

С.Г. Орловська

Високотемпературний тепломасообмін металевих частинок з газом із рухомою поверхнею хімічних перетворень

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
65026, Одеса, Україна, (0482) 7236227

Досліджено вплив зміни діаметру окислюваної металевої частинки і випару оксиду з її поверхні на високотемпературний тепло-масообмін з газом при протіканні реакції окислення на межі фаз «метал-оксид» і «оксид-газ». Проаналізовано вплив початкового діаметр частинок і концентрації кисню в повітрі на період індукції, час і температуру горіння, критичні параметри затухання частинок зі змінним діаметром.

Ключові слова: високотемпературний тепло-масообмін, випаровування, метали, оксидні плівки на поверхні металів.

Стаття поступила до редакції 07.06.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Актуальність вивчення процесів тепло-масообміну і кінетики окислення металевих частинок пов'язана з широким застосуванням дисперсних металевих систем в різних галузях науки і техніки.

Одним з найперспективніших напрямів в створенні сучасних екологічно чистих технологій є аерозольний каталіз, заснований на синтезі і утилізації хімічних продуктів з органічних і неорганічних речовин, що містяться у відходах різних виробництв. Пошук нових дешевих катализаторів на основі оксидів металів вимагає детального вивчення механізму окислення металів при різних температурних режимах в газоподібному середовищі.

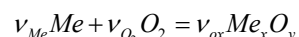
В спеціальній літературі при дослідженні високотемпературного тепломасообміну металевих частинок не враховується зміна їх діаметру внаслідок хімічних перетворень [1,2,3], а також внаслідок протікання на поверхні фазових переходів (наприклад, плавлення та випаровування оксидів). Ці явища можуть вплинути на характеристики високотемпературних процесів частинок в газовому середовищі.

Дана робота присвячена вивченню впливу вигорання металу та випару оксиду на особливості високотемпературного окислення металевих частинок при різних механізмах дифузії реагентів через оксидний шар.

I. Фізико-математичне моделювання високотемпературного тепломасообміну металевих частинок

Розглянемо високотемпературний тепло-масообмін і кінетику хімічних перетворень на поверхні металевої частинки, яка знаходиться в газовому середовищі, що містить окислювач.

Нехай на поверхні частинки протікає хімічна реакція



з утворенням оксидної плівки, яка в подальшому може чинити опір процесу взаємодії металу з окислювачем. Опір оксидної плівки різних металів найбільш чітко виражається об'ємним відношенням ξ , який є відношенням об'єму оксиду до об'єму металу, з якого цей оксид утворюється. Якщо $\xi > 1$, то плівка покриває метал щільним шаром і служить ефективною перешкодою окисленню [4]. Тоді швидкість хімічної реакції по окислювачу прямо пропорційна концентрації окислювача і обернено пропорційна товщині оксидної плівки

$$W_{O_2} = \frac{k}{h} \rho_g n_{O_2,S}, \quad k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (1)$$

де O_2 – окислювач, Me – метал, $Me_x O_y$ – оксид; v_{O_2}, v_{Me}, v_{ox} – стехіометричні коефіцієнти; k – константа швидкості гетерогенної хімічної реакції, $\frac{M^2}{c}$; k_0 – коефіцієнт дифузії реагентів через

оксидну плівку, $\frac{M^2}{c}$; E – енергія активації, Дж/моль;
 ρ_g – густина газу, $\frac{кг}{м^3}$; h – товщина оксидної
 плівки, м; n_{O_2S} – відносна масова концентрація кисню
 на поверхні реагування; R – універсальна газова
 стала, $\frac{Дж}{моль \cdot K}$; T – температура частинки, K .

Реакція окислення металу з утворенням щільного
 захисного оксидного шару може протікати за двома
 механізмами:

на межі фаз: «метал-оксид»;

на межі фаз: «оксид-газ».

По першому механізму окислюється вольфрам.
 Визначальною ланкою при окисленні є дифузія іонів
 кисню через окисну плівку до поверхні металу.
 Хімічна взаємодія металу з киснем протікає на межі
 фаз: «метал-оксид».

По другому механізму окислюється в кисні залізо
 до оксиду FeO [5]. Досліди з мітками показали, що
 при окисленні іони цих металів дифундують через
 шар оксиду до поверхні реагування.

