели MgOAl₂O₃ с окисью магния MgO. При концентрации Mg выше 1% окисная пленка состоит из чистой MgO. Значительное влияние на структуру окисной пленки оказывают и некоторые другие металлы (Li, Be, Ca, Sr). На кинетику окисления Al оказывают влияние также и свойства начальной окисной пленки [14]. Таким образом, существуют различные факторы, которые влияют на кинетику окисления Al, и поэтому температуры воспламенения частиц разных марок Al (при одинаковых внешних условиях) могут оказаться различными.

В работах [11] было установлено, что температура воспламенения частиц Al диаметром 10—100 мк сравнительно близка к температуре плавления окисной пленки $T_{пл}$ ($T_{пл} = 2300^\circ\text{K}$), не зависит от размера частиц и уменьшается с ростом концентрации окислителя. Зависимость разности между температурой плавления окисной пленки $T_{пл}$ и температурой воспламенения $T_{окр}$ удовлетворительно описывается эмпирической формулой

$$T_{пл} - T_{окр} = A c_{ок}^{0,41}, \quad (16)$$

где A — коэффициент пропорциональности.

Для объяснения зависимости температуры воспламенения от концентрации окисления в работах [11] была использована модифицированная теория гетерогенного воспламенения, основанная на предположении, что при температуре плавления окисной пленки скорость реакции, ограниченная переносом компонент через окисную пленку, должна скачкообразно увеличиваться. Температура воспламенения находилась из условия равенства скорости тепловыделения и скорости теплоотвода при температуре плавления окисной пленки. В результате было получено

$$T_{пл} - T_{окр} = r_0 \frac{Q}{\lambda} k_0 c_{ок}^m \exp\left(-\frac{E}{R T_{пл}}\right). \quad (17)$$

Если $m=0,5$, что может иметь теоретический смысл, то формула (17) достаточно хорошо описывает экспериментально найденную зависимость температуры воспламенения от концентрации окисления $c_{ок}$.

Следует, однако, отметить, что формула (17) не объясняет обнаруженную в опытах независимость температуры воспламенения от размера частицы. Согласно (17), зависимость температуры воспламенения от размера должна быть даже более сильной, чем от концентрации окислителя.

Независимость температуры воспламенения от размера частицы дает основания предполагать, что в опытах [11] использовался Al, окисляющийся по параболическому закону¹.

Поскольку температуры воспламенения были сравнительно близки к температуре плавления окисной пленки (величина $(T_{пл} - T_{окр}) < 3,3$ для любых разумных значений энергии активации), то температура плавления окисной пленки достигалась в результате докритического разогрева частицы. Поэтому для определения температуры воспламенения (следуя [11]), будем предполагать, что для воспламенения достаточно, чтобы

¹ Параболический закон выполняется, например, в случае, когда скорость окисления лимитируется диффузией через окисную пленку.

частица разогрелась до температуры плавления окисной пленки) можно воспользоваться соотношением (13), положив в нем $T_m = T_{пл}$, $n=1$ и $\Omega_{кр}^\infty = 2,33$. В результате получим трансцендентное уравнение для определения температуры воспламенения $T_{окр}$:

$$T_{пл} - T_{окр} = 2,2 \left(\frac{Q}{c} \right)^2 \frac{c \rho}{\lambda} \frac{E}{R T_{окр}^2} k_1 c_{ок}^m \exp \left(- \frac{E}{R T_{окр}} \right). \quad (18)$$

Поскольку в опытах [11] величина $E(T_{пл} - T_{окр})/RT_{пл}^2$ была порядка единицы или меньше, то, согласно (18), зависимость разности $(T_{пл} - T_{окр})$ от концентрации окислителя должна быть лишь несколько более слабой, чем $(T_{пл} - T_{окр}) = B c_{ок}^m$ (B — коэффициент пропорциональности)¹. Таким образом, формула (18) удовлетворительно описывает наблюдавшуюся зависимость температуры воспламенения от концентрации окисления (при $m=0,5$) и в то же время объясняет независимость температуры воспламенения от размера частицы. С учетом излучения температура воспламенения должна даже несколько возрастать с ростом размера частицы. Величина поправки на излучение увеличивается при увеличении размера частицы и температуры воспламенения (и, следовательно, при уменьшении концентрации окислителя). Расчеты на ЭВМ показывают, что для учета излучения достаточно из правой части (18) вычесть величину $(RT_{окр}^2/E) K_R$ (для $K_R < 1$), где K_R определено согласно (15). С учетом излучения температура воспламенения в области малых концентраций окисления может стать равной или больше температуры плавления окисной пленки. Связь между концентрацией окислителя и радиусом частицы, для которых температура воспламенения $T_{окр}$ оказывается равной температуре плавления окисной пленки, определяется соотношением

$$\varepsilon \sigma T_{пл}^4 r_0 = 2,2 \left(\frac{Q}{c} \right)^2 c \rho \frac{E}{R T_{пл}^2} k_1 c_{ок}^m \exp \left(- \frac{E}{R T_{пл}} \right). \quad (19)$$

