

*С. Г. Орловская, В. В. Калинин,
Т. В. Грызунова, М. И. Кирмикчи, С. В. Качан*

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

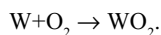
Высокотемпературное окисление и потухание металлической частицы с учетом стефановского течения

Получены выражения для концентрации кислорода, тепловых и массовых потоков с учетом стефановского течения, возникающего на поверхности металлической частицы в результате окисления ее и испарения оксидной пленки. Изучено влияние стефановского течения на период индукции, время и температуру горения частиц вольфрама различных диаметров, критические значения толщины оксидной пленки, определяющие их зажигание и потухание. Проанализирована роль тепловых механизмов в процессах зажигания, горения и потухания частицы.

Актуальность изучения процессов теплообмена и окисления металлических частиц связана с широким применением дисперсных металлических систем в различных отраслях науки и техники. При высокотемпературном окислении металлов с образованием твердой оксидной пленки и дальнейшим ее испарением с поверхности возникает гидродинамическое перемещение газообразной среды — стефановское течение [1], которое может существенно повлиять на характеристики высокотемпературных процессов [2, 3]. В специальной литературе вопросу о влиянии стефановского течения на закономерности окисления металлов и теплообмен с газами уделено недостаточно внимания.

В данной работе на примере частицы вольфрама изучено влияние стефановского течения на характеристики ее зажигания, горения и потухания в нагретом воздухе с различным содержанием кислорода.

Рассмотрим сферическую частицу вольфрама, находящуюся в среде нагретого воздуха. Предполагаем, что на поверхности частицы протекает химическая реакция окисления с образованием оксида WO_2 :



Скорость окисления, согласно параболическому закону [4], обратно пропорциональна толщине оксидной пленки:

$$W_{O_2s} = \frac{k}{h} \rho_g n_{O_2s}, \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где k — константа скорости гетерогенной химической реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; ρ_g — плотность газа (воздуха); h — толщина оксидной пленки; n_{O_2s} — относительная массовая концентрация кислорода в воздухе; T — температура частицы.

В результате решения уравнений диффузии и неразрывности для газообразных компонент получено выражение для концентрации кислорода на поверхности частицы с учетом стефановского течения:

$$n_{O_2s} = n_{O_2\infty} - P_{sf_{ev}} \left(1 + \frac{k - P_{sf_{ox}}}{h\beta} \right)^{-1}, \quad P_{sf_{ox}} = n_{O_2\infty} k, \quad P_{sf_{ev}} = n_{WO_2s} n_{O_2\infty}, \quad (2)$$

где n_{WO_2s} — относительная концентрация оксида WO_2 на поверхности частицы; $P_{sf_{ox}}$, $P_{sf_{ev}}$ — поправки на стефановское течение за счет химической реакции и испарения оксида соответственно, β — коэффициент массообмена, $\beta = \frac{D \cdot Nu}{d}$, D — коэффициент диффузии газа, d — диаметр частицы, Nu — критерий Нуссельта.

Для неподвижной частицы критерий Нуссельта $Nu=2$, для движущейся воспользуемся формулой Маршала -Ранца:

$$Nu=2+0.54 Re^{0.5}, \quad Re = \frac{Vd}{\nu_g}, \quad (3)$$

где Re — критерий Рейнольдса; V — скорость движения частицы; ν_g — кинематическая вязкость газа.

Зная концентрацию кислорода, можно с учетом (2) определить плотность химического тепловыделения:

$$q_{ch} = Q \cdot W_{O_2s} = Q \frac{k}{h} \rho_g \left(n_{O_2\infty} - P_{sf_{ev}} \left[1 + \frac{k - P_{sf_{ox}}}{h\beta} \right]^{-1} \right), \quad (4)$$

Q — тепловой эффект реакции, рассчитанный на единицу массы кислорода.

Скорость испарения оксида с поверхности частицы и теплотопери на испарение определяются выражениями:

$$W_{ev} = \frac{Sh D_{WO_2}}{d} \rho_g n_{WO_2s}, \quad q_{ev} = L_{ev} \cdot W_{ev}, \quad (5)$$

Sh — критерий Шервуда, L_{ev} — удельная теплота испарения.

Радиационный теплообмен частицы вольфрама с окружающими стенками реакционной установки описывается законом Стефана-Больцмана:

$$q_{rad} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \quad (6)$$

ε — степень черноты оксидной пленки, T_w — температура стенок реакционной установки.