У зв'язку з вищевикладеним введемо в розгляд
 рухому поверхню хімічного реагування S , яка, в
 першому випадку визначатиметься поверхнею
 неокисленої частинки, $S_m = \pi d_m^2$, d_m – діаметр
 металевого осередку, в другому – поверхнею
 частинки, покритої оксидом товщиною h ,
 $S_h = \pi d_h^2$, $d_h = d_m + 2h$, (рис. 1). Зовнішня поверхня
 частинки S_h також змінюється внаслідок утворення
 на ній оксидної плівки та її випаровування.

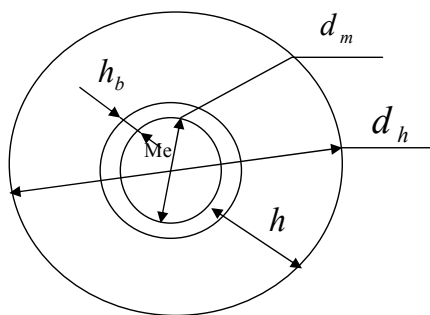


Рис. 1. Частинка металу, що окислюється

Знайдемо концентрацію кисню на поверхні
 реагування n_{O_2S} з рівності [6]:

$$S_h \beta \rho_g (n_{O_2\infty} - n_{O_2S}) = S \frac{k}{h} n_{O_2S} \rho_g, \quad (2)$$

$$\beta = \frac{ShD}{d_h}, \quad D = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \quad (3)$$

де $n_{O_2\infty}$ – відносна масова концентрація кисню в
 повітрі; β – коефіцієнт масообміну, $\frac{м}{c}$; D –

коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, $\frac{м^2}{c}$; λ_g –

коефіцієнт теплопровідності повітря, $\frac{Вт}{м \cdot K}$; c_g –

питома теплоємність повітря, $\frac{Дж}{кг \cdot K}$; Sh –

дифузійний критерій Шервуда.

Врахуємо залежність густини і коефіцієнта
 теплопровідності від температури:

$$\rho_g = \rho_{g0} (T_0 / T^*), \quad \lambda_g = \lambda_{g0} (T^* / T_0)^n, \quad T^* = \frac{T + T_g}{2},$$

ρ_{g0} , λ_{g0} – густина і коефіцієнт теплопровідності газу
 при температурі $T_0 = 273 K$, $\frac{кг}{м^3}$; $\frac{Вт}{м \cdot K}$; T_g –

температура газу, K ; T^* – характерна температура,
 при якій визначаються властивості газу, K ; $n = 0,75$
 (для повітря).

Якщо окислення протікає по першому механізму,
 то $S = S_m$ і з (2) маємо:

$$n_{O_2S} = n_{O_2\infty} \cdot \left[\frac{k}{h\beta} \cdot \left(\frac{d_m}{d_h} \right)^2 + 1 \right]^{-1}. \quad (4)$$

При окисленні на межі «оксид-газоподібний
 окислювач», $S = S_h$ і

$$n_{O_2S} = n_{O_2\infty} \left(\frac{k}{h\beta} + 1 \right)^{-1}. \quad (5)$$

Густина хімічного тепловиділення внаслідок
 реакції окислення на поверхні частинки

$$q_{ch} = QW_{O_2} = Q \frac{k}{h} \rho_g n_{O_2S}, \quad (6)$$

де Q – тепловий ефект реакції, розрахований на
 одиницю маси кисню, $\frac{Дж}{кг}$.

Запишемо диференціальне рівняння збереження
 енергії для металеві частинки, яке описує зміну її
 температури з часом внаслідок хімічного
 тепловиділення при окисленні, теплообміну з
 навколишнім газом і стінками установки, тепловтрат
 на випаровування оксиду:

$$(c_m \rho_m V_m + c_{ox} \rho_{ox} V_{ox}) \frac{\partial T}{\partial t} = S q_{ch} - S_h (q_c + q_w + q_{ev}),$$

$$T(t=0) = T_b, \quad (7)$$

$$V_m = \frac{1}{6} \pi d_m^3, \quad V_{ox} = \frac{1}{6} \pi (d_h^3 - d_m^3). \quad (8)$$

