

4. Показана возможность стабилизации конвективного горения пористой системы периодическим изменением давления в зоне догорания (внешнего давления).

Поступила в редакцию
19/1 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1968.
2. А. Ф. Беляев, В. К. Боболев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М., «Наука», 1973.
3. К. Кио. М. Summerfield. AIAA J., 1974, 12, 1.
4. В. Ф. Дубовицкий, В. Г. Коростелев и др. ФГВ, 1974, 10, 6.
5. Б. С. Ермолаев, А. А. Борисов, Б. А. Хасаинов. AIAA J., 1975, 13, 8.
6. Б. С. Ермолаев, Б. А. Хасаинов и др. ФГВ, 1975, 11, 5.
7. Б. С. Ермолаев, Б. А. Хасаинов и др. ФГВ, 1977, 13, 2.
8. В. К. Боболев, И. А. Карпукhin, С. В. Чуйко. НТПГВ, 1965, 1, 1.
9. К. Кио, М. Summerfield. Princeton Univ., Preprint, 1974.
10. Б. С. Ермолаев, А. А. Сулимов и др.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
11. В. Г. Коростелев, Ю. В. Фролов.— В сб.: Кинетика физико-химических реакций. Черноголовка, 1977.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЗВЕСЕЙ ПОРОШКОВ МАГНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров, Ю. В. Рощеня

(Ленинград)

Изучение воспламенения порошкообразных металлов представляет интерес в связи с применением их в качестве горючего и в связи с проблемой обеспечения безопасных условий при их производстве, транспортировке и хранении. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального и расчетного исследования процессов самовоспламенения газовзвесей порошкообразного магния и циркония в воздухе.

Экспериментальное исследование

Исследование самовоспламенения газовзвесей порошков металлов проводилось на установке, схема которой представлена на рис. 1 (установка аналогична использованной в [1]). Газовзвесь формировалась импульсным пневматическим распылом навески порошка в равномерно прогретую зону горизонтально расположенной цилиндрической печи 4 с внутренним диаметром канала 40 мм. Навеска порош-

Рис. 3. Распределение параметров (см. рис. 1) в зонах конвективного горения, когда давление на границе области переброски газа меньше внешнего ($p=100$ ат, $T=2800$ К, $m=0,2$, $E=30$ ккал/моль, $k_0=10^{14}$ см/с, $p_n=1$ ат, $T_n=300$ К).

а) перед диспергированием к-фазы; б) в момент выравнивания давления в порах и внешнего; в) при $p > p_{\text{пор}}$.

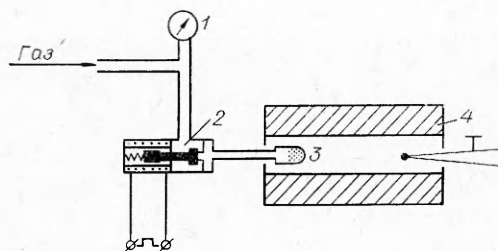


Рис. 1. Схема установки для исследования воспламенения газозвесей.

изменялось давление впрыска, контролируемое манометром 1, и длительность импульса напряжения, подаваемого на соленоид электромагнитного клапана. В опытах давление впрыска составляло 0,5—2 ата. Визуальное наблюдение и скоростная киносъемка процесса воспламенения газозвеси проводились через торец канала печи, который «закрывался» кварцевым стеклом. Температура в печи измерялась подвижной термодпарой Т (см. рис. 1) с точностью ± 3 К. Различия между температурами газа на оси канала и его стенкой в худшем случае (вблизи торцов) не превышало $10 \div 15$ К.

Исследование процесса образования облака и определение его геометрических размеров проводилось на геометрически подобной прозрачной «холодной модели» канала печи. Установлено, что к концу впрыска (длительность впрыска ~ 50 мс) облако частиц равномерно заполняет канал по его сечению. Однако замечена неоднородность концентрации взвеси на концах облака, но общий объем этих областей неравномерности концентрации не превышал 15% от всего объема облака. Газозвесь считалась воспламенившейся, если одновременно воспламенялись частицы во всем ее объеме. Погрешность в определении предельной температуры воспламенения (на стенке канала) составляла ± 7 К.

