

давлениях газа [7] (а также в конденсированном веществе [12]), когда  $\mu$  велико, получается волна типа 1.

Для ориентировки приведем некоторые численные оценки. При  $\mu = 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda = 10^{-2} \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$ ,  $d = 0,1 \text{ см}$ ,  $T_* = 10^4 \text{ К}$  получим  $I_t \approx 10^6 \text{ Вт}/\text{см}^2$ . При  $I_t = 10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$   $U_0 \approx 0,3 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ,  $l \approx 2 \text{ м}$ . Если  $\mu = 10^3 \text{ см}^{-1}$ , то при тех же значениях остальных параметров  $I_t = 10^3 \text{ Вт}/\text{см}^2$ , а при  $I_t = 10^7 \text{ Вт}/\text{см}^2$   $U_0 \approx 10^2 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 9, 1530.
2. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.
3. А. Г. Мержанов, В. В. Барелко, Н. И. Курочка и др. Докл. АН СССР, 1975, 221, 1114.
4. А. Г. Мержанов, Э. И. Руманов.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
5. А. Г. Мержанов, Э. И. Руманов. Горение без топлива. М.: Знание, 1978.
6. Ф. В. Бункин, В. И. Конов, А. М. Прохоров и др. Письма ЖЭТФ, 1969, 9, 609.
7. Б. Ф. Мульченко, Ю. П. Райзер, В. А. Эпштейн. ЖЭТФ, 1970, 59, 1975.
8. Ю. П. Райзер. Лазерная искра. М.: Наука, 1974.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
10. Э. И. Руманов. ЖЭТФ, 1978, 74, 1423.
11. Э. И. Руманов. Письма ЖЭТФ, 1982, 35, 286.
12. Е. Л. Ключан, С. П. Попов, Т. М. Федоров. Письма ЖТФ, 1980, 6, 453.

УДК 536.46

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ИНВЕРСНОЙ ВОЛНЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

А. П. Алдушин, В. С. Сеплярский  
(Куйбышев, Черноголовка)

Изучение фазовых переходов в инверсной волне фильтрационного горения, имеющей обращенный температурный профиль [1], представляет интерес как для оптимизации процесса «влажного» внутрипластового горения, так и для выявления общих закономерностей распространения волн реакций в пористых средах. Как будет показано в данной работе фазовые переходы в инверсной волне приводят к появлению ряда новых эффектов, не сводящихся к подробно изученным ранее закономерностям горения в условиях нормальной структуры тепловой волны [1, 2]. Наиболее яркая особенность такого процесса — рост скорости горения при увеличении содержания инертной жидкости в потоке, хотя температура горения и массовый поток окислителя остаются постоянными.

Для анализа горения рассматривается упрощенная модель процесса, схематически представленная на рис. 1 [2]. На границе пористой среды задается массовый расход  $G_0$  смеси, содержащей газообразный окислитель (концентрация  $a_0$ ), инертный компонент и примесь жидкости (концентрация  $b_0$ ), претерпевающей фазовый переход при температуре  $T_n$ . После иницирования реакция окисления, генерирующая тепло  $Q$  на единицу массы пористой среды, распространяется по исходному веществу, состоящему из смеси твердого горючего и теплового балласта. За фронтом реакции остаются конденсированные продукты (включая тепловой балласт), газообразные продукты уносятся потоком.

Система уравнений, описывающая такой процесс и граничные условия к ней приведены в [1]. Отметим только, что при записи системы

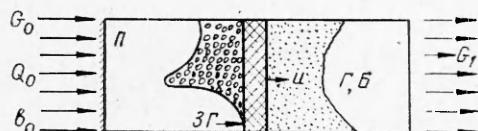


Рис. 1. Модель процесса.  
П — продукты; ЗГ — зона горения; Г — горючее; Б — балласт.

предполагалось отсутствие связанной воды, т. е. жидкость, поступающая в пористое вещество, движется вместе с газовым потоком:  $\frac{\partial Gb}{\partial x} = 0$ .

