

تحلیل عددی سینتیک احتراق ذرات آلومینیوم و بخار آب

مهدی بیدآبادی^۱، محمد صدیقی^۲، فرشید شریفی نژاد^۳

تهران - نارمک - دانشگاه علم و صنعت ایران - دانشکده مکانیک - آزمایشگاه تحقیقاتی احتراق
m_sedighi@just.ac.ir

چکیده

در تحقیق حاضر، پس از بررسی پتانسیل واکنش آلومینیوم و بخار آب توسط تحلیل تعادلی، با استفاده از زیرمکانیزمهای موجود، سینتیک واکنش برای رسیدن به حالت تعادل مورد بررسی قرار گرفته است. براساس نتایج بدست آمده از هر دو تحلیل تعادلی و سینتیک، دمای تعادل در حالت استوکیومتریک در حدود 3500 K می باشد. اما محصولات اصلی واکنش براساس تحلیل تعادلی H_2 ، H و $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ بوده و براساس تحلیل سینتیک H_2 ، H ، Al_2O و AlO می باشد که اختلاف نتایج دو روش، از در نظر گرفتن تنها واکنشهای فاز گازی در تحلیل سینتیک و عدم وجود جزء Al_2O_3 در فاز گازی ناشی می گردد.

واژه‌های کلیدی: سینتیک - احتراق ذرات - آلومینیوم - بخار آب.

۱- مقدمه

ذرات جامد فلزی بدلیل انرژی احتراق بسیار زیاد همواره مورد توجه بوده و در میان آنها عنصر آلومینیوم بدلیل گرمای زیاد واکنش و در دسترس بودن، بعنوان عاملی مهم در کاربردهای احتراقی شناخته می شود. احتراق ذرات آلومینیوم در محیطهای اکسیدکنندگی H_2O از دو جهت قابل توجه می باشد. اولاً در محصولات احتراقی سوخته‌های فسیلی، درصد ناچیزی از اکسیژن برای واکنش با ذرات آلومینیوم حضور داشته و لذا H_2O و CO_2 بعنوان اکسیدایزرها غالب برای ذرات آلومینیوم عمل می نمایند. ثانیاً در تعدادی از سیستمهای احتراقی محدودیت دسترسی به اکسیژن وجود دارد که از آن جمله می توان به پیشرانه زیردریایی‌ها اشاره نمود که در آن آب دریا بدلیل در دسترس بودن، نقش اکسیدایزر را بجای هوا ایفا می کند. در هر صورت هنوز مشخصات احتراقی واکنش آلومینیوم با H_2O چندان شناخته شده نبوده و نیاز به تحقیقات بیشتری برای پی بردن به جزئیات واکنشها می باشد. در ادامه با استفاده از اطلاعات موجود، سینتیک واکنش آلومینیوم با اکسیدایزر H_2O مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- تحلیل تعادلی سیستم $\text{Al-H}_2\text{O}$

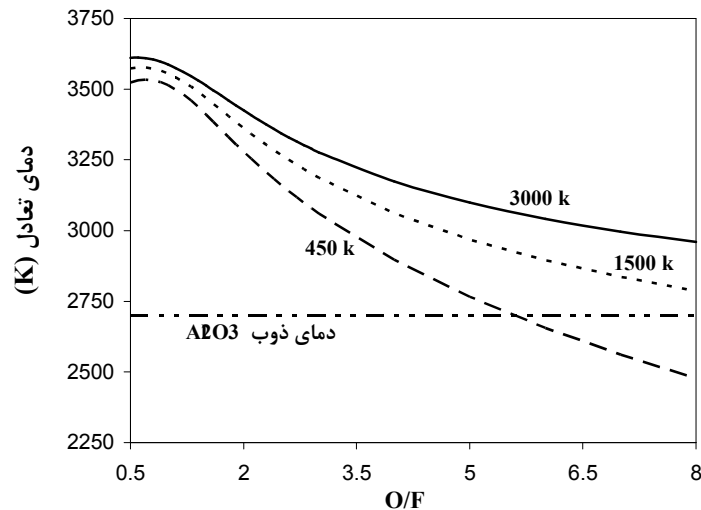
به منظور تحلیل تعادلی سیستم $\text{Al-H}_2\text{O}$ ، پتانسیل تئوری واکنش آلومینیوم و بخار آب، توسط نرم افزار NASA's CEA مورد ارزیابی قرار گرفته است [۱]. تحلیل‌های انجام شده در این تحقیق در شرایط فشار محیط (فشار اتمسفریک) صورت پذیرفته است. احتراق $\text{Al-H}_2\text{O}$ در فشار و دمای بالا به راحتی صورت می پذیرد و در شرایط فشار محیط انجام احتراق آب و