Для плотности теплового потока получим выражение:

$$q_{\lambda, sf} = \alpha (T - T_g) + \frac{\xi_s}{2} \alpha (T + T_g), \quad \xi_s = \frac{U_s}{\beta} = \frac{\frac{P_{sf, ev}}{h\beta + k} - P_{sf, ox}}{n_{O_2, \infty}}}, \quad (7)$$

где ξ_s — безразмерная скорость стефановского течения, α — коэффициент теплообмена, $\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}$.

Запишем дифференциальное уравнение для изменения температуры частицы со временем:

$$\frac{1}{6} \rho_w \rho_w d \frac{\partial T}{\partial t} = q_{ch} - q_{\lambda, sf} - q_{rad} - q_{ev}, \quad T(t=0) = T_b, \quad (8)$$

c_w, ρ_w — удельная теплоемкость и плотность частицы вольфрама; T_b — начальная температура частицы.

Дифференциальное уравнение для временной зависимости толщины оксидной пленки на поверхности частицы записывается с учетом увеличения её толщины в результате окисления и уменьшения вследствие испарения:

$$\rho_{wO_2} \frac{\partial h}{\partial t} = \Omega \cdot W_{O_2, S} - W_{ev}, \quad h(t=0) = h_b, \quad (9)$$

ρ_{wO_2} — плотность оксида; h_b — начальная толщина оксида; $\Omega = \frac{M_{wO_2}}{M_{O_2}}$.

Дифференциальные уравнения (8) — (9) с учетом вышеизложенных формул описывают нестационарный тепломассообмен и кинетику окисления металлической частицы по параболическому закону с учетом испарения оксида и стефановского течения на ее поверхности.

Для движущейся частицы запишем уравнение движения с учетом сил сопротивления, тяжести и Архимеда:

$$\rho_w \frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{3}{4} \frac{\rho_g V^2}{d} \psi + g(\rho_w - \rho_g), \quad V(t=0) = V_b, \quad (10)$$

где V_b — относительная начальная скорость частицы; Ψ — коэффициент лобового сопротивления, определяется по формуле Клячко:

$$\Psi = \frac{24}{Re} + \frac{4}{Re^{1/3}}. \quad (11)$$

Результаты решения уравнений (8)-(10) для частицы вольфрама, находящейся в нагретом газе, представлены на рис. 1 в виде:

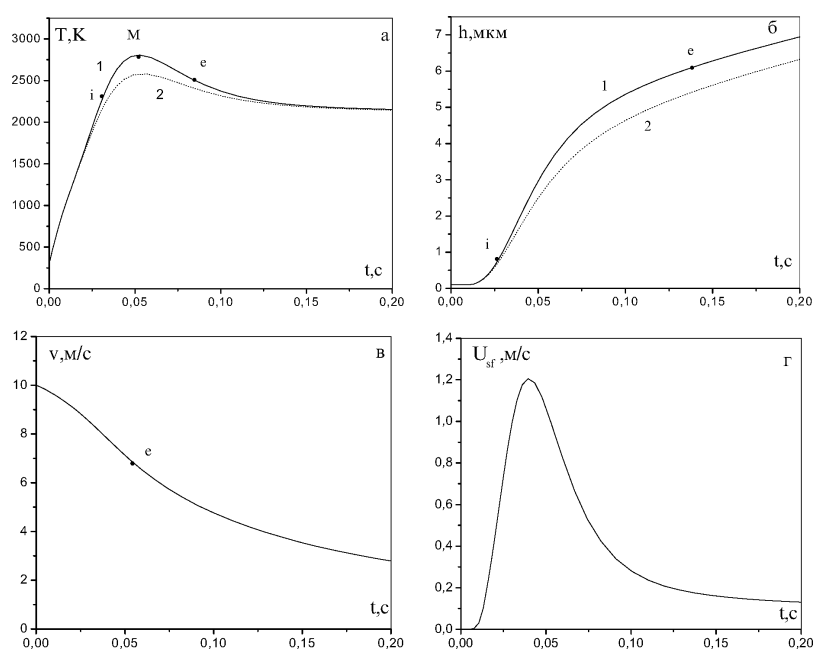


Рис. 1. Временные зависимости T , h , V , U_{sf} для движущейся частицы вольфрама при $n_{O_2\infty} = 0.5$, $T_g = T_w = 2000K$, $d = 100\mu m$, $V_b = 10$ м/с, $q_{ev} = 0$; 1 — с учетом стефановского течения ($P_{sf} \neq 0$), 2 — без учета стефановского течения ($P_{sf} = 0$)