Для определения профиля температур в масштабе сгоревшего слоя  $L(t)$  запишем уравнение теплопроводности в новых переменных  $t, \xi = x/L$  [1, 2]

$$c_V \partial_t T + L^{-1} \partial_\xi T [c_V u (1 - \xi) + cG] = L^{-2} \lambda \partial_{\xi\xi} T + Q \rho_0 W, \quad (1)$$

где  $c_V$  — теплоемкость единицы объема среды;  $c = c_0 + bf\delta(T - T_n)$  — теплоемкость единицы массы смеси, учитывающая эффект фазового перехода, которая обращается в бесконечность при температуре перехода  $T_n$ ;  $\rho_0$  — содержание исходного конденсированного вещества в начальном состоянии. При достаточно больших временах  $t$  (и, соответственно, размерах  $L$ ), отвечающих установившемуся процессу, зона реакции, имеющая во внутреннем масштабе конечный размер, во внешнем масштабе локализуется в окрестности точки  $\xi = 0$ . Скорость реакции при этом выражается в  $\delta$ -функцию, сосредоточенную при  $\xi = 0$ .

Стационарным решением (1), удовлетворяющим граничным условиям  $T(\xi = 1) = T_0$ ,  $T(-\infty) = T_n$  является кусочно-постоянный профиль  $T(\xi)$ . При движении вниз по потоку для волн горения с нормальной структурой (температура продуктов выше температуры непрореагировавших слоев вещества) разрыв температур происходит в точках: 1 — нагрев фильтрующейся смеси до  $T_n$ , 2 — испарение жидкости и нагрев газа до температуры горения  $T_r$ , 3 — протекание реакции горения, 4 — конденсация пара и охлаждение смеси до исходной температуры среды  $T_n$  [1].

В инверсной волне, когда скорость охлаждения продуктов превышает скорость распространения зоны реакции, часть исходного вещества нагрета до температуры горения, продукты охлаждены до температуры втекающего газа (рис. 2, а). Диапазон параметров, отвечающих инверсии тепловой структуры волны горения, ограничен неравенством [3]

$$\delta_0 = \mu c_0 / \mu_2 c_2 a_0 > 1,$$

где  $\mu, \mu_2$  — стехиометрические коэффициенты реакции по окислителю и продукту;  $c_0, c_2$  — теплоемкость газа и конденсированных продуктов. При постоянной теплоте реакции  $Q$  теплоемкости исходных реагентов ( $c_0, c_1$ ) и продуктов реакции  $c_2$  связаны соотношением

$$c_1 + c_0(\mu_2 - 1) = c_2 \mu_2.$$

Структура инверсной волны при наличии жидкости в потоке показана на рис. 2, б. Фронт испарения совмещен с зоной реакции ( $\xi_2 = 0$ ), в точке  $\xi_3$  исходное пористое тело нагревается до температуры горения  $T_r$ , в точке  $\xi_1$  происходит конденсация пара и охлаждение смеси до начальной температуры пористого вещества.

Интегрируя (1) в  $\varepsilon$ -окрестности разрывов температуры и учитывая, что в инверсной волне окислитель потребляется полностью, находим

$$G_0 a_0 = \mu \rho_0 u \eta_k.$$

Определим координаты разрывов и температуру горения:

$$T_r = T_0 + \frac{q_0}{g-1}, \quad q_0 = \tilde{q} \eta_k \left( 1 - \frac{b_0}{b_2} \right), \quad b_2 = \frac{Q a_0}{\mu f}, \quad q = \frac{Q}{c_1} \quad (2)$$

$$g = \left[ \frac{c_0}{c_1} (\mu_2 - 1) - \frac{\mu c_0}{c_1 a_0} \right] \eta_k, \quad \xi_3 = 1 - g, \quad (3)$$

$$\xi_1 = \xi_3 - \frac{b_0 f \mu \eta_k}{(T_n - T_n) c_1 a_0}. \quad (4)$$

Здесь  $\eta_k$  — глубина превращения за фронтом реакции.