۱- استادیار دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- عضو هیأت علمی دانشگاه هوایی

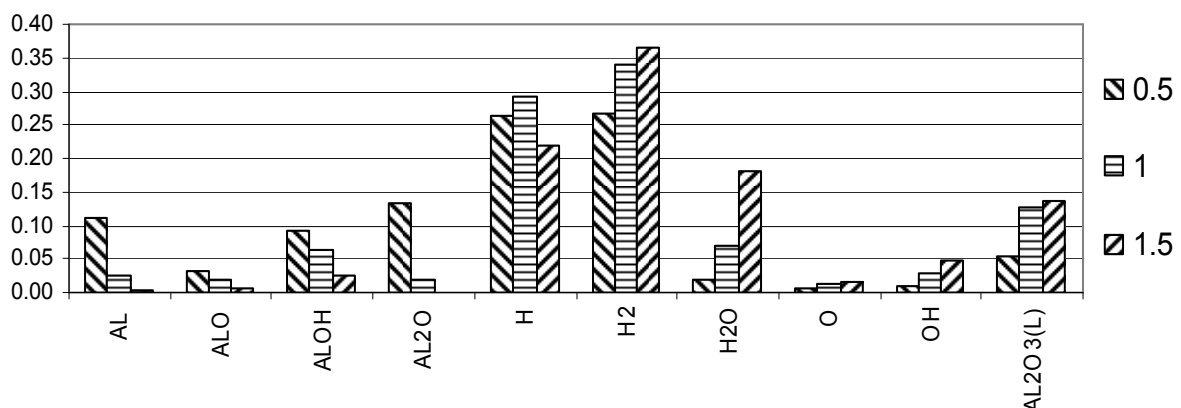
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مکانیک

آلومینیوم نیاز به دمای اولیه نسبتاً بالایی داشته که توسط یک سیستم جرعه مناسب قابل تامین می‌باشد. شکل ۱ دماهای تعادل را در محدوده وسیعی از O/F در شرایط فشار اتمسفر و دماهای اولیه ۴۵۰، ۱۵۰۰ و ۳۰۰۰ برای سیستم Al-H₂O نمایش می‌دهد. دمای ذوب لایه اکسیدی (Al₂O₃) ذره آلومینیوم، نشان داده شده در شکل ۱، ۲۷۰۰ K می‌باشد [۲]. از آنجائیکه برای انجام واکنش دما باید بیش از دمای ذوب لایه اکسیدی ذره آلومینیوم باشد، تنها محدوده‌ای از O/F که دمای واکنش بیش از دمای ذوب Al₂O₃ باشد، از لحاظ تئوری امکان انجام واکنش وجود دارد. لذا با توجه به شکل ۱، افزایش دمای اولیه (و فشار) منجر به افزایش دمای نهایی و کاهش محدودیتهای موجود در زمینه انجام واکنش گردد. لازم به ذکر است که دماهای ارائه شده در حالت تعادلی بدست آمده و در حالت تجربی با حفظ رفتار تغییرات ذکر شده، بسیار کمتر می‌باشد.



