

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ТЕПЛООБМЕНА ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. В. Калинин, С. Г. Орловская, Т. В. Грызунова, Н. Н. Копыт

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, 65026 Одесса, Украина
kalin@ntp.intes.odessa.ua

Исследовано влияние излучения на характеристики высокотемпературных и гистерезисных режимов окисления металлической частицы, на поверхности которой образуется оксидная пленка в конденсированном состоянии. Определены условия, при которых теплообмен излучением с холодными стенками реакционной установки приводит к уменьшению температуры горения, критических температур и толщин оксидной пленки — параметров, характеризующих зажигание, вынужденное и самопроизвольное потухание металлической частицы.

В настоящее время актуальны задачи создания новых полупроводниковых структур на основе частиц оксидов металлов, разработки ресурсосберегающих технологий, обеспечения пожаровзрывобезопасности перевозки и хранения легковоспламеняющихся жидкостей от воздействия фрикционных искр, вызванных столкновением металлических частиц. В связи с применением дешевых оксидов металлов в аэрозольном катализе становится важным исследование взаимовлияния процессов окисления металлов и тепло- и массообмена с окружающими газами.

В работе [1] без учета теплообмена излучением изучались закономерности высокотемпературного окисления металлов и их самопроизвольное потухание в результате нарастания оксидной пленки до критического размера.

В данной работе с использованием метода [2] проанализировано влияние излучения на устойчивые и критические режимы высокотемпературного тепло- и массообмена и на кинетику гетерогенных химических реакций металлических частиц с газами. Изучено явление гистерезиса процесса окисления в зависимости от начальной толщины оксидной пленки. Исследован механизм самопроизвольного перехода из устойчивого высокотемпературного в низкотемпературный режим окисления частицы металла, на поверхности которой протекает химическая реакция



где A_o , A_m , A_{ox} — окислитель, металл и оксид; ν_o , ν_m , ν_{ox} — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

В качестве объекта исследования, как и в [1], выбраны металлы, рост оксидной пленки которых происходит согласно закону

$$\begin{aligned} W_{ox} &= \rho_{ox} \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{M_{ox} \nu_{ox}}{M_o \nu_o} W_o, \\ W_o &= \frac{k}{h} Y_{o,s} \rho_g, \quad h|_{t=0} = h_b, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$Y_{o,s} = Y_{o,\infty} \left(\frac{k}{h\beta} + 1 \right)^{-1}, \quad (2)$$

$$k = k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right),$$

$$\beta = \frac{DNu}{d}, \quad D = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \quad \lambda_g = \lambda_{g,0} \left(\frac{T_*}{T_0} \right)^n,$$

$$\rho_g = \rho_{g,0} \left(\frac{T_0}{T_*} \right) \frac{p}{p_0}, \quad T_* = \frac{T + T_g}{2}.$$

Здесь W_{ox} , W_o — скорости гетерогенной химической реакции по оксиду и окислителю, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; ρ_{ox} , ρ_g — плотности оксида и газа, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho_{g,0}$ — плотность газа при температуре $T_0 = 1273 \text{ К}$ и давлении $p_0 = 1 \text{ атм}$, $\text{кг}/\text{м}^3$; h — толщина оксидной пленки, м ; t — время, с ; M_{ox} , M_o — молярные массы оксида и окислителя, $\text{кг}/\text{моль}$; k — константа скорости реакции, $\text{м}^2/\text{с}$; $Y_{o,s}$, $Y_{o,\infty}$ — относительные массовые концентрации окислителя на поверхности частицы и в газе; β — коэффициент массообмена, $\text{м}/\text{с}$; k_0 — предэкспоненциальный множитель, $\text{м}^2/\text{с}$; E — энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; T , T_g — температуры частицы

и газа, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); D — коэффициент диффузии окислителя в газовой смеси, м²/с (число Льюиса полагалось равным единице); d — характерный размер частицы металла, м; Nu — критерий Нуссельта; λ_g — коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К); c_g — удельная теплоемкость газа, Дж/(кг·К); $\lambda_{g,0}$ — коэффициент теплопроводности газа при температуре T_0 и давлении p_0 , Вт/(м·К); для воздуха $n = 0,75$ [3].

