

УДК 536.46

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ГАЗОВЗВЕСЕЙ

А.С. Опарин, В.Г. Шевчук

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, E-mail: incomb@ukr.net

Аннотация

Предложен теоретический подход для расчёта экстремальных характеристик взрываемости (максимального давления, средней и максимальной скорости нарастания давления) аэровзвесей частиц, горящих в диффузионном режиме. Приведены расчёты для аэровзвесей частиц алюминия и магния. Проведены сопоставления с экспериментальными данными.

Ключевые слова: тепловой взрыв, газ, взвеси, давление, скорость

Введение

При сжигании газовзвесей горючих порошков в изохорных условиях (сосудах постоянного объема) появляется возможность оценить такие параметры как давление взрыва, среднюю и максимальную скорость нарастания давления [1, 2]. На сегодня еще нет достаточно надежных методов теоретического расчета этих величин. В обычных условиях они исследуются при локальной инициации процесса горения, то есть горение происходит в режиме распространения пламени по горючей смеси в условиях переменного давления, температуры, теплообмена, возможной турбулизации смеси и тому подобное, что делает задачу теоретического моделирования слишком сложной. Возникает потребность оценивать экстремальные значения этих величин, что формирует представление о верхней границе технологически опасных значений

$$P_{\max}, \left(\frac{dP}{dt} \right), \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max}.$$

Основными признаками экстремальных условий согласно [3] являются:

1. Одновременное протекание процессов во всем объеме (то есть в режиме теплового взрыва). Это условие оправдано в том случае, когда время распространения пламени по всему объему намного меньше, чем характерное время достижения максимального давления. Например, в случае газовзвеси титана в камере объемом 4 л время достижения P_{\max} составляет ~0,16 с, а время распространения пламени - ~0,025 с [8].

2. Условие адиабатичности, когда время распространения волны горения намного меньше, чем характерное время теплоотдачи за пределы системы. С увеличением размера системы, то есть с уменьшением отношения поверхности теплоотдачи к объему горючей смеси, происходит приближение к адиабатичности.

3. Отсутствие в системе клапанов сброса давления.

В вышеупомянутых условиях можно провести оценку взрывных характеристик. Для газовзвесей, частицы которых реагируют в кинетическом режиме, для которого характерен степенной закон окисления, такая задача реализована в [3]. В данной работе аналогичные исследования проведены для газовзвесей, частицы которых горят в диффузионном режиме.

Максимальное давление взрыва P_{\max}

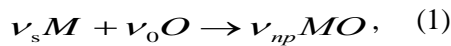
В адиабатических условиях, когда теплоотдачей из системы можно пренебречь, максимальное давление взрыва является термодинамической характеристикой (а не динамической) и будет одинаковым, как в случае объемного взрыва, так и в случае волнового развития процесса. Оно определяется величиной максимального разогрева смеси, чему отвечает выгорание горючего (в бедных по содержанию горючего в сравнении со стехиометрическим составом) или окислителя (в сверхстехиометрических составах). Кроме того, максимальное давление зависит от количества газа, который выделяется (в случае горючих, которые образуют газообразные продукты реакции) и (или) поглощаются, как это имеет место, например, для металлов, которые образуют конденсируемые окислы.

Таким образом, P_{\max} обусловлено только

термодинамическими свойствами горючей смеси и не зависит собственно от механизма горения отдельной частицы.

То есть P_{max} может быть установлено из совместимого рассмотрения равнений теплового и массового баланса в реагирующей газозвеси.

Запишем стехиометрическое уравнение реакции в виде



где символы M, O, MO относятся соответственно к горючему, окислителю и продуктам реакции.

Определим $\beta_{cm} = \frac{\nu_o \mu_o}{\nu_s \mu_s}$ - стехиометрический коэффициент реакции, который представляет массу окислителя, расходуемого на единицу массы горючего, а μ_i - молекулярные веса компонентов.