Систему уравнений (2)–(4) необходимо дополнить выражением для массовой скорости выгорания пористого вещества в кинетическом режиме, полученным методом Я. Б. Зельдовича — Д. А. Франк-Каменецкого

Рис. 2. Распределение температуры в пористой среде.

$P$  — фронт реакции;  $\uparrow$  — фронт испарения;  $\downarrow$  — фронт конденсации.

$$u\eta_k = \sqrt{2\lambda k_0 \frac{RT_r^2}{EQ} \frac{1}{\rho_0} \exp(-E/RT_r)}, \quad (*)$$

$k_0$  — предэкспонент,  $E$  — энергия активации реакции. Для инверсной волны в зависимости от величины параметра  $r$  возможны режимы полного и неполного выгорания пористого вещества. Первый имеет место только при выполнении условия [1]

$$r = \frac{G_0 a_0}{\mu \rho_0 u_*} < 1,$$

где  $u_*$  — кинетическая скорость распространения фронта, вычисленная при температуре  $T_*$ , соответствующей  $\eta_k = 1$ ,

$$u_* = u_{\text{кин}}(T_*), \quad T_* = T_r(\eta_k = 1) = T_0 + \frac{q_1}{\delta_0 - 1}, \quad (5)$$

$$q_1 = q_0 \frac{c_1}{\mu_2 c_2}, \quad u_{\text{кин}}^2 = 2\lambda k_0 \frac{RT_*^2}{EQ} \frac{1}{\rho_0} \exp(-E/RT_*). \quad (6)$$

При обратном знаке неравенства ( $r > 1$ ) за фронтом реакции остается непрореагировавшее вещество ( $\eta_k < 1$ ).

Соотношения

$$G_0 a_0 = \mu \rho_0 u_*, \quad T_* = T_0 + \left[ q \frac{c_1}{\mu_2 c_2} \left( 1 - \frac{b_0}{b_2} \right) \right] (\delta_0 - 1) \quad (7)$$

служат для определения концентрации жидкости в потоке  $b_1$ , разделяющей режимы с полным ( $b_0 < b_1$ ) и неполным ( $b_0 > b_1$ ) выгоранием пористого вещества. Следует отметить, что положительное значение  $b_1$ , позволяющее реализовать полный режим выгорания, имеет место только при выполнении условия  $r(b_0 = 0) < 1$ .

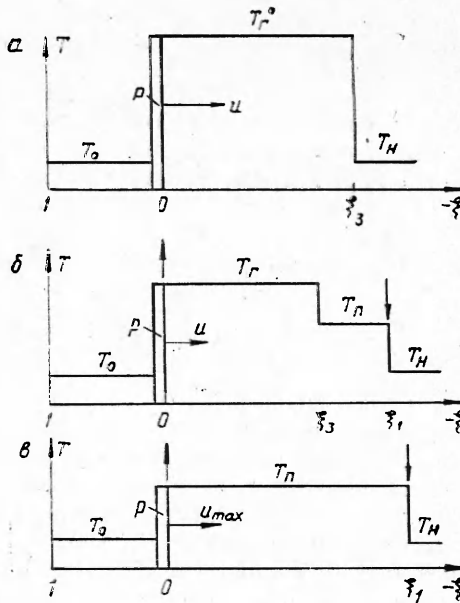
Проанализируем изменение скорости горения, глубины превращения и размеров зон прогрева при возрастании концентрации  $b_0$  в потоке. Будем полагать, что при отсутствии жидкости в потоке реализуется режим полного сгорания вещества ( $r(b_0 = 0) < 1$ ), тогда температура горения и скорость распространения зоны реакции находятся из выражений [3]

$$T_r^0 = T_0 + \frac{qc_1}{(\delta_0 - 1)\mu_2 c_2}, \quad u = \frac{G_0 a_0}{\mu \rho_0}. \quad (8)$$