временных зависимостей температуры, скорости частицы, толщины оксидной пленки и скорости стефановского течения на ее поверхности. Точка i характеризует момент зажигания частицы и переход в высокотемпературное состояние. На стадии высокотемпературного окисления температура частицы увеличивается и достигает максимального значения (т.М, рис.1а). В этом режиме наблюдается интенсивный рост толщины оксидной пленки на поверхности частицы (рис.1б), что в конечном итоге приводит к уменьше-

нию плотности химического тепловыделения. При достижении пленкой критического значения (t_e) происходит потухание частицы — переход в низкотемпературное состояние. После потухания наступает стадия медленного окисления частицы при температуре близкой к температуре газа. Толщина оксида на поверхности частицы при этом меняется слабо. Длительность высокотемпературной стадии — время горения определяется моментами зажигания (t_i) и потухания (t_e). Из рис. 1г видно, что скорость стефановского течения достигает максимального значения, а затем уменьшается, следуя изменению температуры частицы. В высокотемпературном режиме скорость стефановского течения достаточно велика и, так как она направлена к поверхности частицы, то это приводит к уменьшению теплового потока от частицы и, следовательно, увеличению ее температуры (рис. 1а, кривая 1). По этой же причине критическое значение толщины оксидной пленки, при которой частица потухает (h_c , рис. 1б), с учетом стефановского течения больше. Из рис. 1в видно, что к моменту потухания скорость движения частицы еще достаточно велика.

Из рисунка 1 следует, что стефановское течение приводит к увеличению критической толщины оксидной пленки, при которой частица потухает. Это является следствием увеличения концентрации кислорода на поверхности частицы, а значит и ее температуры, что ведет к росту скорости образования оксида с учетом стефановского течения.

На рис. 2 представлены результаты по влиянию стефановского течения на период индукции (t_{ind}), время и максимальную температуру горения частицы (t_{bur} , T_M), критическую толщину оксидной пленки h_c в широком интервале ее диаметров. Период индукции (время от начала прогрева до момента зажигания частицы) с учетом стефановского течения больше, чем без учета в результате увеличения времени химического разогрева частицы. Стефановское течение приводит к уменьшению времени горения частицы (рис. 2б) вследствие более высокого значения ее температуры.

Максимальная температура горения с ростом диаметра частицы уменьшается вследствие уменьшения при этом плотности химического тепловыделения и роста радиационных теплопотерь от частицы к стенкам установки.

Видно, что с ростом диаметра частицы степень влияния стефановского течения на характеристики горения увеличивается.

Таким образом, показано, что с учетом стефановского течения увеличивается период индукции и температура горения частиц, уменьшается время существования высокотемпературного режима окисления (время горения). Стефановское течение приводит к увеличению критического значения толщины оксидной пленки, определяющего потухание частицы.

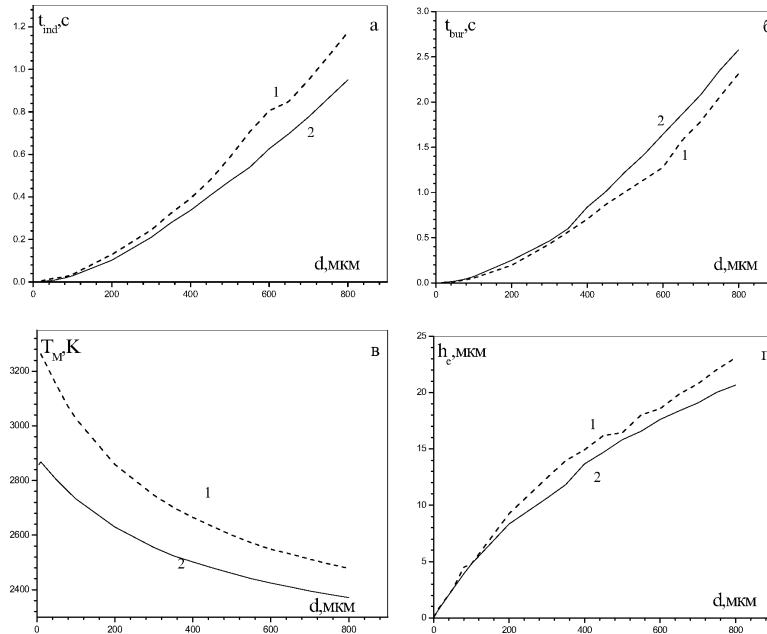


Рис.2. Зависимости t_{ind} , t_{bur} , T_M и h_c от диаметра частицы с учетом (1) и без учета (2) стефановского течения.