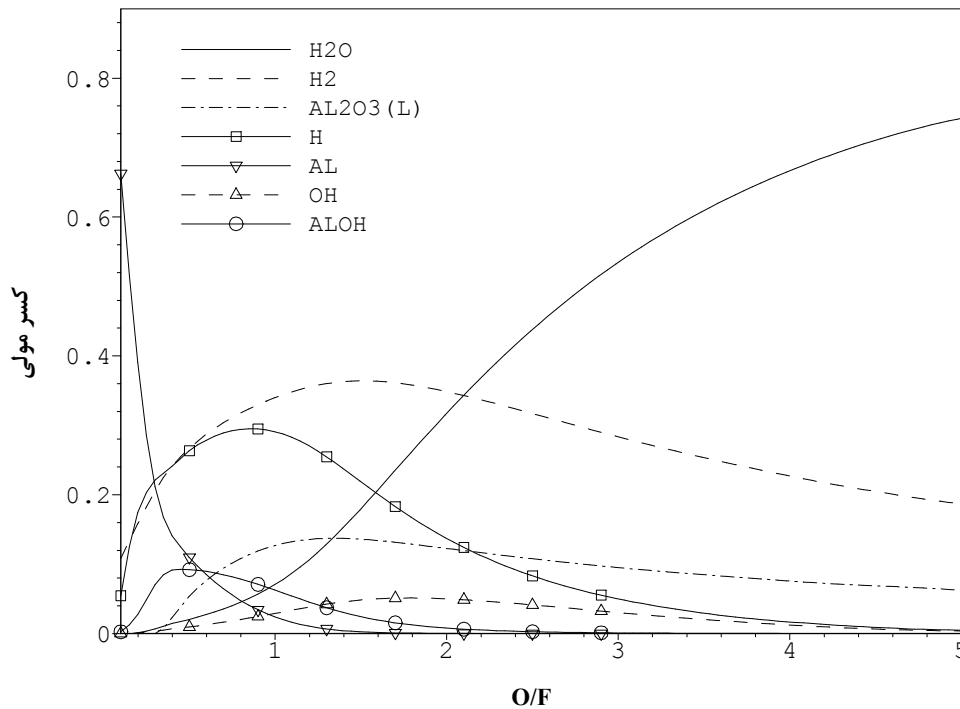
شکل ۱- دمای تعادل احتراق فشار ثابت Al-H₂O در شرایط فشار اتمسفر (دماهای مذکور، دمای اولیه واکنش دهنده‌ها می‌باشد)

شکل ۲، کسر مولی اجزاء را برای سیستم احتراق فشار ثابت Al-H₂O در حالت‌های ۱/۵، ۱، ۰/۵ و فشار اتمسفر نمایش می‌دهد که در آن غلظت بالایی از H₂ و Al₂O₃ مشاهده می‌گردد. همچنین دمای بالای تعادل منجر به تجزیه مولکولهای هیدروژن و در نتیجه غلظت بالای اتم H می‌گردد.



شکل ۲- کسر مولی اجزاء سیستم احتراق فشار ثابت Al-H₂O در حالت‌های ۱/۵، ۱، ۰/۵ و فشار اتمسفر (T₀ = ۴۵۰ K)

شکل ۳، کسر مولی اجزاء را برای سیستم احتراق فشار ثابت Al-H₂O در رنج وسیعی از O/F نمایش می‌دهد.



شکل ۳- کسر مولی اجزاء سیستم احتراق فشار ثابت $\text{Al-H}_2\text{O}$
(فشار اتمسفر و $T_0 = 450 \text{ K}$)

همانطور که در شکل‌های ۲ و ۳ مشخص است، افزایش میزان اکسیدایزر H_2O (نسبت O/F) منجر به کاملتر شدن احتراق آلومینیوم و بخار آب، افزایش کسرهای مولی اجزاء اصلی واکنش شامل H_2 و $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ و کاهش کسر مولی اجزاء میانی مانند AlO ، AlOH ، AlO و ... می‌گردد. لازم به ذکر است که کسرهای مولی اجزاء در دماهای اولیه ۴۵۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰، ۲۳۰۰، ۲۵۰۰، ۲۸۰۰، ۳۰۰۰ و ۳۵۰۰ بررسی شده و براساس نتایج بدست آمده، روند تغییرات کسرهای مولی ارائه شده تقریباً مستقل از دمای اولیه بوده و برای مثال انحراف استاندارد دو جزء H_2 و $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ در $\text{O/F} = 1$ در دماهای ذکر شده بترتیب ۰/۰۲ و ۰/۰۴ می‌باشد.

۳- تحلیل سینتیکی واکنش $\text{Al-H}_2\text{O}$

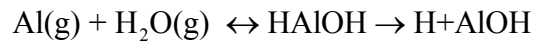
بعد از بررسی حالت تعادل سیستم $\text{Al-H}_2\text{O}$ ، سوال مفهومی بعدی مکانیزمهای انجام واکنش $\text{Al-H}_2\text{O}$ می‌باشد. فرضیات در نظر گرفته شده در تحلیل سینتیکی واکنش $\text{Al-H}_2\text{O}$ عبارتند از:

