

ятность убывает пропорционально $1/r^3$. Эти рассуждения подтверждаются равномерным ростом $T_{\text{пп}}$ при увеличении c_x и прямолинейным ходом зависимости $\ln \tau_i - 1/T_{\text{пп}}$ на рис. 1, в. Таким образом, можно предположить, что капля микроэмульсии испаряется как гомогенное топливо при концентрациях воды больше 1—2%.

В заключение можно сделать следующие выводы. Добавки воды в дизельный двигатель в количествах от 11 до 75% по отношению к топливу понижают температуру топливного факела, но не принимают участия в предпламенных реакциях. Дисперсионный состав ВТЭ влияет на значения и зависимость τ_i от температуры воздуха в камере сгорания в момент впрыска топлива. Обнаружено существование таких составов макроэмульсий, на которых двигатель работает с большим разбросом τ_i . Для объяснения этого предложена математическая модель испарения капли ВТЭ, позволяющая определить границу существования микровзрывов и неустойчивой работы для конкретных типов двигателя и топлива. На основании экспериментальных и расчетных данных сделан вывод об отсутствии микровзрывов в реализованных условиях измерения задержки воспламенения при сжигании в двигателе микроэмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heinrich Gerd, Prescher Karlheinz, Finsterwalder Gerhard. MTZ: Motortechn. Z., 1984, 45, 5, 183.
2. R. V. Thompson, I. Thorp, P. Katsoulakos e. a. Trans. Inst. Mar. Eng., 1981, C93, 10, 19.
3. А. В. Яковлев.— В кн.: Элементарные процессы в химически реагирующих средах. М.: МФТИ, 1983.
4. А. В. Яковлев, В. В. Лунева, В. А. Гладких и др. Химия и технология топлива и масел, 1984, 12, 15.
5. А. И. Толстов.— В кн.: Исследование рабочего процесса и подачи топлива в быстроходных дизелях/Иод ред. А. Н. Толстова. М.: Машизиз, 1955.
6. J. Dooher, R. Genberg, R. Zippman e. a. Mechanical Engineering, 1976, 98, 11, 36.
7. Ю. Б. Свиридов. Смесеобразование и сгорание в дизелях. Л.: Машиностроение, 1972.
8. А. А. Гуреев, Г. М. Камфер. Испаряемость топлив для поршневых двигателей. М.: Химия, 1982.
9. Г. М. Камфер. Процессы тепломассообмена и испарения при смесеобразовании в дизелях. М.: Высшая школа, 1974.

Поступила в редакцию 24/VI 1985

К РАСЧЕТУ УСЛОВИЙ ВОЗГОРАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

B. C. Зотиков, M. D. Рейнгеверц

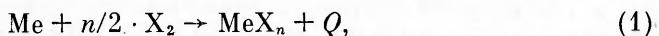
(Ленинград)

Для возможности безопасной эксплуатации металлических конструкционных материалов в контакте с сильными газообразными окислителями (кислород, фтор, хлор и др.) необходимо уметь рассчитывать условия возгорания конструкции при заданных параметрах среды (температура, давление, состав окислителя) и условиях теплообмена на фазовых границах металл — газ.

Общий подход к расчету условий воспламенения в гетерогенных химических реакциях изложен в [1]. В работах [2, 3] методом интегральных соотношений рассчитаны условия воспламенения пластины металла в газообразном окислителе. Однако для практической оценки возможности возгорания оборудования в химических производствах необходим расчет условий воспламенения металлической стенки, внутренняя поверхность которой находится в контакте с окислителем, а наружная — в инертной среде. Такая модель описывает ситуацию при реальном про-

ведении химического процесса в реакторе. Кроме того, в [2, 3] пространственное распределение тепла учитывали только в пластине металла, а распределением тепла в пленке продуктов реакции пренебрегали. В настоящей работе распределение тепла в пленке учтено явным образом.

