

**ВЫРОЖДЕННЫЕ РЕЖИМЫ
ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ
И ПОТУХАНИЯ ЧАСТИЦЫ
В ГАЗООБРАЗНОМ ОКИСЛИТЕЛЕ**

*А. Г. Макаренко, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев
(Черноголовка)*

В стационарной теории тепловых режимов гетерогенных каталитических реакций [1—3] рассматриваются экзотермические процессы, характеризующиеся большими разогревами в диффузионной области:

$$\Theta_m = \frac{Q}{\alpha} \frac{E\rho}{RT_\infty^2} \alpha_1 c_\infty > 4,$$

где T_∞ — температура окружающей газообразной среды; c_∞ — концентрация окислителя в этой среде; E , Q — энергия активации и тепловой эффект; R — газовая постоянная; ρ — плотность газовой среды; α , α_1 — коэффициенты тепло- и массоотдачи. При этом наряду с высокотемпературной областью диффузионных режимов существует область низкотемпературных кинетических режимов и четко выражены критические явления скачкообразного перехода от низкотемпературных режимов к высокотемпературным (воспламенение) и наоборот (потухание).

Работы [4—9] посвящены исследованию влияния на критические условия воспламенения и потухания массы, объема и теплоемкости газообразных компонентов и разработке метода определения эффективных значений кинетических констант по критическим условиям воспламенения.

Представляет интерес исследование области вырождения критических явлений ($\Theta_m \leq 4$), особенно для некаталитических реакций, сопровождающихся выгоранием частицы, когда стационарное протекание реакции становится невозможным.

В настоящей работе такое исследование выполнено с помощью приближенных аналитических и численных методов. Показано, что основные представления стационарной теории о диффузионных и кинетических режимах и критических условиях скачкообразных переходов при $\Theta_m > 4$ остаются в силе. При этом замечена своеобразная квазистационарность: изменение температуры поверхности частицы подстраивается под изменение ее радиуса, причем с вырождением (уменьшением Θ_m) квазистационарное приближение улучшается. В области слабого вырождения ($1 < \Theta_m \leq 4$) еще можно различать, хотя и несколько условно, диффузионный и кинетический режимы (при этом имеется широкая переходная область), а в области сильного вырождения ($\Theta_m \leq 1$) диффузионный режим исчезает.

Исследование области вырождения в настоящей работе имеет много общего с ранее выполненным исследованием вырожденных режимов теплового взрыва [10].

Постановка задачи

Будем считать, что в начальный момент времени твердая сферическая частица радиуса r_s попадает в неограниченную газовую среду, содержащую окислитель. Реакцию между веществом частицы и окислителем представим брутто-уравнением



где ν_1, ν_2, ν_3 — стехиометрические коэффициенты. Пусть $\nu_1 > 0, \nu_2 < 0$ и $\nu_3 > 0$, тогда A_1, A_2, A_3 — окислитель, продукт реакции (газ) и вещество твердой частицы соответственно. Согласно [11], в такой системе будет наблюдаться гидродинамический стефановский поток газообразного продукта A_2 , направленный от поверхности в газовую среду.

В случае постоянства температуры внутри частицы и стационарности тепловых и массовых потоков вне частицы систему уравнений, описывающую процесс реагирования поверхности с газообразным окислителем, можно записать в виде

$$\frac{r_s}{3} c_k \rho_k \frac{dT}{dt} = Q\Phi(T, c) - q(T, c), \quad T(0) = T_0, \quad (2)$$

$$-\rho_k \frac{dr_s^2}{dt} = \chi r_s \Psi(T, c), \quad r_s(0) = r_0, \quad (3)$$

$$\Phi(T, c) = -\frac{B}{z_\nu r_s} \ln \frac{1 - z_\nu c_\infty}{1 - z_\nu c}. \quad (4)$$

Здесь t — время; T — температура поверхности частицы; c_k, ρ_k — теплоемкость и плотность частицы; c — концентрация окислителя на поверхности; r_0 — начальный радиус частицы; T_0 — начальная температура поверхности частицы; Q — тепловой эффект реакции.