- از لایه اکسیدی پیرامون هسته ذره آلومینیوم صرف‌نظر شده است.
- تنها واکنشهای فاز گازی بدون در نظر گرفتن واکنشهای تغییر فاز در نظر گرفته شده است.
- بدیهیست شرایط در نظر گرفته شده در بالا، یک شرایط کاملاً ایده‌آل بوده و در شرایط واقعی وجود نداشته، اما با این وجود تحلیل صورت گرفته اطلاعات ارزشمندی درباره سینتیک واکنش آلومینیوم و بخار آب ارائه می‌دهد.
- بر اساس اطلاعات موجود، واکنش آلومینیوم و بخار آب، واکنشی دو مرحله‌ای می‌باشد. مرحله اول واکنش شامل واکنشهای اولیه آلومینیوم و بخار آب بوده که ویدنر (Wiedner) آن را توسط دو واکنش زیر بیان نموده است [۳]:



$$K(T) = 9.63 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-5.7 \text{ kcal/mol}}{R \cdot T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$$

9



(۲)

$$\Delta H = -44 \text{ kcal/mol}$$

$$K(T) = 1.14 \times 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-0.88 \text{ kcal/mol}}{R \cdot T}\right) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol} \cdot \text{sec}}$$

واکنش (۱) در دماهای بالا و واکنش (۲) در دماهای پایین (K ۵۰۰ و پایین تر) غالب می‌باشند. با میان‌یابی نرخ واکنش در K ۳۸۰۰، مشخص می‌گردد که واکنش (۱)، ۴۴~ بار سریعتر از واکنش (۲) صورت می‌گیرد. اگرچه باید توجه نمود که انرژی فعال‌سازی واکنش (۲)، (۰/۸۸ kcal/mol)، بسیار کمتر از مقدار گرمایی آن (۴۴ kcal/mol) بوده اما انرژی فعال‌سازی واکنش (۱)، (۵/۷ kcal/mol)، تقریباً برابر مقدار گرمایی خود واکنش (۵ kcal/mol) می‌باشد. همچنین مقایسه بین میزان انرژی فعال‌سازی نشان می‌دهد که واکنش (۲) مانع کمتری برای انجام، نسبت به واکنش (۲) دارد [۳].

واکنشهای (۱) و (۲) به عنوان واکنشهای مرحله اول احتراق شناخته شده و واکنشهای تکمیلی (ترکیب مجدد) به عنوان مرحله دوم واکنش، با توجه به شرایط واکنش، سوق‌دهنده محصولات به حالت تعادل سیستم (Al₂O₃) می‌باشند.

بر این اساس با توجه به واکنشهای (۱)، (۲) و در نظر گرفتن واکنشهای فاز گازی Al/C/O/H ارائه شده توسط کاتور (Catoire) [۴]، زیرمکانیزمهای واکنش ارائه شده در جدول ۱، به عنوان طرحی اولیه برای سیستم Al/H₂O مورد بررسی قرار گرفته است.