В случае теплопотерь излучением к холодным стенкам реакционной установки уравнение теплового баланса окисленной частицы металла имеет вид

$$c_m \rho_m V_m \frac{\partial T}{\partial t} = S_m (q_{ch} - q_c - q_r), \quad (3)$$

$$T|_{t=0} = T_b,$$

$$q_{ch} = Q_o W_o, \quad q_c = \alpha(T - T_g) = \beta c_g \rho_g (T - T_g), \quad (4)$$

$$q_r = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

где c_m — удельная теплоемкость металла, Дж/(кг·К); ρ_m — плотность металла, кг/м³; V_m — объем частицы металла, м³; S_m — поверхность частицы металла, м²; q_{ch} , q_c , q_r — плотности тепловых потоков соответственно за счет химической реакции, конвекции и излучения на стенки реакционной установки, Вт/м²; Q_o — тепловой эффект реакции по окислителю, Дж/(кг O₂); α — коэффициент теплообмена частицы, Вт/(м²·К); ε — степень черноты оксидной пленки; σ — постоянная Стефана — Больцмана, Вт/(м² · К⁴); T_w — температура стенок реакционной установки, К.

Из условия стационарности

$$q_{ch} = q_c + q_r,$$

используя (2) и (4), найдем зависимость толщины оксидной пленки от температуры, которая определяет устойчивые и критические режимы окисления металлической частицы:

$$h = \frac{k}{\beta} \left[\frac{\beta Q_o Y_{o,\infty} \rho_g}{\alpha(T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)} - 1 \right]. \quad (5)$$

Из (5) видно, что максимальная температура частицы T_{\max} при учете теплопотерь излучением соответствуют условию $h(T) = 0$:

$$\beta Q_o Y_{o,\infty} \rho_g = \alpha(T_{\max} - T_g) + \varepsilon \sigma (T_{\max}^4 - T_w^4). \quad (6)$$

В случае пренебрежения теплообменом излучением максимальная температура частицы не зависит от коэффициентов тепло- и массообмена:

$$Q_o Y_{o,\infty} = c_g (T_{\max} - T_g). \quad (7)$$

Докажем, что экстремумы функции $h(T)$ определяют зажигание и потухание металлической частицы.

Совокупность стационарных устойчивых и критических состояний, образующихся в результате изменения толщины оксидной пленки и, следовательно, температуры, описывается дифференциальным соотношением

$$\frac{\partial q_{ch}}{\partial T} dT + \frac{\partial q_{ch}}{\partial h} dh = \frac{\partial (q_c + q_r)}{\partial T} dT + \frac{\partial (q_c + q_r)}{\partial h} dh. \quad (8)$$

Выделим из всех стационарных состояний критические состояния, соответствующие условию касания кривых $q_{ch}(T)$ и $(q_c + q_r)(T)$:

$$\frac{\partial q_{ch}}{\partial T} = \frac{\partial (q_c + q_r)}{\partial T}.$$

Для этого разделим обе части соотношения (8) на dT и представим его в виде

$$\frac{\partial q_{ch}}{\partial T} - \frac{\partial (q_c + q_r)}{\partial T} = - \frac{\partial h}{\partial T} \left(\frac{\partial q_{ch}}{\partial h} \right). \quad (9)$$

Здесь $\frac{\partial q_{ch}}{\partial h} \neq 0$. Например, для случая зажигания в кинетической области

$$\frac{\partial q_{ch}}{\partial h} = -Q_o \frac{k}{h^2} \rho_g Y_{o,\infty} < 0.$$

Из (9) следует, что критические условия зажигания (обозначено индексом i) и потухания (индекс e) частицы характеризуются экстремумами функции $h(T)$, т. е.