Уравнение (3) при $\chi = 1$ описывает изменение радиуса частицы. В схему расчета формально включается и случай каталитической реакции ($\chi = 0$). Функция $\Phi(T, c)$ задается обычной формулой для реакции первого порядка ($\nu_1 = 1$ в уравнении (1)):

$$\Phi(T, c) = ck_0 \exp(-E/RT),$$

где k_0 — предэкспоненциальный фактор. Соотношение (4) получено из условия стационарности полного массового потока продукта реакции [11] вне частицы. Вопрос о стационарности внешней задачи исследуется в работе [12]:

$$B = Le \cdot \lambda / c_{p1}, \quad z_\nu = (\nu_1 + \nu_2) / \nu_1,$$

где Le — число Льюиса; λ — коэффициент теплопроводности газа. Выражение функции теплового потока $q(T, c)$ в уравнении теплового баланса (2), учитывающее стефановский тепловой поток, найдено путем решения внешней задачи [11]

$$q(T, c) = \frac{\lambda A}{r_s} \frac{(T - T_\infty) \ln \frac{1 - z_\nu c_\infty}{1 - z_\nu c}}{\left(\frac{1 - z_\nu c_\infty}{1 - z_\nu c} \right)^A - 1}.$$

Здесь

$$A = Le \frac{z_T}{z_\nu}, \quad z_T = \frac{c_{p1} m_1 \nu_1 + c_{p2} m_2 \nu_2}{c_{p2} m_2 \nu_2},$$

c_{pi}, m_i — теплоемкости и молекулярные массы окислителя и газообразного продукта. Очевидно, $q(T, c) \rightarrow \lambda(T - T_\infty)/r_s$ и стефановский тепловой поток отсутствует, если $A \rightarrow 0$ ($z_T \rightarrow 0$).

Введем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\xi = \frac{r_s}{r_0}, \quad \Theta = \frac{E(T - T_\infty)}{RT_\infty^2}, \quad a = \frac{c}{c_\infty}, \quad \tau = \frac{\lambda}{c_k \rho_k r_0^2} t, \quad z = z_\nu c_\infty,$$

$$\beta = \frac{RT_\infty}{E}, \quad \mu = \frac{r_0}{B} k_0 e^{-\frac{E}{RT_\infty}}, \quad \Theta_m = \frac{QEc_\infty \text{Le}}{c_{p1} RT_\infty^2}, \quad \Theta_0 = \frac{E(T_0 - T_\infty)}{RT_\infty^2},$$

$$\gamma = \frac{c_h RT_\infty^2}{QE}, \quad \text{Le} = c_{p1} \rho \frac{\alpha_1}{\alpha}.$$

Принимая обозначения

$$\varphi(a) = \frac{1}{z} \ln \frac{1-az}{1-z}, \quad \psi(a, \xi) = \frac{1}{Az} \left[1 - \left(\frac{1-z}{1-az} \right)^A \right],$$

систему уравнений (2)–(4) можно записать в виде

$$\frac{1}{3} \frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{1}{\xi^2} \left[\Theta_m \mu \xi a \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta} - \Theta \frac{\varphi(a)}{\psi(a, \xi)} \right], \quad \Theta(0) = \Theta_0, \quad (5)$$

$$\frac{1}{\gamma \Theta_m} \frac{d\xi^2}{d\tau} = -\chi \mu a \xi \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta}, \quad \xi(0) = 1, \quad (6)$$

$$\mu \xi a \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta} = \varphi(a). \quad (7)$$

В дальнейшем рассматривается предельный случай малых z (малых концентраций окислителя). Тогда $\varphi(a) \simeq 1-a$, $\psi(a, \xi) \simeq 1-a$. Из (7) легко исключается концентрация a

$$a = \left(1 + \mu \xi \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta} \right)^{-1},$$

и система уравнений (5)–(7) упрощается

$$\frac{1}{3} \frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{1}{\xi^2} [\Theta_m F(\Theta, \xi) - \Theta], \quad \Theta(0) = \Theta_0, \quad (8)$$

$$\frac{1}{\gamma \Theta_m} \frac{d\xi^2}{d\tau} = -\chi F(\Theta, \xi), \quad \xi(0) = 1. \quad (9)$$

Здесь положено

$$F(\Theta, \xi) = \mu \xi \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta} \left(1 + \mu \xi \exp \frac{\Theta}{1+\beta\Theta} \right)^{-1}.$$

С точки зрения вырожденных режимов принятое упрощение $z \ll 1$ (или $c_\infty \ll 1$) представляется естественным, так как малость c_∞ является одной из причин вырождения.