Тут c_m , c_{ox} – питома теплоємність металу і
 оксиду, $\frac{Дж}{кг \cdot K}$; ρ_m , ρ_{ox} – густина металу і оксиду,

$\frac{кг}{м^3}$; q_c , q_w , q_{ev} – густини теплових потоків
 викликаних відповідно, теплопровідністю і

конвекцією, випромінюванням, випаровуванням, $\frac{Bm}{M^2}$. Теплообмін частинки з газом і стінками реакційного устрою описуються законами Ньютона-Ріхмана і Стефана-Больцмана:

$$q_c = \alpha(T - T_g), \quad \alpha = \frac{Nu\lambda_g}{d_h}, \quad (9)$$

$$q_w = \varepsilon\sigma(T^4 - T_w^4), \quad (10)$$

В (9)-(10): α – коефіцієнт теплообміну, $\frac{Bm}{M^2 \cdot K}$;

Nu – критерій Нуссельта; ε – ступінь чорноти частинки, покритої оксидом; T_w – температура стінок реакційної установки, K .

Тепловтрати на випаровування оксидної плівки з поверхні частинки визначаються згідно формули:

$$q_{ev} = L_{ev}W_{ev}, \quad W_{ev} = \frac{D_{ox}ShM_{ox}}{d_hRT}P_{ox.s.}, \quad (11)$$

де L_{ev} – питома теплота пароутворення, Дж/кг; $P_{ox.s.}$ – тиск насиченої пари оксиду на поверхні окисленої частинки, Па; D_{ox} – коефіцієнт дифузії пари оксиду в повітрі, m^2/c ; M_{ox} – молярна маса пари оксиду, кг/кмоль; d_h – діаметр окисленої частинки.

Запишемо залежність товщини оксидної плівки, що утворюється на поверхні частинки, від часу для різних границь протікання реакції окислення.

Для випадку окислення на поверхні «метал-оксид» отримаємо:

$$\rho_{ox} \frac{dh}{dt} = W_{ox} - W_{ev}, \quad h(t=0) = h_b, \quad (12)$$

$$W_{ox} = \Omega_1 \rho_g n_{O_2S} \frac{k}{h} \left(\frac{d_m}{d_h} \right)^2 = \Omega_1 W_{O_2} \left(\frac{d_m}{d_h} \right)^2.$$

де $\Omega_1 = \frac{\nu_{ox} M_{ox}}{\nu_{O_2} M_{O_2}}$ – відношення масових

стехіометричних коефіцієнтів, M_{ox}, M_{O_2} – молярні маси оксиду і кисню, кг/кмоль.

Коли окислення йде на поверхні оксиду (метал дифундує через шар оксиду) маємо:

$$W_{ox} = \Omega_1 \rho_g \frac{k}{h} n_{O_2S} = \Omega_1 W_{O_2}. \quad (13)$$

Вигорання металу враховується рівнянням для зміни маси або діаметру металеві частинки з часом:

$$-\frac{\rho_m}{2} \frac{d(d_m)}{dt} = \Omega_2 \rho_g \frac{k}{h} n_{O_2S} \left(\frac{d_h}{d_m} \right)^2, \quad d_m(t=0) = d_b, \quad (14)$$

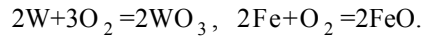
де d_b – початковий діаметр частинки без урахування оксидної плівки.

Система рівнянь (7), (12), (14) дозволяє проаналізувати тепломасообмін і кінетику окислення металеві частинки з урахуванням зміни її діаметру і товщини оксидної плівки.

II. Результати розрахунку та їх аналіз

Розглянемо високотемпературний тепло-масообмін і окислення металеві частинки, які попадають в нагріте до високої температури повітря з різним вмістом кисню.

Для спрощення задачі будемо вважати, що на поверхні частинки утворюється один оксид. Розглянемо метали вольфрам та залізо, які реагують з киснем повітря згідно наступних рівнянь:



Згідно літературних даних саме ці оксиди можна вважати основними продуктами окислення названих металів, так як при атмосферному тиску вони спостерігаються в продуктах окислення при всіх температурах і утворюють основну частину оксидного шару.

