

14. А. Г. Струнина, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1974, 10, 4, 518.
15. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
16. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МАГНИЯ

М. В. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин

(Черноголовка)

Известно значительное количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию воспламенения магния. В этих работах предлагался ряд моделей воспламенения [1—3], основанных на предположении об определяющей роли гетерогенной поверхностной реакции на срыве теплового равновесия. Расчет кинетических констант данной реакции по различным моделям с использованием измерений температур воспламенения, как правило, приводил к различным результатам, несогласующимся с результатами исследований высокотемпературного окисления магния [4, 5].

В настоящей работе ставилась задача экспериментального выяснения особенностей критических условий воспламенения магния и характера его химического реагирования на срыве теплового равновесия, т. е. основных характеристик модели. Опыты проводились на образцах магния (чистота 99,9%) диаметром 3 и 6 мм в горячих и холодных (комнатной температуры) окислительных газовых потоках (скорость 20 см/с) при атмосферном давлении. В обоих случаях измерялись температура образцов, а также температура горячей окислительной атмосферы. При этом использовались вольфрам-ренийевые термодпары (толщиной 0,35 и 0,05 мм соответственно), сигнал с которых фиксировался на шлейфовом осциллографе Н-105. Ошибка измерения температуры составляла $\pm 5^\circ$. Воспламенение в горячем воздухе проводилось с применением электропечи Т-40/600, установленной вертикально. Образцы подвешивались на термодпарах на расстоянии 10 см от верхнего среза канала печи. Обдувающий газовый поток был направлен снизу вверх. Воспламенение в холодной окислительной атмосфере (смеси азота с кислородом) проводилось с применением индукционного нагрева образцов [6]. В этом случае образцы подвешивались на термодпарах внутри стеклянной трубки, помещенной в индуктор.

Опыты в электропечи проводились с целью определения зависимости времени задержки τ_z и температуры воспламенения t_{cp} от температуры газового потока t_r . Полученные в этом случае кривые изменения температуры образцов ($d=3$ мм) во времени представлены на рис. 1. Кривые отличаются скоростью роста температуры образцов во времени, а также значениями τ_z и t_{cp} . Время задержки измерялось от начала разогрева до момента срыва теплового равновесия. Температура образца, соответствующая этому моменту, принималась за температуру воспламенения. Срыв теплового равновесия определялся по перегибу кривых (точки c и c'), где вторая производная температуры образца по времени меняет знак, что в случае $t_r=250^\circ\text{C}$ приводит к быстрому росту температуры на участке $c'd'$. При $t_r=800^\circ\text{C}$ некоторое время этому препятствует наличие плавления (участок ab), протекающего с поглощением

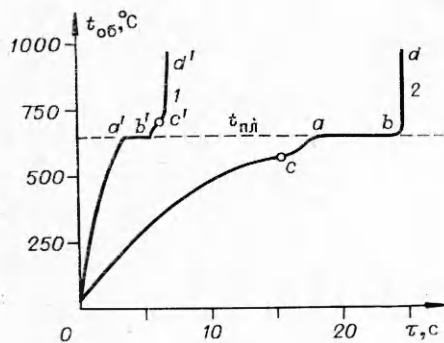


Рис. 1. Зависимость температуры воспламеняющихся образцов магния с $d=3$ мм от времени при обдуве их потоком воздуха температурой 1250 (1) и 800°C (2).

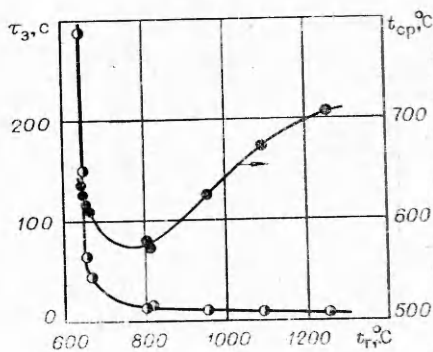


Рис. 2. Зависимость $t_{кр}$ и $\tau_з$ от температуры обдувающего потока воздуха для образцов магния диаметром 3 мм.

