

**ПРЕДЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ**

М. А. Гуревич, А. М. Степанов

(Ленинград)

Наряду с непосредственным кинетическим измерением констант (энергия активации, предэкспоненциальный множитель), входящих в выражение Аррениуса для скорости химической реакции, указанные величины могут быть рассчитаны из предельных условий воспламенения, если из эксперимента известны предельные значения параметров процесса. Такой метод определения аррениусовских констант скорости реакции применим и в случае взаимодействия частиц металла с газовым окислителем. Но в отличие от горючей газовой смеси, где одна часть тепловыделения от реакции расходуется на нагрев самой смеси, а другая отводится во внешнюю среду, при окислении металлической частицы некоторая часть тепловыделения, кроме того, тратится на испарение паров металла с поверхности частицы. Очевидно, что для низкокипящих металлов испарением пренебрегать нельзя.

Рассматривается предпламенный разогрев частицы металла в среде, содержащей кислород. Образующийся в результате химической реакции окисел металла не учитывается, что вполне справедливо, например, для магния, но не годится для алюминия. Будем полагать, что все процессы тепло- и массообмена частицы со средой протекают в пределах приведенной пленки, радиус которой определяется с помощью соотношения:

$$r_1 = r_0 \frac{\text{Nu}}{\text{Nu} - 2}, \quad (1)$$

где r_0 — радиус частицы; Nu — критерий Нуссельта. Если считать, что реакция взаимодействия металла с кислородом происходит только на поверхности частицы, и пренебречь также количеством тепла, идущим на подогрев паров и газов ($\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = 0$), то распределение температуры вблизи частицы описывается уравнением:

$$\lambda \left(\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dT}{dr} \right) - \rho c_p v \frac{dT}{dr} = 0, \quad (2)$$

где ρ — плотность, а v — скорость газа; коэффициент теплопроводности λ считается постоянным в пределах приведенной пленки; удельная теплоемкость c_p принимается одинаковой для всех газов и не зависящей от температуры.

Если пренебречь также накоплением вещества в приведенной пленке, т. е. считать, что процессы переноса массы идут квазистационарно,

то распределения концентраций паров металла и кислорода около поверхности частицы определяются из уравнений:

$$\rho D \left(\frac{d^2 n_n}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dn_n}{dr} \right) - \rho v \frac{dn_n}{dr} = 0 \quad (3)$$

и

$$\rho D \left(\frac{d^2 n_k}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dn_k}{dr} \right) - \rho v \frac{dn_k}{dr} = 0, \quad (4)$$

где n_n и n_k — массовые содержания соответственно паров металла и кислорода; коэффициент диффузии D полагается одинаковым для паров, кислорода и нейтральных газов; произведение ρD считается постоянным в пределах приведенной пленки.

Из уравнения неразрывности следует:

$$\rho v r^2 = \rho_0 v_0 r_0^2, \quad (5)$$

где ρ_0 и v_0 — соответственно плотность и скорость газа на поверхности частицы.

Граничные условия к системе уравнений (2) — (5) следующие.

1. На поверхности частицы пары металла насыщены, т. е. парциальное давление паров здесь определяется температурой:

$$p_n(r_0) = p^* \exp \left(- \frac{l}{RT_0} \right),$$

где p^* — предэкспоненциальный множитель; T_0 — температура поверхности частицы; удельная теплота испарения металла l считается не зависящей от температуры.

Содержание паров и кислорода у поверхности металла будет, следовательно, связано зависимостью:

$$n_{n_0} = \frac{1 - \left(1 - \frac{\mu_n}{\mu_k} \right) n_{k_0}}{1 + \frac{\mu_n}{\mu_k} \left[\frac{P}{p^*} \exp \left(- \frac{l}{RT_0} \right) - 1 \right]}, \quad (6)$$

где μ_n , μ_n , μ_k — молекулярные веса соответственно нейтрального газа, паров и кислорода; P — давление во внешней среде.

