

ОКИСЛЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ  
АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ ПЕРЕГРЕТОГО  
ВОДЯНОГО ПАРА**К. А. Авдеев<sup>1</sup>, Ф. С. Фролов<sup>2</sup>, С. М. Фролов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Тульский государственный университет  
г. Тула, Россия<sup>2</sup>ИХФ РАН  
г. Москва, Россия

Воспламенение и горение одиночных частиц алюминия в разных средах — предмет многочисленных экспериментальных и теоретических исследований. Тем не менее, анализ опубликованных работ показывает, что еще существуют нерешенные проблемы.

Одна из проблем — отсутствие четкого представления о механизме предпламенного окисления алюминия в среде водяного пара (окисление алюминия в водяном паре рассматривают как один из перспективных способов получения водорода). Во-первых, в литературе имеются кинетические данные лишь для некоторых элементарных химических реакций в узких температурных интервалах (см., например, [1, 2]). Во-вторых, имеется недопустимо большой разброс в предлагаемых значениях эффективных кинетических параметров в эмпирических законах окисления частиц алюминия. Например, в [3] отмечается, что значения эффективной энергии активации, полученные из сравнения расчетов с экспериментальными данными, лежат в пределах от 17 до 100 ккал/моль. В-третьих, нет ясности с влиянием структурных изменений в оксидной пленке на процесс воспламенения частиц. В одних работах (например, в [4]) утверждается, что доминирующее влияние на воспламенение частицы оказывает превращение аморфного оксида в более плотный кристаллический оксид, что ведет к снижению проницаемости пленки и, как следствие, уменьшению скорости окисления металла. В других работах (см., например, [5, 6]) отмечается, что коэффи-

коэффициент линейного расширения алюминия больше, чем у его оксида, и с повышением температуры частицы в плотной оксидной пленке возникают механические напряжения. При определенных условиях (размер частицы, скорость нагрева) напряжения достигают критических значений, что приводит к появлению трещин в оксидной пленке и, как следствие, к резкому снижению ее защитных свойств. В работе [7] температура, при которой оксидная пленка теряет защитные свойства, названа «переходной» температурой, и утверждается, что она является характеристикой вещества. Однако наблюдаемые зависимости предельной температуры среды, при которой воспламеняются частицы металлов, от их размеров позволяют предположить, что «переходная» температура определяется еще и условиями протекания процесса, например интенсивностью теплообмена частицы с окружающей средой [8] и режимом течения окислителя [5].

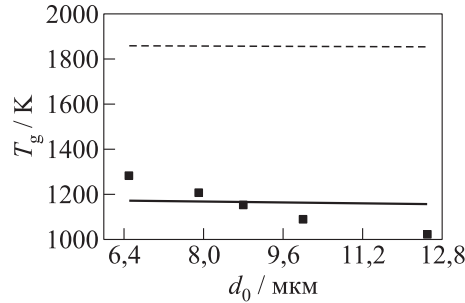
Обычно для описания воспламенения и горения частиц алюминия используют традиционные модели [9], основанные на эмпирических законах установившегося теплообмена и роста оксидной пленки. С их же помощью по экспериментальным данным определяют значения эффективных кинетических параметров в законе Аррениуса. В [10] предложена модифицированная модель воспламенения частицы алюминия в газообразном кислороде, которая учитывает нестационарный характер теплообмена и неоднородное распределение температуры внутри частицы. Полученные в [10] результаты, показали, что величины эффективных кинетических параметров и задержек воспламенения частиц алюминия, вычисленные по модифицированной модели, могут существенно отличаться от значений, полученных при помощи стандартной модели.

