

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСУ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров

(Ленинград)

Плотная совокупность мелких частиц металла имеет развитую поверхность реагирования. В порах такой системы частиц горючего количество газообразного окислителя невелико, а перенос его в глубь образца затруднен. Окислитель, диффундируя от поверхности в глубь системы, расходуется в реакции окисления металла, и, следовательно, поверхность частиц оказывается неравнодоступной для окислителя. Это может оказать заметное влияние на условия воспламенения образца. В данной работе приводятся результаты исследования воспламенения плотной совокупности частиц магния и циркония в кислородсодержащей газовой среде. Приводимые результаты могут быть полезны при нахождении безопасных условий хранения металлических порошков, а также для определения оптимальных условий их воспламенения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Исследовались критические условия воспламенения свободных засыпок порошкообразных магния и циркония в среде воздуха. Опыты проводились в проточной печи с тепловой изоляцией и смотровым окном. Засыпки испытывались в тонкостенных металлических цилиндрических чашках диаметром 5 мм и высотой от 0,5 до 22 мм в зависимости от требуемой толщины слоя порошка. Чашки были открыты с верхнего торца и прикреплены нижним торцом к тонкой керамической державке (диаметр державки 1,5 мм). Образец закрывался защитным колпаком и после ввода системы в горячий поток воздуха колпак снимался. Обдув образца осуществлялся в направлении, нормальном боковой поверхности чашки. В опытах использовали порошок магния со сферической формой частиц, имеющего удельную поверхность $S_{уд}=0,49 \text{ м}^2/\text{г}$. Пористость засыпки порошка в опытах $\omega=0,4$. Порошок циркония (характеристику см. в [2]) имел $S_{уд}=0,23 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость порошка в засыпке $\omega=0,63$.

Во всех опытах температура стенок печи равнялась температуре газового потока. Теплообмен образца с газом определялся только вынужденной конвекцией ($Nu=2,5$). Масса засыпки измерялась с погрешностью не более $\pm 0,5 \text{ мг}$, а температура газа $\pm 3 \text{ К}$.

Экспериментальная зависимость предельной температуры воспламенения от толщины слоя порошка магния показана точками на рис. 1,

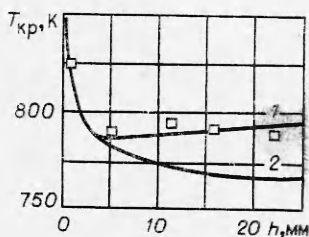


Рис. 1.

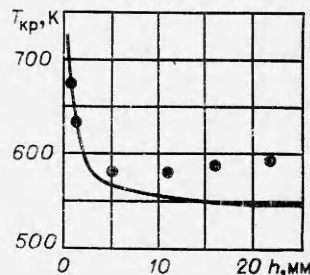


Рис. 2.

а для циркония — на рис. 2. Видно, что для слоя порошка с $h \leq 4$ мм предел воспламенения заметно падает с ростом h . Такая зависимость характерна для объемного протекания реакции (внутрикинетический режим реагирования) и согласуется с теорией теплового взрыва. Некоторый рост температуры воспламенения с увеличением высоты слоя при $h > 4$ мм связан с влиянием диффузионного сопротивления переносу окислителя в глубь образца (уменьшается отношение эффективной поверхности реагирования к поверхности теплообмена образца). Покажем это расчетом для одного из металлов — магния, окисляющегося по линейному закону.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И РАСЧЕТ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Примененная методика эксперимента по воспламенению засыпок порошка магния позволяет реализовать условия, соответствующие (в диффузионном отношении) модели бесконечного плоского слоя толщиной h , расположенного на газонепроницаемой подложке. Полагаем, что поля концентраций газообразного кислорода безынерционно следуют за изменением температуры образца. Засыпка считается гомогенной, т. е. уравнения переноса компонентов в ней записываются, как для сплошной среды, а мощность дискретных источников равномерно распределена по объему. Полагаем также, что пространственная неоднородность поля температур в образце мала. Пренебрегаем и внешним диффузионным сопротивлением переносу окислителя. Тогда (для плоского случая) уравнение переноса окислителя в порах образца будет иметь вид