2. Поток нейтральных газов на поверхности частицы отсутствует:

$$- \rho_0 D_0 \left(\frac{dn_n}{dr} \right)_{r=r_0} + \rho_0 v_0 n_{n_0} - \rho_0 D_0 \left(\frac{dn_k}{dr} \right)_{r=r_0} + \rho_0 v_0 n_{k_0} = \rho_0 v_0. \quad (7)$$

3. Поток кислорода на поверхности частицы определяется скоростью гетерогенной реакции:

$$- \rho_0 D_0 \left(\frac{dn_k}{dr} \right)_{r=r_0} + \rho_0 v_0 n_{k_0} = - k^* \rho_0 n_{k_0} \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \right). \quad (8)$$

где E — энергия активации; k^* — предэкспоненциальная константа.

Принято, что реакция имеет первый порядок по кислороду и следует температурной зависимости Аррениуса.

На внешней границе приведенной пленки содержание кислорода и температура известны:

$$4. \quad n_{\kappa}(r_1) = n_{\kappa_1} \quad (9)$$

и

$$5. \quad T(r_1) = T_1. \quad (10)$$

6. Паров металла во внешней среде нет:

$$n_{\pi}(r_1) = 0. \quad (11)$$

7. Наконец, если считать, что внутри частицы нет градиента температуры, т. е. частица вследствие своей малости и большой теплопроводности мгновенно прогревается до температуры поверхности T_0 , то последнее граничное условие будет иметь вид:

$$T(r_0) = T_0$$

и

$$c_{\tau} \rho_{\tau} \frac{\pi \delta_0^3}{6} \cdot \frac{dT_0}{dt} = Q' - Q'', \quad (12)$$

где c_{τ} и ρ_{τ} — соответственно удельная теплоемкость и плотность жидкого металла; δ_0 — диаметр частицы.

Тепловыделение за счет химической реакции определяется по формуле:

$$Q' = \pi \delta_0^2 q k^* \rho_0 n_{\kappa_0} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \quad (13)$$

где q — удельная теплота реакции жидкого металла с кислородом по кислороду с образованием твердого окисла.

Тепло, отводимое от частицы теплопроводностью, плюс тепло, идущее на испарение металла, равно

$$Q'' = -\lambda_0 \left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=r_0} \pi \delta_0^2 + l \left[-\rho_0 D_0 \left(\frac{dn_{\pi}}{dr}\right)_{r=r_0} + \rho_0 v_0 n_{\pi_0} \right] \pi \delta_0^2. \quad (14)$$

Уравнения (2) — (5) совместно с граничными условиями (6) — (12) списывают процесс квазистационарного разогрева частицы. Решив их, получим кривую роста температуры $T_0 = T_0(\delta_0, T_1, n_{\kappa_1}, t)$. Ясно, что только при определенных комбинациях параметров δ_0 , T_1 и n_{κ_1} рост температуры частицы повлечет за собой тепловое самоускорение реакции, т. е. существует какая-то предельная комбинация этих параметров, определяющая, воспламенится частица или нет. На рис. 1 представлены расчетные кривые разогрева магниевой частицы в воздухе при двух значениях температуры среды: ниже предельного значения и выше.

Связь между значениями δ_0 , T_1 и n_{κ_1} на пределе воспламенения металлической частицы в среде окислителя можно получить из следующих условий [1]:

$$Q' = Q'' \text{ и } \frac{dQ'}{dT_0} = \frac{dQ''}{dT_0}. \quad (15)$$

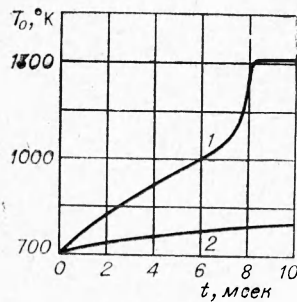


Рис. 1. Кривые разогрева частицы магнита диаметром 45 мк в воздухе при температуре среды (T_1): 1 — 1123° К (выше предельной); 2 — 823° К (ниже предельной).