Рассмотрим плоскую металлическую стенку, внутреннюю поверхность которой обтекает газовый поток окислителя. При взаимодействии окислителя (X_2) с металлом (Me) образуется пленка продукта реакции MeX_n и выделяется тепло:



где Q — тепловой эффект реакции, рассчитанный на моль MeX_n . Толщина пленки увеличивается во времени. Характер закона роста MeX_n определяется на основании исследования кинетики процесса окисления металла в изотермических условиях по зависимости привеса массы образца (Δm) от времени. При линейном изменении Δm или $(\Delta m)^2$ во времени говорят соответственно о линейном или параболическом законе роста пленки. Эти законы чаще всего реализуются при взаимодействии металлов с агрессивными газами. Параболический временной закон выполняется, когда скорость роста окалины контролируется диффузионным масопереносом. Для этого необходимо, чтобы пленка была беспористой, защитной и обладала достаточно высокой электронной (дырочной) проводимостью. Высокая электропроводность окалины характерна для галогенидов и оксидов, образующихся при окислении железа, никеля и конструкционных сплавов на их основе. Линейный временной закон реализуется в случае роста пористой, несплошной пленки, когда диффузионные ограничения снимаются и рост пленки лимитируется скоростью поверхности реакции взаимодействия окислителя с металлом.

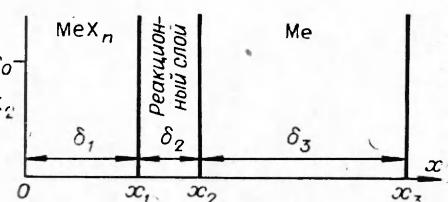
Выделяющееся при реакции (1) тепло отводится через металл и слой MeX_n , причем в отличие от массопереноса теплоотвод через окалину затруднен не только при параболическом, но и при линейном законе. Скорость теплоприхода по реакции (1) резко возрастает с температурой, и при определенной температуре газового потока начинается самопроизвольное ускорение реакции окисления, которое внешне проявляется как возгорание металла. Расчет условий возгорания металла в рамках указанной модели — цель настоящей работы.

При рассмотрении процессов переноса вещества и тепла в системе будем считать, что рост слоя MeX_n происходит за счет переноса через пленку окислителя, причем окислитель расходуется только на образование окалины без твердого раствора в металле, а реакция (1) протекает на границе MeX_n — Me и приводит к поверхностному стоку диффундирующего вещества и поверхностному выделению тепла. В соответствии с принятой физико-химической моделью при математической формулировке задачи такую плоскую границу с источниками и стоками можно заменить одним добавочным слоем, обладающим бесконечной проницаемостью по отношению к диффундирующему веществу и бесконечной температуропроводностью, но конечными концентрацией и теплоемкостью [4]. Это позволяет считать, что на внутренних границах слоев имеют место идеальный тепловой контакт и идеальное выравнивание концентраций и концентрационных потоков, а связывание диффундирующего вещества, сопровождающееся тепловыделением, происходит в добавочном реакционном слое толщиной δ_2 (рисунок).

Уравнение роста MeX_n аналогично выражению, описывающему рост оксидной пленки в растворе [5]:

$$\frac{d\delta_1}{dt} = g \frac{c_0 D}{\delta_1 + d_1}, \quad (2)$$

Диффузия окислителя и теплопередача в системе металл — окалина.



где τ — время; δ_1 — толщина окалины; c_0 — постоянная концентрация окислителя на границе X_2 — MeX_n ; D — коэффициент диффузии окислителя в пленке; $d_1 = D/k_2\delta_2$; k_2 — константа скорости связывания вещества в реакционном слое, которое мы считаем реакцией первого порядка; $g = \text{M}_{\text{MeX}_n} \frac{n}{2} \rho_{\text{MeX}_n}$; M_{MeX_n} — молекулярный вес; ρ_{MeX_n} — плотность MeX_n . Если скорость связывания окислителя в реакционном слое лимитируется его диффузией через окалину, то $d_1 \ll \delta_1$ и уравнение (2) описывает параболический временной закон окисления. В обратном предельном случае, когда скорость взаимодействия металла с окислителем определяется кинетикой его связывания, $d_1 \gg \delta_1$ и уравнение (2) описывает линейный временной закон.

