

Для определения размера конденсированных продуктов парофазного окисления магния предлагается эмпирическая формула, которая описывает поведение среднего размера частиц в диапазоне давлений 20—110 атм и исходных размеров частиц магния 2—80 мк с точностью до 10%.

$$d_{30_{\text{ок}}} = 4,9 \cdot 10^{-2} \cdot d_{32_{\text{Ме}}}^{1/3} \cdot p^{1/3}, \quad \text{где } d_{32_{\text{Ме}}} = \frac{d_{30_{\text{Ме}}}^3}{d_{20_{\text{Ме}}}^2}$$

Поступила в редакцию
17/XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ченг, Н. С. Коэн. РТК, 1965, 2, 84.
2. Фейн. РТК, 1966, 1, 118.
3. Кроув, Уиллогби. РТК, 1967, 7, 106.
4. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
5. Прайс, Крумп и др. РТК, 1965, 9, 279.
6. В. Даннинг. В сб. «Гетерогенное горение». М., «Мир», 1967.
7. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ВЫГОРАНИЯ НА ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МОНОФРАКЦИОННОЙ ГАЗОВЗВЕСИ

М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов
(Ленинград)

Расчету пределов воспламенения газовзвеси частиц твердого горючего за последние годы посвящен ряд работ. В отличие от теории воспламенения газовых смесей в данном случае не очевидно, какой режим считать предельным в смысле воспламенения. Так, например, если исходить из того, что в опыте признаком воспламенения считается резкий рост свечения частиц [1], таким признаком в расчете должно считаться быстрое достижение высоких температур частиц. При этом безразлично, остается ли эта температура примерно равной температуре газа-окислителя или «отрывается» от нее. В ряде задач важно именно достижение большой разницы в температурах частиц и газа. В этом случае условие воспламенения — получение предельных для одиночной частицы режимов. Ясно, что эти условия практически совпадают для крупных частиц горючего. Кроме того, в работе [2] показано, что они почти всегда совпадают, если пренебречь расходом реагирующих компонент по мере роста температуры.

Так же, как и в [1, 3], ниже признаком воспламенения считается «отрыв» температуры частицы от температуры газа. Если начальная температура газовзвеси (одинаковая для частиц и газа) столь низка, что даже полное израсходование недостающей компоненты в адиабатических условиях не позволяет достичь температуры, нужной для воспламенения частиц начального размера в газе начального состава, воспламенение частиц, конечно, невозможно. Этот результат («нулевое приближение» в [3]) тривиален, но он наглядно показывает, что учет выгорания может в сильной мере повлиять на результаты расчета предела

воспламенения, поэтому существенно корректно вычислять поправку к названному результату.

В работах [1, 3] совсем не учитывается выгорание газообразного окислителя, что верно при его больших избытках. Оценим при каких именно. Условие предела воспламенения одиночной частицы имеет вид

$$\sigma_{\text{кр}} \sim c^{\nu} r^s f(T) = \text{const.} \quad (1)$$

Здесь c — мгновенная парциальная плотность окислителя, r — соответствующий радиус частицы, T — температура среды; порядок реакции ν и показатель степени s — порядка единицы. Из (1) следует, что на пределе воспламенения частицы

$$\nu \frac{dc}{c} + s \frac{dr}{r} + \frac{1}{f} \frac{df}{dT} dT = 0.$$

Учтя стехиометрию расходов горючего и окислителя, для монодисперсной взвеси частиц получаем

$$\frac{s}{3} \frac{dr^3}{r^3} \left(1 + \frac{3\nu}{s\alpha}\right) + \frac{1}{f} \frac{df}{dT} dT = 0, \quad (2)$$

где α — мгновенное значение коэффициента избытка окислителя. Условие возможности пренебрежения расходом окислителя $\frac{3\nu}{s\alpha} \ll 1$, например при $\nu = s = 1$ (гетерогенная реакция первого порядка) и требуемой точности 10%, дает $\alpha \geq 30$, что для реальных теплот реакции приводит к адиабатическому разогреву не более 200°. Таким образом пренебрежение выгоранием окислителя возможно при сильной зависимости скорости реакции от глубины реагирования частицы.

Таков, например, случай образования на частице плотной окисной пленки. Тем не менее дальнейшие расчеты работ [1, 3] заслуживают самого внимательного анализа, так как может быть введено эффективное значение показателя степени s , приближенно учитывающее выгорание окислителя. При этом качественные результаты расчета не изменятся.