Пусть число Льюиса для газов и паров $Le = \frac{\lambda}{\rho c_p D} = 1$. Тогда после введения новой переменной

$$\eta = \exp \left[\frac{\rho_0 v_0 r_0 c_p}{\lambda_0} \left(1 - \frac{r_0}{r} \right) \right] \quad (16)$$

система уравнений (2)–(5) примет вид:

$$\frac{d^2 T}{d\eta^2} = \frac{d^2 n_p}{d\eta^2} = \frac{d^2 n_k}{d\eta^2} = 0, \quad (17)$$

а граничные условия (7)–(11) можно переписать:

$$-\left(\frac{dn_k}{d\eta} \right)_{\eta=1} + n_{k_0} - \left(\frac{dn_p}{d\eta} \right)_{\eta=1} + n_{p_0} = 1, \\ -\left(\frac{dn_k}{d\eta} \right)_{\eta=1} + n_{k_0} = \frac{k^* c_p \rho_0 \delta_0 n_{k_0}}{\lambda_0 Nu \ln \eta_{11}} \exp \left(-\frac{E}{RT_0} \right),$$

$$n_k(\eta_{11}) = n_{k_1}, \quad (18)$$

$$T(\eta_{11}) = T_1,$$

$$n_p(\eta_{11}) = 0.$$

Из выражений (1) и (16) следует:

$$\ln \eta_{11} = \frac{c_p \delta_0 \rho_0 v_0}{\lambda_0 Nu}. \quad (19)$$

Используя граничные условия (6) и (18) при решении системы уравнений (17), получим равенство для определения параметра η_1 как функции T_0 :

$$1 + \frac{\lambda_0 Nu}{c_p \delta_0 \rho_0 k^*} \cdot \frac{\eta_{11} \ln \eta_{11}}{\eta_{11} - 1} \exp \left(\frac{E}{RT_0} \right) = \frac{n_{k_1}}{1 - \eta_{11} (1 - n_{p_0})}, \quad (20)$$

где

$$n_{p_0} = \frac{1 - \left(1 - \frac{\mu_n}{\mu_k} \right) \left(1 - \frac{1 - n_{k_1}}{\eta_{11}} \right)}{\frac{\mu_n}{\mu_k} \left[\frac{P}{P^*} \exp \left(\frac{I}{RT_0} \right) - 1 \right] + \frac{\mu_n}{\mu_k}}. \quad (21)$$

Кроме того, с помощью уравнений (17), граничных условий (18) и соотношения (19) преобразуем выражения (13) и (14) к виду:

$$\left. \begin{aligned} Q' &= \frac{\lambda_0 Nu \pi \delta_0 q}{c_p} \ln \eta_{11} \left(\frac{n_{p_0} \eta_{11}}{\eta_{11} - 1} - 1 \right), \\ Q'' &= \frac{\lambda_0 Nu \pi \delta_0}{c_p} \cdot \frac{\ln \eta_{11}}{\eta_{11} - 1} [c_p (T_0 - T_1) + \ln n_{p_0} \eta_{11}]. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Тогда уравнение нагрева частицы (12) примет вид:

$$\frac{c_p \rho_T \delta_0^2}{6 \text{Nu} \lambda_0} \cdot \frac{dT_0}{dt} = \frac{\ln \eta_1}{\eta_1 - 1} \left\{ \frac{q}{c_p} [1 - \eta_1 (1 - n_{n_0})] + \right. \\ \left. + T_1 - T_0 - \frac{l}{c_p} n_{n_0} \eta_1 \right\}.$$

Данное уравнение интегрировалось с помощью численного метода Рунге-Кутты на электронно-вычислительной машине «Урал-2» (рис. 1). При этом учитывалось, что η_1 и n_{n_0} суть функции T_0 из равенств (20)–(21).

Итак, формулы (20)–(22) задают функции $Q'(T_0)$ и $Q''(T_0)$ в неявном виде. Условия же (15) позволяют теперь записать:

$$\eta_1 = \frac{q + c_p (T_1 - T_0)}{q - n_{n_0} (q - l)} \quad (23)$$

и

$$\frac{d\eta_1}{dT_0} = \frac{(q - l) \eta_1 \frac{dn_{n_0}}{dT_0} - c_p}{q - n_{n_0} (q - l)}. \quad (24)$$

Эти соотношения справедливы только для значений входящих в них величин, взятых на пределе воспламенения частицы.