$$d/dy \cdot (\rho D \omega \cdot dn_k/dy) = W. \quad (1)$$

Граничные условия:

$$y=0: dn_k/dy=0; \quad y=h: n_k=n_{kv}. \quad (2)$$

Здесь n_{kv} и n_k — концентрация окислителя у поверхности образца и местная его концентрация, меняющаяся по координате y ; ρ — плотность газа; D — коэффициент диффузии окислителя в газовой смеси; W — объемная скорость потребления окислителя, которая связана со скоростью реакции на поверхности частиц образца выражением

$$W = S_p/V_0 \cdot K_0 (\rho n_k)^v \exp(-E/RT_s),$$

где S_p — полная поверхность частиц засыпки (поверхность реагирования); V_0 — объем образца; K_0 — предэкспонент; E — энергия активации; T_s — температура образца; R — универсальная газовая постоянная.

Приведем уравнение (1) и граничные условия (2) к безразмерному виду, используя безразмерные переменные $c_k = n_k/n_{kv}$ и $Y = y/h$,

$$\frac{d^2 c_k}{dY^2} = b c_k^v, \quad (3)$$

$$Y=0: dc_k/dY=0; \quad Y=1: c_k=1, \quad (4)$$

где

$$b = h^2 \frac{K_0 S_p c_p \rho^{1-v}}{V_0 \lambda \omega n_{kv}^{1-v}} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right).$$

Здесь в выражении для b учтено, что число Льюиса $Le = \lambda / \rho c_p D = 1$, где c_p , λ — удельная теплоемкость и теплопроводность газа. Очевидно, что порядок величины параметра b определяет условия протекания про-

цесса. Если глубина проникновения реакции в слой порошка велика ($b \ll 1$), то в этих условиях реакция протекает во внутрикинетической области (концентрация окислителя во всем объеме образца равна его приповерхностной концентрации). Если значения величины b велики, то концентрация окислителя уменьшается по глубине (внутридиффузионный режим реагирования).

В простейших случаях $\nu=0$ и $\nu=1$ уравнение (3) интегрируется аналитически с граничными условиями (4). Для магния порядок реакции предпламенного окисления кислородом $\nu=0,5$ [1]. В этом случае уравнение (3) с граничными условиями (4) интегрируется только численно или приближенными методами. Представим решение уравнения (3) в виде полинома четвертой степени

$$c_K = b^2 \sum_{n=0}^4 a_n Y^n. \quad (5)$$

После подстановки его в уравнение (3) и несложных преобразований можно получить значения некоторых коэффициентов (a_n)

$$a_1=0, \quad a_2=1/2 \cdot \sqrt{a_0}, \quad a_3=0.$$

Для a_4 получаются значения: $1/48$ и $1/144$.

Сопоставление результатов численного интегрирования уравнения (3) на ЭЦВМ с граничными условиями (4) с результатами расчетов по формуле (5) показало, что хорошее их совпадение имеет место при $a_4=1/144$. Коэффициент a_0 определялся из второго граничного условия $\sqrt{a_0} = -1/4 + \sqrt{1/18 + 1/b^2}$. Полученное аппроксимационное решение (5) с соответствующими коэффициентами удовлетворяет граничным условиям (4) только при $b \leq 12$. Такое же предельное значение параметра $b=12$ получено и при численном интегрировании уравнения (3). Оказалось, что $b=12$ соответствует режиму протекания реакции, когда концентрация окислителя спадает до нуля на полной глубине слоя ($c_K=0$ при $Y=0$).