Задача о распределении тепла в системе математически сводится к решению уравнений теплопроводности в каждом из слоев

$$\frac{\partial T_i}{\partial \tau} = a_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}, i = 1, 3; \quad \frac{\partial T_2}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{W_2}{\rho_2 f_2} \quad (3)$$

при граничных условиях

$$\begin{aligned} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} &= \alpha_1 (T_1 - T_1^{\text{cp}}), \quad x = 0, \\ \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} &= \alpha_3 (T_3^{\text{cp}} - T_3), \quad x = x_3, \\ T_i(x_i) &= T_{i+1}(x_i), \quad \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial x}(x_i) = \lambda_{i+1} \frac{\partial T_{i+1}}{\partial x}(x_i), \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к MeX_n , реакционному слою и Me; T — температура; $a = \lambda/\rho f$, λ , α — соответственно коэффициенты температуропроводности, теплопроводности, теплоотдачи; f — теплоемкость; ρ — плотность; T_1^{cp} — постоянная температура в потоке окислителя внутри реактора; T_3^{cp} — температура окружающей среды; W_2 — плотность мощности источников тепла в реакционном слое. Считаем, что теплообмен с внешней средой осуществляется по закону Ньютона. В соответствии с уравнением (2)

$$W_2 = \frac{2Q}{ng\delta_2} \frac{d\delta_1}{d\tau} = \frac{2Q}{n\delta_2} \frac{c_0 D}{\delta_1 + d_1}. \quad (5)$$

Зависимость W_2 от температуры определяется аррениусовой зависимостью $D(T)$ или $k_2(T)$.

Для анализа условий воспламенения металла в практически важном случае линейного закона роста пленки достаточно ограничиться нахождением стационарных решений уравнений (3), (4). Как и в теории теплового взрыва, используя разложение Франк-Каменецкого [1], представим зависимость $W_2(T)$ в виде

$$W_2(T) = W_2^0(T_*) \exp[\gamma(T - T_*)], \quad (6)$$

где $\gamma = E/RT_*^2$; $W_2^0(T_*) = \frac{2}{n} c_0 Q k_2^0 \exp(-E/RT_*)$; E — энергия активации; T_* — температура, вблизи которой происходит реакция.

Подставляя (6) в (3), (4), после ряда преобразований и предельного перехода $a_2, \lambda_2 \rightarrow \infty$, находим стационарное распределение температуры в системе

$$\begin{aligned} T_i(x) &= A_i x + B_i, \quad i = 1, 3, \\ T_2(x) &= T_* + p_0/\gamma; \\ A_1 &= \frac{\tilde{\alpha}_1 \tilde{\alpha}_3 (T_3^{\text{cp}} - T_1^{\text{cp}}) + W_2^0 \delta_2 \exp(p_0)}{\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_3}, \quad B_1 = T_1^{\text{cp}} + \frac{\lambda_1}{\alpha_1} A_1, \end{aligned}$$

$$A_3 = \frac{\tilde{\alpha}_3}{\lambda_3} \frac{\tilde{\alpha}_1 (T_3^{cp} - T_1^{cp}) - W_2^0 \delta_2 \exp(p_0)}{\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_3}, \quad B_{\tilde{z}} = T_{\tilde{z}}^{cp} - \frac{\lambda_3}{\alpha_3} \left(1 + \frac{\alpha_3}{\lambda_3} \tilde{x}_2 \right), \quad (7)$$

$$\tilde{\alpha}_i = \alpha_i / (1 + \alpha_i \delta_i / \lambda_i), \quad i = 1, 3,$$

а постоянная p_0 удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} \exp(p_0) - b p_0 &= c, \\ b &= (\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_3) / W_2^0 \delta_2 \gamma, \\ c &= [\tilde{\alpha}_1 (T_* - T_1^{cp}) + \tilde{\alpha}_3 (T_* - T_3^{cp})] / W_2^0 \delta_2. \end{aligned} \quad (8)$$

Значения параметров b и c , при которых исчезает решение (8), критические, соответствующие воспламенению металла, а p_0 определяет максимальный докритический разогрев границы пленки — металла.

