

## 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

модель для расчета процессов в неподвижном проточном слое катализатора и приведены результаты ее численного анализа, позволяющие физически объяснить наличие трех стационарных режимов в слое, выявить особенности процесса зажигания и движения фронта реакции и определить область изменения параметров, при которых возможно зажигание. При этом в модели содержатся три температуры: потока, катализатора и поверхности катализатора, определяющей скорость реакции. Трехтемпературная модель в отличие от двухтемпературной, содержащей только температуры потока и катализатора, на наш взгляд, точнее отражает физические закономерности процесса при исследовании нестационарной его части.

Перенос вещества и тепла в неподвижном слое катализатора осуществляется за счет газового потока, теплопроводности зерен катализатора и межфазного обмена. Времена релаксации процессов в газовой фазе и зернах катализатора отличаются на несколько порядков, поэтому при расчете нестационарных процессов горения инерционностью газовой фазы можно пренебречь [11, 12]. С учетом этого математическое описание нестационарного процесса в неподвижном слое катализатора, состоящем из непористых зерен, имеет вид

$$\varepsilon \cdot dy_1/d\xi = St_1(y_3 - y_1), \quad (1)$$

$$\varepsilon \cdot d\Theta_1/d\xi = St_1(\Theta_3 - \Theta_1), \quad (2)$$

$$\frac{\lambda_{эфф}}{\lambda_3} \frac{R_3^2}{L^2} \frac{\partial^2 \Theta_3}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Theta_3}{\partial \rho^2} = \frac{\partial \Theta_3}{\partial Fo}. \quad (3)$$

Граничные условия:

$$\text{при } Fo=0 \quad \Theta_3 = \Theta_r; \quad (4)$$

$$\text{при } \bar{\rho}=0 \quad \partial \Theta_3 / \partial \rho = 0;$$

$$\text{при } \bar{\rho}=1 \quad St_1(y_1 - y_3) = ky_3 \exp[\Theta_3/(1+b\Theta_3)], \quad (5)$$

$$St_1(\Theta_3 - \Theta_1) + St_2 \cdot \partial \Theta_3 / \partial \bar{\rho} = \Delta \Theta_{ад} ky_3 \exp[\Theta_3/(1+b\Theta_3)]; \quad (6)$$

$$\text{при } \xi=0 \quad y_1 = y_0, \quad \Theta = \Theta_0, \quad \partial \Theta_3 / \partial \xi = Pe_0(\Theta_0 - \Theta_3); \quad (7)$$

$$\text{при } \xi=1 \quad \partial \Theta_3 / \partial \xi = 0. \quad (8)$$

Здесь  $\xi = l/L$ ;  $\bar{\rho} = r/R_3$ ;  $k = \bar{k} S_{уд} L/G$ ;

$\Delta \Theta_{ад} = \Delta H / C_{p1} T_0 b$ ;  $b = RT_0/E$ ;  $St_1 = \alpha S_{уд} L / GC_{p1}$ ;  $St_2 = \lambda_3 S_{уд} L / R_3 GC_{p1}$ ;

$$Fo = \lambda_3 t / C_{p3} R_3^2;$$

$\varepsilon$  — пористость слоя;  $y$  — концентрация;  $\Theta$ ,  $T$  — температура;  $\lambda$  — теплопроводность;  $R_3$  — радиус зерна;  $L$  — длина слоя;  $r$ ,  $l$  — текущие координаты;  $k$  — константа скорости реакции;  $S_{уд}$  — удельная поверхность насадки;  $G$  — расход газа;  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции;  $C_p$  — теплоемкость;  $E$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная;  $t$  — время;  $\rho$  — плотность. Индексы: 1 — газовая фаза; 2, 3 — зерно катализатора; п — поверхность зерна; эфф — эффективное значение параметра; н — начальное распределение; 0 — условия на входе в слой.

