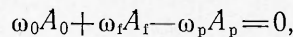


## О ВНУТРИДИФфуЗИОННОМ ГЕТЕРОГЕННОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ПОРИСТОГО ГОРЮЧЕГО

В. И. Розенбанд, Т. М. Мартемьянова

(Черноголовка)

Рассматривается задача внутридиффузионного воспламенения системы двух полубесконечных сред газообразного окислителя ( $x > 0$ ) и конденсированного пористого горючего ( $x < 0$ ). Считается, что приводящая к воспламенению экзотермическая химическая реакция



где  $A_0, A_r, A_p$  — химические символы веществ, участвующих в реакции;  $\omega_0, \omega_r, \omega_p$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты;  $0, r, p$  — индексы окислителя, горючего и газообразных продуктов реакции соответственно, идет в объеме  $k$ -фазы на поверхности отдельных пор и связана с диффузионным транспортом окислителя в поры. Подобная реакция, сопровождаемая выделением газообразных продуктов, может иметь место в случае взаимодействия между газом и конденсированной фазой (окисление графита и торфа, термоокислительная деструкция полимеров, окисление порошков металлов, процессы типа получения карбонила никеля и т. д.) или при гетерогенном катализе [1].

Система уравнений, описывающих процесс внутридиффузионного гетерогенного воспламенения (в предположении равенства молекулярных весов окислителя и продуктов реакции), в безразмерных переменных имеет вид:

при  $\tilde{m}_1 > 0$

$$\frac{\partial \Theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial \tilde{m}_1^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial z_{11}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 z_{11}}{\partial \tilde{m}_1^2}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial z_{21}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 z_{21}}{\partial \tilde{m}_1^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tau} - \frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{m}_1} = 0, \quad (4)$$

$$\tilde{V} = (1 + \beta \Theta_1); \quad (5)$$

при  $\tilde{m}_2 < 0$

$$\frac{\partial \Theta_2}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial \tilde{m}_2^2} + B \left( \frac{z_{12}}{1 + \beta \Theta_2} \right) \cdot e^{\frac{\Theta_2}{1 + \beta \Theta_2}}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial z_{12}}{\partial \tau} = \text{Le}_K (1 + \beta \Theta_2) \frac{\partial}{\partial \tilde{m}_2} \left[ \frac{1}{(1 + \beta \Theta_2)} \cdot \frac{\partial z_{12}}{\partial \tilde{m}_2} \right] - z_{12} e^{\frac{\Theta_2}{1 + \beta \Theta_2}}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial z_{22}}{\partial \tau} = \text{Le}_K (1 + \beta \Theta_2) \cdot \frac{\partial}{\partial \tilde{m}_2} \left[ \frac{1}{(1 + \beta \Theta_2)} \cdot \frac{\partial z_{22}}{\partial \tilde{m}_2} \right]; \quad (8)$$

при  $\tilde{m} = 0$

$$\frac{\partial \Theta_2}{\partial \tilde{m}_2} = K_\varepsilon \frac{\partial \Theta_1}{\partial \tilde{m}_1}, \quad (9)$$

$$\frac{K_D}{(1 + \beta \Theta_s)} \frac{\partial z_{1s}}{\partial \tilde{m}_2} = - \frac{1}{\sqrt{\text{Le}_K}} \cdot \frac{\partial z_{11}}{\partial \tilde{m}_1}, \quad (10)$$

$$\frac{K_D}{(1 + \beta\Theta_s)} \cdot \frac{\partial z_{22}}{\partial \tilde{m}_2} = \frac{1}{V \text{Le}_K} \cdot \frac{\partial z_{21}}{\partial \tilde{m}_1}, \quad (11)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } \tilde{m}_1 \rightarrow +\infty \\ \text{при } \tilde{m}_2 \rightarrow -\infty \\ \text{при } \tau = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Theta_1 = \Theta_0, z_{11} = 1, z_{21} = a_{21}; \\ \Theta_2 = 0, z_{12} = a_{12}, z_{22} = a_{22}; \\ \Theta_1 = \Theta_0, \Theta_2 = 0, z_{11} = 1, z_{21} = a_{21}, \\ z_{12} = a_{12}, z_{22} = a_{22}. \end{array} \quad (12)$$