Літературні дані також вказують на те, що вольфрам реагує з киснем на межі фаз „метал-оксид” і швидкість окислення визначається дифузиею іонів кисню через шар оксиду. Залізо при утворенні оксиду FeO реагує на межі фаз „оксид-газ” і швидкість утворення окалини лімітується дифузиею іонів металу через оксидну плівку до поверхні реагування.

Врахуємо ці особливості в фізико-математичному моделюванні і аналізі отриманих результатів.

Система рівнянь (7), (12), (14) для вольфрамових і залізних частинки розраховувалась на СВМ методом Рунге-Кутта.

Проведемо аналіз отриманих результатів.

На рис. 2 представлені часові залежності температури (T), діаметру окисленої (d_h) і неокисленої (d_m) частинки, товщини оксидної плівки (h), похідної $\frac{dT}{dt}$ для частинки вольфраму в повітрі з підвищеним вмістом кисню.

Для описання теплових режимів окислення металеві частинки скористаємося методом, викладеним в [6]. Зменшення часової похідної температури частинки з часом до точки мінімуму I'

($\frac{dT}{dt} > 0, \frac{d^2T}{dt^2} = 0, \frac{d^3T}{dt^3} > 0$) (рис. 2, в) характеризує

завершення інертного нагрівання частинки газом і початок самоприскореного процесу окислення – хімічної реакції між металом і окислювачем з утворенням на поверхні плівки оксиду. Після точки I' швидкість хімічної реакції зростає, що приводить до збільшення температури частинки (рис. 2 а). В точці I

(максимум $\frac{dT}{dt} > 0, \frac{d^2T}{dt^2} = 0, \frac{d^3T}{dt^3} < 0$) відбувається

процес запалення металеві частинки, після якого вона переходить до високотемпературного стану. Таким чином, час низькотемпературної стадії – період індукції (τ_{ind}) включає продовженість стадій інертного і хімічного розігрівання металеві частинки і визначається точкою I .