ем тепла, и резкий подъем температуры наблюдается лишь после его завершения.

Полученные в опытах значения $t_{кр}$ и $\tau_з$ в зависимости от температуры газового потока представлены на рис. 2. Из рисунка следует, что высоким температурам газового потока соответствуют и более высокие значения температур срыва теплового равновесия, и наименьшие времена задержки. По мере снижения температуры газа $\tau_з$ медленно возрастает, а $t_{кр}$ снижается. Начиная с $t_r=800^\circ\text{C}$ наблюдается быстрый рост времен задержки, а также величины $t_{кр}$. На температурных кривых в точках срыва теплового равновесия проводился замер первой производной температуры образцов по времени. Оказалось, что при наибольших значениях t_r величины этих производных значительны и постепенно уменьшаются при снижении температуры газового потока. Лишь при самых низких значениях t_r величина первой производной приближалась к нулю. Тем не менее и в данном случае температура газового потока превышала температуру образца в момент срыва теплового равновесия. Это можно объяснить наличием лучистых теплопотерь от образца через открытый верхний срез канала печи.

В дополнение к полученным результатам проведены опыты по воспламенению образцов в условиях их обдува холодным окислительным потоком (воздух) с использованием индукционного нагрева. При различных интенсивностях нагрева получены температурные кривые, аналогичные кривой 1 на рис. 1. Соответствующие этим кривым значения $t_{кр}$ и $\tau_з$ для диаметра образца 3 мм представлены ниже.

$\tau_з, \text{c}$	11	27	29	34	94
$t_{кр}, ^\circ\text{C}$	768	740	720	710	650

С увеличением времени задержки (при уменьшении интенсивности разогрева) температура срыва теплового равновесия снижается, что качественно соответствует результатам опытов в электропечи при высоких температурах газового потока.

В случае индукционного нагрева наблюдаются более высокие значения $t_{кр}$ при одинаковых $\tau_з$. Это можно объяснить более высокими конвективными теплопотерями при обдуве холодным газовым потоком по сравнению с воспламенением образцов в горячей окислительной атмосфере. При исследовании воспламенения в условиях индукционного разогрева получено наименьшее значение $t_{кр}$, равное температуре плавления магния (650°C) и соответствующее $\tau_з=94$ с. Для получения более низких значений $t_{кр}$ необходимы большие времена выдержек образца при постоянной температуре, что оказалось трудно реализовать

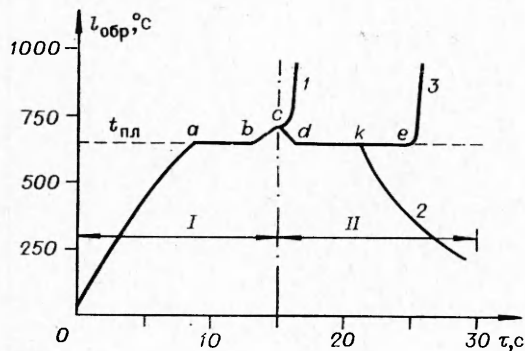


Рис. 3. Поведение температуры образцов магния диаметром 3 мм с индукционным нагревом (I) и без нагрева (II).

1, 3 — воспламенение; 2 — остывание.