Здесь  $z_{ij}$  ( $i=1, 2; j=1, 2$ ) — безразмерная концентрация, равная отношению парциального давления данного компонента к начальному парциальному давлению окислителя в газовой фазе;  $z_{11}, z_{21}$  — соответственно концентрация окислителя и инертного газа в газе;  $z_{12}, z_{22}$  — соответственно концентрация окислителя и инертного газа в к-фазе (при этом концентрация газообразных продуктов реакции определяется из условия постоянства суммы парциальных давлений всех газообразных компонентов, т. е. общее давление  $p$  считается постоянным);  $\Theta = E(T - T_*)/RT_*^2$  — безразмерная температура;  $\tilde{v} = v/v_*$  — безразмерная скорость;  $v_* = x_*/t_*$ ;  $V = V\rho_0$  — безразмерный удельный объем, где  $\rho_0$  — начальная плотность газа;  $\tilde{m}_1$  и  $\tilde{m}_2$  — безразмерные массовые координаты:  $\tilde{m}_1 = m_1/m_{1*}$ ;  $\tilde{m}_2 = m_2/m_{2*}$ , где  $m_1 = \int_0^x \rho_1 dx$  (при  $x > 0$ ),  $m_2 = \rho_2 \cdot x$  (при  $x < 0$ );  $\tau = t/t_*$  — безразмерное время. Между масштабными величинами  $x_*, t_*, m_{1*}, m_{2*}$  существуют соотношения:  $x_* = m_{1*}/\rho_0$ ,  $m_{1*}^2 = \lambda_1 \rho_1 t_* / c_1$ ,  $m_{2*}^2 = \lambda_2 \rho_2 t_* / c_2$ ,  $t_*$  выбирается из условия

$$t_* = e^{\frac{E}{RT_*}} / \sigma \cdot k;$$

$\lambda, \rho, c$  — теплопроводность, плотность и теплоемкость соответственно;  $k$  — предэкспонент (см/с);  $E$  — энергия активации;  $\sigma$  — суммарная поверхность пор на единицу объема (см<sup>-1</sup>);  $T_*$  — масштабная температура; 1 — индекс газа; 2 — индекс к-фазы;  $s$  — индекс поверхности.

Расчетная схема решалась методом прогонки со склейкой решений на границе раздела двух сред.

При выводе системы уравнений (1)–(12) предполагалось, что размер пор много больше длины свободного пробега молекул, т. е. перемещение газообразных компонентов обусловлено молекулярной диффузией. Термодиффузионным и конвективным переносом в порах пренебрегаем. При рассмотрении воспламенения как начального переходного к горению процесса выгорание за время задержки воспламенения конденсированного вещества не учитывается. Для упрощения постановки и вследствие того, что обусловленная пористостью реакционная поверхность много больше внешней, реакция на границе раздела не рассматривается. Предполагается, что гетерогенная реакция имеет первый порядок по окислителю и число Льюиса в газовой фазе равно единице.

В данной постановке рассматривается сопряженная теплодиффузионная задача, т. е. совместно рассматриваются концентрационные и температурные поля как внутри твердого тела, так и в прилегающем к поверхности тела газе. Такая постановка физически более корректна, так как в отличие от обычно принятых граничных условий 3-го рода не требует знания достаточно неопределенных коэффициентов тепло- и массопереноса.