$$T_g = T_w = 1500 \text{ K}, \quad n_{O_2\infty} = 0.5$$

Рассмотрим стационарные режимы теплообмена и окисления частицы вольфрама в воздухе. Использование условий стационарности приводит к равенству:

$$q_{ch} = q_{\lambda, sf} + q_{rad}, \quad (12)$$

из которого получаем выражение для зависимости толщины оксидной пленки h от стационарной температуры частицы T :

$$h = \frac{k}{\beta} \left[\frac{Q\rho_g n_{O_2\infty} \beta + \alpha(T - T_g) \frac{P_{sf}}{2k}}{\alpha(T - T_g) + \varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4)} + \frac{P_{sf}}{k} - 1 \right], \quad (13)$$

где $P_{sf} = n_{O_2\infty} k$.

Разрешим уравнение (12) относительно диаметра частицы, используя его

связь с коэффициентом массообмена. Подстановка плотностей тепловых потоков в (12) приводит к квадратному уравнению относительно β :

$$\beta^2 + B\beta + C = 0, \quad (14)$$

$$B = \frac{q_{\text{rad}} - q_{\text{ch,k}}}{q_{\lambda}^*} - \frac{P_{\text{sf}}}{2h} \frac{(T + T_g)}{(T - T_g)} + \frac{k}{h} - \frac{P_{\text{sf}}}{h}, \quad C = \frac{q_{\text{rad}}}{q_{\lambda}^*} \frac{k - P_{\text{sf}}}{h},$$

$$q_{\text{ch,k}} = Q \rho_g n_{\text{O}_2 \infty} \frac{k}{h}, \quad q_{\lambda}^* = c_g \rho_g (T - T_g), \quad d = \frac{D \cdot Nu}{\beta} \quad (15)$$

Зависимости $h(T)$ при $d = \text{const}$ (формула (13) и $d(T)$ при $h = \text{const}$ (формулы (14), (15)) определяют устойчивые и критические режимы окисления вольфрамовой частицы с учетом стефановского течения.

Проанализируем зависимости $h(T)$ и $d(T)$ для частицы вольфрама, находящейся в нагретом воздухе (рис.3). Точки i и e описывают критические режимы зажигания (т. i) и потухания (т. e) частицы. Кривые до точки i и после точки e определяют соответственно низкотемпературные и высокотемпературные состояния частицы. Кривые, ограниченные критическими точками i и e , характеризуют неустойчивые критические режимы зажигания в зависимости от начальной температуры частицы.

Видно, что стефановское течение приводит к значительному увеличению температуры горения и параметров потухания вольфрамовой частицы (т. e). Из рис. 3б следует, что без учета стефановского течения происходит вырождение критических условий зажигания и потухания (т. γ).

Перейдем к анализу влияния массообмена на устойчивые и критические режимы окисления частицы вольфрама.

В таблице 1 представлены значения констант скоростей химической реакции, коэффициента массообмена и их отношения для различных диаметров частицы при зажигании, потухании и горении. Для всего интервала диаметров частиц, ограниченного диаметром вырождения d_{γ} , область протекания реакции при зажигании и потухании — кинетическая. Зажигание протекает в глубоко кинетическом режиме $k/h \ll \beta$. При горении частицы развиваются высокие температуры и наблюдается диффузионный режим окисления, особенно для крупных частиц. С увеличением размера частиц повышается критическая температура в точке i и особенно заметно понижается она в точке e . В точке вырождения критические температуры частицы при зажигании и потухании равны. Понижение температуры горения T_{bur} и критической температуры частицы T_c с ростом диаметра связано с уменьшением плотности химического тепловыделения (таблица 2), в том числе и за счет уменьшения коэффициента массообмена (таблица 1) и увеличением относительной роли теплопотерь излучением (q_{rad} , таблица 2).