Запишем уравнение теплового баланса образца, учитывая конвективный, лучистый теплообмен, а также теплоотвод по державке,

$$mc \frac{dT_s}{dt} = qK_0 S_p (\rho n_{Kv})^{0,5} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \int_0^1 V c_K dY - \frac{Nu\lambda}{L} S_T (T_s - T) - \varepsilon_0 \sigma_0 S_T (T_s^4 - T^4) - \left(\frac{Nu^* s^* u^* \lambda^* \lambda}{L^*}\right)^{0,5} (T_s - T). \quad (6)$$

$$t=0: T_s = T_{\pi}.$$

Теплоотвод по державке учтен в предположении, что державка представляет собой полубесконечный тонкий стержень, торец которого имеет температуру образца, и поле температур в стержне безынерционно следует за изменением температуры образца.

При записи уравнения (6) использованы следующие обозначения: m, c — масса и удельная теплоемкость образца; q — тепловой эффект реакции окисления металла на единицу массы реагирующего окислителя; ε_0 — степень черноты образца; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана; Nu, L — число Нуссельта и характерный размер для образца; u^*, s^* — периметр и площадь поперечного сечения державки; λ^* — коэффициент теплопроводности державки; Nu^*, L^* — число Нуссельта и характерный размер для державки; S_T — поверхность теплообмена образца; T — температура газа.

Вычисление интеграла в первом слагаемом правой части уравнения (6) довольно сложно, поэтому для упрощения расчетов проведена приближенная замена:

$$\int_0^1 V \bar{c}_K dY \approx \left(\int_0^1 c_K dY \right)^{0,5}.$$

Анализ подобной замены показал, что при $b \leq 12$ ошибка в концентрациях не превышает 25%, что приводит к погрешности в расчетном значении предельных температур не более 7 К, причем ошибка резко снижается с уменьшением b .

Используя разложение экспонента (по Франк-Каменецкому) и степенной функции T_s' вблизи температуры среды, уравнение (6) можно привести к следующему безразмерному виду:

$$d\theta_s/d\tau = f(b) \exp \theta_s - \theta_s / \kappa^{(r)(c)}, \quad \tau = 0: \theta_s = \theta_n. \quad (7)$$

Здесь $\kappa^{(r)(c)} = K_0 q (\rho n_{kv})^{0,5} S_p L E / \text{Nu} \lambda S_p R T^2 (1 + K_r + K_c) \cdot \exp(-E/RT)$ — параметр Франк-Каменецкого для внутрикинетического режима реагирования с учетом потерь тепла излучением, характеризуемым параметром $K_r = 4\epsilon_0 \sigma_0 L T^3 / \text{Nu} \lambda$, и теплоотводом по державке, характеризуемым параметром $K_c = \left(\frac{\text{Nu}^* \lambda^* u^* s^* L^2}{\text{Nu}^2 \lambda S_p^2 L^*} \right)^{0,5}$; $\theta_s = E/RT^2 \cdot (T_s - T)$; $\theta_n = E/RT^2 \cdot (T_n - T)$; $\tau = K_0 q (\rho n_{kv})^{0,5} S_p E / mc R T^2 \cdot t \exp(-E/RT)$. Функция $f(b)$, учитывающая внутридиффузионное сопротивление переносу окислителя, имеет вид

$$f(b) = b \left[\int_0^1 \left(a_0 + \frac{1}{2} V \bar{a}_0 Y^2 + \frac{1}{144} Y^4 \right) dY \right]^{0,5} = b \left(a_0 + \frac{1}{6} V \bar{a}_0 + \frac{1}{720} \right)^{0,5},$$

где b можно представить в виде

$$b = h^2 \frac{K_0 \rho^{0,5} c_p S_p}{V_0 \omega \lambda n_{kv}^{0,5}} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \exp \theta_s = \Psi \exp \theta_s.$$

Если влияние внутридиффузионного сопротивления пренебрежимо мало ($b \rightarrow 0$), нетрудно показать, что $f(b) \rightarrow 1$. Тогда уравнение (7), описывающее прогрев и воспламенение образца с учетом внутридиффузионного сопротивления, переходит в уравнение для внутрикинетического режима реагирования.