В работе [1] в дополнение к обычным условиям стационарной теории теплового взрыва сформулировано критическое условие (воспламенения частиц) по выгоранию. Оно находится по условию касания кривых температуры воспламенения частицы (1) и температуры газозвеси в зависимости от мгновенного размера частицы

$$T = T_0 = \frac{q}{c_p} \left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3\right] \frac{\mu}{1 + \mu}. \quad (3)$$

Здесь q — удельная теплота реакции (по горючему), μ — начальное отношение масс горючего и газа, c_p — удельная теплоемкость газозвеси.

Вычисления в [1] выполнены приближенно с использованием разложения температурных зависимостей в ряд вблизи предела воспламенения исходной частицы. Удерживаются члены первого порядка малости. Такая операция приводит к формуле

$$\theta_0 = \bar{\theta} - a[1 - \xi^3(1 - \ln \xi^3)], \quad (4)$$

где

$$\theta = \frac{RT}{E}; \quad \xi^3 = \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = \frac{\bar{\theta}^2}{3a(1 - 2\bar{\theta})};$$

$$a = \frac{qR}{c_p E} \cdot \frac{\mu}{1 + \mu} = \theta_r - \theta_0;$$

T — предельная температура воспламенения для исходной частицы; E — энергия активации; T_r — температура адиабатического сгорания газо-

Таблица 1

№ строки	a					
	0,01	0,05	0,07	0,1	0,3	$\bar{\theta}$
1	0,040	0	—**	—	—	0,05
2	0,042	0,003	—	—	—	
3	0,043	0,005	—	—	—	
4	0,043	0,005	—	—	—	
5	0,047	0,013	—	—	—	
1	0,090	0,050	0,030	0	—	0,1
2	0,094	0,059	0,040	0,011	—	
3	0,098	0,065	0,046	0,017	—	
4	0,098	0,067	0,049	0,020	—	
5	0,100*	0,085	0,071	0,047	—	
1	0,190	0,150	0,130	0,100	—	0,2
2	0,200*	0,168	0,152	0,127	—	
3	0,200*	0,190	0,178	0,156	—	
4	0,200*	0,195	0,185	0,170	0,033	
5	0,200*	0,200*	0,200*	0,199	0,097	

* $\zeta^3 > 1$.** $\bar{\theta}_0 < 0$.

взвеси. В [1] в формуле (4) опущены единица в круглых скобках и $2\bar{\theta}$ в выражении для ζ^3 .

В табл. 1 приведены безразмерные предельные температуры исходной газовой взвеси $\bar{\theta}_0$, вычисленные при различных упрощениях (1 — значения начальной температуры $\bar{\theta}_0$ в оговоренном выше «нулевом приближении»; 2 — вычисления в соответствии с [1]; 3 — вычисления по формуле (4); 4 — по условию касания зависимостей $T=T(r)$ (1) и (3) (без разложения в ряд); 5 — вычисления по (4), но с учетом выгорания окислителя для стехиометрической газовой взвеси). Таблица иллюстрирует главным образом два обстоятельства: 1) формула (4) позволяет вести вычисления с ошибкой не более 15%, 2) ошибки, связанные с дополнительными упрощениями, использованными в [1], могут достигать 45% в уравнении теплового баланса.

Описанный подход к анализу режимов самовоспламенения газовой взвеси правомерен лишь для частиц, имеющих достаточно большой размер в момент воспламенения. С уменьшением размера разница в температурах частицы и газа на пределе воспламенения не только становится весьма заметной, но и быстро возрастает. Это необходимо учитывать.

Хорошо известно, что квазистационарная теория воспламенения приводит к понятию предельного размера частицы, отделяющего область ее критического (на пределе) воспламенения от области «бескризисного» воспламенения. Этот размер соответствует наклону кривой тепловода (на диаграмме Семенова), совпадающему с наклоном кривой тепловыделения в точке ее перегиба. Нужно заметить, что данный размер критичен, поскольку частицы больших размеров резко меняют свою температуру при воспламенении. В смысле же превышения температуры частицы над температурой газа при развитии горения (даже условных) кризисов здесь не получается.