С увеличением радиуса частицы концентрация окислителя увеличивается при $T_{окр} = T_{пл}$.

В работах [12] было найдено, что температура воспламенения частиц алюминия существенно меньше, чем в опытах [11], и уменьшается с увеличением концентрации окислителя. Весьма интересной оказалась зависимость температуры воспламенения от размера частицы. Было установлено, что эта зависимость имеет минимум при диаметрах частиц 6—13 мк, причем в минимуме разность между температурой плавления окисной пленки и температурой воспламенения составляет более чем 1200—1300°С.

Для объяснения этих экспериментальных данных в работах [15] предложена модель воспламенения, суть которой сводится к следующему. Было сделано предположение, что имеющаяся на частице в начальный момент времени аморфная окисная пленка не обладает защитными свойствами при температурах, обеспечивающих воспламенение, но способна кристаллизоваться в процессе разогрева². На части поверхности,

¹ Для предельного случая $[E(T_{пл} - T_{окр})/RT_{пл}^2] \ll 1$ из (18) следует, что $T_{пл} - T_{окр} = 2,2 \left(\frac{Q}{c} \right)^2 \frac{c \rho}{\lambda} \frac{E}{R T_{пл}^2} k_1 c_{ок}^m \exp \left(- \frac{E}{R T_{пл}} \right)$.

² В [15] не учитывалось нарастание окисной пленки и было принято, что скорость кристаллизации пропорциональна скорости гетерогенной реакции.

занятой кристаллами, реакция не идет (ввиду большого диффузионного сопротивления). Скорость окисления определяется скоростью гетерогенной реакции на свободной от кристаллов части поверхности. Легко показать¹, что в этой модели срыв теплового равновесия, приводящий к самоускоряющемуся разогреву частицы, определяется обычным условием гетерогенного воспламенения (6) с $n=0$, согласно которому температура срыва монотонно убывает с увеличением размера частицы.

Наиболее существенным в этой модели является то, что срыв теплового равновесия необязательно приводит к воспламенению частицы, поскольку в процессе самоускоряющего разогрева окисная пленка может полностью кристаллизоваться прежде, чем температура частицы достигает температуры плавления окисной пленки. На полностью покрытой кристаллами поверхности реакция не идет, и частица начинает остывать.

Мелкие частицы, обладающие малой тепловой инерцией, после срыва теплового равновесия успевают разогреться до температуры плавления окисной пленки до того, как произойдет ее полная кристаллизация, и поэтому в области малых размеров частиц температура воспламенения совпадает с температурой срыва теплового равновесия, т. е., согласно (6), уменьшается при увеличении размера частиц. Для крупных частиц требуется много тепла на разогрев (в расчете на единицу поверхности), и при температурах окружающего газа, лишь незначительно больших, чем температура срыва теплового равновесия, пленка кристаллизуется раньше, чем частица достигает температуры плавления окисной пленки. Поэтому для воспламенения крупных частиц температура окружающего газа должна быть значительно выше температуры срыва теплового равновесия, причем чем больше частица, тем выше должна быть температура, и, следовательно, в области больших размеров частиц температура воспламенения увеличивается при увеличении размера частиц. В результате зависимость температуры воспламенения от размера частиц имеет минимум.

Основой рассмотренной модели является предположение о существовании некоторого фактора (кристаллизации окисной пленки), ограничивающего после срыва теплового равновесия самоускоряющийся разогрев частицы при высоких температурах. Следует отметить, что вряд ли существуют особые основания для этой гипотезы, хотя, несомненно, кристаллизация Al_2O_3 происходит (в диапазоне температур $680-710^\circ C$ [2, 13]). В то же время температура воспламенения (независимо от того, является ли воспламенение результатом срыва теплового равновесия или оно происходит при докритических разогревах вследствие потери пленкой защитных свойств) в зависимости от размера частицы имеет минимум в случае законов окисления, для которых скорость окисления сильнее зависит от толщины окисной пленки, чем при параболическом законе. Поэтому для объяснения результатов [12] можно выдвинуть другую гипотезу, заключающуюся в том, что своеобразие зависимости $T_{окр}(r_0)$, полученное в [12], связано с законом окисления алюминия, который благодаря иному, чем в [11], примесному составу (или иному состоянию начальной окисной пленки) имел сильную зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки. Одновременно это объясняет и значительное различие в абсолютных величинах температур воспламенения, полученных в [11] и [12].

