

ющими вплоть до максимальной температуры пламени (2400 К), что согласуется с результатами работы [4].

Таким образом, применение термофлуктуационной спектроскопии для исследования горения углеводородных топлив дает возможность получать дополнительную информацию о температурных явлениях в зоне горения.

Поступила в редакцию
24/VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Иващенко, В. М. Зенченко. ФГВ, 1979, 15, 1, 19.
2. Ю. С. Иващенко и др. ТВТ, 1976, 14, 6, 1261.
3. Г. С. Аравин, Е. С. Семенов. ФГВ, 1979, 15, 5, 40.
4. Томпсон, С.Ю. РТК, 1971, 9, 1, 187.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛОСКОЙ ВОЛНЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ГАЗИФИКАЦИИ ПОРИСТОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

Е. Л. Гольдберг

(Новосибирск)

Наиболее часто для расчета скорости взаимодействия пористых сред с газами употребляется «квазигомогенная модель» [1—4]. В рамках этой модели предполагается, что физические характеристики среды (удельная внутренняя поверхность и эффективный коэффициент диффузии) постоянны по всему объему, т. е. пористая среда считается однородной. Это основное предположение, однако, заведомо не выполняется при взаимодействии пористых сред во внутридиффузионном режиме, где вследствие уноса материала эффективные физические параметры будут изменяться по глубине тонкого внутридиффузионного слоя, представляющего собой плоскую волну химического превращения, распространяющуюся в глубь среды. Задачи подобного рода часто встречаются при горении угольных частиц и пресованных металлов, растворении пористых тел в жидкостях, сублимации пористых тел, выщелачивании и т. д.

В настоящее время остается спорным вопрос, меняет ли унос материала кинетику процесса количественно или же качественно [5—11]. В литературе имеется несколько попыток решить эту задачу [5—10], однако аналитическое выражение скорости процесса так и не получено. Точное аналитическое решение внутридиффузионной задачи для случая горения углеродной частицы в частном случае Лэнгмюр — Хиншельвудовской кинетики дано в [11].

Цель настоящей работы на примере газификации углеродной частицы в общем виде рассчитать квазистационарную скорость распространения волны и скорость взаимодействия частицы с газами во внутридиффузионном режиме с учетом изменения эффективных физических параметров по глубине диффузионного слоя при произвольной кинетике процесса горения.

Если глубина диффузионного слоя значительно меньше характерного размера частицы, то через некоторое время поры на внешней поверхности частицы сольются и граница раздела сред начнет перемещаться с некоторой постоянной скоростью v . После слияния пор на поверхности внутри движущегося тонкого диффузионного слоя установится стационарное распределение концентрации окислителя и плотности выгорающей твердой фазы. Эффективные физические параметры: удельная внутренняя поверхность и коэффициент диффузии будут изменяться по глубине диффузионного слоя. Согласно работам [7, 8], будем считать, что эти величины S и D зависят от координат неявно через плотность материала γ , которая в свою очередь зависит от координаты. Принимаем, что функции $S(\gamma)$ и $D(\gamma)$ известны. Конкретный вид этих функций может быть найден или теоретически, для простейших пористых текстур, или экспериментально [5, 12]. Функции $S(\gamma)$ и $D(\gamma)$ для данной задачи являются аналогами «уравнений состояния».

Для внутридиффузионного режима диффузионную задачу можно считать плоской. Система уравнений для определения плотности $\gamma(x)$ и концентрации окис-

лителя $p(x)$ в системе координат движущегося внутридиффузионного слоя записывается [5, 11, 12]

$$d/dx[D(\gamma) \cdot dp/dx] = S(\gamma)f(p), \quad (1)$$

$$v \cdot d\gamma/dx = S(\gamma) \cdot f(p), \quad (2)$$

где координата x отсчитывается от движущейся границы раздела сред; $f(p)$ — источник, исправленный на Стефановский поток [3]. Граничные условия для этой задачи:

$$(p)_{x=0} = p_0, \quad (dp/dx)_{x=R} = 0, \quad (\gamma)_{x=0} = 0, \quad (3)$$

R — радиус частицы. Последнее условие (3) есть условие слияния пор на поверхности частицы. Поскольку задача формулируется для внутридиффузионного режима, то решение должно удовлетворять условию внутридиффузионности (отсутствию реакции в центре частицы)

$$(p)_{x=R} = p^*, \quad (\gamma)_{x=R} = \gamma_0, \quad (4)$$

где p^* — равновесное значение концентрации окислителя, характеризуемое равенством

$$f(p^*) = 0, \quad (5)$$

γ_0 — значение исходной плотности невыгоревшего материала (моль/см³).