$$\frac{\partial h}{\partial T} \Big|_{i,e} = 0.$$

Для зажигания — это точка минимума на кривой $h(T)$:

$$\frac{\partial^2 q_{ch}}{\partial T^2} > \frac{\partial^2 (q_c + q_r)}{\partial T^2}, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial T^2} \Big|_i > 0,$$

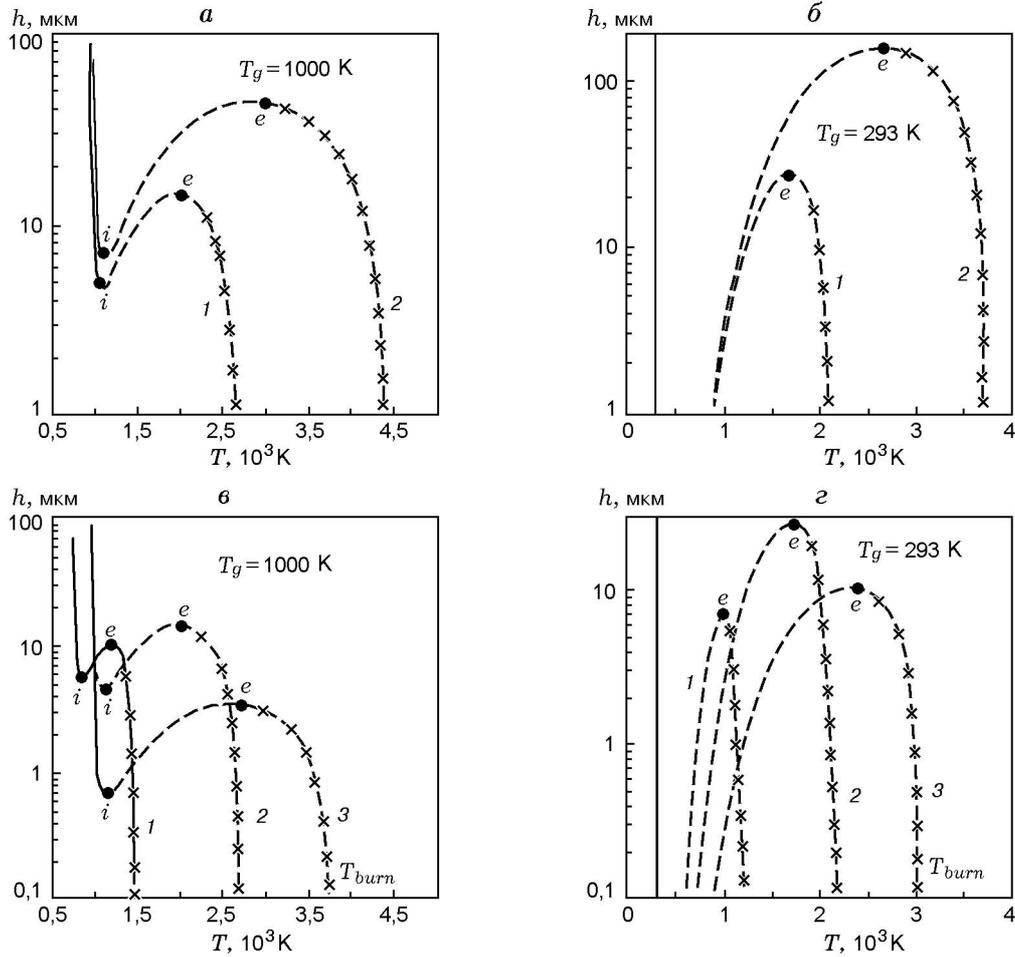


Рис. 1. Зависимости толщины оксидной пленки от стационарной температуры металлической частицы при различных температурах воздуха:

a, б: $d = 100$ мкм, 1 — с учетом теплообмена излучением ($T_w = 293$ К), 2 — без учета теплообмена излучением;

в, г: с учетом теплообмена излучением ($T_w = 293$ К), $d = 2000$ (1), 100 (2), 10 мкм (3); сплошные кривые — низкотемпературные устойчивые состояния, кривые с крестиками — высокотемпературные; точки *i* — критические условия воспламенения частиц, точки *e* — потухания частиц