Після переходу до високотемпературного стану

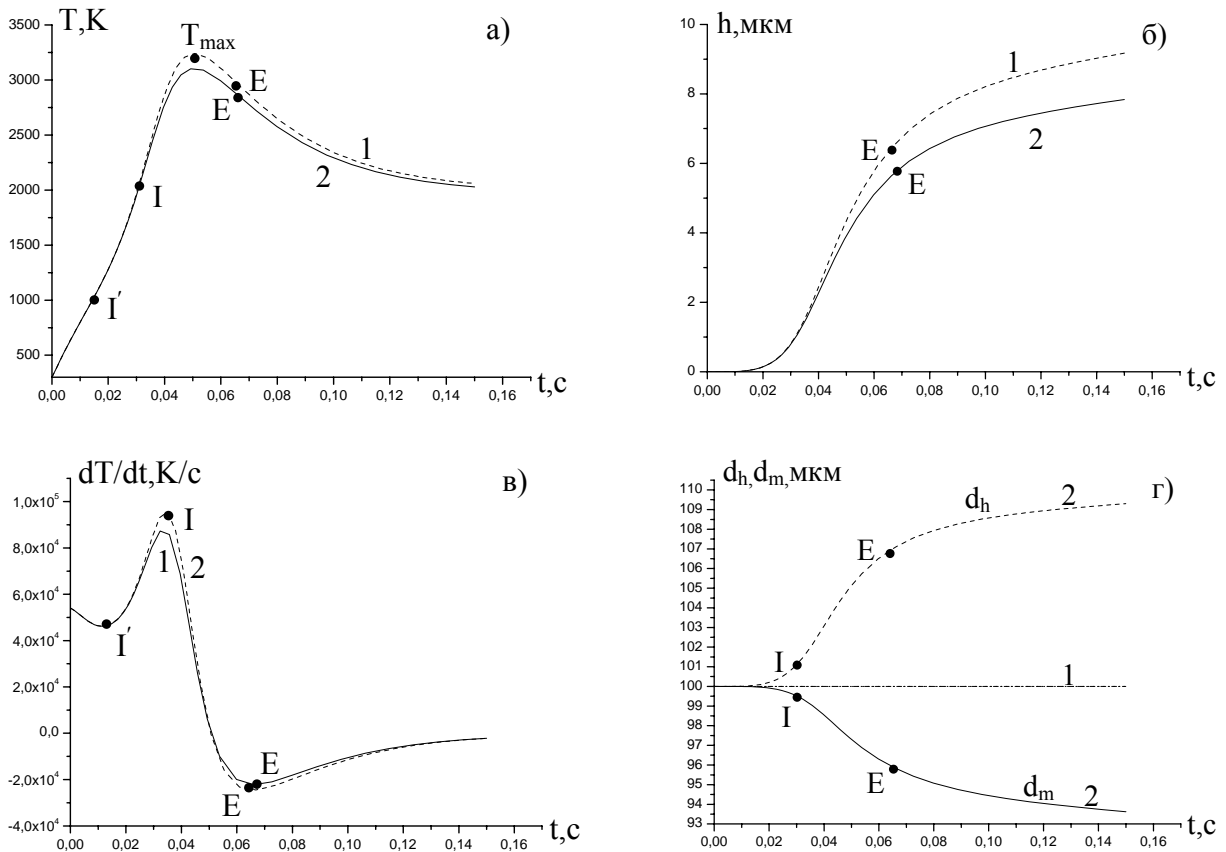


Рис. 2. Вплив зміни діаметру частинки вольфраму і товщини оксидної плівки на часові залежності $T(t)$, $h(t)$, $dT/dt(t)$, $d_m(t)$, $d_h(t)$. $d_b = 100$ мкм, $T_g = 2000$ К, $T_W = 293$ К, $n_{O_2\infty} = 0,8$. 1 – без врахування зміни діаметру ($d_h = d_m = d = const$), 2 – з врахуванням, $d = f(t)$.

швидкість хімічної реакції і температура частинки збільшуються, діаметр частинки зменшується, а товщина оксидного шару на поверхні зростає. Температура частинки досягає максимального значення (T_{max}) в момент часу, коли густина теплового потоку від частинки теплопровідністю і випромінюванням зрівнюється з густиною хімічного тепловиділення ($\frac{dT}{dt} = 0$). Збільшення товщини оксидної плівки в високотемпературному режимі приводить до зменшення швидкості окислення, а значить і густини хімічного тепловиділення.

При деяких критичних значеннях товщини оксидної плівки h^E і діаметра частинки $d^{h,E}$ відбувається затухання частинки, яке визначається умовою мінімуму $\frac{dT}{dt} > 0, \frac{d^2T}{dt^2} = 0, \frac{d^3T}{dt^3} > 0$. При цьому відбувається перехід частинки до низькотемпературного стану, в якому її діаметр і товщина оксиду практично не змінюються. Із рис. 2 г видно, що в момент затухання діаметр частинки, покритої оксидом, перевищує початковий діаметр. Таким чином, затухання металеві частинки

обумовлено зменшенням густини хімічного тепловиділення в результаті росту товщини оксидної плівки і розміру частинки.

Продовженість високотемпературної стадії – час горіння частинки (τ_{bur}) визначається часовим інтервалом між моментами запалення і затухання. Із порівняння кривих 1 і 2 випливає, що при врахуванні вигорання металу (крива 2) температура горіння нижча і товщина оксиду, утвореного на поверхні частинки, менша. В цьому випадку частинка вольфраму затухає при меншому значенні товщини оксидної плівки. Час горіння з урахуванням вигорання вольфраму збільшується.

Проаналізуємо вплив зміни діаметру частинок вольфраму на основні характеристики високотемпературного тепломасообміну: період індукції t_{ind} , час t_{bur} та максимальну температуру горіння T_{max} , критичні значення оксиду h_E при затуханні (табл.). Для всіх досліджуваних початкових діаметрів d_b урахування часової зміни $d(t)$ практично не впливає на період індукції і приводить до незначного зменшення критичного значення товщини оксиду h_E , при якому частинка затухає.

Таблиця

Вплив вигорання металу на характеристики запалення, горіння і затухання частинки вольфраму при різних початкових діаметрах. $T_g = 2000\text{ K}$, $T_W = 293\text{ K}$, $n_{O_2\infty} = 0,8$.