Для определения критических параметров в (8) необходимо задаться значением T_* :

$$T_* = T_1(\delta_1)|_{p_0=0} = (\tilde{\alpha}_1 T_1^{cp} + \tilde{\alpha}_3 T_3^{cp} + W_2^0 \delta_2) / (\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_3). \quad (9)$$

Формула (9) соответствует тому, что разложение Франк-Каменецкого проводится в окрестности критической температуры воспламенения системы. Для определяемой по (9) T_* $c = 1$ и условие воспламенения имеет вид $b \leq b_{kp} = 1$, $p_0^{kp} = 0$. Или

$$W_2^0(T_*) \delta_2 E / R T_*^2 \geq \tilde{\alpha}_1 + \alpha_3. \quad (10)$$

Исключая из (9), (10) $W_2^0(T_*) \delta_2$, получим уравнение, связывающее критические значения T_* , T_1^{cp} , T_3^{cp} :

$$T_* = \frac{E}{2R} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4R}{E} \left(\frac{T_1^{cp} \tilde{\alpha}_1 + T_3^{cp} \tilde{\alpha}_3}{\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_3} \right)} \right]. \quad (11)$$

Подставляя в (10) выражение для $W_2^0(T_*)$, имеем

$$\exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) \left(\frac{E}{RT_*}\right)^2 \geq \frac{(\tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_3) E}{RA_0 Q_1 \alpha_1}, \quad (12)$$

где $A_0 = gc_0 k_2 \delta_2$; $Q_1 = 2Q/ng\rho_1$ — тепловой эффект реакции (1), рассчитанный на 1 г окалины.

По форме выражения (11), (12) совпадают с классическими уравнениями теории теплового взрыва [1], но коэффициенты $\tilde{\alpha}_i$, учитывающие распределение тепла в системе MeX_n — Me, отличаются от коэффициентов теплоотдачи α_i . Как правило, распределением тепла в окалине пренебрегают уже при формулировке тепловой задачи [2, 6]. Это приближение обычно оправдано, поскольку в большинстве случаев $\alpha_i \delta_i / \lambda_i \ll 1$. Однако для толстых плохотеплопроводных окалин (например, ZrO_2) в области турбулентных потоков отличие $\tilde{\alpha}_i$ от α_i может достигать 10% и более.

Рассмотрим теперь условия возгорания металла при росте пленки по параболическому закону. В этом случае W_2 зависит от времени и стационарный анализ для получения критических условий непригоден. Нахождение точных нестационарных решений системы (3) затруднено. Поэтому, следуя методу [1, 6], усредним (3) с учетом (4), (5) по координатам и запишем полученные уравнения теплового баланса

$$\begin{aligned} \frac{dT}{d\tau} &= \frac{Q_1 \rho_1}{\rho_3 f_3 \delta_3} \frac{d\delta_1}{d\tau} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_3)(T - T_h)}{\rho_3 f_3 \delta_3}, \\ \frac{d\delta_1}{d\tau} &= \frac{A_{pp}}{2\delta_1} \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right), \quad \tau = 0, \quad \delta_1 = \delta_1^0, \quad T = T_h. \end{aligned} \quad (13)$$