для потухания — точка максимума:

$$\frac{\partial^2 q_{ch}}{\partial T^2} < \frac{\partial^2 (q_c + q_r)}{\partial T^2}, \quad \left. \frac{\partial^2 h}{\partial T^2} \right|_e < 0.$$

На рис. 1 приведены рассчитанные по уравнению (5) стационарные зависимости $h(T)$ с учетом и без учета теплопотерь излучением к холодным стенкам реакционной установки для различных диаметров частиц железа при температурах воздуха $T_g = 293$ и 1000 К и температуре стенок реакционной установки, равной комнатной. Предполагается, что реакция частиц железа с кислородом воздуха протекает согласно уравнению $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$. Расчеты

проведены при следующих параметрах: $Y_{o,\infty} = 0,23$, $p = 1$ атм, $\text{Nu} = 2$, $E = 81640$ Дж/моль, $k_0 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ м²/с, $Q_o = 16,5 \cdot 10^6$ Дж/(кг O₂), $\lambda_{g,0} = 8,19 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $\rho_{g,0} = 0,277$ кг/м³, $c_g = 1110$ Дж/(кг·К), $\varepsilon = 0,8$ [4].

Низкотемпературные и высокотемпературные устойчивые состояния характеризуются монотонным ростом температуры частицы при уменьшении толщины оксидной пленки. По достижении критических значений h_i , T_i происходит зажигание частицы — скачкообразный переход в высокотемпературный режим. С ростом h температура металлической частицы уменьшается, и при $h = h_e$, $T = T_e$

Таблица 1
Критические значения толщин оксидной пленки, период индукции (t_{ind}) и длительность высокотемпературной стадии (t_{burn}) (время горения) для частицы диаметром 100 мкм ($T_g = 1000$ К, $T_w = 293$ К)

Уравнения	h_i , мкм	h_e , мкм	t_{ind} , с	t_{burn} , с
(1)–(4)	2,5	23,3	0,11	0,18
(5)	4,6	14,5	—	—

происходит потухание — скачкообразный переход в низкотемпературное состояние. Таким образом, минимум на зависимости $h(T)$ характеризует зажигание частицы (h_i, T_i), а максимум — ее потухание (h_e, T_e). Зависимость температуры горения частицы T_{burn} от толщины оксидной пленки определяется высокотемпературной ветвью кривой $T(h)$.

В интервале $h_i < h_b < h_e$ наблюдается гистерезисная зависимость температуры частицы и, следовательно, скорости химического реагирования от начальной толщины оксидной пленки. Штриховая линия, соединяющая максимум (потухание) и минимум (зажигание) на зависимости $h(T)$, характеризует критические значения h_b и T_b . Переход в высокотемпературный режим в области $h_i < h_b < h_e$ осуществляется при начальной температуре частицы выше критического значения T_b .

На рис. 1, в, г приведены зависимости $h(T)$ при учете теплообмена излучением для различных значений диаметра частиц. Из рис. 1, в видно, что увеличение диаметра частицы приводит вначале к росту толщины h_e , а затем к ее уменьшению. Аналогичную ситуацию можно наблюдать и для h_i . Рост критических значений толщин оксидной пленки объясняется тем, что с увеличением диаметра частицы уменьшается теплоотвод от частицы. Поэтому критические переходы осуществляются при меньшем тепловыделении, что регулируется увеличением толщин h_i и h_e . Следует отметить, что расчеты по нестационарной модели (уравнения (1)–(4)) дают для h_i заниженные, а для h_e завышенные значения по сравнению с рассчитанными по уравнению (5) (табл. 1).

Приведенные на рис. 1, б, г зависимости $h(T)$, полученные при комнатной температуре, показывают, что переход в высокотемпературный режим возможен в том случае, если при данной начальной толщине оксидной пленки

начальная температура частицы будет больше критического значения (штриховая линия). Полученные значения максимальных температур горения фрикционных искр (T_{burn}) с учетом теплопотерь излучением (см. рис. 1, г) на 15% завышены по сравнению с экспериментальными данными [5]. Это можно объяснить тем, что не учитывалось плавление металлических частиц.