Система уравнений (1)–(12) содержит следующие безразмерные параметры:  $\beta = RT_*/E$ , обычно для активированной реакции  $\beta \ll 1$ ;  $K_s = \sqrt{(\lambda \rho c)_1 / (\lambda \rho c)_2}$  — отношение тепловых активностей двух сред, параметр характерен при рассмотрении сопряженных задач теплообмена

[2], и в случае системы газ — твердое тело  $K_e \ll 1$ ;  $K_D = \sqrt{D_* / D}$  (где  $D$  и  $D_*$  — коэффициенты диффузии в газе и пористом теле), параметр, появляющийся вследствие рассмотрения сопряженной диффузионной задачи, и в этом смысле он аналогичен  $K_e$ ;  $Le_K = D_* / \kappa_2$  — число Льюиса в к-фазе ( $\kappa_2$  — коэффициент температуропроводности к-фазы);

$B = \frac{Q \cdot E \cdot \rho_1}{\mu_1 \cdot \rho_2 \cdot c_2 R T_*^2}$ , где  $\bar{R}$  — универсальная газовая постоянная,  $Q$  — тепловой эффект реакции (кал/моль),  $\mu_1$  — молекулярный вес газообразного окислителя, представляет максимально возможную температуру в системе, являясь мерой экзотермичности реакции [3];  $\Theta_0 = \frac{E(T_{10} - T_*)}{RT_*^2}$

начальная безразмерная температура газообразного окислителя. Поскольку при  $K_e \ll 1$  температура поверхности раздела, при которой начинается протекание химической реакции, близка к начальной температуре к-фазы  $T_{20}$  [2], то в качестве масштабной температуры выбрано  $T_* = T_{20}$ . Тогда  $\Theta_0$  — безразмерный перепад температур между газообразным окислителем и конденсированным горючим. Параметры  $a_{21}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{22}$  характеризуют исходный состав газовой фазы в газовой среде и в порах конденсированного горючего.

Рассмотрим физический смысл коэффициента диффузии  $D_*$  и связанного с ним параметра  $K_D$ . Эквивалентный коэффициент диффузии  $D_*$  имеет смысл суммарной массопроводности реального пористого тела. Он зависит не только от физико-химических свойств перемещающейся среды, температуры и общего давления, как это имеет место для коэффициента молекулярной диффузии в газах, но и от вида структуры тела. В отличие от часто рассматриваемого в теоретических моделях коэффициента массопереноса величина  $D_*$  просто определяется экспериментально [4]. Параметр  $K_D$  определяет концентрацию окислителя на границе раздела в начальный момент. Например, при контакте твердого тела, содержащего в порах инертный газ, со средой чисто газообразного окислителя начальная концентрация окислителя на поверхности  $z_{s0} = 1 / (1 + K_D)$ . В этом случае увеличение  $K_D$  приводит к увеличению времени задержки воспламенения  $\tau_*$  вследствие уменьшения начальной концентрации окислителя на поверхности. Так, например, при  $B = 3,3$   $Le_K = 0,1$ ;  $\Theta_0 = 0$  при значениях  $K_D = 0,12 \cdot 10^{-1}$ ;  $0,12$  и  $0,3 \tau_{*0}$ , где  $\tau_{*0}$  — время задержки воспламенения при  $\Theta_0 = 0$  соответственно равно 7, 20 и 94. Реально  $K_D \ll 1$ , так как  $D_* \ll D$ , т. е. при протекании процесса во внутридиффузионной области внешняя диффузия не лимитирует процесс, и концентрация окислителя у поверхности близка к единице.

Таким образом, параметр  $K_D$  в силу своей малости играет слабую роль, и основными параметрами, влияющими на процесс, являются:  $B$ ,  $Le_K$ ,  $\Theta_0$ . Приведенные далее результаты относятся к случаю контакта пористого тела, содержащего в порах инертный газ, со средой чистого газообразного окислителя. Влияние состава газовой фазы в обеих средах будет рассмотрено ниже.