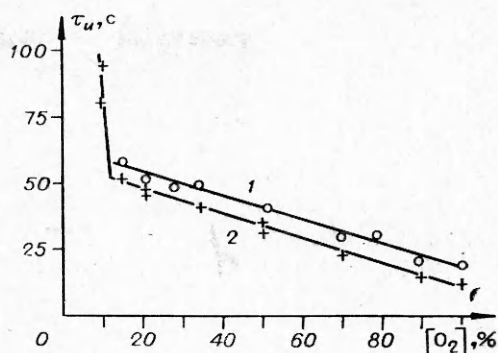
в опытах. В этом случае температура образца достигала некоторой максимальной величины, а затем уменьшалась во времени, несмотря на постоянство теплоподвода за счет индукционного нагрева. Установлено, что это объясняется возрастанием коэффициента излучательной способности поверхности образцов во времени, а следовательно, и лучистых теплотерь. Значения коэффициентов излучательной способности находились из сравнения термометрических и пирометрических измерений температуры образцов с применением яркостного пирометра ЭОП-51. Существенное возрастание лучистых теплотерь характерно для левой ветви кривой $t_{cp}(t_r)$ на рис. 2, которой отвечают наибольшие значения τ_3 . Этим, по-видимому, и объясняется наблюдаемое здесь увеличение t_{cp} с ростом τ_3 при уменьшении температуры окружающей среды.

В дальнейшем, ввиду большого удобства наблюдений за состоянием поверхности образцов и возможности изменения интенсивности их нагрева в ходе опыта, исследования в условиях индукционного разогрева использовались в основном для выяснения причин обнаруженных зависимостей. С этой целью выяснялась природа химической реакции, приводящей к срыву теплового равновесия, а также характер изменения ее скорости во времени.

Применяемая в этом случае последовательность проведения опытов иллюстрируется рис. 3. Здесь при наличии индукционного нагрева температура образца достигала плато плавления, а затем повышалась до точки c , где индукционный нагрев выключался. Начиная с этого момента образец лишался тепла, подводимого извне, и его поведение зависело от интенсивности тепловыделения за счет химической реакции с окружающей средой, а следовательно, от величины температуры в точке c . Если эта температура равнялась или была выше t_{cp} при данном значении τ_3 , то образец воспламенялся с резким возрастанием температуры по кривой 1. При значениях температуры ниже t_{cp} имело место ее понижение по кривой cd и выход на плато фазового перехода, по окончании которого в точке k температура образца снижалась по кривой 2.

Используя возможность следить за температурой образца по сигналу термопары на экране шлейфового осциллографа и включать или выключать индукционный нагрев по окончании фазового перехода, можно растянуть время выдержки образца при температуре плавления (τ_u). При этом в некоторый момент времени происходил срыв теплового равновесия в точке e с ростом температуры образца по кривой 3. Поскольку образец не воспламеняется в точке c , а воспламеняется при более низкой температуре в точке e , то можно полагать, что интенсивность химической реакции растет со временем. Для выяснения этого обстоятельства растягивался участок ab на различное время и находилось t_{cp} в точке c . Оказалось, что с увеличением времени выдержки на участке ab температура срыва в точке c существенно снижалась и достигала температуры плавления. Зависимость t_{cp} от τ_u была близка к экспоненциальной. Это подтверждает наличие роста интенсивности реакции во времени в условиях постоянства температуры. Возможность такого поведения химической реакции на срыве теплового равновесия

Рис. 4. Зависимость периода индукции образцов магния диаметром 3 (1) и 6 мм (2) от объемного содержания кислорода в обдуваемом потоке.



до сих пор не рассматривалась в существующих моделях воспламенения металлов.

Во время выдержки образцов при температуре плавления происходил ряд изменений поверхности. Во-первых, увеличивался коэффициент излучательной способности во времени, что

можно объяснить утолщением окисной пленки на образцах. Во-вторых, на поверхности образцов наблюдалось образование бугорков из мелкодисперсной белой окиси с ростом их числа во времени, которые периодически частично сдувались газовым потоком, а затем вновь быстро вырастали. Закономерно полагать, что рост таких бугорков происходит в результате парогазовой реакции, возникающей возле пор или трещин в окисной пленке.

Используя литературные данные [4], можно оценить тепло, выделяемое гетерогенной поверхностной реакцией, также имеющей место в этом случае. Оказалось, что оно на два порядка меньше конвективных теплопотерь от образцов, т. е. слишком мало для существенного влияния на их тепловой баланс.