Температура горения T_{burn} с увеличением диаметра частицы уменьшается (см. рис. 1, в, г) вследствие роста теплопотерь излучением к холодным стенкам реакционной установки и перехода химической реакции в диффузионный режим $\beta \ll k/h$ (табл. 2), где

$$q_{ch} = Q_o \frac{DNu}{d} Y_{o,\infty} \rho g.$$

Таким образом, увеличение диаметра частицы d вызывает уменьшение величины q_{ch} и, следовательно, температуры горения частицы.

Проведем анализ влияния условий тепло- и массообмена, задаваемых отношением характерного размера d окисленной частицы металла к критерию Нуссельта Nu , на критические значения толщин оксидной пленки и соответствующие критические температуры частицы (h_i, h_e, T_i, T_e) с учетом и без учета теплообмена излучением с холодными стенками установки (рис. 2). С увеличением параметра d/Nu критические значения h_i и h_e возрастают, достигают максимума (точки C_i и C_e), а затем уменьшаются (см. рис. 2, а). При небольших значениях d/Nu велика роль теплообмена частицы с газом и критические температуры T_i и T_e больше T_g (см. рис. 2, б). Увеличение параметра d/Nu приводит к падению коэффициента теплоотдачи ($\alpha = \lambda_g Nu/d$), что, естественно, вызывает увеличение толщин h_i и h_e , при которых происходят критические переходы. При этом растет роль теплопотерь излучением, что приводит к понижению критических температур частицы. Одновременно с ростом отношения d/Nu существенно уменьшается коэффициент массообмена ($\beta = DNu/d$) (см. табл. 2). В результате значения h_i и h_e достигают максимумов при некотором значении $(d/Nu)_{max}$. Дальнейшее увеличение параметра d/Nu вызывает уменьшение плотности теплового потока, так как $T_i < T_g$. Следовательно, зажигание частицы произойдет при меньших значениях h_i . В случае потухания частицы увеличение d/Nu вызывает уменьшение плотности хи-

Таблица 2

Влияние диаметра частицы на значения параметров k/h , β и $k/h\beta$ при зажигании, потухании и горении частицы ($T_g = 1000$ К, $T_w = 293$ К)

Режим	$d = 10$ мкм			$d = 100$ мкм			$d = 2000$ мкм		
	k/h	β	$k/h\beta$	k/h	β	$k/h\beta$	k/h	β	$k/h\beta$
Зажигание	1,5	34,9	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,16	3,5	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,17	$6,7 \cdot 10^{-2}$
Потухание	37	34,9	1,06	2,86	3,5	0,8	0,16	0,17	0,9
Горение при $h \approx 0,1$ мкм	$4,2 \cdot 10^3$	34,9	121	$2,1 \cdot 10^3$	3,5	597	189	0,17	$1,1 \cdot 10^3$

Примечание. Отношение k/h измеряется в м/с, β — м/с.

мического тепловыделения, так как уменьшается коэффициент массообмена. Поэтому частица потухает при меньшем значении h_e . Из табл. 2 видно, что зажигание происходит в кинетическом режиме ($k/h \ll \beta$), а потухание — в переходном ($k/h \cong \beta$).

Максимальное критическое значение толщины оксидной пленки $h_{i,\max}$ и соответствующие диаметр и температуру частицы, при которых возможен переход в высокотемпературный режим при заданных температурах газа и стенок установки, можно найти из условий

$$\frac{\partial q_{ch}}{\partial \beta} = \frac{\partial(q_c + q_r)}{\partial \beta}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial q_{ch}}{\partial T} = \frac{\partial(q_c + q_r)}{\partial T}.$$

Условие стационарности при протекании химической реакции в кинетической области с учетом (1), (2), (4) представим в виде

$$Q \frac{k_0}{h} Y_{o,\infty} \rho_g \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \beta c_g \rho_g (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4). \quad (11)$$

Используя (10), получим

$$0 = c_g \rho_g (T - T_g),$$

$$Q \frac{k_0}{h} Y_{o,\infty} \rho_g \frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \beta c_g \rho_g + 4\varepsilon \sigma T^3. \quad (12)$$

Итак, в точке максимума зависимости $h_i(d/\text{Nu})$ критические температуры частицы и газа равны ($T_i = T_g$).