В работе [3] условием воспламенения газовой взвеси считается «кризисное» воспламенение в ней частиц. Поэтому критическим условием по выгоранию в этом случае считается тепловой баланс в точке перегиба кривой тепловыделения (естественно, определяемой с приближенным учетом выгорания). Важно, что в реальных условиях эта точка перегиба всегда получается при температурах, близких к температуре полного адиабатического сгорания газовой взвеси. Например, для первого порядка реакции (концентрационный множитель скорости реакции линей-

но убывает с ростом глубины реагирования) температура «перегиба» связана с адиабатической температурой соотношением

$$\theta = \frac{\theta_r}{1 + 2\theta_r} \approx \theta_r.$$

В таких режимах температуры частицы и газа могут существенно отличаться от T_r лишь при очень высоких «порядках реакции» (например, в уже упоминавшемся случае тормозящего влияния окисной пленки). В большинстве же случаев едва ли можно говорить о заметном «отрыве» этих температур. С другой стороны, в работе [3] использовано разложение кинетической функции вблизи начальной температуры. Поэтому точность количественных результатов [3], естественно, снижается с увеличением адиабатического разогрева газозвеси ($T_r - T_0$)¹.

В силу сказанного выше, представляет интерес путем прямых вычислений установить область параметров, в которой допустимы упрощения, принятые в [1—3] (включая адиабатичность газозвеси), и в которой вообще возможен квазистационарный анализ пределов воспламенения.

Система уравнений теплообмена для плоского слоя газозвеси в предположении идеального перемешивания и постоянства теплофизических коэффициентов λ , c_p , ρ имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\theta}{d\tau} &= A^* \zeta (\theta_s - \theta) - 2(\theta - \theta_1) \\ \frac{d\theta_s}{d\tau} &= \frac{A^* D}{\mu \zeta} \exp\left(-\frac{1}{\theta_s}\right) + (\theta - \theta_s) \frac{A^*}{\mu \zeta^2} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Считается, что продукты реакции газообразны; поэтому мгновенный размер частицы определяется уравнением

$$-3 \frac{d\zeta}{d\tau} = \frac{A^* D}{\mu} \gamma \exp\left(-\frac{1}{\theta_s}\right). \quad (6)$$

Здесь введены безразмерные переменные

$$\tau = \frac{4 \text{Nu} \lambda t}{\rho c_p L^2}, \quad \theta = \frac{RT}{E}, \quad \theta_s = \frac{RT_s}{E}, \quad \zeta = \frac{r}{r_0}$$

и параметры

$$A^* = \frac{3 \text{Nu}_s}{2 \text{Nu}} \left(\frac{L}{2r_0}\right)^2 \frac{\rho}{\rho_r} \mu, \quad D = \frac{2r_0 \delta k R q n}{\text{Nu} \lambda E},$$

$$\gamma = \frac{c_p E}{qR} - \frac{\mu}{a(1 + \mu)},$$

где T и T_s — температуры газа и частиц соответственно; L — размер слоя; λ — коэффициент теплопроводности газа; ρ и ρ_r — плотности газа и горючего соответственно; Nu_s — критерий Нуссельта для частицы; n — содержание в газе окислителя (не меняется); k — кинетический множитель; $\text{Nu} = \frac{\alpha L}{\lambda}$ (α — коэффициент теплообмена слоя газозвеси с внешней средой).

Начальные условия к системе уравнений (5), (6) имеют вид

$$\tau = 0, \quad \theta = \theta_s = \theta_1, \quad \zeta = 1. \quad (7)$$

¹ Из формулы перед (15) (по тексту [3]) получается $T = T_0 - (n + \sqrt{n}) \frac{RT_0}{E} T_0 \approx T_1$, если не имеет место $n \gg 1$.

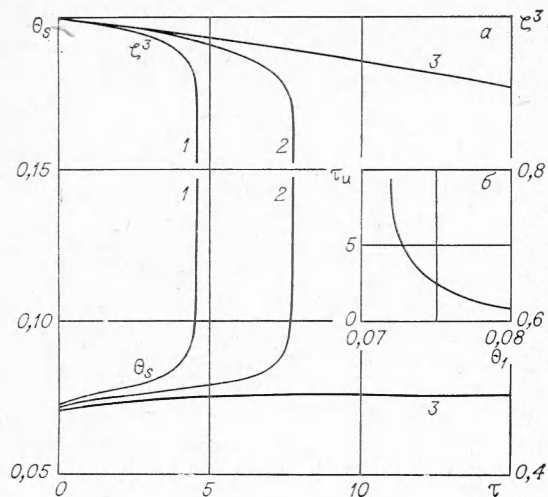


Рис. 1.