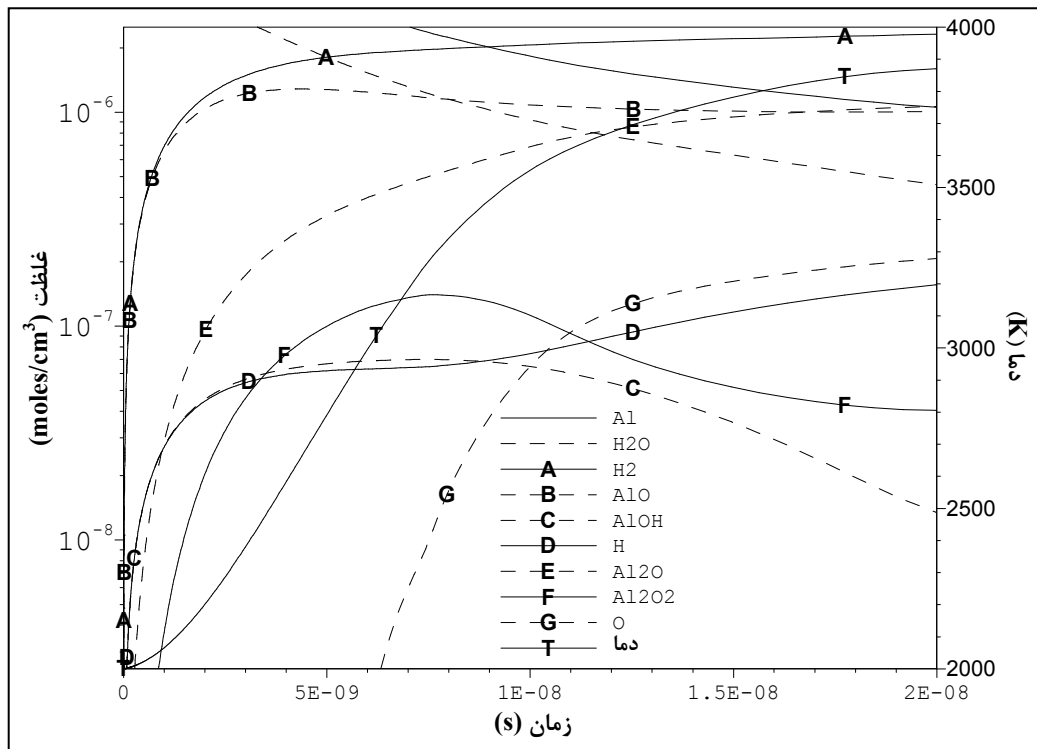
جدول ۱- زیرمکانیزمهای سیستم AlH₂O *

#	واکنش	A (cm ³ /mol-s)	n	E _a (cal/mol)
۱	Al + H ₂ O = H + AIOH	۱/۱۴E۱۲	۰	۸۷۹/۸
۲	Al + H ₂ O = AIO + H ₂	۹/۶E۱۳	۰	۵۷۰۰
۳	Al ₂ O = AIO + Al	۱/۰E۱۵	۰	۱۳۳۱۹۹/۹۴
۴	Al ₂ O ₂ = 2AIO	۱/۰E۱۵	۰	۱۱۷۹۰۰
۵	Al ₂ O ₂ = Al + AIO ₂	۱/۰E۱۵	۰	۱۴۸۹۰۰
۶	Al ₂ O ₂ = Al ₂ O + O	۱/۰E۱۵	۰	۱۰۴۲۴۹/۹۴
۷	Al + O = AIO	۱/۰E۱۷	-۱	۰
۸	AIO ₂ = AIO + O	۱/۰E۱۵	۰	۸۸۵۴۹/۸۶
۹	Al + O ₂ = AIO + O	۹/۷۲E۱۳	۰	۱۵۹/۹۵
۱۰	AIO + O ₂ = AIO ₂ + O	۴/۶۲E۱۴	۰	۱۹۸۸۵/۹
۱۱	Al ₂ O ₃ = Al ₂ O ₂ + O	۳/۰E۱۵	۰	۹۷۶۴۹/۹۹
۱۲	Al ₂ O ₃ = AIO ₂ + AIO	۳/۰E۱۵	۰	۱۲۶۹۹۹/۸۹
۱۳	AIOH = AIO + H	۱/۰E۱۵	۰	۱۱۴۷۰۰
۱۴	AIOH = Al + OH	۱/۰E۱۵	۰	۱۳۲۰۰۰
۱۵	Al + H = AlH	۱/۶E۱۷	-۰/۳۴	۰
۱۶	AlH + H = Al + H ₂	۱/۰E۱۳	۰	۰
۱۷	AlH ₂ + H = AlH + H ₂	۲/۰E۱۳	۰	۰
۱۸	AlH ₃ + H = AlH ₂ + H ₂	۴/۷۵E۹	۰	۰
۱۹	AlH ₂ = AlH + H	۱/۴۶E۱۵	۰	۴۶۴۴۸
۲۰	AlH ₃ = AlH + H ₂	۱/۴۸E۱۳	۰	۶۱۱۱۲

* $k = A \times T^n \exp(-E_a / RT)$

با استفاده از نرم افزار KINTECUS، زیرمکانیزمهای جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵]. شکل ۴ تغییر دما و غلظت اجزاء را در شروع واکنش آلومینیوم و بخار آب (مرحله اول واکنش) در حالت $T_0 = 2000 \text{ K}$ نمایش می‌دهد. همانطور که در شکل ۴ مشخص می‌باشد، واکنشهای (۱) و (۲)، واکنشهای اولیه احتراق بوده و در دمای بالا، واکنش (۱) مکانیزم غالب در شروع واکنش می‌باشد و از این روی مهمترین محصولات اولیه واکنش AlO و H_2 می‌باشند.