Выполним некоторые преобразования. Проинтегрируем уравнение (3) по радиусу зерна в интервале 0—1; вводя среднеобъемную температуру зерна катализатора  $\Theta_*$ , температуру  $\Theta_n$  и концентрацию  $y_n$  на его поверхности, заменим полученные значения градиентов  $\left. \frac{\partial \Theta_3}{\partial \rho} \right|_r$  через их приближенное значение. Тогда вместо (1) — (3) получим

$$\varepsilon \cdot dy_1/d\xi = St_1(y_n - y_1), \quad (9)$$

$$\varepsilon \cdot d\Theta_1/d\xi = St_1(\Theta_* - \Theta_1), \quad (10)$$

$$\partial\Theta_2/\partial\tau = 1/Pe \cdot \partial^2\Theta_2/\partial\xi^2 + \gamma \cdot St_2/(1-\varepsilon) \cdot (\Theta_n - \Theta_2). \quad (11)$$

При заданных значениях  $y_1$  и  $\Theta_1$  величины  $y_n$  и  $\Theta_n$  определяются из совместного решения трансцендентных уравнений

$$\begin{aligned} St_1(y_1 - y_n) &= ky_n \exp[\Theta_n/(1+b\Theta_n)], \\ St_1(\Theta_n - \Theta_1) + St_2(\Theta_n - \Theta_2) &= \Delta\Theta_{ад}ky_n \exp[\Theta_n/(1+b\Theta_n)], \end{aligned} \quad (12)$$

где  $Pe = GC_{p_3}L/\lambda_{эфф}$ ;  $\gamma = C_{p_1}/C_{p_3}$ ;

$$\tau = \rho_3 t/GL.$$

Анализ системы (9) — (12) при граничных условиях (4) — (8) осуществлялся численно на ЭВМ ГВС-100. Для решения приведенных уравнений применен конечно-разностный метод, основанный на расщеплении по физическим переменным [13]. Разработанный на его основании алгоритм позволил с высокой степенью точности и сравнительно малыми затратами машинного времени рассчитать изменение температурных и концентрационных полей в реакторе во времени и по длине слоя при наличии крутых градиентов.

При проведении расчетов значения безразмерных переменных варьировались:  $St_1 = 0,1 \div 20$ ;  $St_2 = 0,1 \div 20$ ;  $k = 0,005 \div 0,07$ ;  $Pe = 0,7 \div 400$ ;  $b = 0,06$ ;  $\Delta\Theta_{ад} = 40$ .

На рис. 1 представлены характерные профили температуры поверхности катализатора, массы катализатора и потока по длине слоя в различные моменты времени. Зажигание начинается на поверхности катализатора в точке слоя, где достигаются критические условия перехода из кинетической области во внешнедиффузионную. Затем температурная «волна» благодаря прогреву зерен катализатора перемещается за счет теплопроводности к началу слоя. При этом часть слоя работает в кинетическом режиме, часть — во внешнедиффузионном. В стационарном режиме весь слой работает во внешнедиффузионном режиме. На рис. 2 приведено движение фронта горения по длине слоя во времени; видно, что скорость движения фронта горения в значительной степени определяется величиной  $Pe$ . Рис. 3 показывает, что величина  $St_2$  оказывает значительное влияние на различие  $\Theta_n$  и  $\Theta_2$  в переходном режиме, а также на крутизну волны фронта горения.

Расчеты координаты зажигания  $\xi_3$  и времени зажигания  $\tau_3$  показали довольно слабую зависимость этих величин от  $Pe$ . На рис. 4 приведены результаты расчетов  $\xi_3$  и  $\tau_3$  в зависимости от  $k$ ,  $St_1$  и  $St_2$ . Видно, что увеличение  $k$  и уменьшение  $St_2$  приводят к сокращению времени зажигания. Сравнение расчетов по предлагаемой модели с аналогичными расчетами, выполненными по модели, предполагающей зерно катализатора в виде объема идеального смешения [4], показало значительные расхождения как во временах зажигания, так и в температурных профилях по слою катализатора (этот результат также следует из рис. 4). На основании полученных результатов определена область изменения параметров, при которых возможно зажигание в слое (рис. 5).