Зависимость T_h и T_1^{cp} от скорости потока окислителя в реакторе при температуре окружающей среды 300 К для окисления Ст. 3 в смеси HF—O₂ (1) и никеля во фторе (2)

w , см/с	Re	Nu	$\alpha_1 \cdot 10^4$, ккал/(см ² ·с·град)	T_h		T_1^{cp} , К	
				1	2	1	2
20	2 860	11,8	0,353	908	817	5560	4770
50	7 140	24,5	0,734	920	831	3200	2790
100	14 300	42,6	1,28	934	849	2270	2010
150	21 400	58,9	1,77	946	864	1930	1730
200	28 600	74,2	2,22	957	878	1760	1580

Здесь $A_p = A_{p0} \exp(-E_d/RT)$ — константа роста окалины по параболическому закону; $A_{p0} = 2gc_0D_0$; $D = D_0 \exp(-E_d/RT)$; E_d — энергия активации диффузии; $T_h = (\alpha_1 T_1^{cp} + \alpha_3 T^{cp}) / (\alpha_1 + \alpha_3)$ — усредненная стационарная температура стенки без учета тепловыделения за счет реакции (1). При учете теплоизлучения на наружной стенке реактора к правой части первого уравнения (13) добавляется член $-\varepsilon\sigma_0 T^4 / \delta_3 \rho_3 f_3$ (ε — коэффициент черноты, σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана).

Систему (13) в приближении Франк-Каменецкого (6) при $T_* = T_h$ решали численно на ЭВМ методом Рунге — Кутта. Полученное критическое условие воспламенения имеет вид

$$\frac{A_{p0} \exp(-E_d/RT_h)}{(\alpha_1 + \alpha_3) \delta_3 f_3 \rho_3} \left(\frac{E_d Q_1 \rho_1}{2RT_h^2} \right)^2 > 0,67 \quad (14)$$

и не зависит от начальной толщины пленки δ_1^0 .

Изложенное проиллюстрируем расчетом условий воспламенения металлических реакторов при контакте с высокоагрессивными средами. При окислении Ст. 3 в смеси HF (75% по объему) — O₂ (25%), моделирующей состав газа в печах разложения плавикового шпата серной кислотой, при $T = 600$ —800 К на стали образуется пленка Fe₂O₃, растущая по линейному закону: $A_0 = 0,17$ см/с, $E = 21$ ккал/моль, $Q_1 = 1,22$ ккал/г, $\rho_1 = 5,25$ г/см³ [7]. Для конкретизации условий теплоотдачи рассмотрен турбулентный поток газовой смеси со скоростью 100 см/с по цилиндрической трубе¹ диаметром 20 см. Теплопроводность и кинематическая вязкость кислорода и фтористого водорода близки [9] и для смеси HF—O₂ взяты $\lambda \approx 6 \cdot 10^{-5}$ кал/(см · с · град), $\nu = 0,14$ см²/с. Критерий Нуссельта определяли по формуле $Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$, где для HF—O₂ $Pr = 0,73$. В расчетах использовали $\alpha_3 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ ккал/(см² · с · град)². Результаты вычислений по (11), (12) представлены в таблице.

Скорость окисления никеля во фторе по данным [11] следует параболическому временному закону. В интервале температур 910—1100 К значения $A_{p0} = 2,14 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_d = 18$ ккал/моль, $Q_1 = 1,64$ ккал/г [12], $\rho_1 = 4,81$ г/см³. Кинематическая вязкость, теплопроводность и число Прандтля фтора близки к соответствующим значениям для смеси HF—O₂ [13], поэтому для рассмотренного выше примера турбулентного потока фтора по трубе значения α_1 будут такими же, как и для смеси HF—O₂. Представленные в таблице критические значения T_h и T_1^{cp} рассчи-

¹ Рассматривается установившийся теплоотвод во внешнюю среду. В случае плоской стенки стационарный режим внешней теплопередачи невозможен [8], поэтому для расчета считаем стенку цилиндрической. Это не противоречит проведенному выше анализу распределения тепла в плоской стенке, поскольку при $\delta/r_0 \ll 1$ (δ — толщина стенки, r_0 — радиус цилиндра) решение для цилиндрической стенки переходит в решение для плоской стенки. Отметим в связи с этим, что наше решение неприменимо для расчета условий возгорания узких труб с толстыми стенками, когда $\delta/r_0 \sim 1$.