В опытах использовались узкие фракции порошкообразного магния со сферической формой частиц. Средний размер частиц магния составлял $L_s = 30$ и 8 мкм. Частицы циркония имели развитую поверхность реагирования S_p , существенно отличающуюся от поверхности теплообмена частиц в газозвеси (SN). Соотношение этих величин будет характеризовать степень развитости поверхности частиц:

$$\chi = S_p / SN \approx S_{уд} \rho_m L_s / 6,$$

где S — поверхность теплообмена частицы; N — число частиц в газозвеси; ρ_m — плотность компактного металла; $S_{уд}$ — удельная поверхность порошка.

В опытах использовалась фракция порошка кальциево-термическо-

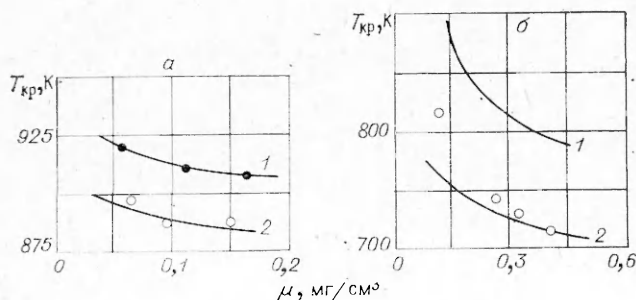


Рис. 2. Зависимость критической температуры воспламенения газозвесей магния (а) и циркония (б) от концентрации горючего.

а) 1 — $L_s = 8$ мкм; 2 — $L_s = 30$ мкм.

го циркония¹ с $S_{уд} = 0,23 \text{ м}^2/\text{г}$ и $L_s = 8 \text{ мкм}$ (определенным под микроскопом). Значения критической температуры воспламенения газозвесей представлена на рис. 2 и 3. Как видно, предел воспламенения падает с ростом концентрации горючего μ и с уменьшением размера частиц, образующих облако, что связано с увеличением поверхности реагирования в облаке. Указанное уменьшение заметно превышает погрешность измерения предельной температуры.

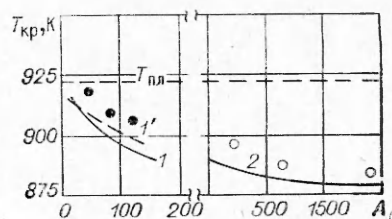


Рис. 3. Предел воспламенения газозвесей магниевого порошка (1, 2 — номер образца).

Расчет пределов воспламенения

Для расчета пределов воспламенения газозвесей, помимо математической модели процесса, необходимы кинетические уравнения для скорости предпламенного окисления горючего. Для скорости потребления кислорода в реакции окисления твердого магния в [2] получено следующее кинетическое уравнение (линейный закон окисления):

$$w_{\text{т}} = k_0 (\rho n_{\text{к}})^{\nu} \exp(-E/RT_s) \quad [\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})], \quad (1)$$

где ρ — плотность газа; $n_{\text{к}}$ — концентрация кислорода в среде; T_s — температура частиц; $k_0 = 0,17 \cdot 10^{13} \text{ кг}^{0,5}/(\text{м}^{0,5} \cdot \text{с})$; $\nu = 0,5$; $E/R = 34000 \text{ К}$.

Исследуемый порошок циркония окисляется по параболическому закону и кинетическое уравнение имеет следующий вид [3]:

$$w_{\text{н}} = d\delta/dt = D_0 f(n_{\text{к}}) / \delta \cdot \exp(-E/RT_s) \quad [\text{м}/\text{с}]. \quad (2)$$

Здесь δ — текущая толщина окисной пленки; $\delta_{\text{н}}$ — начальная толщина пленки ($\delta_{\text{н}} = 0,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}$); t — время; $D_0 = 0,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$;

$$\frac{E}{R} = 11000 \text{ К}; f(n_{\text{к}}) = n_{\text{к}}^{0,7} (1 - 0,96 n_{\text{к}}^{0,1}).$$