Таблица 1

Влияние диаметра частицы на область протекания химической реакции окисления в критических точках и при горении частицы.

$$T_g = T_w = 1500 \text{ K}, n_{O_2, \infty} = 0.5, P_{sf} \neq 0, [d] = \text{мкм}, [h] = \text{мкм}, [T] = K, [k/h, \beta] = \text{м/с}$$

d	точка i					точка e					горение при h=0,5 мкм				
	h _i	T _i	k/h	β	k/hβ	h _e	T _e	k/h	β	k/hβ	T _{burn}	k/h	β	k/hβ	
50	1,07	1832	0,67	16	0,042	1,77	3608	9,8	33	0,29	7971	2218,3	98,6	2,2	
100	2,06	1838	0,34	7,9	0,043	3,13	3379	4,4	15,4	0,28	7720	208,2	47	4,4	
200	3,8	1850	0,19	4	0,047	5,17	3106	1,97	6,9	0,28	6911	171,8	20	8,57	
500	7,64	1894	0,1	1,6	0,067	8,76	2715	0,66	2,4	0,27	5625	113	5,9	18,9	
1000	11,3	1958	0,9	0,8	0,1	11,7	2386	0,26	1,3	0,25	4714	75,3	2,3	31,9	
d _r	точка γ														
1403	h _γ = 13.1; T _γ = 2114; (k/h) _γ = 0.12; β _γ = 1.03; (k/hβ) _γ = 0.19														

Таблица 2

Роль тепловых механизмов в процессах зажигания и потухания частицы вольфрама различных диаметров

$$T_g = T_w = 1500 \text{ K}, n_{O_2, \infty} = 0.5, [q] = \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}; [d] = \text{мкм}, P_{sf} \neq 0.$$

d	точка i			точка e		
	q _{ch} , 10 ⁶	q _{rad} , 10 ⁶	q _{rad} , 10 ⁶	q _{ch} , 10 ⁶	q _{rad} , 10 ⁶	q _{rad} , 10 ⁶
50	1.1763	1.1198	0.056	10.638	9.1452	1.4931
100	0.6257	0.5679	0.0578	5.0395	3.9014	1.1381
200	0.3524	0.2918	0.0605	2.3700	1.5705	0.7994
500	0.1952	0.1259	0.0693	0.8697	0.4248	0.4448
1000	0.1586	0.0709	0.0876	0.3874	0.1388	0.2485
d _r	(q _{ch}) _r = 0.199 · 10 ⁶ , (q _{rad}) _r = 0.064 · 10 ⁶ , (q _{rad}) _r = 0.136 · 10 ⁶					
1403	(q _{ch}) _r = 0.199 · 10 ⁶ , (q _{rad}) _r = 0.064 · 10 ⁶ , (q _{rad}) _r = 0.136 · 10 ⁶					

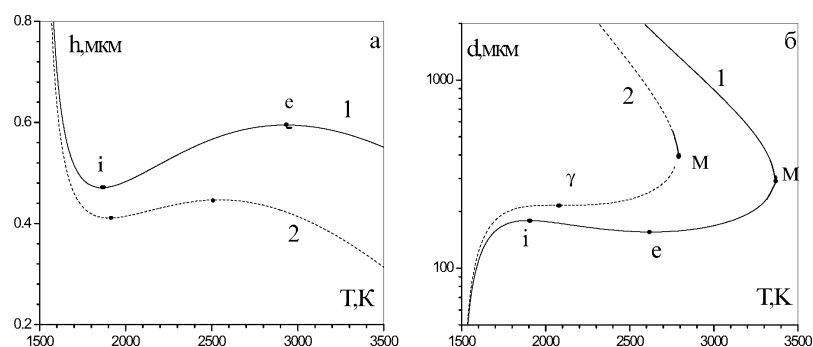


Рис. 3. Влияние стефановского течения на зависимость толщины оксидной пленки и диаметра для частицы вольфрама при концентрации $n_{O_2\infty} = 0.23$ с учетом (1) и без учета (2) стефановского течения. $T_g = T_w = 1500$ К; а) $d = 50$ мкм; б) $h = 1.5$ мкм

Рассмотрим совокупность критических точек зажигания h_i и потухания h_e для различных диаметров частиц (рис.4). Увеличение h_i и h_e с ростом диаметра связано с уменьшением коэффициента теплоотдачи и следовательно, плотности теплового потока от частицы. Одновременно с ростом диаметра увеличивается радиационный тепловой поток от частицы к стенкам установки и уменьшается плотность химического тепловыделения.

Кривые $h_i(d)$, $h_e(d)$ ограничивают три области параметров h и d , при которых процессы теплообмена и окисления протекают с различной интенсивностью:

1. Область, находящаяся ниже кривой $h_i(d)$ — область самопроизвольного перехода частиц в высокотемпературное состояние независимо от начальной температуры.