Из сформулированной задачи (5) — (7) могут быть найдены зависимости температуры газа и частиц от времени. Учет теплоемкости частиц и газа, строго говоря, делает невозможным определение предела воспламенения как условия достижения критических режимов воспламенения частицы (ветвления стационарных режимов). Но расчеты показали, что для частиц, начальный размер которых заметно превышает предельный размер $(D > \frac{e^2}{4})$ получается резкое повышение температуры со временем, т. е. может быть с достаточной точностью определено время индукции. Таковы показанные для примера на рис. 1, а зависимости $\theta_s(\tau)$ (кривые 1 и 2). Как и следовало ожидать, резкое повышение температуры частицы совпадает по времени с резким увеличением глубины и скорости ее реагирования (зависимости $\zeta^3(\tau)$, 1 и 2). Именно в этот момент времени резко возрастает и не показанная на рисунке разность между температурами частицы и газа ($1 - \theta_1 = 0,0073$, $2 - \theta_1 = 0,072$, $3 - \theta_1 = 0,071$; $\mu = 1$, $D = 200$, $A^* = 25$, $\gamma = 0,75$).

Кроме того, оказалось, что время индукции при $\gamma \leq 1$ (случай, интересный для практики) изменяется очень сильно при незначительном изменении температуры среды вблизи некоторого ее значения. Это последнее и считалось пределом воспламенения. Например, не показанный на рисунке «кризис» для кривых 3 соответствует $\tau > 50$, между тем, как θ_1 для кривых 2 и 3 отличаются на единицу второй значащей цифры.

Рис. 1, б иллюстрирует зависимость периода индукции τ_u от температуры среды и возможность вычисления предела воспламенения. Представляло интерес проверить, при каких параметрах дают удовлетворительную точность в вычислении предела воспламенения, во-первых, разложение Франк-Каменецкого вблизи температуры среды¹; во-вторых, квазистационарная постановка задачи и, в-третьих, вычисление критических условий по выгоранию в пренебрежении теплообменом со внешней средой. Вычисления на ЭВМ были проделаны для следующего диапазона параметров:

$$A^* \in (10^{-2} \div 10^8); D \in (10 \div 10^5), \mu \in (0,01 \div 100), \gamma = 0,75.$$

Разложение Франк-Каменецкого. На рис. 2 для примера показаны результаты вычислений для $\mu = 1$, $\gamma = 0,75$ в координатах $\delta_{кр}$, (A^*). В соответствии с разложением Франк-Каменецкого, здесь

$$\delta_{кр} = \frac{D}{\theta_1^2} \exp\left(-\frac{1}{\theta_1}\right).$$

Достаточно хорошее совпадение кривых для различных значений D , очевидно, означает, что разложение Франк-Каменецкого дает удовлетворительную точность, которая ухудшается с ростом A^* и уменьшением D

¹ Заранее не ясно, что нельзя ожидать больших перепадов температур между частицей и внешней средой.

Легко также предвидеть (и проверено расчетом), что разложение тем точнее, чем меньше отношение массы горючего к массе газа (μ). Таким образом, можно ручаться, что разложение Франк-Каменецкого дает удовлетворительную точность для всего практически важного диапазона $\mu \in (0,1 \div 1)$ при тех значениях параметров A^* и D , для которых оно годится при $\mu = 1$.

Если принять за основу оценки допустимую ошибку в вычислении предельной температуры среды $\frac{\Delta\theta_1}{\theta_1} = 0,02$, по-

лучается, что для $D > 10^3$ разложение Франк-Каменецкого применимо при любых реальных значениях A^* ; для $D \in (10^3 \div 10^2)$ — при $A^* < 10^4$; для $D \in (10^2 \div 10)$ — при $A^* < 10^2$.

Отметим, что случай $D < 10^3$, где только и существует опасность неприменимости разложения Франк-Каменецкого, мало интересен для практики.

Влияние нестационарности. На рис. 3 показана зависимость $\delta_{кр}$ от A^* при параметре $\mu \in (0,01 \div 1,00)$, $\gamma = 0,75$ и фиксированном значении $D = 10^3$. Штриховая кривая построена по формуле

$$\delta_{кр} = \frac{1}{\left(1 + \frac{A^*}{2}\right) e}, \quad (8)$$

т. е. соответствует стационарной постановке задачи¹. Видно, что стационарное приближение дает заведомо удовлетворительный результат при $A^* \leq 1$. Если же учесть, что практически наиболее интересны значения $\mu \in (0,1 \div 1)$, можно рекомендовать формулу (8) для $A^* \leq 10$.