При записи уравнений теплового баланса тепла считали газозвесь, идеально перемешанной по газу², но с различными температурами частиц (T_s) и газа (T_r) [5, 6]. Пренебрегаем диффузионным сопротивлением переносу окислителя, учитывая конвективный и лучистый теплообмен частиц и облака,

$$mc \frac{dT_s}{dt} = q_i S_p w_i - \frac{\text{Nu}_s \lambda}{L_s} S N (T_s - T_r) - \epsilon_{\text{эфф}} \sigma_0 S_{\text{т}} (T_s^4 - T^4), \quad (3)$$

$$m_r c_r \frac{dT_r}{dt} = \frac{\text{Nu}_s \lambda}{L_s} S N (T_s - T_r) - \frac{\text{Nu}_L \lambda}{L} S_{\text{т}} (T_r - T), \quad (4)$$

$$t=0 \quad T_s = T_{\text{н}}, \quad T_r = T_{\text{н}}.$$

Здесь m , m_r — масса металла и газа в объеме газозвеси; c , c_r — удельная теплоемкость металла и газа соответственно; λ — коэффициент теплопроводности газа; Nu_s , Nu_L — число Нуссельта для одиночной частицы и облака в целом; $S_{\text{т}}$ — поверхность теплообмена облака; L — характерный размер облака; T — температура окружающей среды;

¹ Удельная поверхность порошка определялась методом низкотемпературной адсорбции аргона с погрешностью не более $\pm 10\%$.

² В работе [4] показано, что такое приближение в худшем случае отсутствия перемешивания приводит к небольшому ($< 20\%$) завышению критического значения параметра μ (см. ниже).

$\varepsilon_{\text{эфф}}$ — эффективная излучательная способность облака; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана. В уравнении (3) для магния: $q_i = q_{\text{л}}$ — тепловой эффект реакции, отнесенный к единице массы потребляемого кислорода, а $W_i = W_{\text{л}}$; для циркония $q_i = q_{\text{п}}$ — тепловой эффект реакции, отнесенный к единице объема образующегося продукта (двуокись циркония), а $W_i = W_{\text{п}}$.

Уравнения (3) и (4) с соответствующими начальными условиями в безразмерных переменных будут иметь вид (с использованием разложения степенной функции T_s^4 вблизи температуры окружающей среды T):

$$\frac{d\theta_s}{d\tau_i} = \varphi_i(\eta) \exp\left(\frac{\theta_s}{1+\beta\theta_s}\right) - \frac{\theta_s\left(1+\chi_i\frac{k_r}{A}\right) - \theta_r}{\chi_i\kappa_{0i}}, \quad (5)$$

$$\frac{1-B}{B} \frac{d\theta_r}{d\tau_i} = \frac{\theta_s - \theta_r}{\chi_i\kappa_{0i}} - \frac{\theta_r}{A\kappa_{0i}}, \quad (6)$$

$$\tau_i = 0: \theta_s = \theta_{\text{п}}; \theta_r = \theta_{\text{л}}.$$

Здесь

$$A = S_{\text{п}} N_{\text{лс}} L / S_{\text{л}} N_{\text{лL}} L_s; \quad k_r = 4\varepsilon_{\text{эфф}} \sigma_0 L T^3 / N_{\text{лL}} \lambda;$$

$$B = mc / (mc + m_{\text{г}} c_{\text{г}}); \quad \theta_s = E / RT^2 \cdot (T_s - T); \quad \theta_r = E / RT^2 \cdot (T_r - T);$$

$$\theta_{\text{п}} = E / RT^2 \cdot (T_{\text{п}} - T); \quad \beta = RT / E.$$

Для магния

$$\varphi_i(\eta) = \varphi_{\text{л}}(\eta) = 1; \quad \chi_i = \chi_{\text{л}} = 1;$$

$$\tau_i = \tau_{\text{л}} = \frac{q_{\text{л}} k_0 (\rho n_{\text{л}})^{\nu} S_{\text{л}} E \exp(-E/RT)}{mcRT^2} t;$$

$$\kappa_{0i} = \kappa_{0\text{л}} = \frac{q_{\text{л}} k_0 (\rho n_{\text{л}})^{\nu} E L_s}{N_{\text{л}} \lambda RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Для циркония