Подставляя $T_i = T_g$ в (11) и (12), получим значение характерного размера частицы, выше которого переход в высокотемпературный режим осуществляется при меньших толщинах оксидной пленки:

$$\left(\frac{d}{\text{Nu}}\right)_{i,\max} = \frac{\lambda_g R}{\varepsilon \sigma T_g^2 E} \left[1 - \left(\frac{T_w}{T_g}\right)^4 - \frac{4RT_g}{E}\right]^{-1}. \quad (13)$$

Этому размеру соответствует толщина оксидной пленки

$$h_{i,\max} = \frac{Q_o Y_{o,\infty} \rho_g k_0}{\varepsilon \sigma (T_g^4 - T_w^4)} \exp\left(-\frac{E}{RT_g}\right). \quad (14)$$

Расчетом по формулам (13), (14) при $T_g = 1000$ К, $T_w = 293$ К получены значения $h_{i,\max} = 8,9$ мкм, $(d/\text{Nu})_{i,\max} = 262$ мкм, хорошо согласующиеся с результатами, представленными на рис. 2,а ($h_{i,\max} = 8,5$ мкм, $(d/\text{Nu})_{i,\max} = 258$ мкм). Выражение (13) коррелирует с критерием радиационного теплообмена, полученным в работе [6].

В случае пренебрежения радиационными теплотерями максимумы на зависимостях $h_i(d/\text{Nu})$ и $h_e(d/\text{Nu})$ отсутствуют (см. рис. 2,б). С ростом параметра d/Nu наблюдается монотонное увеличение толщин h_i и h_e . Критические температуры частицы, характеризующие ее зажигание и потухание, при отсутствии теплотерь излучением не зависят от величины d/Nu (см. рис. 2,в) и определяются выражениями

$$T_i = T_g + \frac{RT_g^2}{E},$$

$$T_e = T_{\max} - \frac{RT_{\max}^2}{E} \left(1 + \frac{Q_o Y_{o,\infty} R}{c_g E}\right)^{-1},$$