Квазистационарное приближение

Система уравнений (8), (9) автономна. Ее траектории в фазовой плоскости (Θ, ξ) описываются уравнением

$$\frac{\gamma \Theta_m}{6} \frac{d\Theta}{d\xi} = \frac{1}{\xi} \left[\frac{\Theta}{F(\Theta, \xi)} - \Theta_m \right], \quad \Theta(\xi=1) = \Theta_0.$$

Здесь и в дальнейшем полагаем $\chi = 1$, т. е. учитывается выгорание частицы. Естественно считать

$$\gamma \Theta_m / 6 \ll 1.$$

Это предположение особенно хорошо оправдывается для вырожденных режимов и приводит к дальнейшим упрощениям. В частности, вне некоторого «пограничного слоя» в окрестности $\xi = 1$ будем иметь

$$\Theta \simeq \Theta_m F(\Theta, \xi), \quad (10)$$

т. е. в каждый момент времени температура подстраивается под изменение радиуса частицы.

Разрешая (10) относительно $\delta = \mu \xi$, получим

$$\delta = \mu \xi = \frac{\Theta}{\Theta_m - \Theta} e^{-\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}} \equiv g(\Theta). \quad (11)$$

Можно показать, что в стационарных условиях ($\xi = 1$) это уравнение совпадает с соответствующим уравнением [1]. В дальнейшем для упрощения

анализа (11) будем считать допустимым приближение Франк-Каменецкого

$$\exp\left(-\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}\right) \simeq \exp(-\Theta),$$

которое, как известно, справедливо при $\beta\Theta^2 \ll 1$. Сравнительно небольшие разогревы в вырожденных режимах говорят в пользу этого приближения, хотя оно и не позволяет увеличивать β и тем самым отсекает один из путей, приводящих к вырожденным режимам (см. выражение Θ_m).

Проанализируем функцию $g(\Theta)$ (см. (11))

$$g(\Theta) = \frac{\Theta}{\Theta_m - \Theta} e^{-\Theta}. \quad (12)$$

Она определена в области $\Theta < \Theta_m$ и при $\Theta_m > 4$ имеет две точки экстремума: максимума в точке

$$\Theta_B = \Theta_m/2 \cdot (1 - \sqrt{1 - 4/\Theta_m})$$

и минимума в точке $\Theta_{II} > \Theta_B$ (рис. 1)

$$\Theta_{II} = \Theta_m/2 \cdot (1 + \sqrt{1 - 4/\Theta_m}).$$

При $\Theta_m = 4$ Θ_B и Θ_{II} сливаются и исчезают при дальнейшем уменьшении Θ_m . Подстановка Θ_B и Θ_{II} в (12) приводит к критическим условиям воспламенения и потухания (см. рис. 1):

$$\delta_B = \frac{\Theta_B}{\Theta_m - \Theta_B} e^{-\Theta_B}, \quad (13)$$

$$\delta_{II} = \frac{\Theta_{II}}{\Theta_m - \Theta_{II}} e^{-\Theta_{II}}, \quad (14)$$

определенным при $\Theta_m > 4$ и исчезающим при $\Theta_m < 4$.

С помощью формулы (11) и рис. 1 легко представить динамику изменения радиуса частицы. Предположим, что выполнены условия $\Theta_m > 4$, $\mu > \delta_B$. При воспламенении частицы разогрев Θ достигает значений, близких к Θ_m , практически без изменения радиуса ξ . В дальнейшем реакция протекает в диффузионной области. Изменение ξ вместе с Θ происходит по закону $\xi = g(\Theta)/\mu$ (см. (11), (12)). В этой области ξ быстро уменьшается, пока не достигнет величины $\xi_n = \delta_{II}/\mu$, а Θ , медленно уменьшаясь, достигает к этому моменту значения Θ_{II} (см. рис. 1). После этого наступает быстрое падение Θ (потухание) при почти неизменном $\xi \simeq \xi_n$. Диффузионный режим сменяется кинетическим, и в дальнейшем происходит медленное дореагирование частицы. Таким образом, смена режимов происходит при определенном радиусе частицы, который естественно назвать радиусом потухания

$$\xi_{II} = \frac{\delta_{II}}{\mu} = \frac{\Theta_{II} e^{-\Theta_{II}}}{\mu(\Theta_m - \Theta_{II})}, \quad \Theta_m > 4.$$

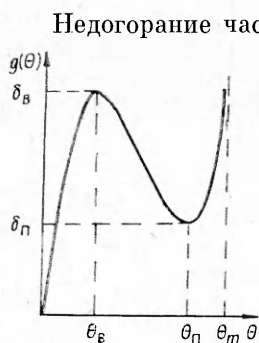


Рис. 1. Зависимость $g(\Theta)$ при $\Theta_m > 4$.