На пределе воспламенения выполняются условия Семенова. Удовлетворяя им, получим систему уравнений, связывающих параметры процесса на пределе воспламенения с учетом внутридиффузионного торможения

$$\kappa_{kp}^{(r)(c)} f(b) \exp \theta_{s\text{kp}} = \theta_{s\text{kp}}, \quad (8)$$

$$f(b) / [f(b) + b \cdot df(b)/db] = \theta_{s\text{kp}}, \quad (9)$$

где

$$df(b)/db = f(b)/b - (V \bar{a}_0 + 1/12) / [f(b) b (V \bar{a}_0 + 1/4)].$$

При расчете критических температур воспламенения по уравнениям (8), (9) использовались следующие кинетические константы для скорости предпламенного окисления твердого магния кислородом [1]:

$$v = 0,5, \quad E/R = 34\,000 \text{ К}, \quad K_0 = 0,17 \cdot 10^{13} \text{ кг}^{0,5} / (\text{м}^{0,5} \cdot \text{с}).$$

Результаты расчета (см. рис. 1, 1) удовлетворительно согласуются с опытными данными. Для сравнения на рис. 1, 2 показана и расчетная зависимость предела воспламенения от толщины слоя порошка, полученная без учета внутридиффузионного торможения. Как видно, для образцов толщиной менее 4 мм влияние внутридиффузионного сопротивления переносу окислителя незначительно.

Численные расчеты показали, что при $b < 0,5$ внутридиффузионным сопротивлением можно пренебречь с относительной погрешностью в расчете предельных температур, не превышающей 1%.

Порошок кальциетермического циркония в предпламенной области температур окисляется по параболическому закону [2]. Задача о воспламенении слоя порошка циркония с учетом внутридиффузионного торможения может быть решена только численно, учитывая сравнительно сложную зависимость скорости реакции от концентрации окислителя [2]. На рис. 2 сплошной кривой показана расчетная зависимость $T_{кр}(h)$ без учета внутридиффузионного сопротивления переносу окислителя, полученная с использованием кинетического уравнения для скорости реакции взаимодействия циркония с кислородом из [2]. Как видно, для слоя $h > 4$ мм заметное влияние на предел воспламенения оказывает внутридиффузионное сопротивление переносу окислителя.

Таким образом, показано, что внутридиффузионное торможение может быть существенным уже при сравнительно небольших толщинах слоя порошка металла. Его наличие качественно меняет зависимость предела воспламенения от толщины слоя порошка.

Поступила в редакцию 24/1 1978,
после доработки — 11/V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров. ФГВ, 1977, 14, 6.
2. Г. К. Ежовский, Е. С. Озеров. ФГВ, 1978, 14, 1.

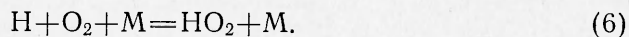
ВЛИЯНИЕ ДВУОКСИ АЗОТА НА ПЕРВЫЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

*Д. Н. Лордкипанидзе, В. В. Азатян, З. Г. Дзоценидзе,
М. Д. Мусеридзе*

(Москва)

Окислы азота образуются при горении различных соединений и принимают участие в процессе окисления. Вместе с тем влияние указанных окислов на кинетику и механизм процессов горения исследовано недостаточно. Это касается, в частности, окисления водорода — модельного разветвленно-цепного процесса.

Известно [1—3], что примеси NO_2 понижают температуру воспламенения смесей H_2 с O_2 . В этих работах опыты проводились при давлениях, превышающих второй предел, и, значит, в условиях, при которых обрыв цепей происходит по реакции¹



¹ Сохранена общепринятая нумерация элементарных реакций окисления H_2 .