Таким образом, можно полагать, что воспламенение магния осуществляется за счет тепла парогазовой реакции при возрастании ее интенсивности во времени. С целью проверки этого предположения использовался известный из литературы факт о зависимости интенсивности парогазового реагирования от концентрации окисляющего газа [7] и практическом отсутствии такой зависимости в случае поверхностного реагирования [4, 8]. Для этого проводилось воспламенение образцов магния ($d=3; 6$ мм), выдерживаемых при температуре плавления до достижения момента срыва теплового равновесия, в смесях кислорода с азотом различной концентрации. Измеренные в опытах значения τ_u представлены на рис. 4 в зависимости от концентрации кислорода в смеси. Видно, что с увеличением концентрации кислорода в газовом потоке наблюдается уменьшение τ_u , т. е. необходимая для срыва теплового равновесия (при постоянстве теплоотдачи) интенсивность парогазовой реакции достигается тем раньше, чем выше концентрация кислорода. Кривая для $d=3$ мм лежит выше кривой для $d=6$ мм, что обусловлено различием в теплоотдаче от образцов в этих случаях. При малых концентрациях кислорода в газовой смеси происходит резкое возрастание τ_u .

Последовательное возрастание интенсивности парогазовой реакции во времени связывалось с изменением состояния окисной пленки на образцах за счет параллельного протекания поверхностной реакции. На такую связь указывают опыты, в которых период индукции образцов подразделялся на части. Если, например, для воспламенения образца при $t_{ср}=650^\circ\text{C}$ необходимо $\tau_u=50$ с, а он выдерживался при этой температуре 40 с, после чего охлаждался до комнатной, то при повторном нагреве образец воспламеняется через 5—10 с после достижения указанной $t_{ср}$. Можно полагать, что достигнутое за первые 40 с состояние окисного слоя сохранилось после охлаждения и в дальнейшем потребовалось лишь 5—10 с, чтобы довести его до состояния, отвечающего срыву теплового равновесия в данных условиях.

В рассматриваемом случае детальный характер совместного протекания поверхностной и парогазовой реакции и закономерности измене-

ния состояния окисного слоя на образцах можно представить следующим образом. В соответствии с результатами визуальных наблюдений в окисной пленке на образцах имеются сквозные поры и трещины (их число увеличивается со временем), каждая из которых является местом протекания парогазовой реакции. Одновременно происходит общее утолщение окисной пленки за счет поверхностной реакции. Поры и трещины в окисной пленке могут образовываться из-за различия структур и коэффициентов теплового расширения металла и окисла в ходе всего процесса окисления. Однако большинство пор и трещин, по-видимому, «залечивается» за счет поверхностного реагирования. Можно полагать, что открытыми остаются лишь те из них, в которых диффузионное сопротивление потоку окислителя к поверхности металла наибольшее. В них и устанавливается парогазовая реакция. С утолщением окисного слоя глубина пор и их диффузионное сопротивление растёт, а следовательно, и большее их число должно оставаться открытыми. С возрастанием количества открытых пор растёт и общая интенсивность парогазового реагирования.

Таким образом, в рамках изложенных представлений определяющей характеристикой состояния окисного слоя является количество пор и трещин, высокое диффузионное сопротивление которых препятствует их «заживлению». Причина увеличения количества этих пор и трещин во времени состоит в утолщении окисной пленки за счет поверхностного реагирования. Этим обстоятельством, по-видимому, и объясняются аддитивные свойства τ_u в опытах с охлаждением.