Недогорание частицы в диффузионном режиме определяется, как видим, величиной μ . Предположение $\mu > \delta_B$ необязательно. Реакция может протекать в диффузионном режиме и при $\delta_{II} < \mu \leq \delta_B$, но при достаточно большом начальном разогреве Θ_0 , например $\Theta_0 > \Theta_{II}$. При малом разогреве, например $\Theta_0 < \Theta_B$, в области $\delta_{II} < \mu \leq \delta_B$, а также независимо от начального разогрева в области $\mu < \delta_{II}$ реакция протекает только в кинетическом режиме.

Таким образом, квазистационарное приближение позволяет выяснить основные особенности протекания реакции и рассчитать наиболее важные ее характеристики. Представления стационарной теории о диффузионном и кинетическом ре-

жимах и критических условиях их смены, как видим, остаются в силе в той же области $\Theta_m > 4$ [1]. Однако в отличие от стационарной теории здесь появляются новые интересные характеристики. Уже отмечалось наличие критического радиуса потухания. С этим связано конечное время τ_d протекания реакции в диффузионном режиме (время горения). Применяемое квазистационарное приближение позволяет это время выразить в виде квадратуры. Из уравнения (9) для τ_d имеем

$$\tau_d = \frac{1}{\gamma\Theta_m} \int_{\xi_{II}}^1 \frac{d\xi^2}{F(\Theta, \xi)}.$$

Используя квазистационарное решение (11) и переходя к интегрированию по Θ , получим

$$\tau_d = \frac{2}{\gamma\mu^2} \int_{\Theta_{II}}^{\Theta_{II}} \frac{\Theta_m - \Theta_m\Theta + \Theta^2}{(\Theta_m - \Theta)^3} e^{-\Theta} d\Theta, \quad \Theta_m > 4.$$

Величина Θ_{II} является максимальным разогревом и определяется как корень уравнения $g(\Theta) = \mu$ при $\mu > \delta_b$ (как максимальный корень этого уравнения при $\delta_{II} < \mu \leq \delta_b$).

Говоря на языке асимптотических методов, мы использовали лишь внешнюю составляющую главного члена асимптотики по малому параметру $\varepsilon = \gamma\Theta_m/6$. В этом приближении воспламенение и потухание происходят скачком и введенные характеристики (радиус потухания ξ_{II} и время горения τ_d) имеют четкий математический смысл. Если строить внутреннюю составляющую решений (поправки типа пограничного слоя), то скачки в решениях исчезают. Эти характеристики несколько «размываются». О них можно говорить лишь с точностью до величин порядка $\varepsilon \ln \varepsilon$ (ширина пограничного слоя). В таком смысле и надо воспринимать как расчетные формулы приведенные выражения для ξ_{II} , τ_d . Точность этих и других приближенных результатов обычна для теории горения, поэтому они претендуют не столько на количественное согласие с экспериментом, сколько на качественное описание характера протекания реакции.

Описанное разнообразие режимов протекания реакции относится к области $\Theta_m > 4$. При $\Theta_m \leq 4$ функция $g(\Theta)$ (см. (12)) монотонна, и изменение радиуса с температурой по закону $\xi = g(\Theta)/\mu$ (см. (11)) происходит плавно, без заметных особенностей. Явления воспламенения и потухания вырождаются. Однако и вырожденные режимы должны сохранить характерные черты диффузионных и кинетических режимов, по крайней мере для Θ_m , близких к 4.

Вырожденные режимы

Хотя экстремумы Θ_b и Θ_{II} функции $g(\Theta)$ (см. (12)) исчезают при $\Theta_m \leq 4$, точка перегиба Θ_* у этой функции остается вплоть до $\Theta_m = 1$, когда обращается в нуль. Расчет точки перегиба не представляет принципиальных трудностей. Ее зависимость от Θ_m представлена на рис. 2. Наличие точки перегиба при $\Theta_m \leq 4$ подсказывает следующий способ определения условной границы диффузионного и кинетического режимов.