2. Область, ограниченная кривыми h_i и h_e — область гистерезиса процессов теплообмена и кинетики окисления. Переход в высокотемпературный режим возможен при увеличении начальной температуры частицы в интервале $T_i < T_b < T_e$ для соответствующей толщины оксидной пленки из интервала $h_i < h_b < h_e$.

3. Область, расположенная выше кривой $h_e(d)$ — низкотемпературная область окисления. Переход частиц с $h_b > h_e$ в высокотемпературное состояние при любых начальных температурах невозможен.

Точка γ соответствует вырождению критических режимов зажигания и потухания и ограничивает интервал диаметров и температур частиц, в котором осуществляются критические режимы.

Видно, что стефановское течение приводит к значительному увеличению критических толщин оксидных пленок, характеризующих зажигание и по-

тухание, расширению интервала $[h_1, h_c]$, в котором осуществляется гистерезис температуры частицы, увеличению параметров вырождения ($d_\gamma, h_\gamma, T_\gamma$) критических условий.

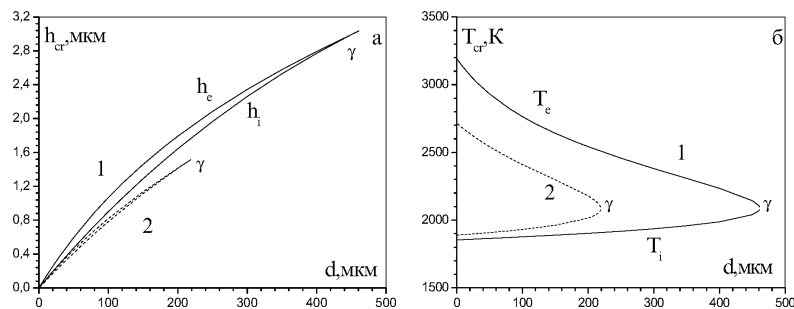


Рис. 4. Влияние стефановского течения на критические режимы окисления вольфрамовой частицы.

$$T_g = T_w = 1500 \text{ K}, n_{O_2, \infty} = 0.23. 1 — P_{st} \neq 0; 2 — P_{st} = 0.$$

Таким образом, получены аналитические выражения для зависимостей толщины оксидной пленки и диаметра частицы с учетом стефановского течения, возникающего в результате окисления частицы и испарения оксидной пленки с ее поверхности. Установлено, что стефановское течение приводит к увеличению критических толщин оксидной пленки, при которых происходит зажигание и потухание частиц вольфрама, увеличению температуры горения и уменьшению времени горения вольфрамовой частицы.

Литература

1. Блошенко В.Н., Хайкин Б.Н. О стефановском потоке при гетерогенных химических реакциях // Журнал физической химии. — 1967. — Т. XLI, №12. — С.3010 — 3016.
2. Калинин В.В., Орловская С.Г., Калинин А.И., Дубинский А.В. Тепло-массообмен углеродной частицы с воздухом при учете стефановского течения и теплопотерь излучением. // Теплофизика высоких температур. — 1996. — Т.34, №1. — С.83 — 91.
3. Калинин В.В., Орловская С.Г., Прудникова Ю.В. Влияние стефановского течения на характеристики горения движущейся углеродной частицы. // ФГВ. — 2001. — Т.37, №4. — С.41-45.
4. Кофстад П.А. Высокотемпературное окисление металлов. — М.: Мир, 1969. — 392с.

*С. Г. Орловська, В. В. Калінчак, Т. В. Гризунова,
М. І. Кірмікчі, С. В. Качан*

**Високотемпературне окиснення та затування вольфрамової частинки
з урахуванням стефановської течії.**

АНОТАЦІЯ

Отримані вирази для концентрації кисню, теплових та масових потоків з урахуванням стефанівської течії, яка виникає на поверхні металевої частинки при окисненні та випаровуванні окисної плівки. Вивчено вплив стефанівської течії на період індукції, час та температуру горіння частинок вольфраму різного діаметру, критичні значення товщини окисної плівки, які визначають її запалювання та затування. Проаналізована роль теплових механізмів в процесах запалювання, горіння та потування частинки.

*Orlovskaya S. G., Kalinchak V. V., Gryzunova T. V.,
Kirmikchi M. I., Kachan C. V.*

**High temperature oxidation and extinction of tungsten particle with
account of Stefan flux.**

SUMMARY

Expressions were obtained for oxygen, concentration, heat and mass flux with the account of Stefan flow arising due to oxide film evaporation from metal particle surface. Stefan flux influence on times of induction and burning was investigated for tungsten particles depending their diameters and oxide film thickness.