Скорость выгорания частицы горючего связана с текущим значением концентрации окислителя в объеме уравнением массового баланса. В случае диффузионного режима горения:

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{1}{\beta_{cm}} W_p C_{O_2} 4\pi r^2, \quad (2)$$

где m - масса частицы, W_p - константа скорости реакции по окислителю, r - текущий радиус частицы (предполагается гетерогенный характер режима ее горения). Текущая концентрация окислителя в объеме:

$$C_{O_2} = C_{O_2}^0 - [m_0 - m(t)] \beta_{cm} n, \quad (3)$$

где $C_{O_2}^0$ - начальная концентрация окислителя, m_0 - начальная масса частицы (газовзвесь считается монодисперсной), n - численная концентрация частиц.

Закон сохранения энергии имеет вид:

$$f \frac{dT}{dt} = -qn \frac{dm}{dt}, \quad (4)$$

где q - тепловой эффект реакции в расчете на единицу массы горючего;

$$f = c_s m_0 n + c_V^{N_2} C_{N_2} + c_V^{O_2} C_{O_2} = const$$

- объемная теплоемкость смеси, которая счи-

тается постоянной; $c_s, c_V^{N_2}, c_V^{O_2}$ - теплоемкости горючего, инертного газа, (для определенности азота) и окислителя. Согласно (4) температура газозвеси определяется уравнением:

$$T = T_0 + \frac{qn}{f} (m_o - m), \quad (5)$$

где T_0 - начальная температура смеси. Максимальная температура

$$T_{max} = T_0 + \frac{qn}{f} (m_o - m^*), \quad (6)$$

где $m^* = m_o - \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm} n}$ - количество горючего, которое осталось в частице (в случаях избытка или стехиометрии горючего с окислителем $m^* = 0$).

В соответствии с законом Дальтона максимальное давление, которое получается в результате сгорания газозвеси, имеет вид:

$$P_{max} = RT_{max} \left\{ \frac{C_{N_2}}{\mu_{N_2}} + \frac{C_{O_2}^K}{\mu_{O_2}} + \frac{C_{np}^K}{\mu_{np}} \right\}, \quad (7)$$

где C_{N_2} - остается неизменной, $C_{O_2}^K$ - конечная концентрация окислителя, C_{np}^K - конечная концентрация продуктов, которую необходимо учитывать только в случае, когда продукты реакции являются газообразными.

Нетрудно заметить, что

$$C_{np}^K = (C_{O_2}^0 - C_{O_2}^K) \beta_{np}, \quad (8)$$

где β_{np} - стехиометрический коэффициент продуктов реакции.

Если учесть, что:

$$m_o - m^* = \begin{cases} m_o, & \text{- избыток окислителя} \\ \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{ст} n}, & \text{- недостаток окислителя} \end{cases}$$

и соответственно:

$$\begin{cases} B = m_0 n < \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm}} - \text{избыток окислителя} \\ B \geq \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm}} - \text{недостаток окислителя (или стехиометрия)}, \end{cases} \quad (9)$$

тогда

$$C_{O_2}^K = \begin{cases} C_{O_2}^0 - \beta_{cm} B, & B < \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm}} \\ 0, & B \geq \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm}} \end{cases} \quad (10)$$

и

$$C_{np}^K = \begin{cases} 0, & \text{если продукты конденсированы} \\ \beta_{np} (C_{O_2}^0 - C_{O_2}^K), & \text{если продукты газообразные.} \end{cases} \quad (11)$$

С учетом:

$$\frac{C_{O_2}^K}{\mu_{O_2}} + \frac{C_{np}^K}{\mu_{np}} = \frac{C_{O_2}^K}{\mu_{O_2}} + \frac{(C_{O_2}^0 - C_{O_2}^K)}{\mu_{np}} \beta_{np} = C_{O_2}^K \left(\frac{1}{\mu_{O_2}} - \frac{\beta_{np}}{\mu_{np}} \right) + \frac{C_{O_2}^0}{\mu_{np}} \beta_{np}, \quad (12)$$