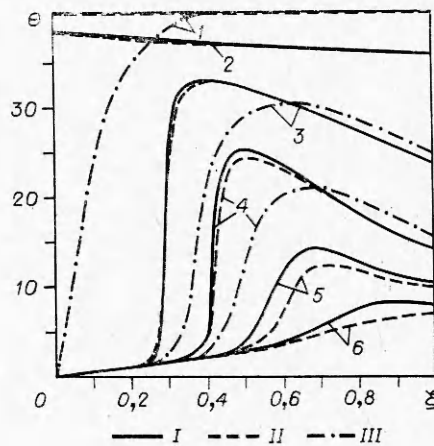


Рис. 1. Характерные профили температур при зажигании в неподвижном зернистом слое на поверхности (I), в слое зерен (II) и в газовом потоке (III).

1 —  $\tau = \tau_{стац} = 1,116$ ; 2 —  $\tau = 0,329$ ; 3 —  $\tau = 0,129$ ; 4 —  $\tau = 0,091$ ; 5 —  $\tau = 0,073$ ; 6 —  $\tau = \tau_3 = 0,066$ .

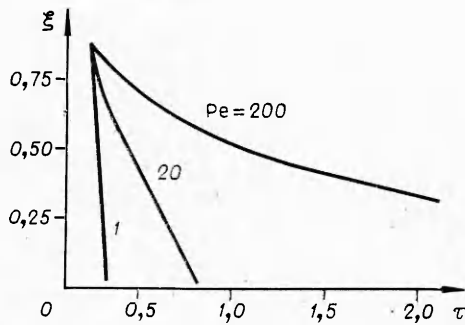


Рис. 2. Влияние  $Pe$  на координату движения фронта горения.

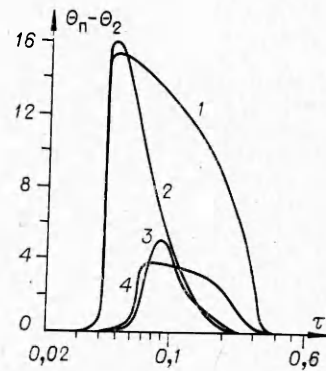


Рис. 3. Зависимость максимальной разности температур во времени при различных числах  $St_2$  и  $Pe$ .

1 —  $Pe=84$ ,  $St_2=7$ ; 2 —  $Pe=0,84$ ,  $St_2=7$ ; 3 —  $Pe=0,84$ ,  $St_2=28$ ; 4 —  $Pe=84$ ,  $St_2=28$ .

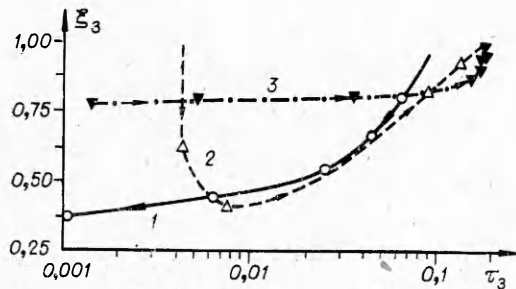


Рис. 4. Влияние  $k$  (1),  $St_1$  (2),  $St_2$  (3) на координаты зажигания (стрелкой на кривой указано эффективное увеличение параметра).

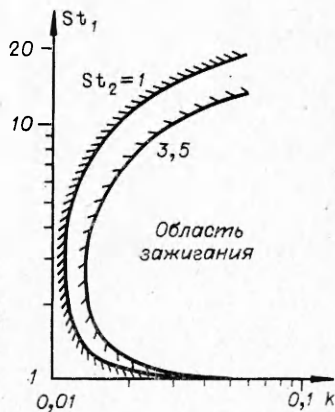


Рис. 5. Области зажигания.

В заключение следует указать на наличие некоторого оптимального соотношения между  $St_1$ ,  $\tau_3$ ,  $\xi_3$  (см. рис. 4), а также  $St_1$  и  $k$  (см. рис. 5), при котором обеспечиваются необходимые условия зажигания.