Результаты счета показывают, что параметры  $B$  и  $Le_K$  оказывают значительное влияние на процесс, их увеличение приводит к уменьшению  $\tau_{*0}$ . При больших значениях  $B$  его относительное влияние на  $\tau_{*0}$  уменьшается. Полученные для различных значений  $B$  и  $Le_K$  величины  $\tau_{*0}$  хорошо аппроксимируются (рис. 1) зависимостью, учитывающей совместное влияние этих параметров на время задержки воспламенения

$$\tau_{*0} = 2,4 B_1, \quad (13)$$

$$\text{где } B_1 = \left[ \frac{1}{B^2 Le_K^{0,6}} + \frac{1}{Le_K^{0,16}} \right].$$

Рассмотрим характер изменения величин в процессе воспламенения. На рис. 2 для  $B = 0,82$ ;  $Le_K = 10$  приведены кривые, показывающие

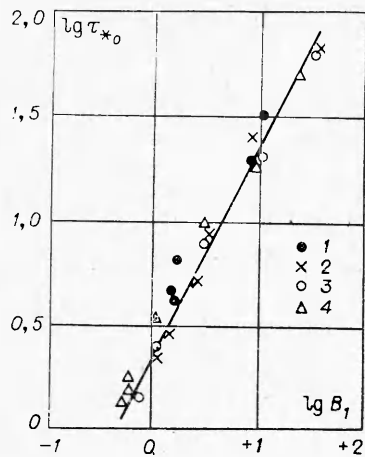


Рис. 1. Обобщенная зависимость  $\tau_{*0}$  от  $B$  при  $Le_K$ , равном 0,1 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 (4).

изменение во времени в ходе процесса температуры, концентрации окислителя и скорости реакции

( $\Phi = \frac{z_{12}}{(1 + \beta\theta_2)} \cdot e^{\frac{\theta_2}{(1 + \beta\theta_2)}}$ ) у поверхности раздела и в глубине к-фазы ( $\bar{m}_2=2$ ). Видно, что у поверхности безразмерная температура и скорость тепловыделения возрастают со временем.

Концентрация окислителя практически все время близка к единице и только перед самым моментом воспламенения, когда температура резко возрастает, концентрация падает, что обусловлено начинающимся торможением реакции за счет внешней диффузии и переходом процесса во внешнедиффузионную область. В глубине слоя концентрация окислителя и скорость тепловыделения сначала возрастают. По мере развития процесса они проходят через максимум, а затем убывают. Такой характер кривых связан с выгоранием при большой скорости реакции поступающего извне окислителя в приповерхностных слоях горючего.

На рис. 3 для нескольких значений  $B$  и  $Le_K$  приведена зависимость ширины зоны реакции  $H$  от времени.  $H$  определяется из условия  $\Phi(H)=1$ , поскольку начальная скорость приповерхностной реакции, приводящая к развитию процесса,  $\Phi_0 \approx 1$ .

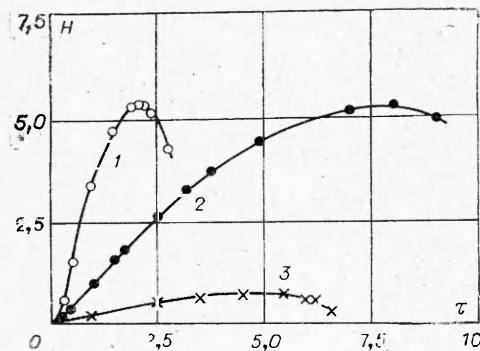


Рис. 3. Изменение ширины зоны реакции со временем.

1 —  $B=0,66$ ,  $Le_K=100$ ; 2 —  $B=0,165$ ,  $Le_K=100$ ; 3 —  $B=0,66$ ,  $Le_K=0,1$ .