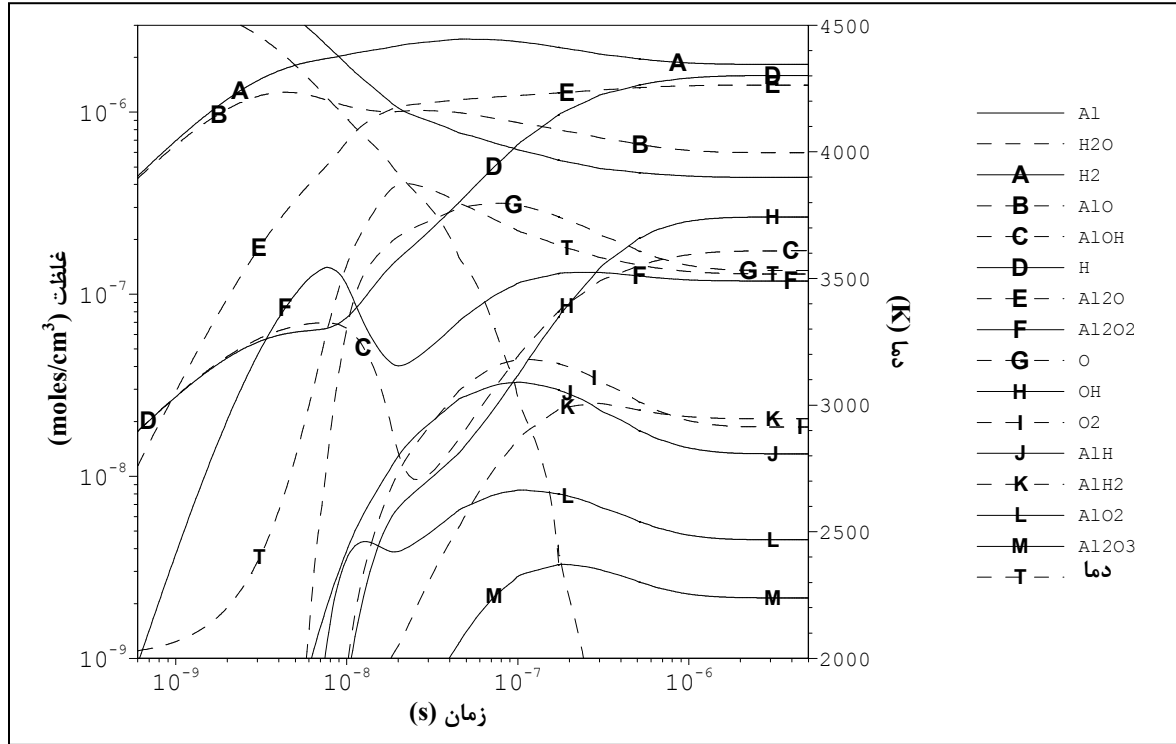
چهار دمای اولیه مختلف T_0 (۶۵۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ K) مورد بررسی قرار گرفته است. زمان تقریبی تکمیل واکنش در حدود $2 - 2.5 \mu\text{s}$ بوده و با افزایش دما کاهش می‌یابد. بطور کلی دما نتیجه رقابت بین گرمای آزاد شده از واکنشهای گرمازا و گرمای جذب شده توسط واکنشهای گرماگیر می‌باشد. دمای بیشینه در دماهای مورد مطالعه، در محدوده $3200 - 4200 \text{ K}$ قرار دارد. شکل ۵ تغییرات دما و غلظت اجزاء را طی واکنش احتراق مخلوط گازی آلومینیوم و بخار را در $T_0 = 2000 \text{ K}$ نشان می‌دهد. در $T_0 = 2000 \text{ K}$ ، دمای حداکثر و نهایی محصولات، به ترتیب 3870 K و 3520 K بوده و محصولات اصلی واکنش H_2 ، H ، Al_2O و AlO به ترتیب با کسرهای مولی 0.28 ، 0.24 ، 0.21 و 0.09 می‌باشند.



شکل ۴- تغییرات دما و غلظت اجزاء در شروع واکنش احتراق مخلوط گازی آلومینیوم و بخار آب (مرحله اول واکنش)
($T_0 = 2000 \text{ K}$)

۴- تحلیل حساسیت

برای محاسبه ضرایب حساسیت زیرمکانیزمهای ارائه شده در جدول ۱، نرم‌افزار KINTECUS بکار رفته است [۵]. همچنین برای تحلیل ضرایب حساسیت از نرم‌افزار ATROPOS استفاده شده است [۶]. با استفاده از نتایج بدست آمده، زیرمکانیزمهای غالب سیستم آلومینیوم و بخار در جدول ۲ آورده شده است.