Из равенства (21) дифференцированием получим равенство:

$$\frac{dn_{n_0}}{dT_0} = \frac{\frac{\mu_n}{\mu_n} \cdot \frac{P}{p^*} \cdot \frac{\ln n_{n_0}}{RT_0^2} \exp\left(\frac{l}{RT_0}\right) - \left(1 - \frac{\mu_n}{\mu_k}\right) \frac{1 - n_{k_1}}{\eta_1^2} \cdot \frac{d\eta_1}{dT_0}}{\frac{\mu_n}{\mu_n} \left[\frac{P}{p^*} \exp\left(\frac{l}{RT_0}\right) - 1 \right] + \frac{\mu_n}{\mu_k}},$$

решив которое совместно с (24), будем иметь:

$$\frac{dn_{n_0}}{dT_0} = \frac{\frac{\mu_n}{\mu_n} \cdot \frac{P}{p^*} \cdot \frac{\ln n_{n_0}}{RT_0^2} \exp\left(\frac{l}{RT_0}\right) + \left(1 - \frac{\mu_n}{\mu_k}\right) \frac{c_p (1 - n_{k_1})}{\eta_1^2 [q - n_{n_0} (q - l)]}}{\frac{\mu_n}{\mu_n} \left[\frac{P}{p^*} \exp\left(\frac{l}{RT_0}\right) - 1 \right] + \frac{\mu_n}{\mu_k} + \left(1 - \frac{\mu_n}{\mu_k}\right) \frac{(q - l) (1 - n_{k_1})}{\eta_1 [q - n_{n_0} (q - l)]}}. \quad (25)$$

Исключив затем из формул (21) и (23) величину n_{n_0} , определим

$$\eta_1 = \frac{q + c_p (T_1 - T_0) + \frac{\left(1 - \frac{\mu_n}{\mu_k}\right) (q - l) (1 - n_{k_1})}{\frac{\mu_n}{\mu_n} \left[\frac{P}{p^*} \exp\left(\frac{l}{RT_0}\right) - 1 \right] + \frac{\mu_n}{\mu_k}}}{q - \frac{\frac{\mu_n}{\mu_k} (q - l)}{\frac{\mu_n}{\mu_n} \left[\frac{P}{p^*} \exp\left(\frac{l}{RT_0}\right) - 1 \right] + \frac{\mu_n}{\mu_k}}}. \quad (26)$$

Наконец продифференцировав выражение (20), найдем:

$$\begin{aligned} \frac{E}{RT_0^2} = & \frac{\eta_1 - 1 - \ln \eta_1}{\eta_1 \ln \eta_1 (\eta_1 - 1)} \cdot \frac{d \eta_1}{d T_0} + \\ & + \frac{n_{k_1} \left[(1 - n_{n_0}) \frac{d \eta_1}{d T_0} - \eta_1 \frac{d n_{n_0}}{d T_0} \right]}{[1 - n_{k_1} - \eta_1 (1 - n_{n_0})] [1 - \eta_1 (1 - n_{n_0})]} + \frac{\gamma + 1}{T_0}. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь учтено, что $\lambda_0 = \lambda^* \left(\frac{T_0}{T^*} \right)^\gamma$ и $\rho_0 T_0 = \rho^* T^*$. Таким образом, имеем шесть уравнений (20), (21), (24)–(27), в которые входят, за исключением физических констант, значения восьми параметров $\left(\frac{d \eta_1}{d T_0}, \frac{d n_{n_0}}{d T_0}, \eta_1, n_{n_0}, T_0, T_1, n_{k_1}, \delta_0 \right)$, взятых на пределе воспламенения частицы. Следовательно, между тремя из них (T_1, n_{k_1}, δ_0) может быть найдена связь. В свою очередь, зная из эксперимента значения предельных температур среды T_1' и T_1'' для двух частиц с размерами δ_0' и δ_0'' при одном и том же известном содержании кислорода n_{k_1} в среде, можно рассчитать обе константы реакции: E и k^* .

Метод вычисления констант заключается в следующем: задаваясь разными значениями T_0' из уравнения (26) находим соответствующие значения η_1' , затем из (21) — n_{n_0}' , далее из (25) получаем значения $\left(\frac{d n_{n_0}}{d T_0} \right)'$, после чего из (24) — $\left(\frac{d \eta_1}{d T_0} \right)'$ и, наконец, из (27) имеем зависимость $E = E(T_0')$. Аналогично строим кривую $E = E(T_0'')$. Используя теперь уравнение (20) для обеих частиц, будем иметь