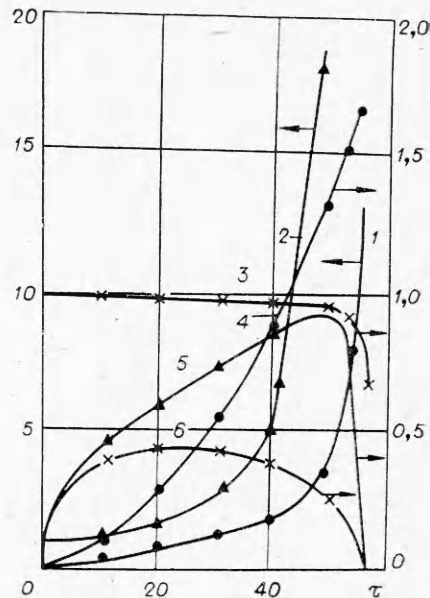


Рис. 2. Изменение температуры, концентрации окислителя и скорости реакции у поверхности и в глубине к-фазы.

1 —  $\theta_s$ ; 2 —  $\Phi_s$ ; 3 —  $z_s$ ; 4 —  $\theta_2$ ; 5 —  $\Phi_2$ ; 6 —  $z_2$ .

Видно, что  $H$  сильно зависит от  $Le_K$ , и ее зависимость от времени имеет экстремальный характер. В пределе возможно сжатие зоны реакции до глубины порядка диаметра отдельных пор. При этом поверхность реакции будет мало отличаться от внешней поверхности тела, и задача фактически сводится к рассмотренной во многих работах задаче гетерогенного воспламенения среды непористого горючего с реакцией, протекающей на поверхности раздела к-фазы и газа [5—7].

Таблица 1

B	$\tau_*$		B	$\tau_*$	
	$\theta_0=0$	$\theta_0=100$		$\theta_0=0$	$\theta_0=100$
0,033	77,60	53,60	0,165	9,90	7,10
0,049	43,20	30,90	0,330	5,0	3,70
0,082	22,40	15,80	16,50	1,38	1,06

Приведенные выше результаты получены при гипергольном самовоспламенении системы ( $\Theta_0=0$ ). Влияние начальной температуры газа на время задержки воспламенения мало. В табл. 1 приведена зависимость времени задержки зажигания  $\tau_*$  от величины  $B$  при  $Le_k=100$ . Слабое влияние  $\Theta_0$  обусловлено малостью  $K_e$ , характерной для системы конденсированное горючее — газообразный окислитель; даже когда  $T_{10} \gg T_{20}$ , температура реакции в начальный момент времени, близка к  $T_{20}$ . Результаты счета показывают, что влияние  $\Theta_0$  на  $\tau_*$  определяется зависимостью вида

$$\tau_* = \tau_{*0} (1 - 0,03\sqrt{\Theta_0}). \quad (14)$$

При данном определении безразмерной концентрации изменение начальной концентрации окислителя не влияет на результаты счета, сказываясь только при переходе к размерным переменным. В этом случае  $z_{10}=1$ , а концентрация инертного газа в газовой фазе не влияет на скорость гетерогенной реакции. Присутствие в начальный момент кислорода в порах горючего вещества может сказаться на характере протекания процесса и получаемых задержках воспламенения. В табл. 2 для различных значений  $Le_k$  и  $B$  и при  $\Theta_0=100$  приведено отношение времен задержек воспламенения ( $\tau_{*1}/\tau_{*0}$ ), полученных при наличии и отсутствии в начальный момент окислителя в порах. Здесь  $\tau_{*1}$  — время задержки воспламенения при наличии в начальный момент в порах горючего окислителя. Видно, что чем больше  $Le_k$ , т. е. чем быстрее поступает окислитель извне, тем меньшее влияние оказывает на процесс воспламенения внутренний окислитель. При одинаковом  $Le_k$ , чем больше  $B$ , т. е. чем выше тепловой эффект реакции, тем заметнее влияние находящегося в порах окислителя. Однако в связи с поверхностным характером процесса, когда максимум температуры и скорости реакции в к-фазе находится близко к поверхности раздела сред, влияние внутреннего окислителя в порах на время задержки зажигания относительно невелико (при изменении  $Le_k$  от 100 до 0,1 и в широком диапазоне изменения  $B\tau_{*1}/\tau_{*0}$  меняется практически от 1 до 0,3).