Цель данной работы — применить модель [10] к задаче об окислении частицы алюминия в перегретом водяном паре. Модель основана на уравнении теплового баланса частицы алюминия

$$cm \frac{d\bar{T}}{dt} = \alpha_{\text{eff}} S (T_{g\infty} - T_i) + Sq\rho_{\text{ox}} \frac{dh}{dt}; \quad \bar{T}(0) = T_0; \quad (1)$$

параболическом законе роста толщины оксидной пленки  $h$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{K}{h} e^{-E/(R_{\text{Al}}T_i)}; \quad h(0) = h_0 \quad (2)$$



**Рис. 1** Зависимость минимальной температуры воспламенения частиц алюминия в перегретом водяном паре при давлении 1 атм: точки — экспериментальные данные [11]; сплошная кривая — расчет по модели (1)–(3) при  $K = 12,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $E = 2,022 \text{ МДж/кг}$ , штриховая кривая — расчет по модели (1)–(3) при  $K = 1,90 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $E = 2,636 \text{ МДж/кг}$  [3, 11]

и связи между средней температурой  $\bar{T}$  и температурой поверхности частицы  $T_i$ :

$$\frac{T_i}{T_0} = \sum_{j=0}^3 b_j \left( \frac{\bar{T}}{T_0} \right)^j, \quad (3)$$

где  $t$  — время;  $c$  — теплоемкость материала частицы;  $m$  — масса частицы;  $\alpha_{\text{eff}} = \lambda_g (1 + \sqrt{R^2 / (\pi a_g t)}) R^{-1}$  — эффективный коэффициент теплоотдачи;  $a_g$  — температуропроводность газа;  $S$  — площадь поверхности частицы;  $T_{g\infty}$  — температура газа;  $q$  — тепловой эффект реакции, отнесенный к массе оксида алюминия;  $\rho_{\text{ox}}$  — плотность оксидной пленки;  $R_{\text{Al}}$  — газовая постоянная для алюминия;  $K$  — эффективный предэкспоненциальный множитель;  $E$  — эффективная энергия активации;  $b_j$  — коэффициенты полинома [10] ( $b_0 = 0,018809312$ ;  $b_1 = 0,9888$ ;  $b_2 = 2,311276682 \cdot 10^{-3}$ ;  $b_3 = -1,585948717 \cdot 10^{-4}$ ); индекс 0 соответствует начальным значениям.

Для определения эффективных кинетических параметров  $K$  и  $E$  в законе роста оксидной пленки задачу (1)–(3) решали численно, добиваясь наилучшего согласия с экспериментальными данными [11]. Считали, что начальная толщина оксидной пленки  $h_0 \approx 0,06d_0$  ( $d_0$  — начальный диаметр частицы). Полученные оптимальные

**Таблица 1** Эффективные кинетические параметры  $K$  и  $E$  для воспламенения одиночных частиц алюминия в перегретом водяном паре

$K, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ МДж/кг}$	$\pm \Delta E, \text{ МДж/К}$	Примечание
$1,90 \cdot 10^{-9}$	2,636	—	[3, 11]
$12,95 \cdot 10^{-9}$	2,022	0,033	Эта работа

значения  $K$  и  $E$  представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что полученное значение предэкспонента  $K$  отличается более чем в 6 раз от значения, рекомендованного в [3, 11]. На рис. 1 проведено сравнение результатов расчетов минимальной температуры воспламенения сферических частиц алюминия разного диаметра в перегретом водяном паре при значениях  $K$  и  $E$ , указанных в табл. 1. Видно, что расчет предельной температуры воспламенения по модели (1)–(3) с  $K = 12,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $E = 2,022 \text{ МДж/кг}$  значительно лучше согласуется с экспериментами [11]. Отметим, что в отличие от [11] модель (1)–(3) учитывает нестационарный характер теплообмена частицы с водяным паром и неоднородное распределение температуры внутри частицы, причем основное влияние на результат оказывает первый из названных факторов.