$d_b, \text{мкм}$	50	100	150	d
$t_{ind}, \text{мс}$	8,7	32,4	71,5	$d=f(t)$
	8,8	35	71,9	$d=const$
$t_{bur}, \text{мс}$	8,8	35,8	71,4	$d=f(t)$
	7,8	31,9	73,1	$d=const$
h_E	3,5	5,6	7,2	$d=f(t)$
	3,8	6,5	8,2	$d=const$
T_{max}, K	3506	3102	2834	$d=f(t)$
	3688	3242	2945	$d=const$

Однак, спостерігається значний вплив вигорання металу на час і температуру горіння. Для дрібних частинок (50 мкм) горіння з врахуванням зміни діаметру температура горіння зменшується приблизно на 200°C, що відповідає реальним значенням. Час горіння при цьому значно зростає.

Проаналізуємо вплив випаровування оксидного шару на високотемпературний тепломасообмін металевих частинок з газом для різних механізмів дифузії реагентів через оксидну плівку. При досягненні температурою окисленої частинки температури плавлення оксиду відбувається перехід

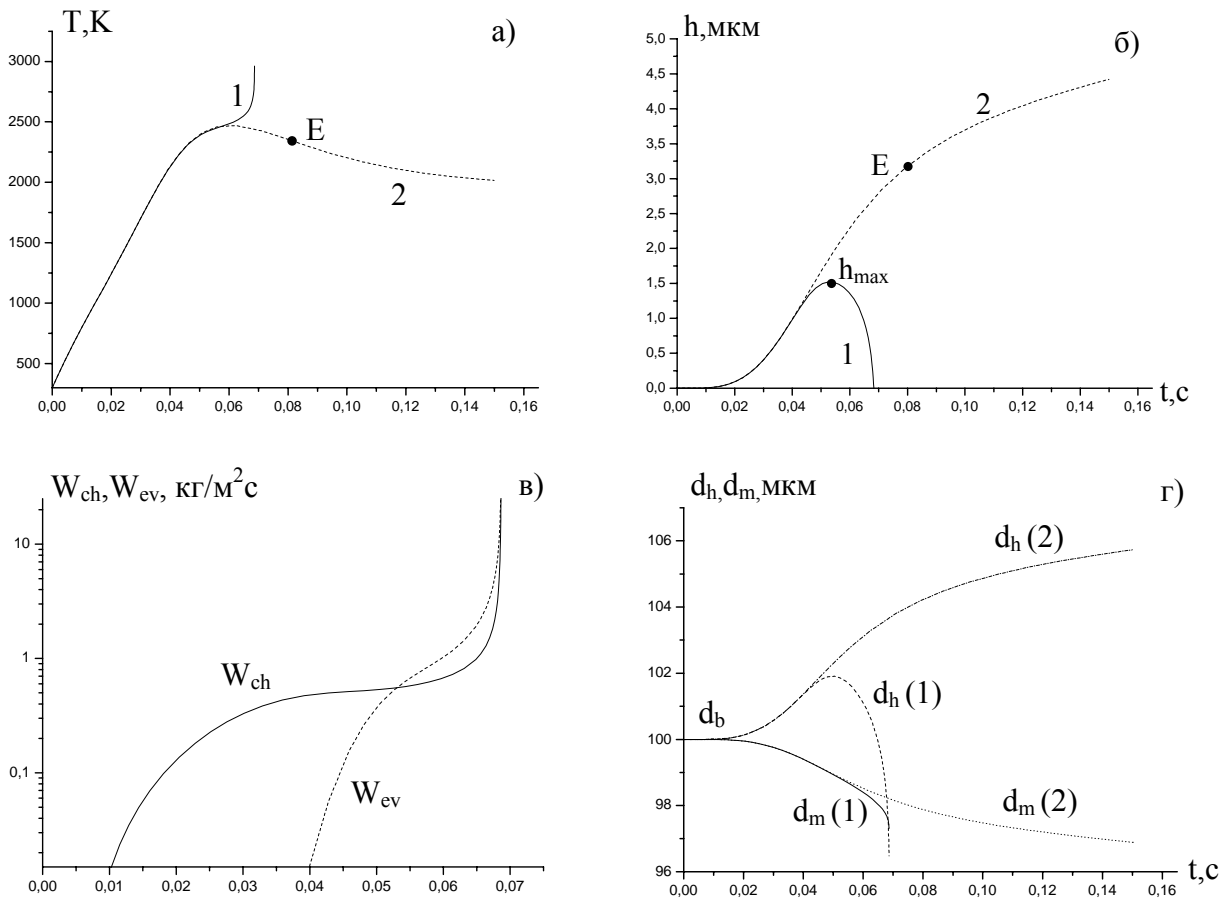


Рис. 3. Вплив випаровування оксидної плівки на високотемпературне окислення частинки вольфраму.