Для того же диапазона μ и $A^* > 10^2$ с точностью $\Delta\theta_1/\theta_1 = \pm 0,02$ можно рекомендовать критическое условие $\delta_{кр} \approx \text{const}(A^*)$. В частности, для $\mu = 0,1$ $\delta_{кр} \approx 0,06$, а для $\mu = 1$ $\delta_{кр} \approx 0,03$.

Возможность адиабатического приближения. Данные представленные на рис. 2, 3, позволяют анализировать влияние теплообмена газовой смеси с внешней средой на предел воспламенения. Они также позволяют установить область параметров, где это влияние несущественно. Действительно, адиабатическое приближение означает формально $A^* \rightarrow \infty$ ($Nu \rightarrow 0$). Из рис. 3 видно, что для практически интересных размеров частиц ($D > 10^2$) и реальных значений концентраций го-

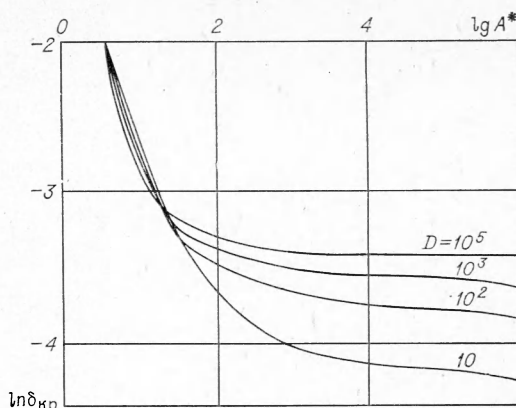


Рис. 2.

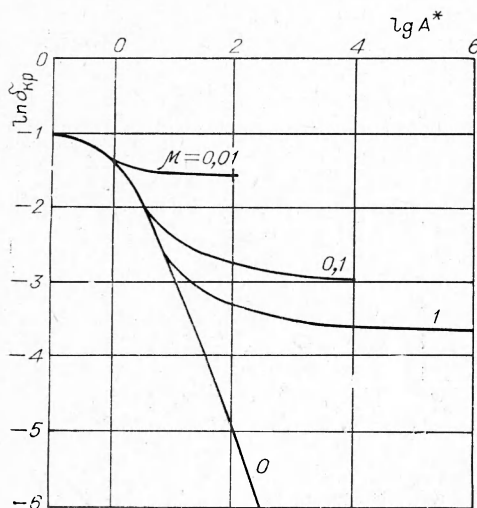


Рис. 3.

¹ См. формулы (6)—(7) в [1].

рючего $\mu \in (0,1 \div 1)$ с точностью $\Delta\theta_1/\theta_1 = \pm 0,02$ адиабатическое приближение справедливо уже при $A^* \geq 10^2$. Вместе с тем, данные рис. 2 свидетельствуют о том, что с уменьшением размера частиц граница применимости такого приближения сдвигается в сторону больших значений A^* (так для $D=10$ эта граница находится при $A^* \approx 10^6$).

Интересно сравнить результаты, показанные на рис. 3, с рассмотренным ранее адиабатическим пределом воспламенения по выгоранию. При этом следует помнить, что кроме адиабатичности слоя, этот расчет содержит еще одно упрощение — в критическом для слоя режиме частица имеет стационарную температуру (табл. 2).

При значении $\mu \sim 0,1$ качественная картина (см. табл. 2) остается такой же, как и при $\mu \sim 0,01$. Однако количественного согласия в пределах, рассчитанных из условия по выгоранию θ_0 и из нестационарной задачи θ_1 , уже не наблюдается. И понятно почему — в рассматриваемом случае плохо выполняется неравенство $\xi^3 \ll 1$ (в [3] $B \gg \gamma$), определяющее применимость условия по выгоранию. При больших адиабатических разогревах смеси ($\mu \sim 1$) предел по выгоранию θ_0 заведомо ниже стационарного предела воспламенения θ_1^c при любых D . В данном случае, по-видимому, не выполняется второе условие применимости расчетов [1, 3] — квазистационарность процесса разогрева частиц (для этого необходимы малые значения μ).

Хотя по расчету и получилось, что предел по выгоранию осуществляется не всегда (только для $\mu \leq 0,1$), тем не менее на основе его анализа в [1] качественно правильно предсказана зависимость предельной температуры воспламенения газозвеси от размера частиц (в том числе и для $\mu \sim 1$). На рис. 4 нанесена зависимость $\theta_1(D)$ при условии $\gamma = 0,75$, $A^*D^2/\mu = 10^8$ (штриховые линии — расчет по (8)). Напомним, что расчет $\frac{A^*D^2}{\mu} = \text{const}$ означает (при прочих постоянных) $\frac{L^2}{Nu} = \text{const}$. Поэтому графики рис. 4 соответствуют «дроблению» частиц без изменения толщины слоя и условий теплообмена на его границах.