в случае $B < \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm}}$ можно получить:

$$P_{\max} = \begin{cases} R \left(T_0 + \frac{qB}{f} \right) \left[\frac{C_{N_2}}{\mu_{N_2}} + (C_{O_2}^0 - B\beta_{cm}) \left(\frac{1}{\mu_{O_2}} - \frac{\beta_{np}}{\mu_{np}} \right) + \frac{C_{O_2}^0}{\mu_{np}} \beta_{np} \right], & \text{если газообразные продукты} \\ R \left(T_0 + \frac{qB}{f} \right) \left[\frac{C_{N_2}}{\mu_{N_2}} + \frac{(C_{O_2}^0 - B\beta_{cm})}{\mu_{O_2}} \right], & \text{если конденсированные продукты.} \end{cases} \quad (13)$$

В случае $B \geq \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm}}$

$$P_{\max} = \begin{cases} R \left(T_0 + \frac{qC_{O_2}^0}{f\beta_{cm}} \right) \left(\frac{C_{N_2}}{\mu_{N_2}} + \frac{C_{O_2}^0}{\mu_{np}} \beta_{np} \right), & \text{если газообразные продукты} \\ R \left(T_0 + \frac{qC_{O_2}^0}{f\beta_{cm}} \right) \cdot \frac{C_{N_2}}{\mu_{N_2}}, & \text{если конденсированные продукты.} \end{cases} \quad (14)$$

Соотношение (13)-(14), в общем, решают поставленную задачу. Заметим также, что, в зависимости от физико-химических параметров горючего, возможны различные уточнения найденных соотношений, учетом фазовых превращений (плавление и испарение горючего,

которое не прореагировало, в случае $B \geq \frac{C_{O_2}^0}{\beta_{cm}}$).

Так, например, учет испарения материала, который не прореагировал дает:

$$T_{\max} = T_0 + \frac{qn(m_0 - m^*)}{f} - \frac{q_{исп} m^* n}{f} \quad (15)$$

а в выражении (13) для P_{max} дополнительно появляется составляющая

$$P_1 = \frac{m^* n R T_{max}}{\mu_s} \quad (16)$$

Пример конкретных расчётов P_{max} , согласно (13-16), приведен в таблице 1. Отметим, что для конкретных расчётов целесообразно для T_{max} и доли газообразных продуктов сгорания γ необходимо использовать термодинамические расчёты [4].

Таблица 1 Расчётные значения P_{max}

вещество	B, г/м ³	T _{max}	γ	P _{max} , 10 ⁵ Н/м ²
Mg	200	2500	0,8	9,3
	300	2960	0,77	11,8
	500	3000	0,72	12,9
	700	2940	0,71	14,7
	1000	2700	0,7	17,3
Al	200	3200	0,75	10,9
	300	3500	0,7	11,5
	500	3200	0,77	12,6
	700	2600	0,83	8,7
	1000	2350	0,9	7,8

Максимальные значения P_{max} близки к экспериментальным данным [1, 2, 5, 6]. Однако, систематические исследования зависимости P_{max} от концентрации горючего по крайней мере для металлических пылей, для которых хорошо известны исходные физико-химические характеристики, практически не проводились.

Средняя скорость нарастания давления $\left(\frac{dP}{dt}\right)$.

Если определение P_{max} не является особенно сложным, то расчет средней скорости нарастания давления $\left(\frac{dP}{dt}\right)$ и максимальной

скорости нарастания давления $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max}$ существенно более сложен, поскольку требует учета динамики процесса горения частиц и времени сгорания частиц t_s .

Действительно,

$$\left(\frac{dP}{dt}\right) = \frac{P_{max} - P_0}{t_s} \quad (17)$$

и для расчета этой величины необходимо конкретизировать механизм горения частицы.