$$\varphi_i(\eta) = \varphi_{\text{п}}(\eta) = (1+\eta)^{-1}; \quad \eta = (\delta - \delta_{\text{п}}) / \delta_{\text{п}};$$

$$\tau_i = \tau_{\text{п}} = \frac{q_{\text{п}} D_0 f(n_{\text{л}}) S_{\text{п}} E \exp(-E/RT)}{mc\delta_{\text{п}} RT^2} t;$$

$$\kappa_{0i} = \kappa_{0\text{п}} = \frac{q_{\text{п}} D_0 f(n_{\text{л}}) L_s E \exp(-E/RT)}{N_{\text{л}} \lambda \delta_{\text{п}} RT^2}.$$

Для циркония кинетическое уравнение в безразмерных переменных будет иметь вид

$$d\eta/d\tau_{\text{п}} = \gamma \varphi_{\text{п}}(\eta) \exp[\theta_s / (1+\beta\theta_s)], \quad (7)$$

где $\gamma = mcRT^2 / q_{\text{п}} S_{\text{п}} E \delta_{\text{п}}$.

Эффективная излучательная способность облака определялась как излучательная способность запыленной среды, содержащей частицы сферической формы с коэффициентом излучения ε_0 [7]

$$\varepsilon_{\text{эфф}} = \varepsilon [1 - \exp(-\mu S' L_e)],$$

где $\mu = m/V_0 \simeq 4m/S_{\text{л}} L$ — концентрация частиц в облаке (V_0 — объем облака); $S' = SN/4m$ — удельная площадь проекции частиц; $L_e = 0,5L$ — толщина излучающего слоя облака. Тогда для $\varepsilon_{\text{эфф}}$ получим выражение:

$$\varepsilon_{\text{эфф}} \simeq \varepsilon_0 [1 - \exp(-S_{\text{л}}/2S_{\text{л}})] = \varepsilon_0 [1 - \exp(-A \cdot N_{\text{лL}} L_s / 2N_{\text{л}} L \chi_i)].$$

Для магния, окисляющегося по линейному закону, уравнения (5) и (6) допускают стационарные решения, и связь между параметрами процесса на пределе воспламенения может быть найдена из условий Семенова (с использованием разложения экспонент по Франк-Каменецкому ($\beta \ll 1$) [8]):

$$\kappa_{\text{обл.кр}} = \frac{(1+A) \kappa_{\text{о.л.кр}}}{\left(1 + \frac{1+A}{A} k_r\right)} = \frac{1}{e}. \quad (8)$$

Соответствие расчетных значений критической температуры воспламенения с опытными иллюстрируется рис. 3 (сплошные линии — расчет по (8)). Хорошее качественное и близкое количественное соответствие наблюдается для второго образца. Худшее соответствие расчетных и опытных зависимостей для первого образца связано с тем обстоятельством, что опытные пределы воспламенения близки к температуре плавления металла. Как показано в работе [2], в таком случае предел воспламенения определяется из условия, что перегрев твердых частиц магния обеспечивает достижение частицами температуры плавления металла. Для газовзвеси это условие будет иметь следующий вид:

$$(1+A) \kappa_{\text{о.л.}} \exp \theta_{\text{пл}} = \theta_{\text{пл}} \left(1 + \frac{1+A}{A} k_r\right), \quad (9)$$

где $\theta_{\text{пл}} = E/RT^2 \cdot (T_{\text{пл}} - T)$.

Расчетная зависимость предела воспламенения по условию (9) для первого образца представлена на рис. 3, 1'. Этот результат подтверждает правомерность отмеченного в [2] положения об изменении кинетического закона окисления магния при его фазовом переходе (плавлении). Обращает на себя внимание систематическое превышение опытных пределов воспламенения над расчетным. Это может быть связано с возможными неточностями при учете потерь тепла на излучение облака, роль которых, как показали расчеты, для сравнительно небольших лабораторных систем весьма существенна. Расчетное определение пределов воспламенения газовзвесей металлов, окисляющихся по степенному закону (параболическому), возможно только в результате численного решения уравнений (5) — (7).