Из (1) и (2) имеем

$$\int_R^0 d \left(D \frac{dp}{dx} \right) = v \int_{\gamma_0}^0 d\gamma$$

или, воспользовавшись (3) и (4),

$$K_s \equiv - (D \cdot dp/dx)_{x=0} = v\gamma_0, \quad (6)$$

где K_s (поток окислителя) — удельная скорость процесса, рассчитанная на 1 см² геометрической внешней поверхности. Из (6) видно, что задача определения скорости процесса газификации сводится к отысканию скорости передвижения поверхности раздела сред. Находим эту скорость. Из (1), (2) имеем

$$\int_R^x d \left(D \frac{dp}{dx} \right) = v \int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma$$

или, воспользовавшись (3) и (4), получаем

$$D \cdot dp/dx = v(\gamma - \gamma_0). \quad (7)$$

Вводя вместо p новую переменную

$$z(\gamma) \equiv f(p), \quad (8)$$

из (2) имеем

$$z(\gamma) = v/S \cdot d\gamma/dx. \quad (9)$$

В качестве независимой переменной принимаем плотность материала γ . Тогда, воспользовавшись (9), получим

$$\frac{dp}{dx} = \frac{dp}{dz} \frac{dz}{d\gamma} \frac{d\gamma}{dx} = \psi(z) \frac{zS}{v} \frac{dz}{d\gamma}, \quad (10)$$

где $\psi(z) \equiv dp/dz$. Подставляя (10) в (7) после разделения переменных и интегрируя, получаем

$$\int_{z_{II}}^{z_u} z\psi(z) dz = v^2 \int_{\gamma_0}^0 \frac{(\gamma - \gamma_0)}{D(\gamma)S(\gamma)} d\gamma, \quad (11)$$

где z_u — значение z на поверхности при $\gamma = 0$; z_{II} — значение z в центре частицы при $\gamma = \gamma_0$. Поскольку

$$\int_{z_{II}}^{z_w} z\psi(z) dz = \int_{p^*}^{p_w} f(p) dp,$$

то из (11) находим скорость передвижения границы раздела

$$v = \sqrt{\frac{\int_{p^*}^{p_w} f(p) dp}{\int_0^{\gamma_0} \frac{(\gamma - \gamma_0)}{S(\gamma) D(\gamma)} d\gamma}} \quad (12)$$

Скорость процесса газификации K_s находится подстановкой (12) в (6)

$$K_s = A \sqrt{2S(\gamma_0) D(\gamma_0) \int_{p^*}^{p_w} f(p) dp} \quad (13)$$

где

$$A = \frac{\gamma_0}{\sqrt{2S(\gamma_0) D(\gamma_0) \int_0^{\gamma_0} \frac{\gamma - \gamma_0}{S(\gamma) D(\gamma)} d\gamma}} \quad (14)$$

Как показано в [1, 3], наблюдаемая скорость взаимодействия, рассчитанная без учета выгорания, представляется в виде

$$K_s^0 = \sqrt{2S(\gamma_0) D(\gamma_0) \int_{p^*}^{p_w} f(p) dp}$$

Сравнивая (15) и (13), приходим к выводу, что скорость процесса с учетом выгорания материала в тонком внутридиффузионном слое пропорциональна скорости процесса, рассчитанной в приближении неизменяющейся по глубине слоя пористой структуре, т. е.

$$K_s = AK_s^0.$$

Из выражения (14) для коэффициента A видно, что он не зависит ни от температуры, ни от концентрации окислителя, а зависит только от пористой структуры материала, т. е. функций $S(\gamma)$ и $D(\gamma)$. Это означает, что выгорание меняет картину процесса только количественно, оставляя неизменной зависимость скорости горения от температуры и концентрации. При неизменной пористой структуре, т. е. при условии $S(\gamma) = S(\gamma_0)$ и $D(\gamma) = D(\gamma_0)$ из (14), как и следовало ожидать, получается $A=1$. Численное значение коэффициента A может быть получено подстановкой определенных заранее функций $S(\gamma)$ и $D(\gamma)$ в (14). Оценка этого коэффициента, сделанная по экспериментальным данным [7], показывает, что он равен шести для кокса марки K_2 .

В заключение следует найти границы применимости полученного аналитического решения. Это условие определяется малостью толщины внутридиффузионного слоя ($L_{эфф}$) по сравнению с характерным размером частицы (R) и малостью характерного размера пор по сравнению с $L_{эфф}$. Величина $L_{эфф}$ находится из соотношения

$$K_s = D(0)(p_w - p^*)/L_{эфф}, \quad (15)$$

где K_s определяется по формуле (13). Из (15) и (13) получаем условие применимости модели

$$r \ll \frac{D(0)(p_w - p^*)}{K_s} \ll R.$$

Первая часть неравенства есть общее условие применимости квазигомогенной модели, вторая часть неравенства является необходимым и достаточным условием внутридиффузионного режима, т. е. условием распространения узкого фронта химического превращения. Для случая горения типичных углеродных материалов выше температур 1000°C условие применимости выполняется практически всегда при размерах частиц более 1 мм.