$$\begin{aligned} E = & \frac{R}{\frac{1}{T_0''} - \frac{1}{T_0'}} \ln \left\{ \left(\frac{T_0''}{T_0'} \right)^{\gamma+1} \frac{\delta_0'}{\delta_0''} \times \right. \\ & \times \left. \frac{\eta_1'' (\eta_1' - 1) \ln \eta_1'' [n_{k_1} - 1 + \eta_1' (1 - n_{n_0}')]}{\eta_1' (\eta_1'' - 1) \ln \eta_1' [n_{k_1} - 1 + \eta_1'' (1 - n_{n_0}'')] } \frac{[1 - \eta_1'' (1 - n_{n_0}'')]}{[1 - \eta_1' (1 - n_{n_0}')] } \right\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Далее, задавшись значением энергии активации E , по кривым $E(T_0')$ и $E(T_0'')$ находим соответствующие значения T_0' и T_0'' из уравнения (26) — η_1' и η_1'' , а из (21) — n_{n_0}' и n_{n_0}'' . После этого из уравнения (28) рассчитываем энергию активации. Счет повторяется до тех пор, пока из уравнения (28) не получим ранее задаваемого значения E . Определив таким способом величину энергии активации, предэкспоненциальный множитель k^* легко найти из соотношения (20), так как при нахождении E попутно считались и величины T_0' , η_1' и n_{n_0}' для данных δ_0' , T_1' и n_{k_1} .

Такой расчет был проделан для гетерогенной реакции магния с кислородом. При этом были использованы следующие опытные данные [2]: при $P = 1$ ата и $n_{k_1} = 0,23$ для $\delta_0' = 15$ мк $T_1' = 1058^\circ \text{K}$, а для $\delta_0'' = 55$ мк $T_1'' = 918^\circ \text{K}$. Значения физических констант были взяты: $\rho^* = 10^5$ ата, $l = 31600$ кал/моль, $c_p = 0,27$ кал/г · град, $T^* = 1273^\circ \text{K}$, $\lambda^* = 196 \cdot 10^{-6}$ кал/см · сек · град, $\rho^* = 277 \cdot 10^{-6}$ г/см³, $\gamma = 0,75$, $\mu = 2$, $\mu_n = 24,3$ г/моль, $\mu_k = 32$ г/моль, $\mu_H = 28$ г/моль, $q = 9180$ кал/г.

В результате вычислений на электронно-вычислительной машине «Урал-2» получены следующие значения аррениусовских констант:

$$E = 45120 \text{ кал/моль}, k^* = 0,86 \cdot 10^{11} \text{ см/сек.}$$

Для найденных констант реакции по формулам (20), (21), (24) — (27) были рассчитаны зависимости предельной температуры среды от размера частицы (рис. 2) и от содержания кислорода в среде (рис. 3).

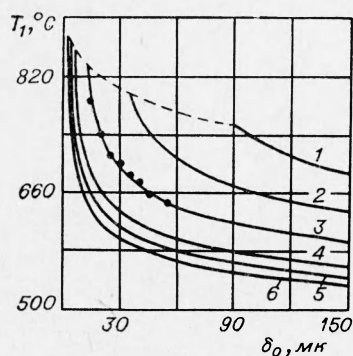


Рис. 2. Зависимости предельной температуры среды от размера частицы.

Содержание кислорода в среде: 1 — 0,05; 2 — 0,1; 3 — 0,23; 4 — 0,5; 5 — 0,75; 6 — 1 (точками отмечены экспериментальные данные [2]).

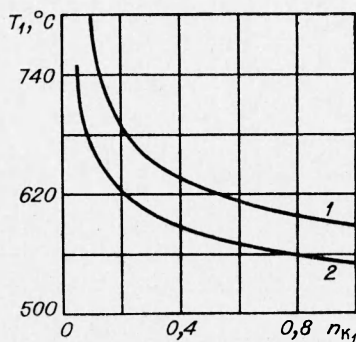


Рис. 3. Зависимости предельной температуры среды от содержания кислорода для частиц диаметром 35 мк (1) и 90 мк (2).

В заключение следует заметить, что расчетное значение энергии активации для реакции взаимодействия магния с кислородом без учета испарения металла получается почти в два раза меньше найденного выше значения.

Поступила в редакцию
23/V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
2. Н. М. Cassel and I. Liebman. Combustion and Flame, 1959, 3, 467.