$$d_b = 100 \text{ мкм}, T_g = 2000 \text{ K}, n_{O_2\infty} = 0,4. 1 - W_{ev} \neq 0; 2 - W_{ev} = 0.$$

останнього в рідинний стан та зростання швидкості його випаровування з поверхні. Випаровування оксидної плівки йде з поглинанням тепла, яке виділяється в результаті хімічної реакції окислення.

На рис. 3 представлені часові залежності температури, діаметрів частинки (d_h, d_m), товщини оксиду на її поверхні, швидкостей випаровування (W_{ev}) та утворення W_{ox} оксидної плівки. З врахуванням випаровування (крива 1) товщина оксидної плівки досягає максимального значення h_{max} , де зрівнюються швидкості випаровування і наростання оксиду (рис. 3, в), і починає зменшуватись в результаті зростання швидкості випаровування. Внаслідок цього починає зменшуватись також діаметр частинки, покритої оксидом d_h (крива 1), який незабаром зрівнюється з діаметром металевого залишку d_m , коли плівка вся випарується. Зменшення товщини оксидної плівки приводить до зростання швидкості хімічної реакції, температура частинки різко збільшується (рис. 3, а, крива 1).

Для частинки вольфраму без врахування випаровування оксиду спостерігається її затухання в т. Е при досягненні товщини оксиду критичного значення h_E (рис. 3, б, крива 2).

На рис. 4 представлено залежності часу та температури горіння частинки заліза та товщини оксиду на її поверхні в залежності від початкового діаметру з урахуванням (1) і без врахування (2) випаровування. Видно, що врахування випаровування приводить до реальних значень температур горіння частинок малих діаметрів (рис. 4, б). В інтервалі початкових діаметрів $d_b = (30 \div 200)$ мкм випаровування оксиду суттєво впливає на характеристики окислення. Для початкових діаметрів $d_b > 250$ мкм випаровуванням оксидної плівки можна знехтувати.

Висновки

Розроблена фізико-математична модель високотемпературного тепломасообміну і окислення на поверхні металевих частинок в нагрітому газі із змінною з часом поверхнею хімічних і фазових перетворень.

Встановлено, що врахування вигорання металу та наростання оксидного шару на поверхні частинок вольфраму приводить до зменшення температури горіння і критичного значення товщини оксиду при затуханні та збільшення часу горіння. Для механізму