В объяснении характерных зависимостей при воспламенении образцов магния, полученных в настоящей работе, закономерно исходить из данных особенностей их взаимодействия с окислительной атмосферой в области срыва теплового равновесия. Основными при этом следует считать представленные на рис. 2 зависимости $t_{ср}$ и τ_3 от температуры окружающей атмосферы. Здесь требует объяснения правая ветвь кривой $t_{ср}(t_r)$, относящаяся к области сравнительно высоких температур газового потока и малых величин τ_3 . В этом случае за короткое время разогрева состояние окисной пленки на образцах меняется незначительно, т. е. количество пор невелико и интенсивность парогазовой реакции низка. Поэтому для достижения срыва теплового равновесия требуется повышение температуры, приводящее к росту интенсивности парогазовой реакции. Как видно из рисунка, оно тем более существенно, чем меньше τ_3 .

При исследованиях высокотемпературного окисления магния [4, 5] обнаруживаются два линейных кинетических закона, которые характеризуются поверхностным и парогазовым взаимодействием. Переход с первого на второй наблюдается как во времени окисления, так и при увеличении температуры и сопровождается существенным ростом скорости окисления. Поэтому наблюдаемый в настоящей работе срыв теплового равновесия в условиях роста скорости взаимодействия во времени закономерно относить к моменту перехода от линейного поверхностного окисления к линейному парогазовому.

Таким образом, проведенные исследования показали, что воспламенение магния в горячей окислительной атмосфере при достаточно интенсивных разогревах характеризуется более низкой температурой образцов по сравнению с температурой среды и конечными значениями $dt/d\tau$ на срыве теплового равновесия. Срыв теплового равновесия обуславливается тепловыделением за счет парогазовой реакции, а условия для ее развития во времени создает гетерогенная поверхностная реакция.

Поступила в редакцию
29/VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. Cassel, J. Liebman. Combust. Flame, 1959, 3, 467.
2. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 2.
3. Г. К. Ежовский, А. С. Мочалова и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
4. T. E. Leontis, F. N. Rhines. Trans. AJME, 1946, 166, 265.
5. S. J. Gregg, W. B. Jepson. J. Inst. Metals, 1959, 87, 187.
6. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4.
7. E. T. Turkdogan, P. Grievenson, L. S. Dazken. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1647.
8. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ЗАЖИГАНИЯ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ НЕПОРИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА

Б. Л. Огарков, В. А. Кириллов, В. Г. Воронов

(Новосибирск)

Вопросы, связанные с анализом количества стационарных режимов и их устойчивостью при течении реакционной смеси через неподвижный зернистый слой катализатора, неоднократно анализировались в литературе [1—5]. При этом обычно рассматривались квазигомогенные модели с температурой потока, равной температуре катализатора.

Можно считать доказанным наличие трех стационарных режимов (при определенных значениях параметров) для модельной реакции $A \rightarrow B$, которая рассматривается как на одном зерне катализатора [6—8], так и в слое в целом [1—5]. Эта ситуация несколько парадоксальна, так как каждое зерно катализатора в слое может находиться в одном из трех стационарных режимов, что должно отразиться на числе стационарных режимов в слое. Для изучения этого явления необходимо исследовать нестационарную модель протекания процесса в каталитическом слое. Модели такого рода известны в литературе [9—10], однако их численный анализ практически не проводился из-за трудностей расчета, обусловленных наличием крутых градиентов концентрации и температур во времени и по длине слоя в решениях соответствующих уравнений. Исследование нестационарных моделей протекания процессов в каталитическом слое необходимо и для изучения переходных характеристик процесса: времени зажигания, времени выхода на стационарный режим, скорости движения фронта реакции, величины градиента температуры и концентрации в переходном режиме.

Из трех стационарных режимов на одиночном зерне катализатора устойчивы только два, причем низкотемпературный называют кинетическим режимом, а высокотемпературный — внешнедиффузионным. Для трех режимов в проточном слое катализатора такая терминология неприменима, и низкотемпературный режим называют нижним режимом, а высокотемпературный — верхним. Под зажиганием условимся понимать переход процесса на поверхности катализатора из кинетической области во внешнедиффузионную, а под временем зажигания — время, за которое зажигание произошло хотя бы в одной точке слоя.

В настоящей работе предложена нестационарная математическая