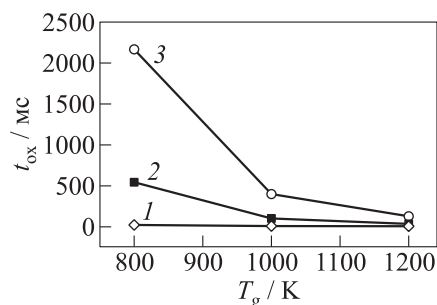
Используя модель (1)–(3) с новыми значениями кинетических параметров  $K$  и  $E$ , рассчитали время полного окисления одиночных частиц алюминия диаметром 1, 5 и 10 мкм в водяном паре при  $T_{g\infty} = 800, 1000$  и  $1200 \text{ К}$  и  $p_{g\infty} = 5, 10$  и  $15 \text{ атм}$  ( $p_{g\infty}$  —

**Таблица 2** Свойства Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Материал	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	$c, \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$
Al	225,0	1010,0	2689
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,0	775,0	3970

**Таблица 3** Параметры реакции окисления Al

Реакция	$q, \text{ МДж/кг}$	$K, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ МДж/кг}$
$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$	9,53	$12,95 \cdot 10^{-9}$	2,022



**Рис. 2** Расчетное время полного окисления частиц алюминия разного начального диаметра в перегретом водяном паре при  $p_{g\infty} = 5$  атм: 1 — 1 мкм; 2 — 5; 3 — 10 мкм

**Таблица 4** Расчетное время полного окисления  $t_{\text{ox}}$  (мс) частиц алюминия в перегретом водяном паре при разных температурах и давлениях

$T_{g\infty}$ , К	$p_{g\infty} = 5$ атм			$p_{g\infty} = 10$ атм			$p_{g\infty} = 15$ атм		
	1 мкм	5 мкм	10 мкм	1 мкм	5 мкм	10 мкм	1 мкм	5 мкм	10 мкм
800	21,76	542,20	2167,16	21,76	542,25	2167,20	21,76	542,23	2167,34
1000	<i>3,93</i>	<i>391,90</i>	<i>391,88</i>	<i>3,93</i>	<i>98,02</i>	<i>391,94</i>	<i>3,94</i>	<i>98,04</i>	<i>391,98</i>
1200	<i>1,234</i>	<b>30,78</b>	<b>123,02</b>	<i>1,234</i>	30,774	123,05	<i>1,235</i>	<b>30,779</b>	<b>123,07</b>

**Примечание:** полужирный шрифт — частица гарантировано воспламеняется и полностью выгорает; курсив — не выполняется условие достижения температуры плавления оксида (2300 К): воспламенение есть, но процесс горения подавляется оксидной пленкой и далее частица медленно окисляется; обычный шрифт — воспламенения нет, частица окисляется.

давление). Под временем полного окисления понимали время, по истечении которого 99,5% массы алюминия превращается в оксид алюминия. Все параметры расчетов представлены в табл. 2 и 3. Результаты расчетов представлены на рис. 2 и в табл. 4.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии температуры водяного пара и диаметра частицы на полное время окисления. Давление пара практически не влияет на время окисления, что согласуется с экспериментальными данными [12, 13]. Из табл. 4 следует, что при определенных условиях одиночные частицы алюминия могут воспламениться в водяном паре (наклонный

и полужирный шрифт). После воспламенения возможно два сценария развития процесса окисления. Согласно первому, вследствие роста оксидной пленки скорость реакции постепенно уменьшается и температура частицы снижается. При втором сценарии скорость окисления частицы остается высокой до завершения процесса.

Первый сценарий обусловлен тем, что частицы, помещенные в горячий пар (800–1200 К), в результате окисления не прогреваются до температуры плавления оксида алюминия (2300 К). В этом случае рост оксидной пленки приводит к снижению температуры частицы (к моменту достижения максимальной температуры поверхности частицы окисляется лишь 10%–20% ее массы) и, как следствие, к переходу от быстропротекающего процесса горения к медленному окислению.