В дальнейшем предполагаем в диффузионный режим горения частиц [7]. Тогда

$$-\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 \frac{\beta}{\beta_{cm}} C_{O_2} \quad (18)$$

Здесь коэффициент массообмена β в случае неподвижной относительно газа частицы равен:

$$\beta = \frac{Nu_D D}{2r} = \frac{D}{r} \quad (19)$$

Тогда, с учетом

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 \rho_s \frac{dr}{dt}, \quad (20)$$

процесс горения можно описать уравнениями массового баланса для горючего окислителя:

$$\begin{cases} \rho_s \frac{dr}{dt} = -\frac{D C_{O_2}}{r \beta_{cm}} \\ C_{O_2} = C_{O_2}^0 - \frac{4}{3} \pi \rho_s \beta_{cm} n (r_o^3 - r^3), \end{cases} \quad (21)$$

или

$$r \frac{dr}{dt} = -\frac{D}{\rho_s \beta_{cm}} \left[C_{O_2}^0 - \frac{4}{3} \pi \rho_s \beta_{cm} n (r_o^3 - r^3) \right] \quad (22)$$

Интегрируя выражение(22), можно получить:

$$\int_r^{r_o} \frac{r dr}{C_{O_2}^0 - \frac{4}{3} \pi \rho_s \beta_{cm} n (r_o^3 - r^3)} = -\frac{D}{\rho_s \beta_{cm}} \int_0^{t_s} dt. \quad (23)$$

Введем начальную массовую концентрация горючего:

$$B = \frac{4}{3} \pi \rho_s n r_o^3 \quad (24)$$

Тогда (23) принимает вид:

$$\frac{r_0^2}{B\beta_{cm}} \int_r^{r^*} \frac{\left(\frac{r}{r_0}\right) d\left(\frac{r}{r_0}\right)}{\frac{C_{O_2}^0}{B\beta_{cm}} + \left[\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 - 1\right]} = -\frac{D}{\rho_s \beta_{cm}} \int_0^{t_2} dt. \quad (25)$$

Вводя:

$$A = \frac{C_{O_2}^0}{B\beta_{cm}}, \quad x = \frac{r}{r_0}, \quad a^3 = 1 - A, \quad (26)$$

запишем выражение (25) в виде:

$$\int_1^{x^*} \frac{x dx}{x^3 - a^3} = -\frac{DBt_2}{\rho_s r_0^2}. \quad (27)$$

В случае избытка окислителя частица сгорает полностью и $x^* = 0$.

Тогда

$$t_r = \frac{r_0^2 \rho_s}{DB} \left\{ \frac{1}{6a} \ln \frac{a^2 + a - 1}{(a - 1)^2} - \frac{1}{a\sqrt{3}} \left[\frac{\pi}{6} - \arctg \frac{2 + a}{a\sqrt{3}} \right] \right\}. \quad (28)$$

Время горения индивидуальной частицы в безграничной окисляющей среде (его легко получить из (18)):

$$\tau_2^0 = \frac{\rho_s r_0^2 \beta_{cm}}{2DC_{O_2}^0}. \quad (29)$$

Тогда выражение (28) записывается следующим образом:

$$t_r = \frac{\tau_2^0 2C_{O_2}^0}{B\beta_{cm}} \left\{ \frac{1}{6a} \ln \frac{a^2 + a - 1}{(a - 1)^2} - \frac{1}{a\sqrt{3}} \left[\frac{\pi}{6} - \arctg \frac{2 + a}{a\sqrt{3}} \right] \right\}. \quad (30)$$

Зависимость безразмерного времени сгорания t_r/t_r^0 от начальной массовой концентрации для случая горения частиц магния графически показана на рис. 1.

Можно отметить, что при $B \rightarrow B_{ct} (a \rightarrow 0)$ время полного сгорания в диффузионном режиме $t_2 \rightarrow \infty$. При этом, стоит помнить, что физическое потухание частиц при выгорании окислителя будет предшествовать времени полного выгорания окислителя t_2 , то есть отмеченное стремление $t_2 \rightarrow \infty$ является математическим, а не физической границей при $B \rightarrow B_{ctex}$. То есть найденным соотношением можно пользоваться только при $B < B_{ctex}$.