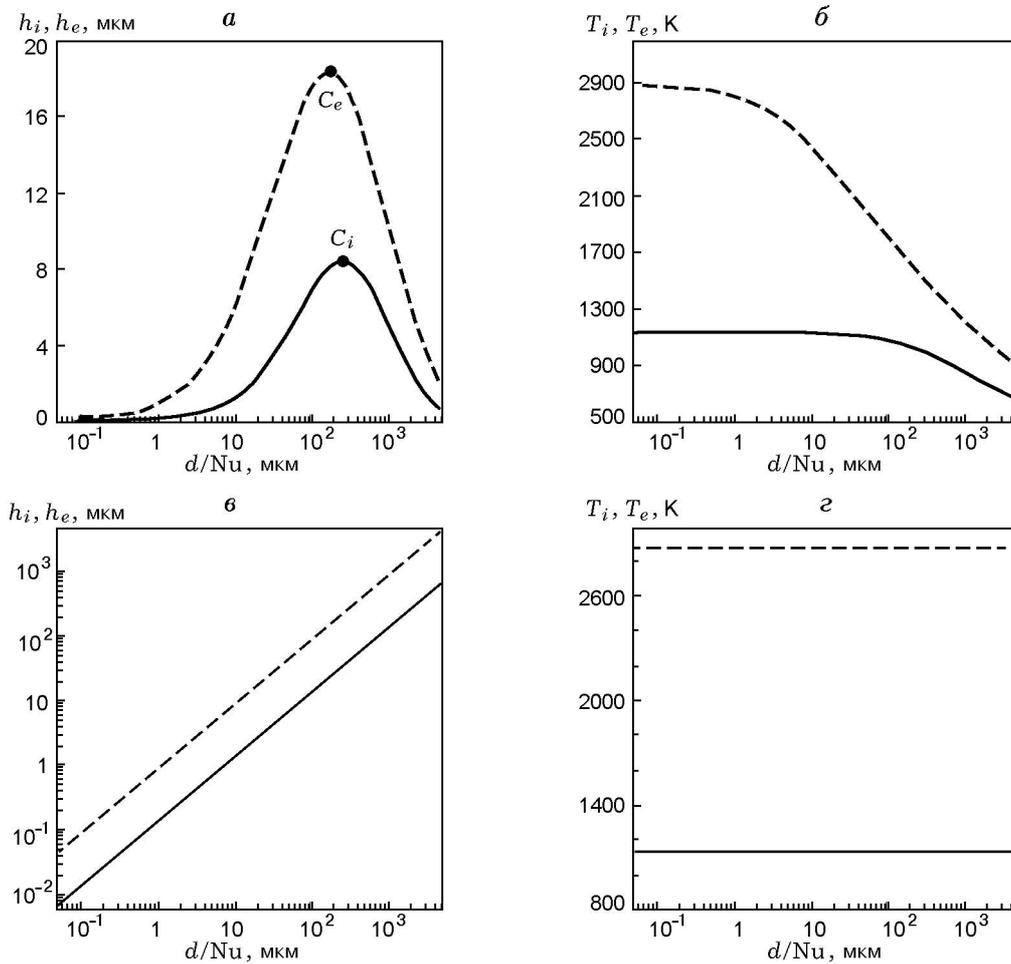


Рис. 2. Зависимость критических значений температур и толщин оксидной пленки, определяющих зажигание и потухание частицы, от величины d/Nu :

$T_g = 1000$ К; $a, б$ — с учетом теплообмена излучением ($T_w = 293$ К); $в, г$ — без учета теплообмена излучением; сплошные линии — зажигание, штриховые — потухание

где максимальная температура находится из уравнения (7).

Рассчитанные по этим формулам значения $T_i = 1102$ К и $T_e = 2946$ К удовлетворительно согласуются с результатами, представленными на рис. 2, $г$: $T_i = 1137$ К, $T_e = 2883$ К. Расчеты критических температур частицы, характеризующих ее зажигание и потухание, с учетом теплообмена излучением показывают, что их значения уменьшаются с ростом величины d/Nu (см. рис. 2, $б$), что, в свою очередь, вызывает уменьшение соответствующих критических толщин оксидной пленки.

Таким образом, установлены условия, при которых теплообмен излучением с холодными

стенками реакционной установки снижает температуру горения и приводит к уменьшению критических толщин оксидной пленки (зажигание, потухание) с ростом характерного размера частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марголин А. Д., Посвянский В. С. Критические условия высокотемпературного окисления металлов // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 30–33.
2. Калинин В. В., Орловская С. Г., Мандель А. В. Устойчивые и критические режимы теплообмена углеродной частицы в по-

- ле лазерного излучения с учетом стефановского течения // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36, № 5. С. 746–753.
3. **Основы** практической теории горения / Под ред. В. В. Померанцева. Л.: Энергоатомиздат, 1986.
 4. **Самсонов Г. В.** Физико-химические свойства окислов: Справочник. М.: Металлургия, 1978.
 5. **Иващенко П. Ф., Меньшаков В. А., Толчинский В. Н.** Исследование механизма искрообразования и поджигающей способности фрикционных искр // Взрывобезопасность в строительстве. М.: МИСИ, 1983. С. 34–44.
 6. **Хайкин Б. И., Блошенко В. Н., Мерзанов А. Г.** О воспламенении частиц металлов // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 4. С. 474–488.

*Поступила в редакцию 8/II 2001 г.,
в окончательном варианте — 15/VIII 2001 г.*