¹ Система уравнений, описывающих воспламенение в этой модели, формально совпадает с системой уравнений (4) при $\varphi(\eta) = (1 - \eta)$, т. е. системой уравнений теплового взрыва для реакции первого порядка [6, 7, 9].

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ МАГНИЯ

Воспламенение частиц Mg размером $15 \div 55 \text{ мк}$ в воздухе изучалось Касселем и Либманом [16]. Было найдено, что температуры воспламенения находятся в диапазоне $650 \div 880^\circ \text{C}$ и убывают с увеличением размера частиц. Последнее находится в соответствии с наблюдавшимся для Mg при этих температурах линейным законом окисления [2, 4].

Имеются две точки зрения на причину линейного закона окисления Mg. Согласно первой, окисная пленка Mg не обладает защитными свойствами (критерий Пиллинга — Бедворса меньше единицы), и скорость окисления определяется скоростью гетерогенной реакции [2]. Согласно второй, основная масса окисной пленки является проницаемой, но тонкий слой окисла постоянной толщины остается плотным, и скорость окисления определяется скоростью диффузии через этот слой [4, 17].

На основе представлений теории гетерогенного воспламенения в [16] была вычислена энергия активации. Она оказалась равной $17,7 \text{ ккал/моль}$.

М. А. Гуревич и А. М. Степанов [18] обратили внимание на возможную роль испарения в процессе воспламенения частиц Mg. Предполагая, что для Mg справедлива предложенная ими модель гетерогенного воспламенения частиц, учитывающая теплотери на испарение металла [18], и используя опытные данные [16] по пределам воспламенения, они вычислили энергию активации, которая оказалась равной 45 ккал/моль . Согласно [18], теплотери на испарение металла могут быть существенными даже в том случае, когда давление насыщенного пара металла при температуре воспламенения мало. Математическое описание процесса воспламенения в этой работе излишне усложнено учетом стефановского потока, роль которого незначительна при гетерогенном воспламенении, происходящем при температурах, более низких, чем температура кипения металла. Поэтому ниже, упростив задачу, проведем дополнительный анализ модели Гуревича — Степанова (гетерогенное воспламенение с учетом испарения), а также обсудим применимость этой модели для описания процесса воспламенения частиц магния.

Если пренебречь стефановским потоком, то уравнение теплового баланса частицы, учитывающее гетерогенную реакцию и испарение реагирующего вещества, можно записать в виде

$$\frac{1}{3} c \rho r_0 \frac{dT}{dt} = Q \rho k_0 c_{\text{ок}}^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \frac{\lambda}{r_0} (T - T_0) - L \frac{Dp}{RT r_0} \frac{p_n(T)}{p}, \quad (20)$$

$$t = 0: T = T_n,$$

где L — теплота испарения, ккал/моль ; p — полное давление газа; D — коэффициент диффузии¹; $p_n(T)$ — давление насыщенного пара металла. Остальные обозначения имеют тот же смысл, что и в уравнениях (1) и (2) в случае линейного закона окисления ($n=0$).

Давление насыщенного пара металла у поверхности частицы, согласно закону Клапейрона — Клаузиуса, равно

$$p_n(T) = p_* \exp\left(-\frac{I}{RT}\right), \quad (21)$$

¹ Величина Dp/RT не зависит от давления газа и слабо зависит от температуры [19].