Поступила в редакцию 30/VIII 1977,  
после доработки — 23/XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Иванов, В. С. Бесков, М. Г. Слинко. ТОХТ, 1967, 1, 4, 488.
2. В. В. Кафаров, В. В. Еременко. Химическая промышленность, 1963, 2, 125.
3. В. И. Мукосей. ТОХТ, 1968, 1, 6, 817.
4. М. Г. Слинко, Ю. Ш. Матрос и др. Управляемые системы, 1969, 2, 100.
5. Э. А. Чернова. ПМТФ, 1969, 2, 97.
6. R. Aris. Chem. Eng. Sci., 1969, 24, 1, 149.
7. R. Aris. The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts. Oxford, Clarendon Press, 1975.
8. Ч. Н. Саттерфилд. Массопередача в гетерогенном катализе. М., «Химия», 1976.
9. L. Lapidus, McGuire. Alche J., 1965, 11, 85.
10. N. R. Amundson, Shean-Lin Liu. IEC Fundamentals, 1962, 1, 200; IEC Fundamentals, 1963, 2, 12; IEC Fundamentals, 1963, 2, 183.
11. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.

12. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.  
 13. Г. И. Марчук. Вычислительные методы. Новосибирск, «Наука», 1969.  
 14. Ю. Ш. Матрос, В. А. Кириллов, М. Г. Слинко. Моделирование химических процессов и реакторов. Тр. конф. Химреактор-4. Новосибирск, 1971.

## КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИСКРОВОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЗВЕСЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

А. Б. Рыжик

(Ленинград)

В отличие от гомогенных смесей вопросам зажигания аэрозолей электрической искрой уделялось недостаточное внимание, и закономерности протекания этого процесса в газодисперсных системах оказались практически не выясненными.

В настоящей работе рассматриваются особенности искрового зажигания порошков алюминия, магния и их сплава (50/50) в различных по составу азотно-кислородных взвесях. Частицы имели сферическую форму и размер до 40 мкм; в качестве краткой характеристики распределений использовался среднеобъемный диаметр  $d$ .

Опыты проводились в герметичной взрывной камере прямоугольного сечения объемом 4 л (рис. 1). Порошок распылялся виброситовым дозатором [1], установленным над заостренными вольфрамовыми электродами. Для управления разрядом и синхронизации измерительной системы применялся водородный тиратрон, включенный последовательно с искровым промежутком. При подаче управляющего напряжения на сетку тиратрона происходил разряд вспомогательного конденсатора, сопровождающийся повышением разности потенциалов на электродах (до пробоя оба электрода находились под одинаковым потенциалом), и в конечном итоге — разрядом основного конденсатора емкостью  $C$  с заданной энергией

$$E = 0,5C(U_0^2 - U_K^2), \quad (1)$$

где  $U_0$ ,  $U_K$  — напряжение на обкладках конденсатора до и после разряда.

Для определения энергии, действительно выделяющейся в разряде, использовался прием графического интегрирования осциллограмм напряжения и расчетных эпюр тока [2]. Напряжение регистрировалось оптико-электрическим способом при помощи ячейки Поккельса; в качестве источника линейно-поляризованного света применялся гелий-неоновый лазер. Осциллографические исследования показали, что потери в разрядном контуре малы (не более 5—10%) и, таким образом, расчет по соотношению (1) оправдан. Согласно рекомендациям [1], за минимальную энергию зажигания  $E_{min}$  принималась энергия, соответствующая вероятности воспламенения

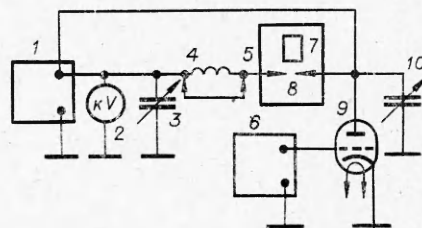


Рис. 1. Принципиальная схема установки.  
 1 — блок питания; 2 — киловольтметр; 3 — основной конденсатор; 4 — катушка индуктивности; 5 — взрывная камера; 6 — блок синхронизации и регистрации напряжения; 7 — дозатор; 8 — электроды; 9 — тиратрон; 10 — вспомогательный конденсатор.