Размеры области исходного вещества, нагретой до температуры горения  $T_r$  определяются подстановкой в выражение для  $\xi_2$  значения  $\eta_k = 1$  (см. рис. 2, а)

$$\xi_2 = 1 - \delta_0 < 0.$$

В отличие от волн горения с нормальной тепловой структурой в инверсной волне любая добавка жидкости в фильтрующийся поток приводит к появлению впереди горячей зоны области насыщенного пара (см. рис. 2, б). При концентрации жидкости в потоке, меньшей  $b_1$ , температура горения падает, а размеры области насыщенного пара возрастают пропорционально содержанию жидкости в потоке  $b_0$ .



$$T_r = T_0 + \frac{qc_1}{\mu_2 c_2 (\delta_0 - 1)} \left(1 - \frac{b_0}{b_2}\right), \quad \xi_1 = 1 - \delta_0 - \frac{b_0 f \mu}{(T_{II} - T_{II}) c_1 a_0}. \quad (9)$$

Такая ситуация сохраняется до тех пор, пока кинетическая скорость горения  $u_*$ , определяемая (6), остается больше фильтрационной  $u_\phi$  ( $u_\phi = G_0 a_0 / \mu \rho_0$ ). При изменении концентрации жидкости в потоке в пределах  $b_1 < b_0 < b_2$  за фронтом реакции имеется непрореагировавшее вещество ( $\eta_k < 1$ ). Температура горения остается постоянной и определяется величиной массового расхода окислителя [3]

$$G_0 a_0 = \sqrt[3]{2\lambda k_0 \mu^2 \rho_0 \frac{RT_r^2}{E Q} \exp(-E/RT_r)}. \quad (10)$$

Согласно (10),  $T_r$  не зависит от концентрации жидкости в потоке и начальной температуры газа. Энергия, идущая на испарение фильтрующей жидкости  $f b_0 G_0$ , равна уменьшению запаса тепла в высокотемпературной области  $(T_r - T_{II}) |\xi_3|$ , вследствие уменьшения ее размеров  $|\xi_3|$ . Глубина превращения определяется из соотношения (2) по известной температуре горения (10). Согласно (2), (10), увеличение  $b_0$  сохраняет значение  $T_r$ , но ведет к уменьшению глубины превращения пористого вещества в волне горения и росту скорости горения

$$\eta_k^{-1} = \frac{g}{\eta_k} - \frac{q(1 - b_0/b_2)}{(T_r - T_0)}, \quad u = \frac{G_0 a_0}{\mu \rho_0 \eta_k}.$$

Характер распределения тепла в пористой среде остается прежним (см. рис. 2, б), однако, меняются размеры высокотемпературной области  $\xi_3$  и области насыщенного пара  $\xi_1$ .

При достижении верхнего критического значения  $b_2$ , когда все выделяющееся тепло идет на испарение фильтрующей жидкости, реакция протекает изотермически при температуре фазового перехода. Глубина превращения достигает минимального, а скорость горения максимального значения

$$\eta_k^{\min} = \left[ \frac{\mu c_0}{c_1 a_0} - \frac{c_0}{c_1} (\mu_2 - 1) \right]^{-1}, \quad u_{\max} = \frac{G_0 a_0}{\mu \rho_0 \eta_k^{\min}}. \quad (11)$$

Структура волны при концентрациях  $b_0 \geq b_2$  показана на рис. 2, в. Фронт испарения по-прежнему совмещен с зоной реакции ( $\xi_2 = 0$ ), далее следует зона насыщенного пара и нагретой до  $T_{II}$  жидкости ( $0 > \xi > \xi_2$ ). Увеличение концентрации жидкости сверх  $b_2$  не приводит к изменению параметров процесса: скорость горения, глубина превращения, размеры области насыщенного пара остаются постоянными. Размеры зоны реакции  $l_p$  определяются временем выгорания топлива до глубины  $\eta_k^{\min}$  при  $T_{II}$

$$l_p = \frac{G_0 a_0}{\mu \rho_0} \tau(T_{II}).$$

Результаты данного исследования и работы [2] позволяют провести полную классификацию режимов распространения зоны реакции в пористой среде при наличии в фильтрующей смеси жидкости, претерпевающей фазовый переход.