Автор благодарен Е. С. Головиной и Г. П. Хаустовичу за ряд ценных замечаний и дискуссию при обсуждении статьи.

Поступила в редакцию
3/XI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин и др. Горение углерода. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
3. О. А. Малиновская и др. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах/Под ред. М. Г. Слинько. Новосибирск: Наука, 1975.
4. Дж. Томас, У. Томас. Гетерогенный катализ. М.: Мир, 1969.
5. В. А. Злобинский, М. С. Оренбах.— В сб.: Горение твердого топлива. Т. 2. Новосибирск: Наука, 1974, с. 13.
6. А. М. Головин, В. Р. Песчин. ФГВ, 1978, 14, 1.
7. В. А. Злобинский, М. С. Оренбах.— В сб.: Горение твердого топлива. Т. 2. Новосибирск: Наука, 1974, с. 23.
8. Л. Н. Хитрин, Е. С. Головина. ТВТ, 1968, 6, 1.
9. Г. П. Хаустович, А. Е. Лебедев. ХТТ, 1979, 5.
10. Г. П. Хаустович, А. Е. Лебедев. ХТТ, 1980, 3.
11. Е. Л. Гольдберг. ХТТ, 1980, 3.
12. П. Л. Уокер, Ф. Русинко, Л. Г. Остин.— В кн.: Реакции углерода с газами/Под ред. Е. С. Головиной. М.: ИЛ, 1963.

ДЕТОНАЦИЯ ЖИДКИХ ВВ В ОБОЛОЧКАХ ИЗ БОЛЕЕ МОЩНЫХ СОСТАВОВ

И. М. Воскобойников, М. Ф. Гоголя, А. Ю. Долгобородов
(Москва)

В работе [1] описаны результаты исследования маховского взаимодействия детонационных волн в нитрометане, помещенном в оболочку из более мощного взрывчатого вещества, литой смеси тротила с гексогеном ТГ 50/50. Через некоторое время после инициирования в таких зарядах (рис. 1) возникала стационарная маховская конфигурация в нитрометане, которая распространялась со скоростью детонации ВВ оболочки, причем давление пересжатой детонации в центре конфигурации превосходило давление детонации ВВ оболочки. Размер области пересжатой детонации в нитрометане линейно возрастал с ростом диаметра полости, в которую он залит.

Настоящая работа продолжает [1] и содержит результаты исследования размера области пересжатой детонации от скорости детонации ВВ оболочки. В качестве оболочек использовались литые тротил ($\rho_0 = 1,62 \text{ г/см}^3$, $D = 6,85 \text{ мм/мкс}$), ТГ 50/50 ($\rho_0 = 1,68 \text{ г/см}^3$, $D = 7,65 \text{ мм/мкс}$), ТГ 36/64 ($\rho_0 = 1,71 \text{ г/см}^3$, $D = 8,00 \text{ мм/мкс}$), композиция на основе октогена ($\rho_0 = 1,83 \text{ г/см}^3$, $D = 8,40 \text{ мм/мкс}$). Наряду с нитрометаном ($\rho_0 = 1,14 \text{ г/см}^3$, $D = 6,30 \text{ мм/мкс}$) в центральную полость помещались растворы нитрометана с бромформом 70/30 по массе (раствор 1, $\rho_0 = 1,39 \text{ г/см}^3$, $D = 5,60 \text{ мм/мкс}$) и 50/50 (раствор 2, $\rho_0 = 1,64 \text{ г/см}^3$, $D = 5,20 \text{ мм/мкс}$). Во всех опытах внешний диаметр оболочки составлял 40 мм, а внутренней полости с жидким ВВ — 20 мм, высота заряда превышала 50 мм. Детонация заряда инициировалась плосковолновым генератором; на верхнем торце заряда помещалась сборка из флексигласовых пластин с зазорами для фиксации выхода фронта детонации на торец заряда и оценки давления детонации.

Регистрация свечения процесса с торца заряда проводилась с помощью СФР, скорость развертки 3,75 мм/мкс. Щель СФР устанавливалась по диаметру заряда. Типичная фотограмма опытов представлена на рис. 2. Измеренные диаметры d областей пересжатых детонаций — маховских дисков, представлены в таблице. Нетрудно заметить, что величины d для нитрометана уменьшаются с увеличением разности скоростей детонации ВВ оболочки заряда и нитрометана и приближаются к некоторому предельному значению. Поскольку дальнейшее увеличение разности скоростей детонации не представлялось возможным, когда полость была

Рис. 1. Экспериментальная сборка.
I, R — падающая и отраженная волны;
M — маховский диск; α — угол между
фронтом детонационной волны в исследуемом
веществе и боковой поверхностью оболочки.
1 — ВВ; 2 — оболочка; 3 — набор флексигласовых пластин.