² Значение α_3 взято для естественной конвекции и вертикальных трубок в спокойном воздухе [10].

таны по (14) без учета теплоотдачи излучением на внешней стенке реактора. В тех случаях, когда излучение существенно (поверхность металла сильно окислена), критическая температура стенки будет выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. В. И. Розенбанд. ФГВ, 1974, 10, 2, 212.
3. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, Т. М. Мартемьянова. ФГВ, 1974, 10, 4, 498.
4. В. К. Егерев. Диффузионная кинетика в неподвижных средах. М.: Наука, 1970.
5. М. Д. Рейнгеверц, А. М. Сухотин.— В кн.: Коррозионное поведение и пассивное состояние металлов. Л.: ГИПХ, 1977.
6. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
7. В. С. Зотиков, Ю. Д. Кондрашов, Ю. А. Омельченко и др.— В кн.: Пассивность и коррозия металлов. Л.: Химия, 1971.
8. Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов, К. В. Прибыткова. ПМТФ, 1966, 5, 17.
9. М. А. Запольская, Н. Г. Зенкевич, Е. Г. Комарова. Физико-химические свойства фтористого водорода. Обзорная информация. Серия: приклад. химия. М.: НИЙТЭХИМ, 1977.
10. Т. Хоблер. Теплопередача и теплообменники. Л.: Госхимиздат, 1962.
11. Ю. А. Лукьянчев, И. И. Астахов, И. С. Николаев. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, 4, 588.
12. Т. Н. Резухина, Т. И. Горшкова, А. А. Цветков.— В кн.: VI Всесоюз. симп. по химии неорганич. фторидов. Тезисы докладов. Новосибирск, 1981.
13. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.

Поступила в редакцию 5/V 1985,
после доработки — 24/IX 1985

РАЗМЕРЫ ЗОН ВОСПЛАМЕНЕНИЙ ПРИ ВЫБРОСАХ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ ИЗ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ И КОЛЬЦЕВЫХ ОТВЕРСТИЙ

Ю. А. Кондрашков, В. П. Томилин, Г. Г. Шевяков
(Балашиха)

При эксплуатации криогенных установок и аппаратов, в которых используются сжиженные горючие газы (например, водород и метан), происходят дренажные выбросы их паров (газов) в воздух, если невозможны возврат в технологический цикл или утилизация. Поскольку горючие газы образуют взрыво- и пожароопасные смеси с воздухом, для определения безопасных расстояний от места выброса до источников возможного инициирования необходимо знать максимальные размеры зон, ограниченных нижним концентрационным пределом воспламенения.

Как правило, горючие газы выбрасываются в виде турбулентных струй. Максимальные размеры зон воспламенений в этом случае определяются из закономерностей распределения концентрации газов по оси, так как размеры струй в этом направлении наибольшие. Отверстия, через которые происходят выбросы, могут быть самой разной формы, однако их можно привести к трем основным видам: круглым, прямоугольным и кольцевым. Осесимметричные струи подробно исследовались в работах [1, 2].

В струях, истекающих из плоскопараллельных отверстий шириной b_0 и длиной $l_0 \rightarrow \infty$, объемная концентрация газа на оси $c \sim 1/x^{1/2}$ [1], где x — расстояние вдоль оси. На практике отверстия имеют конечные размеры и распределение концентрации подчиняется другим закономерностям. Так, при $x < x_n$ ($x_n = 6l_0$) распределение концентрации по оси соответствует плоскопараллельному истечению, а при $x > x_n$ — осесимметричному, т. е. $c \sim 1/x$ [3]. Механизм выравнивания поперечных размеров прямоугольных струй описан в [4]. Протяженность начального