Поскольку

$$g(\Theta) < g'(\Theta) \Theta \quad \text{при} \quad \Theta < \Theta_*,$$

то касательная к $g(\Theta)$ в точке Θ_* пересекает прямую $g'(\Theta)\Theta$ в некоторой точке $\Theta_1 < \Theta_*$, т. е. существует корень Θ_1 ($0 < \Theta_1 < \Theta_*$) уравнения (рис. 3)

$$g(\Theta_*) + g'(\Theta_*)(\Theta - \Theta_*) = g'(\Theta)\Theta. \quad (15)$$

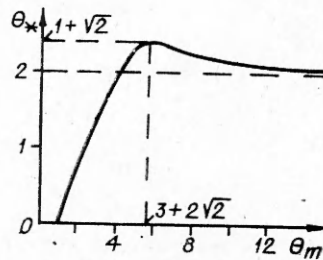


Рис. 2. Зависимость точки перегиба Θ_* от Θ_m .

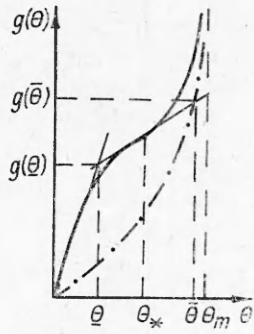


Рис. 3. Нахождение условных границ кинетического и диффузионного режимов при $\Theta_m < 4$.

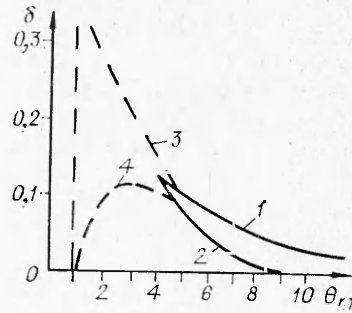


Рис. 4. Продолжение условий воспламенения и потухания в область вырождения.

Область кинетических режимов можно определить неравенством

$$\delta < g(\Theta_1) = \delta_1. \quad (16)$$

Поскольку $g(\Theta) > e^{-\Theta_m} \cdot \Theta / (\Theta_m - \Theta)$ при $\Theta > \Theta_*$, то существует корень Θ_2 , $\Theta_* < \Theta_2 < \Theta_m$ уравнения (см. рис. 3):

$$g(\Theta_*) + g'(\Theta_*)(\Theta - \Theta_*) = e^{-\Theta_m} \frac{\Theta}{\Theta_m - \Theta}. \quad (17)$$

Область диффузионных режимов можно определить неравенством

$$\delta > g(\Theta_2) = \delta_2. \quad (18)$$

Такое определение границ $\delta_1(\Theta_m)$ и $\delta_2(\Theta_m)$ можно продолжить и в область $\Theta_m > 4$ до пересечения с кривыми (13), (14). На рис. 4 кривые $\delta_n(\Theta_m)$, $\delta_b(\Theta_m)$ (формулы (13), (14)) отмечены цифрами 1 и 2. Кривые 3 и 4 представляют собой рассчитанные по формулам (16), (18) значения $\delta_2(\Theta_m)$ и $\delta_1(\Theta_m)$ соответственно.

Для расчета Θ_1 и Θ_2 из (15) и (17) требуется знание зависимости $\Theta_*(\Theta_m)$, которая должна быть найдена из уравнения

$$(\Theta^2 - \Theta_m \Theta + \Theta_m)^2 = \Theta_m(\Theta_m - 2\Theta), \quad (19)$$

выражающего равенство нулю $g''(\Theta)$. Как видно из (19), при расчетах удобно поступать наоборот: задаваться значением $\Theta = \Theta_*$ в области ее возможных значений (см. рис. 2) и находить Θ_m (в области $2 < \Theta_* < 1 + \sqrt{2}$ эта зависимость двузначна). После этого из (15)–(17) элементарно находят Θ_1 , Θ_2 и соответствующие δ_1 и δ_2 .

Как видно из рис. 4, при уменьшении Θ_m быстро расширяется переходная область

$$\delta_1 < \delta < \delta_2, \quad (20)$$

в которой режимы протекания реакции качественно мало отличаются.

В выделенных областях (16) и (18) выполнено численное решение уравнений (8) и (9). На рис. 5 приведены результаты счета для $\Theta_m = 3,5$

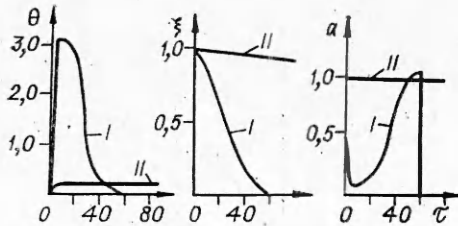


Рис. 5. Зависимости $\Theta(\tau)$, $\xi(\tau)$, $a(\tau)$ в области вырождения.