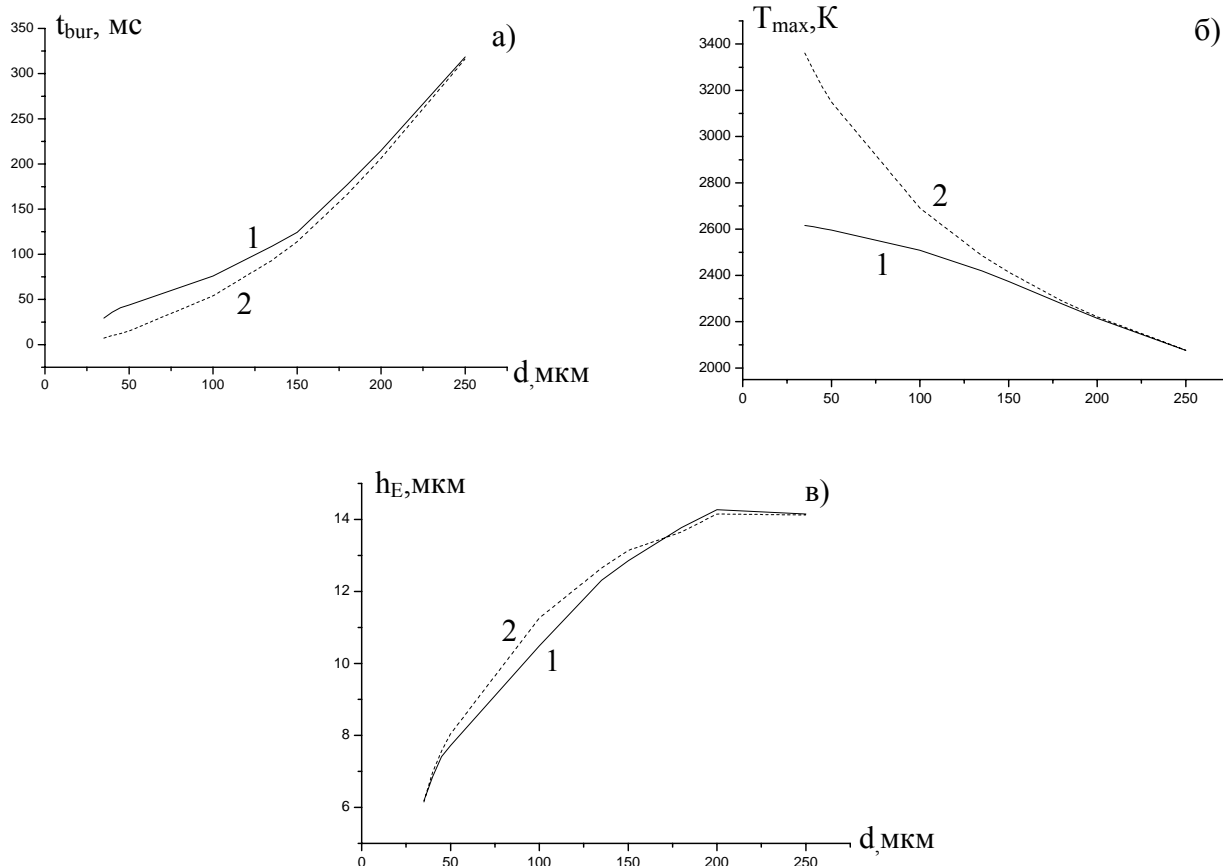


Рис. 4. Залежність часу та температури горіння, товщини оксидної плівки від початкового діаметру частинки заліза для випадку $d = f(t)$. $T_g = 2000K$, $n_{O_2\infty} = 0,8$; 1- $W_{ev} \neq 0$, 2- $W_{ev} = 0$.

окислення на поверхні «оксид-газ» (наприклад, для частинок заліза), цей вплив слабший, ніж для механізму хімічного реагування на поверхні «метал - оксид» (частинка вольфраму). Показано, що врахування випаровування оксидної плівки з поверхні частинки вольфраму приводить до появи

максимуму на залежностях $h(t)$, що пояснюється переваженням при високих температурах частинки швидкості випаровування оксиду над швидкістю його утворення.

- [1] А.Д. Марголин, В.С. Посвянский. Критические условия высокотемпературного окисления металлов // *Физика горения и взрыва*, **34**(4), сс. 30-32 (1998).
- [2] М.А. Гуревич, А.М. Степанов. Предельные условия воспламенения металлической частицы // *Физика горения и взрыва*, **4**(2), сс. 189-195 (1968).
- [3] В.В. Калинин, С.Г. Орловская, Т.В. Грызунова, Н.Н. Копыт. Высокотемпературное окисление металлов с учетом теплообмена излучением // *Физика горения и взрыва*, **38**(2), сс. 42-48 (2002).
- [4] В.Г. Мальцев, Н.Н. Мальцев, Л.Е. Кашпоров. *Основные характеристики горения*. Химия, М. 320 с. (1977).
- [5] К. Хауфе. *Реакции в твердых телах и на их поверхности*. Изд-во иностранной литературы, М. Ч.2, 275 с. (1963).
- [6] С.Г. Орловская, В.В. Калинин, Т.В. Грызунова, Н.Н. Копыт. Высокотемпературный теплообмен и кинетика окисления металлической частицы в воздухе // *Химическая физика*, **23**(3), сс. 49-55. (2004).

S.G. Orlovska

High Temperature Heat and Mass Transfer of Metal Particle with Moving Chemical Reaction Surface

*I.I. Mechnikov Odessa National University
65026, Odessa, Ukraine, (0482) 7236227*

Metal particle oxidation with account of its diameter change was investigated numerically by computer simulation. The initial diameter and oxygen concentration influence on combustion characteristics (ignition delay time, burning temperature and time, critical parameters of particle extinction) was defined.