Последнее слагаемое в (20) представляет собой произведение скорости испарения ($D p_n / R T r_0$) с единицы поверхности [20] на теплоту испарения L . Анализ уравнения (20) удобно провести в безразмерном виде:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) - \frac{\theta}{\alpha} - \frac{K_v}{\alpha} \exp\left(\frac{h\theta}{1 + \beta\theta}\right);$$

$$\tau = 0: \theta = -\theta_n, \quad (22)$$

где $h = L/E$,

$$K_v = \frac{D p}{R T \lambda} \frac{E L}{R T_0^2} \frac{p_* \exp\left(-\frac{L}{R T_0}\right)}{p}. \quad (23)$$

Остальные безразмерные переменные и параметры в (22) определены, согласно (5), при $n=0$. Параметр K_v (для оценки которого по порядку величины достаточно знать лишь термодинамические величины и наблюдаемые на опыте температуры воспламенения) определяет роль теплопотерь на испарение. Если $K_v \ll 1$, то влиянием испарения можно пренебречь. Из (23) в соответствии с результатами [18] следует, что при воспламенении теплопотери на испарение могут быть значительными даже в том случае, когда давление насыщенного пара металла мало по сравнению с полным давлением в газовой фазе (в (23) малая величина p_n/p умножается на большую величину $\left(D p / R T\right) \frac{E L}{R T_0^2 \lambda}$).

Исследование критических условий воспламенения проведем обычным способом, приравнявая нулю первую и вторую производную от температуры по времени. В результате получим два трансцендентных уравнения, комбинируя которые легко получить величину критического значения параметра α :

$$\alpha_{кр} = e^{-\theta_*} + h K_v e^{-(1-h)\theta_*}, \quad (24)$$

где величина θ_* определена соотношением

$$1 - \theta_* = K_v (1 - h) e^{h\theta_*}. \quad (25)$$

По физическому смыслу величина θ_* является безразмерной температурой частицы на пределе воспламенения. На рис. 4, 1 показана рассчитанная по (25) зависимость этой величины от параметров K_v и h (сплошные линии). Как видно из рисунка, при наличии испарения температура частицы в момент срыва теплового равновесия может быть меньше температуры окружающей среды ($\theta_* < 0$). Таким образом, кондуктивный «теплоотвод» в определенных условиях может играть роль кондуктивного «теплоприхода», нарушающего равновесие между скоростью тепловыделения от химической реакции и скоростью поглощения тепла на испарение.

Из (25) для различных предельных случаев легко получить зависимость θ_* от параметров K_v и h в явном виде. В частности, при выполнении условия

$$\frac{K_v (1 - h) h}{1 + h} < 1, \quad (h \leq 1) \quad (26)$$

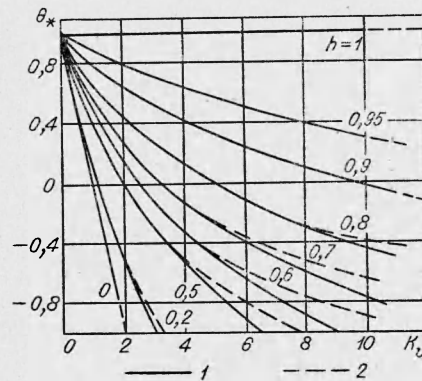


Рис. 4. Зависимость θ_* от K_v и h .

для θ_* с достаточной точностью справедливо следующее выражение:

$$\theta_* = \frac{1 - K_v(1 - h)}{1 + K_v(1 - h)h} \quad (27)$$

Когда отношение p_n/p мало, условия (26) и, следовательно, (27) выполняются, по-видимому, для большинства реальных случаев. На рис. 4, 2 показана зависимость θ_* от параметров K_v и h , построенная по уравнению (27).

Характерная особенность рассматриваемой модели заключается в том, что, согласно (24) и (25) или (24) и (27), зависимость $\ln r_0$ от $T_{\text{окр}}^{-1}$ в общем случае не должна быть прямолинейной. Она становится прямолинейной в случае, когда $K_v \ll 1$ (влиянием испарения можно пренебречь, наклон прямой равен E/R), или в случае, когда абсолютная величина θ_* близка к нулю. Для последнего случая из (24) и (27) следует, что $x_{\text{кр}} = K_v$ и наклон прямой равен $E_{\text{эфф}}/R$, где $E_{\text{эфф}} = E - L$.