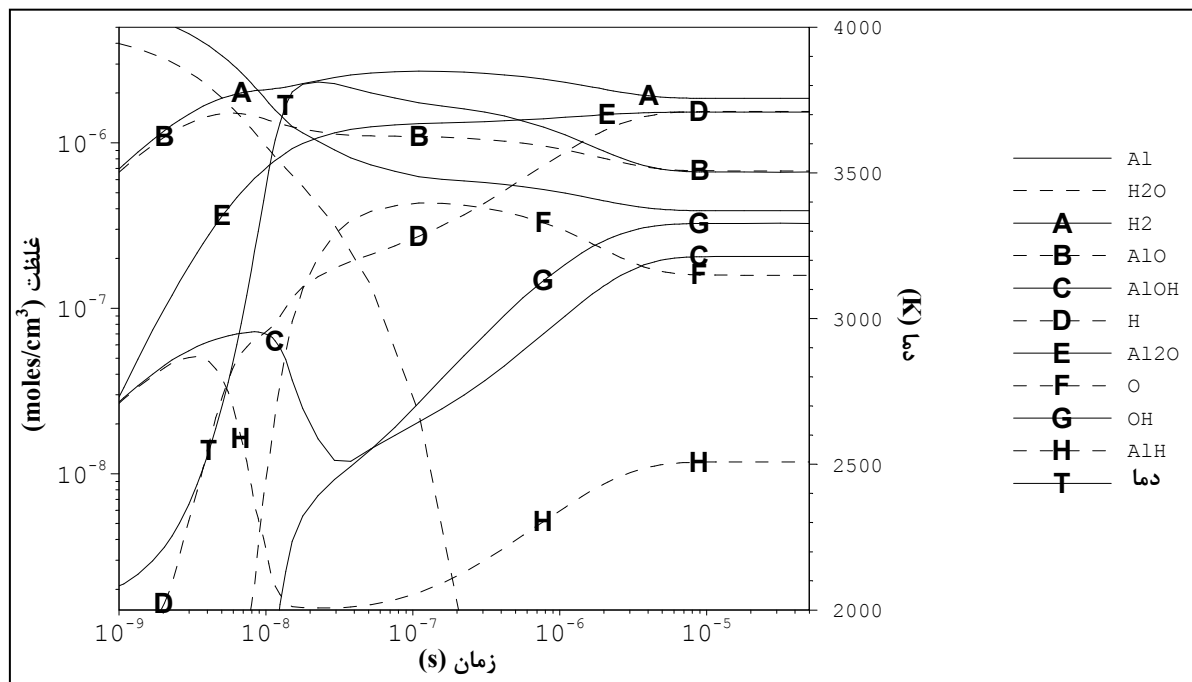
شکل ۵- تغییرات دما و غلظت اجزاء طی واکنش احتراق مخلوط گازی آلومینیوم و بخار آب (مرحله دوم واکنش)
($T_0 = 2000 \text{ K}$)

جدول ۲- زیرمکانیزمهای غالب AlH_2O *

#	واکنش	A ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$)	n	E_a (cal/mol)
۱	$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{AlOH}$	$1/14E12$	۰	۸۷۹/۸
۲	$\text{Al} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlO} + \text{H}_2$	$9/6E13$	۰	۵۷۰۰
۳	$\text{Al}_2\text{O} = \text{AlO} + \text{Al}$	$1/0E15$	۰	۱۳۳۱۹۹.۹۴
۴	$\text{Al} + \text{O} = \text{AlO}$	$3/0E17$	-۱	۰
۵	$\text{AlOH} = \text{AlO} + \text{H}$	$1/0E15$	۰	۱۱۴۷۰۰
۶	$\text{AlOH} = \text{Al} + \text{OH}$	$1/0E15$	۰	۱۳۲۰۰۰
۷	$\text{Al} + \text{H} = \text{AlH}$	$1/6E17$	-۰/۳۴	۰
۸	$\text{AlH} + \text{H} = \text{Al} + \text{H}_2$	$1/0E13$	۰	۰

* $k = A \times T^n \exp(-E_a / RT)$

شکل ۶، تغییرات دما و غلظت اجزاء را طی واکنش احتراق مخلوط گازی آلومینیوم و بخار را در $T_0 = 2000 \text{ K}$ براساس زیرمکانیزمهای جدول ۲ نشان می‌دهد.



شکل ۶- تغییر دما و غلظت اجزاء طی واکنش احتراق مخلوط گازی آلومینیوم و بخار آب (واکنشهای غالب)
($T_0 = 2000 \text{ K}$)

در جدول ۳، دما و کسر مولی اجزاء نهایی حاصل از واکنشهای ممکن (جدول ۱) با واکنشهای غالب (جدول ۲) مقایسه شده است.