Таблица 2

e	B	$\tau_{*1}/\tau_{*0}$
100	0,033	0,99
	0,049	0,98
	0,165	0,97
	0,33	0,95
	16,5	0,91
1	0,25	0,74
	0,66	0,69
	1,65	0,67
	1,65	0,65
0,1	0,66	0,40
	3,3	0,36
	660	0,31

Поступила в редакцию 31/1 1977,  
после доработки — 13/VII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

- И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л., «Химия», 1972.
- А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высш. школа», 1967.
- Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
- П. Г. Романков и др. Массообменные процессы химической технологии. Л., «Химия», 1975.

5. F. A. Williams. AIAA J., 1966, 4, 8.  
 6. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1971, 7, 4.  
 7. В. И. Розенбанд, Т. М. Мартемьянова. ФГВ, 1977, 13, 1.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ТЕПЛОВОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПЛАСТИН ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

В. Н. Ковалев, В. К. Мельников

(Рига)

Высокотемпературное окисление металлов протекает, как правило, в существенно неизотермических и нестационарных условиях. Поэтому широкое распространение получили неизотермические методы исследования кинетики процесса [1], причем в качестве объекта исследования обычно используются мелкие металлические тела (проволочки, частицы) [2, 3]. Однако последнее обстоятельство затрудняет изучение широкого круга явлений, связанных с химическими реакциями, в частности изменение излучательной способности окисляющейся поверхности [4, 5].

В данной работе разработана методика экспериментального исследования высокотемпературного окисления пластин металлов при нестационарном нагреве в атмосфере окислителя. Изучена кинетика тепловыделения при окислении пластин титана и циркония, а также режимы нагрева, приводящие к воспламенению пластин. Проведено количественное сравнение экспериментальных результатов с теорией теплового воспламенения [6], обобщенной на случай воспламенения металлических тел больших размеров [7].

### Методика эксперимента

Экспериментальная установка позволяла проводить измерения в режиме нестационарного нагрева пластин с температурой металла от 300 до 1800 К. Высокотемпературный поток химически чистого аргона марки А создавался дуговым плазмотроном постоянного тока (рис. 1). В смесительную камеру посредством кольцевого коллектора вводился кислород с расходом, составляющим 4% от общего расхода

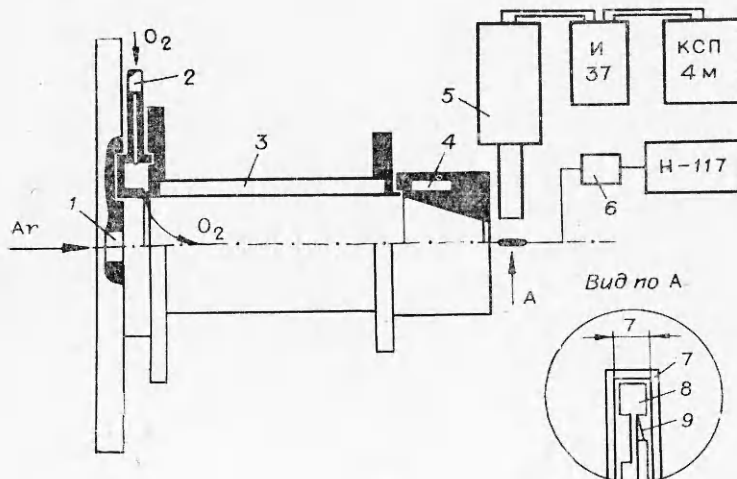


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — анод плазмотрона; 2 — коллектор ввода кислорода; 3 — смесительная камера; 4 — сопло; 5 — радиометр направленного излучения; 6 — термостат; 7 — рамка; 8 — изучаемый образец; 9 — термопара.