Расчет энергии активации по данным [16] и формулам (24) и (27) можно провести различными способами. Учитывая возможный разброс экспериментальных данных, расчет энергии активации проводился последовательными приближениями следующим образом¹. В качестве нулевого приближения² выбиралось значение энергии активации $E^{(0)} = E_{\text{эфф}} + L$, где $E_{\text{эфф}} = 17,7$ ккал/моль — величина, определенная авторами работы [16], $L = 31,6$ ккал/моль. Используя нулевое приближение для энергии активации $E^{(0)}$, рассчитываем с помощью (27) правую часть (24) для всех значений критических температур $T_{\text{окр}}$ (обозначим вычисленную по нулевому приближению для энергии активации правую часть (24) через $f^{(0)}(T_{\text{окр}})$). Далее строим зависимость $\ln [r_0/f^{(0)}(T_{\text{окр}})]$ от $T_{\text{окр}}^{-1}$. Эта зависимость оказалась прямолинейной (рис. 5, а). Наклон прямой определяет величину $E^{(1)}R$, где $E^{(1)}$ — энергия активации в первом приближении ($E^{(1)} \approx 44$ ккал/моль). Затем, используя найденное значение $E^{(1)}$, вычисляем правую часть (24) $f^{(1)}(T_{\text{окр}})$ в первом приближении и тем же способом определяем значение энергии активации $E^{(2)}$ во втором приближении. Значения $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$ практически совпадают (см. рис. 5, а), и, следовательно, энергия активации приближенно равна

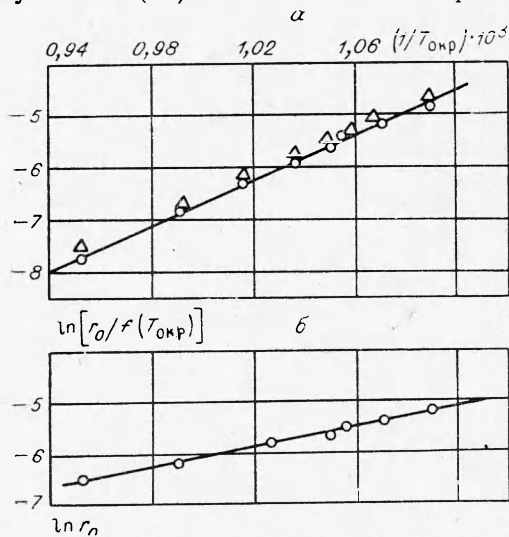


Рис. 5. Зависимости:

а) $\ln [r_0/f(T_{\text{окр}})]$ от $T_{\text{окр}}^{-1}$ по данным [16] (1 — в первом приближении, 2 — во втором приближении); б) $\ln r_0$ от $T_{\text{окр}}^{-1}$ по данным [16].

¹ При расчетах число Льюиса $DpC_p/\lambda RT$, где C_p — молярная теплоемкость воздуха полагалось равным единице. $L = 31,6$ ккал/моль, $p_* = 10^{+5}$ атм, $C_p = 6,9$ ккал/моль · град [18].

² На целесообразность этого выбора нулевого приближения указывают предварительные оценки возможных значений параметра K_v и близкая к прямолинейной зависимость $\ln r_0$ от $T_{\text{окр}}^{-1}$ по данным [16]. Быстрая сходимость следующих приближений показывает, что нулевое приближение выбрано удачно.

44 ккал/моль. Отметим, что и величина энергии активации, отличающаяся от 44 ккал/моль на 2—3 ккал/моль позволяет столь же хорошо описать данные [16] на основе рассмотренной модели.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса о применимости модели Гуревича — Степанова для описания воспламенения частиц Mg. Отметим, что принятое в исходном уравнении (20) выражение для скорости испарения может оказаться неверным, по крайней мере, в двух случаях:

1) если линейный закон окисления обусловлен не гетерогенной реакцией, а диффузией через плотный слой окисла постоянной толщины [4, 17] (в этом случае парциальное давление пара на внешней поверхности окисной пленки не будет определяться соотношением (21));

2) если скорость реакции пара металла с окислителем в газовой фазе велика (в этом случае диффузионная длина не равна радиусу частицы r_0 , а определяется кинетическими параметрами газофазной реакции)¹.

Представляется достаточно вероятным, что какое-нибудь из этих двух ограничений может оказаться существенным при воспламенении Mg, и поэтому с целью обоснования применимости рассмотренной модели для описания воспламенения частиц Mg необходимо провести по возможности более полное сравнение выводов, следующих из теории, с экспериментальными данными.

Совпадение зависимости $T_{\text{окр}}$ от r_0 , рассчитанной по формулам (24) и (27) (при $E=44$ ккал/моль), с экспериментальными данными [16], полученными в сравнительно узком диапазоне внешних параметров, еще не является достаточным доказательством справедливости рассмотренной модели для Mg. Действительно, такое же удовлетворительное совпадение получается и при обработке экспериментальных данных по теории гетерогенного воспламенения [6]. На рис. 5, б показана зависимость $\ln r_0$ от $T_{\text{окр}}^{-1}$, построенная по тем же экспериментальным данным [16]. Как видно, в соответствии с теорией гетерогенного воспламенения, эта зависимость прямолинейна ($E \approx 18$ ккал/моль). Не исключено, учитывая сделанные выше замечания о возможных ограничениях применимости рассмотренной модели, что и какая-либо другая модель воспламенения будет также хорошо соответствовать данным [16].