جدول ۳- دما و کسر مولی اجزاء نهایی واکنشهای ممکن (جدول ۱) و واکنشهای غالب (جدول ۲) سیستم احتراق AlH_2O

دما (K)		OH	O	AlOH	Al	AlO	Al ₂ O	H	H ₂	
نهایی	حداکثر									
۳۵۱۸	۳۸۶۶	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۷	۰/۱۰	۰/۲۱	۰/۲۴	۰/۲۸	واکنشهای ممکن (جدول ۱)
۳۵۰۳	۳۸۰۶	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۹	۰/۲۳	۰/۲۳	۰/۲۸	واکنشهای غالب (جدول ۲)

۵- نتیجه گیری

براساس نتایج بدست آمده می توان گفت که واکنش آلومینیوم و بخار آب، واکنشی دو مرحله ای می باشد. بنابر تحلیل تعادلی، دمای تعادل با توجه به نسبت تعادل و دمای اولیه، در حالت استوکیومتریک حدوداً برابر 3500 K می باشد. همچنین محصولات اصلی واکنش H_2 ، H و $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ می باشد. وجود H در بین محصولات اصلی واکنش بدلیل تجزیه H_2 در دمای بالای سیستم می باشد. نکته مهم دیگر واکنشهای صورت گرفته برای رسیدن به نقطه تعادل سیستم می باشد. در مرحله اول، دو واکنش با نرخهای متفاوت صورت گرفته و محصول این دو واکنش، AlO ، H_2 ، H و AlOH می باشد. مرحله دوم واکنش شامل واکنشهای تکمیلی برای رساندن محصولات مرحله اول واکنش به حالت تعادل می باشد. براساس تحلیل سینتیکی، محصولات اصلی واکنش H_2 ، H، Al_2O و AlO می باشند. اختلاف نتایج تحلیل تعادلی و سینتیکی، اصولاً از در نظر گرفتن تنها واکنشهای فاز گازی در تحلیل سینتیکی ناشی می گردد. در فاز گازی، Al_2O_3 وجود نداشته و با تجزیه به اجزاء دیگر،

تبخیر می‌گردد [۴].

احتراق آلومینیوم با بخار آب را می‌توان توسط رابطه کلی زیر بیان نمود [۲]:



$$\Delta H^\circ(298\text{K}) = - 230 \text{ kcal/mol}$$

در واقع در محیط بخار، ذرات آلومینیوم با لایه هیدروکسیدی محافظ کمتری پوشیده شده‌اند. مطالعات نشان داده‌اند که در این مورد دمای اشتعال ذرات کاهش یافته و به $1600-1700 \text{ K}$ می‌رسد. ضمناً امکان سوزاندن H_2 تولیدی توسط واکنش دوم با O_2 وجود دارد [۲].



$$\Delta H^\circ(298\text{K}) = - 174 \text{ kcal/mol}$$

در واکنش (۴)، از آنجائیکه H_2 تولیدی در واکنش (۳)، بالاتر از دمای خوداشتعالی خود با O_2 می‌باشد، نیاز به هیچ منبع اشتعال خارجی نمی‌باشد [۲].

به عبارت دیگر با انجام واکنشهای (۳) و (۴)، امکان انجام واکنشی معادل انرژی واکنش احتراق آلومینیوم و اکسیژن با محدودیتهای اشتعال کمتر فراهم می‌گردد. واکنش احتراق آلومینیوم و اکسیژن بصورت زیر می‌باشد [۲]:



$$\Delta H^\circ(298\text{K}) = - 404 \text{ kcal/mol}$$

مراجع

- 1- Gordon, S., McBride, B.J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, Part II Users Manual and Program Description", NASA Ref. Pub. 1311, June 1996
- 2- Bruno, C., Ingenito, A., "Using Powdered Aluminum for Space Propulsion", University of Rome "La Sapienza"
- 3- James Servaites, Ignition and combustion of aluminum particles in shocked $\text{H}_2\text{O/O}_2/\text{Ar}$ and $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ mixtures, 2001
- 4- Huang, Y., Grant A., "Analysis of Nano-Aluminum Particle Dust Cloud Combustion in Different Oxidizer Environments", 43rd Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, January 10-13, 2005, Reno, Nevada, AIAA 2005-0738
- 5- Ianni, James C., Kintecus, Windows Version 3.7, 2004, www.kintecus.com
- 6- Ianni, James C., ATROPOS, Windows Version 1.0, 2004, www.kintecus.com