В заключение отметим, что проведенное выше рассмотрение предполагало независимость скорости выгорания от глубины превращения (реакция нулевого порядка). Учет кинетики торможения реакции может быть выполнен в рамках того же подхода — изменится лишь выражение (\*) для массовой скорости выгорания. При этом могут возникнуть дополнительные эффекты, специфические для каждой кинетической функции, которые необходимо учитывать при анализе конкретных реагирующих систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1980, 255, 3, 1616.
2. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Матер. VI Всесоюзн. конф. по тепломассообмену. Т. 3. Минск, 1980.
3. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1979, 249, 3, 16.
4. А. П. Алдушин, Б. С. Сеплярский. Докл. АН СССР, 1978, 241, 1, 72.

УДК [541.127 : 620.193.5 : 546.46].001.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МАГНИЯ

*В. И. Шевцов, В. П. Фурсов*

*(Черноголовка)*

Многие исследователи, занимавшиеся изучением кинетики высокотемпературного окисления магния, для объяснения ряда особенностей получаемых кинетических кривых (индукционный период, второй линейный участок, рост скорости окисления при снижении давления и пр.) пришли к необходимости учета реакции окисления паров металла. Исторически сложилась тенденция привлечения парофазной реакции на все более ранних стадиях окисления [1—4].

Считается, что окисление на начальной стадии (до толщины окисной пленки 3000—5000 Å) идет по гетерогенному механизму [3]. Это убеждение основано на том, что характер влияния давления на скорость окисления различен на разных стадиях окисления: при толщинах окисной пленки более 3000—5000 Å снижение парциального давления кислорода в ходе опыта приводит к уменьшению скорости окисления, а на более ранних стадиях подобного влияния изменения давления авторы работы [3] не обнаружили. В то же время известно, что при толщинах окисных пленок менее 1000 Å скорость окисления магния с уменьшением давления кислорода уменьшается [5].

Различное влияние давления окислительной среды на разных стадиях окисления может быть связано как со сменой механизма окисления (гетерогенного на парофазный), так и с разными условиями эксперимента (в [3] смена давления проводилась в процессе окисления, а в [5] описаны опыты при разных, но постоянных в ходе эксперимента давлениях).

Авторы работы [5] ограничились исследованием лишь начальных участков окисления, поэтому неясно, сохраняется ли обнаруженный характер влияния давления при длительном окислении. В связи с этим задачей настоящей работы было исследование кинетики окисления магния при различных давлениях окислительной среды с целью уточнения характера влияния давления на разных стадиях окисления. Эта информация необходима для построения адекватной модели окисления магния.

Эксперименты проводили с использованием гравиметрической методики на установке, позволявшей вести непрерывную запись изменения веса образца (с точностью не хуже  $10^{-6}$  г и возможностью компенсации сигнала до  $\pm 975\%$ ) и его температуры ( $\pm 2,5$  К) при окислении в среде воздуха в диапазоне давлений от  $10^{-5}$  до 760 мм рт. ст. Наличие компенсации сигнала позволяло получать кинетические кривые при достаточно длительном окислении магния без снижения чувствительности весов на начальных стадиях окисления.

На рис. 1 показаны начальные участки кривых изменения веса образцов магния в ходе окисления его в воздухе при давлениях 760; 76; 7; 0,7 и  $10^{-1}$  мм рт. ст. и температуре  $525^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, в самом начале окисления уменьшение давления среды приводит к снижению скорости привеса образца, причем такая тенденция наблюдается до