Можно предложить приближенный метод расчета возможной области значений предельных температур воспламенения в этих случаях по двум крайним режимам по расходу тепла на нагрев газа в облаке:

1) максимальный расход тепла на нагрев газа ($\theta_s = \theta_r$);

2) тепло на нагрев газа не расходуется совсем ($\frac{1-B}{B} \frac{d\theta_r}{d\tau_{\text{пл}}} = 0$).

В первом случае получаем систему уравнений, описывающих прогрев и воспламенение газовзвеси металла,

$$\frac{d\eta}{d\tau_{\text{пл}}} = \gamma' \varphi_{\text{пл}}(\eta) \exp \left(\frac{\theta_s}{1 + \beta \theta_s} \right), \quad (10)$$

$$\frac{d\theta_s}{d\tau_{\text{пл}}} = \varphi_{\text{пл}}(\eta) \exp \left(\frac{\theta_s}{1 + \beta \theta_s} \right) - \frac{\theta_s (1 + k_r)}{\kappa_{\text{о.л.}} A}, \quad (11)$$

где $\tau_{\text{пл}} = B\tau$; $\gamma' = \frac{\gamma}{B}$. Во втором случае используется уравнение (7)

и

$$\frac{d\theta_s}{d\tau_{\text{пл}}} = \varphi_{\text{пл}}(\eta) \exp \left(\frac{\theta_s}{1 + \beta \theta_s} \right) - \frac{\theta_s \left[1 + k_r \left(1 + \frac{\chi_{\text{пл}}}{A} \right) \right]}{(\chi_{\text{пл}} + A)}. \quad (12)$$

Поскольку полученные системы уравнений (7), (10)–(12), записанные в безразмерном виде, формально совпадают с системой уравнений, описывающей прогрев и воспламенение одиночной частицы металла [9], то результаты численного расчета, приведенные в [9], могут быть использованы в настоящем исследовании. Связь параметров на пределе воспламенения будет определяться соотношением (согласно [9])

$$\kappa_{кр} = 1/e + \gamma \cdot 2,33, \quad (13)$$

в которое вместо $\kappa_{кр}$ и γ войдут параметры (соответственно для отмеченных выше режимов по расходу тепла на нагрев газа):

$$\kappa_{кр} = \kappa_{обл.кр}^{(1)} = \frac{A\kappa_{о.п.кр}}{1 + k_r}, \quad \gamma^{(1)} = \gamma', \quad (14)$$

$$\kappa_{кр} = \kappa_{обл.кр}^{(2)} = \frac{(\chi_{п} + A)\kappa_{о.п.кр}}{\left[1 + k_r \left(1 + \frac{\chi_{п}}{A}\right)\right]}, \quad \gamma^{(2)} = \gamma. \quad (15)$$

Расчетные зависимости предела воспламенения газозвеси порошка циркония от концентрации горючего, полученные по уравнению (13) с использованием значений $\kappa_{кр}$ и γ по (14) и (15), представлены кривыми рис. 2, б (номер кривой соответствует номеру рассмотренных выше режимов по расходу тепла на нагрев газа в облаке). Как и следовало ожидать, опытные данные ближе к режиму квазистационарного нагрева газа (режим 2).

Таким образом, полученные результаты указывают не только на возможность использования для расчетов имеющихся теоретических моделей воспламенения газозвесей (с дополнительным учетом теплообмена излучением), но и на достоверность кинетических констант для скорости предпламенного окисления магния и циркония кислородом, приведенных в [2, 3].

Поступила в редакцию
24/1 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Копейка, А. Н. Золотко, Д. И. Полищук.—В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 12, 1975.
2. Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров. ФГВ, 1977, 13, 6.
3. Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров. ФГВ, 1978, 14, 1.
4. Г. Е. Озерова. Канд. дис., ЛПИ им. М. И. Калинина. Л., 1976.
5. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1969, 5, 1.
6. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 1.
7. Г. Ф. Кнорре, К. М. Арефьев и др. Теория топочных процессов. М.—Л., «Энергия», 1966.
8. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
9. Б. И. Хайкин, В. Н. Брошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.