При $B \geq B_{cm}$ необходимо использовать численное интегрирование исходной системы уравнений.

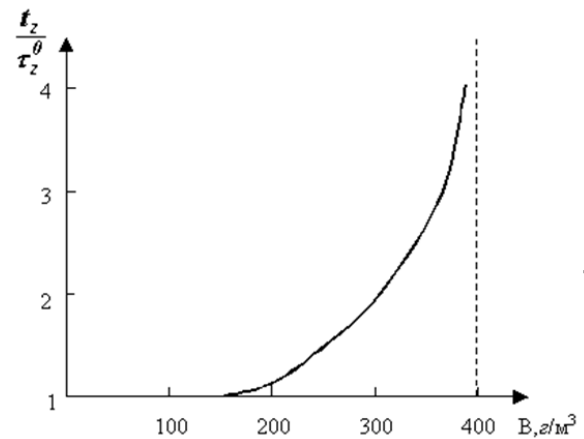


Рис.1 – Зависимость безразмерного времени сгорания от массовой концентрации горючего

Максимальная скорость нарастания давления $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max}$

В случае диффузионного режима горения максимальная скорость гетерогенного вы-

горения частицы, которая и соответствует $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$, достигает при $r = r_0$ [7], т.е.:

$$-\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\max} = 4\pi r_0^2 \frac{DC_{O_2}^0}{\beta_{cm} r_0} = 4\pi r_0 \frac{DC_{O_2}^0}{\beta_{cm}}. \quad (31)$$

Тогда максимальная скорость нарастания давления $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ равна:

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} = \left\{ \frac{C_{N_2}}{\mu_{N_2}} + \frac{C_{O_2}}{\mu_{O_2}} \right\} \frac{Rqn}{f} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\max} = - \left\{ \frac{C_{N_2}}{\mu_{N_2}} + \frac{C_{O_2}}{\mu_{O_2}} \right\} \frac{3BRqDC_{O_2}^0}{f \rho_s \beta_{CT} r_0^2}. \quad (32)$$

То есть скорость роста давления принимает максимальное значение в начальный момент выхода горения частиц на диффузионный режим и при заданном B тем больше, чем больше $C_{O_2}^0$ и меньше r_0 . Если частица горит в парофазном режиме, подвод окислителя осуществляется к поверхности зоны горения радиусом $r_2 = kr_0$, в несколько раз превышающем размер самой частицы. В этом случае в выражение (31) вместо r_0 необходимо подставить r_2 и, соответственно, правую часть выражения (32) умножить по k .

Примеры расчёты для пылей Al и Mg с $r_0 = 7,7$ мкм приведены в таблице 2:

Таблица 2 Расчётные значения $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$

B, г/м ³	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$, 10 ⁶ Па/с	
	Al	Mg
300	14,0	21,5
500	20,6	31,3
800	28,0	42,0
1000	32,0	47,3
1100	33,6	46,7

Поскольку объёмную теплоёмкость взвеси можно представить в виде $f = c_s B + c_g \rho_g$, где $c_g \rho_g$ - объёмная теплоёмкость газового компонента, то из (32) (если взять производную по B и приравнять её нулю), следует, что максимальное значение $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$

достигается при значениях концентрации горючего $B_{\max} = \frac{c_g \rho_g}{c_s}$, в несколько

раз превышающих стехиометрические. Например, для пылевоздушных смесей магния $B_{\max}^{Mg} = 1,05$ кг/м³, алюминия $B_{\max}^{Al} = 1,23$ кг/м³,

железа $B_{\max}^{Fe} = 3,23$ кг/м³, циркония $B_{\max}^{Zr} = 5,23$ кг/м³, угля $B_{\max}^C = 1,27$ кг/м³.

Для алюминия указанное значение хорошо согласуется с экспериментальными данными, приведёнными в [6], где для B_{\max}^{Al} приведено значение 1,25 кг/м³. Отметим также, что в этой работе приведены результаты систематических экспериментальных данных по зависимости $P_{\max}(B)$ и $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ для наночастиц алюминия (размером 35, 75 и 100 нм) и обычного алюминия (размеры частиц не приводятся). Основные тенденции соответствуют вышеприведённым теоретическим оценкам. Однако, абсолютные значения могут отличаться в 2-4 раза.