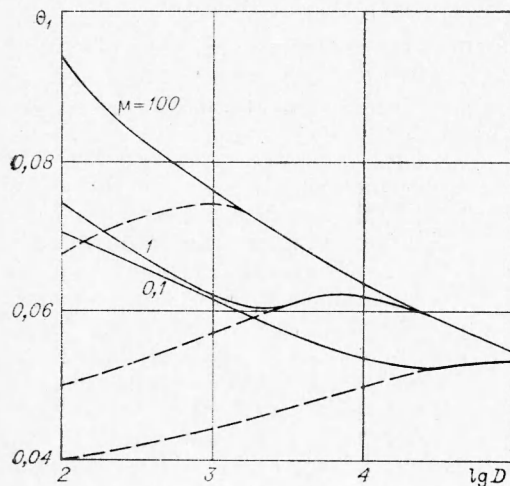


Рис. 4.

Выше все результаты получены для случая идеального перемешивания в слое. Можно надеяться, что они качественно справедливы и в случае отсутствия перемешивания, где нестационарные расчеты чрезвычайно громоздки. Действительно, если в стационарной задаче без перемешивания [2] заранее считать поле температур газа параболическим¹

$$\theta(\eta) = \theta(0) - [\theta(0) - \theta_1] \eta^2 + \theta(\eta^4), \quad (9)$$

для предела воспламенения получается условие

$$\xi_{кр} = \frac{1}{\left(1 + \frac{A^*}{2}\right) e},$$

дающее хорошее согласие с пределом, вычисленным в [2]. В обозначениях [2] η — безразмерная координата поперек слоя, а $A = A^*Nu$.

¹ Рассматриваются режимы, далекие от зажигания.

Таблица 2

D	$\bar{\theta}$	$\mu=0,01$			$\mu=0,1$			$\mu=1$		
		θ_0	θ_1^c	θ_1	θ_0	θ_1^c	θ_1	θ_0	θ_1^c	θ_1
10	0,138	0,137	0,057	0,138	0,055	0,050	0,105	—	0,044	0,088
10 ²	0,111	0,108	0,067	0,110	0,019	0,057	0,081	—	0,048	0,072
10 ³	0,077	0,070	0,074	0,076	—	0,066	0,068	—	0,057	0,062
10 ⁴	0,064	0,055	0,064	0,064	—	0,064	0,064	—	0,062	0,062
10 ⁵	0,054	0,045	0,054	0,054	—	0,054	0,054	—	0,054	0,054

Примечание. θ_0 — адиабатический предел по выгоранию, вычисленный по формуле (4), θ_1^c — стационарный предел, найденный из соотношения (8), пределом считается большая из этих температур (см. [1]); θ_1 — предел по решению нестационарной задачи (5) — (7). Параметры D и μ варьируются здесь так, что комплекс $A \cdot D^2 / \mu$ остается одинаковым и равным 10⁸, т. е. меняются только размер и концентрация частиц, а размер слоя и критерий Nu остаются постоянными. Проверка — $\theta_0 < 0$.

В задаче

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial \tau'} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + A \zeta (\theta_s - \theta) \\ \frac{\partial \theta_s}{\partial \tau'} = \frac{AD}{\mu \zeta} \exp\left(-\frac{1}{\theta_s}\right) + \frac{A}{\mu \zeta^2} (\theta - \theta_s) \\ - 3 \frac{\partial \zeta}{\partial \tau'} = \frac{AD}{\mu} \gamma \exp\left(-\frac{1}{\theta_s}\right) \\ \eta = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial \eta} = 0, \quad \eta = 1, \quad \theta = \theta_1 \\ \tau' = 0, \quad \theta = \theta_s = \theta_1, \quad \zeta = 1 \end{aligned} \right\}$$

где $\tau' = \frac{\tau}{Nu}$, в качестве первого приближения примем для поля температур газа формулу (9). Такое приближение приводит к задаче, формально совпадающей с (5) — (7). Но вместо одинаковых для всего слоя температур газа и частиц в нее входят соответствующие температуры в середине слоя, а вместо параметра A $A = A \cdot Nu$.

Поступила в редакцию
25/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1969, 5, 1.
2. М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 1.