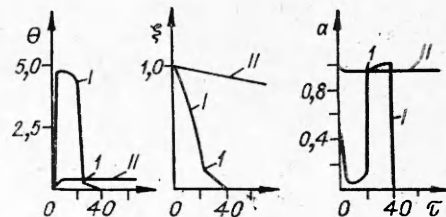


Рис. 6. Зависимости $\Theta(\tau)$, $\xi(\tau)$, $a(\tau)$ в области существования критических условий.

в виде зависимостей $\Theta(\tau)$, $\xi(\tau)$, $a(\tau)$. Кривые *I* соответствуют значению $\delta = 0,3 > \delta_2$ (диффузионный режим), кривые *II* — значению $\delta = 0,03 < \delta_1$ (кинетический режим). Для сравнения на рис. 6 приведены результаты расчета этих зависимостей в области существования критических условий при $\Theta_m = 5$. Расчеты выполнены при $\delta = 0,3 > \delta_v$ (кривые *I*) и $\delta = 0,03 < \delta_v$ (кривые *II*). Эти зависимости на рис. 6 отличаются от соответствующих кривых на рис. 5 лишь более резкой сменой режимов. Характерная точка *I* на рис. 6, соответствующая переходу диффузионного режима в кинетический, воспринимается почти как излом. На рис. 5 столь резких переходов нет, однако высокотемпературный диффузионный и низкотемпературный кинетический режимы отличаются четко.

Расчеты показали, что такое разделение режимов возможно во всей области слабого вырождения ($1 < \Theta_m \leq 4$) и соответствует выделенным областям (16) и (18). Отличие от невырожденного случая $\Theta_m > 4$ состоит в появлении переходной области (20), которой нет при $\Theta_m > 4$.

В области сильного вырождения ($\Theta_m \leq 1$) исчезает перегиб функции $g(\Theta)$ и величины δ_1 и δ_2 не определены. Можно показать, что $\delta_1(\Theta_m) \rightarrow 0$, а $\delta_2(\Theta_m) \rightarrow \infty$ при $\Theta_m \rightarrow 1$. При $\Theta_m < 1$ реакция всегда протекает в низкотемпературном режиме ($\Theta \leq \Theta_m$), и говорить о высокотемпературном режиме не приходится.

Авторы выражают признательность В. Н. Блошенко, А. С. Штейбергу за обсуждение и замечания.

Поступила в редакцию 30/IV 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖТФ, 1939, 9, 1457.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 1941, 30, 8.
4. З. Ф. Чуханов, М. К. Гроздовский. ЖПХ, 1934, 7.
5. З. Ф. Чуханов, М. К. Гроздовский. ЖПХ, 1936, 9.
6. Н. Я. Бубен. ЖФХ, 1945, 19.
7. Н. Я. Бубен. Сборник работ по физической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
8. Ю. Б. Коган, А. Я. Розовский, М. Г. Слинко и др. Кинетика и катализ, 1964, 5, 5, 6.
9. В. Н. Блошенко. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
10. А. Г. Мержанов, Е. Г. Зеликман, В. Г. Абрамов. Докл. АН СССР, 1968, 180, 3.
11. В. Н. Блошенко, Б. И. Хайкин. ЖФХ, 1967, 41, 12.
12. Ю. М. Григорьев. ИФЖ, 1966, X, 4.

К ТЕОРИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

В. М. Гремячкин
(Москва)

При рассмотрении процесса воспламенения капель топлива считается, что воспламенение происходит вследствие срыва теплового равновесия из-за быстрого возрастания скорости тепловыделения с ростом температуры капли [1]. Для металлических частиц процесс воспламенения осложняется в связи с образованием на их поверхности окисной пленки, которая препятствует прямому взаимодействию металла с окисляющими газами.

При экспериментальных исследованиях воспламенения частиц алюминия [2] обнаружено, что воспламенение происходит при температурах, близких к температуре плавления окиси алюминия. В дальнейшем при проведении более тщательных исследований установлено [3], что температура воспламенения частиц алюминия может быть существенно ниже температуры плавления окиси и зависеть от концентрации окислителя в среде. Кроме того, выявлена связь температуры воспламенения частиц