При втором сценарии в результате окисления частица прогревается до температуры плавления оксида алюминия, т. е. выполняется условие быстрого и полного выгорания частицы металла [14], оксид которого обладает защитными свойствами.

Таким образом, в работе предложена модель окисления одиночной частицы алюминия в перегретом водяном паре и получены следующие результаты:

- (1) уточнены значения эффективных кинетических констант в параболическом законе роста оксидной пленки на частице алюминия:  $K = 12,95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $E = 2,022 \pm 0,033 \text{ МДж/кг}$ ;
- (2) показано, что время полного окисления частицы в значительной мере зависит от температуры водяного пара и от начального диаметра частицы;
- (3) установлено, что давление водяного пара практически не влияет на время полного окисления частиц;
- (4) показано, что время полного окисления частиц алюминия с начальным диаметром до 5 мкм в перегретом водяном паре с температурой выше 1200 К не превышает 30 мс.

Полученные результаты можно использовать для оценочных расчетов габаритов и режимных параметров химических реакторов

для производства водорода. В дальнейшем планируется исследовать влияние коллективных эффектов на полученные количественные характеристики процесса окисления плотной газозвеси частиц алюминия в водяном паре, в том числе с учетом детальной кинетики окисления.

Работа выполнена по Государственному контракту № 019-600.2009 по Научно-технической программе Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» на 2009–2012 гг. («Нанотехнология-СГ»), Государственным контрактам № П502 и № П1085 Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., а также при частичной поддержке РФФИ (грант 08-08-00068).

## Литература

1. Servaites J., H. Krier, J. C. Melcher, and R. L. Burton. 2001. Ignition and combustion of aluminum particles in shocked  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$  and  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  mixtures. *Combust. Flame* 125:1040–54.
2. Бекстед М. В., Лианг У., Паддупаккам К. В. Математическое моделирование горения одиночной алюминиевой частицы (обзор) // ФГВ, 2005. № 6. С. 15–33.
3. Великанова В. Л., Золотко А. Н., Копейка К. М., Полещук Д. И. Критические условия воспламенения взвеси частиц алюминия // Физика аэродисперсных систем, 1978. Вып. 17. С. 54–58.
4. Гуревич М. А., Озеров Е. С., Юринов А. А. О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия // ФГВ, 1978. № 4. С. 50–55.
5. Tao, H. 2002. Shock wave ignition of aluminum particles. *J. Phys. IV France* 12:105–12.
6. Rosenband, V. 2004. Thermo-mechanical aspects of the heterogeneous ignition of metal. *Combust. Flame* 137:366–75.
7. Глассман И., Меллор А. М., Салливан Х. Ф., Лорендео Н. М. Обзор моделей воспламенения и горения металлов. Принстонский университет, США, 1971 (пер с англ.).

8. Бойко В. М., Лотов В. В., Папырин А. Н. Воспламенение газозвесей металлических порошков в отраженных УВ // ФГВ, 1989. Т. 25. № 2. С. 67–74.
9. Фёдоров А. В., Харламова Ю. В. Воспламенение частицы алюминия // ФГВ, 2003. № 5. С. 65–68.
10. Авдеев К. А., Фролов Ф. С., Борисов А. А., Фролов С. М. Модель воспламенения частицы алюминия // В кн. Актуальные проблемы российской космонавтики: Труды XXXII Академических чтений по космонавтике. — М.: Комиссия РАН, 2008. С. 179–180.
11. Гуревич М. А., Лапкин К. И., Озеров Е. С. Предельные условия воспламенения частицы алюминия // ФГВ, 1970. № 2. С. 172–176.
12. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, В. С. Логачев, А. И. Коротков. — М.: Наука, 1972.
13. Бекстед М. В. Анализ данных по времени горения частиц алюминия // ФГВ, 2005. № 5. С. 55–69.
14. Озеров Е. С. Основы теории воспламенения газодисперсных систем. — Л.: Изд-во ЛПИ, 1978.