Причин этому может быть несколько. Во-первых, расчетные значения дают максимально возможные значения взрывных характеристик. Во-вторых, экспериментальные данные различных авторов [1,2,5,6,8] дают для алюминия значения, отличающиеся в несколько раз.

Анализировать эти данные крайне затруднительно, поскольку зачастую не приводятся все параметры взвеси (размер, концентрация, форма частиц, характеристики пневмоимпульса, время задержки воспламенения, степень заполнения реакционного объёма и т.д.). Условия создания взвеси могут существенно сказываться на реализуемых параметрах взрыва. Например, в [6] данные по P_{\max} и $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ для нанодисперсных порошков алюминия, размеры которых изменялись в 2-3 раза, практически совпадают. Причина этого, по нашему мнению, заключается в сильной агломерации частиц в облаке, так что практически сгорает газовзвесь мелких конгломератов.

Выводы

Таким образом, систематически экспериментальные исследования зависимости P_{\max} , $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$ от концентрации и размера частиц, для различных горючих пылей, являются крайне необходимыми для объективизации их физической сущности.

Литература

1. ГОСТ-12.1.041. Система стандартов безопасности труда. Пожароопасность горючих пылей. М., 2011, - 45 с.
2. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средств их тушения. Справочник под редакцией А.Н. Баратов.
3. Черненко Е.В., Розенбанд В.И. Расчет экстремальных характеристик горения взвесей металлических порошков при их самовоспламенении, ФГВ, 1980, т.16, №6, с. 3-10.

4. Трусов Б.Г. «Астра. Моделирование химических и фазовых равновесий». М. 1989, - 36 с.

5. «Dust Explosions in the Process Industries» Rolf.k.Eckhoff.Butterworth-Heinemann.1997.- 650 с.

6. Б.-Цю Линь, В.-С. Ли, Ч.-ЦЗ. Чжу. Экспериментальное исследование характеристик взрыва смеси наночастиц алюминия и воздуха. Физика горения и взрыва. т.46, № 6, 2010, с. 73-77.

7. А.Е. Сидоров, Е.Н. Кондратьев, Л.В. Бойчук, В.Г. Шевчук. Горение алюминиевой пыли при больших концентрациях горючего// Горение и плазмохимия, 2005, Г.3. №3. с. 221-226.

8. Недин В.В., Нейков О.Д., Алексеев А.Г., Кривцов В.А. Взрывоопасность металлических порошков. Киев. Наукова думка, 1971,- 118 с.

Дата поступления 25 августа 2012 г.

EXTREME CHARACTERISTICS OF THERMAL EXPLOSION OF GAS PARTICLE SUSPENSIONS

Oparin A.S, Shevchuk V.G.

I.I. Mechnikov Odessa National University, E-mail: incomb@ukr.net

Abstract

The theoretical approach for calculation of extreme characteristics of the explosion (the maximal pressure, average and maximum rate of pressure rise) of gas particles suspensions that burning in the diffusion regime is proposed. The calculations for the gas particles suspension of aluminum and magnesium and comparison with experimental data were performed.

ГАЗӨЛШЕМДІ ЗАТТАР ЖАРЫЛЫСЫНЫҢ ЭКСТРЕМАЛДЫ СИПАТТАМАЛАРЫ

А.С. Опарин, В.Г. Шевчук

И.И. Мечников атындағы Одесса ұлттық университеті

Аннотация

Диффузия режимінде жанатын аэроөлшемді бөлшектердің жарылуының экстремалды сипаттамаларының (максималды қысым, қысымның орташа және максималды өсу жылдамдығы) есептеуге арналған теориялық тәсілі ұсынылған. Алюминий мен магний аэроөлшемді бөлшектеріне арналған есеп келтірілген.