По-видимому, достаточным обоснованием применимости модели (учитывающей теплопотери на испарение таким способом, как это сделано выше в (20) и (21)) для описания воспламенения частиц Mg была бы проверка (24) в более широком диапазоне внешних параметров. Укажем, в частности, что если эта модель применима, то в диапазоне параметров, где величина K_v мала ($K_v < 0,2$)², т. е. когда влиянием испарения можно пренебречь, зависимость $\ln r_0$ от $T_{\text{окр}}^{-1}$ должна быть прямой линией так же, как и в условиях, при которых получены данные [16], но наклон прямой должен быть другим (равным E/R , где $E \approx 44$ ккал/моль). Согласно (23), параметр K_v можно сделать малым различными способами (например, увеличивая давление инертного газа).

В заключение отметим, что независимо от применимости модели Гуревича — Степанова для описания процесса воспламенения частиц магния она, по-видимому, может оказаться полезной и при рассмотрении процессов воспламенения для некоторых других систем.

Поступила в редакцию
8/III 1970

¹ На возможное влияние газофазных реакций на скорость испарения магния обратил наше внимание Г. Б. Манелис.

² Согласно оценкам, сделанным для значения $E=44$ ккал/моль ($h=0,72$) в опытах [16] K_v изменялось в пределах 0,4—3.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 2. М., ИЛ, 1963.
2. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965.
3. Окисление металлов. Т. 1. Пер. с франц. Под ред. Э. Бенара. М., «Металлургия», 1968.
4. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
5. U. R. Evans. Trans. Electrochem. Soc., 1947, 91, 547.
6. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
7. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, XXXV, 4.
8. Н. Н. Семенов. ЖРФХО, ч. физ., 1928, 60, 241.
9. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3, 639.
10. A. Mellor, I. Glassman. Pyrodynamics, 1965m, v. 3, 43.
11. R. Friedman, A. Масек. Combustion and Flame, 1962, 6, 9; R. Friedman, A. Масек. 9-th Symposium (International) on Combustion, 1963, 703; A. Масек. 11-th International Symposium on Combustion, 1967, 203.
12. М. А. Гуревич, К. И. Лапкина, Е. С. Озеров. Матер. Восьмой Всесоюз. межвуз. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1968; М. А. Гуревич, К. И. Лапкина, Е. С. Озеров, ФГВ, 1970, 6, 2.
13. М. В. Мальцев, Ю. Д. Чистяков, М. И. Цыпин. Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, 20, 7, 824.
14. W. C. Sleppu. J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 12, 13.
15. Т. И. Алексеева, М. А. Гуревич, Е. С. Озеров. Аэротермодинамика. Тр. ЛПИ, № 280, 1967, 1970, 6, 2.
16. H. M. Cossel, L. Liebman. Combustion and Flame, 1959, 3, 4.
17. Гордон, Дрю, Прентис, Найп. Ракетная техника и космонавтика, 1968, 6, 4, 3—11.
18. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 2, 189.
19. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория жидкостей и газов. М., ИЛ, 1961.
20. Н. А. Фукс. Испарение и рост капель в газообразной среде. М., Изд-во АН СССР, 1958.

УДК 536.46

К РАСЧЕТУ ГОРЕНИЯ НЕПЕРЕМЕШАНЫХ ГАЗОВ ПРИ КОНЕЧНОЙ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Л. А. Вулис, Л. П. Ярин
(Ленинград)

1. Теория горения перемешанных газов строится на основе известной схематизации явления в целом и двух его главных звеньев — смешения реагентов и кинетики реакций. Первое из них — перемешивание компонентов, образующих горючую смесь, — в значительной мере предопределяется выбором конкретной аэродинамической модели потока. Второе — кинетика горения — обычно учитывается в рамках принятого в расчете допущения о скорости химических реакций.

В настоящее время наиболее развита и эффективно используется в технических приложениях предельная схема бесконечно большой скорости реакций (так называемое диффузионное горение [1—3]). В таком предположении, исключающем протекание реакций в объеме факела (кроме бесконечно тонкого фронта пламени), проблема, по существу, сводится к решению своеобразных газодинамических задач, т. е. к расчету одних