

Парадоксально, однако, что при увеличении процента катализатора в исходном составе степень накопления катализатора в изученном интервале параметров не увеличивается (при гашении сбросом давления) или даже существенно снижается (при гашении на подложке).

В заключение авторы благодарят сотрудников Института геохимии и аналитической химии АН СССР С. Б. Саввина и Н. С. Классову за ценные консультации по калориметрическому методу анализа.

Поступила в редакцию  
6/II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
2. В. В. Евдокимов, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1969, 5, 4.
3. В. К. Боболев, М. Я. Ген и др. ФГВ, 1971, 7, 3.
4. Т. И. Андрианова, Н. Н. Бахман и др. ЖФХ (в печати).
5. О. П. Коробейничев, И. А. Рыжак, П. Н. Кузнецов. ФГВ, 1972, 8, 2.
6. Б. Ф. Широков, Н. Н. Бахман. ФГВ, 1972, 8, 2.
7. С. С. Новиков, Ю. С. Рязанцев. ПМТФ, 1968, 4.
8. О. И. Нефедова, С. С. Новиков и др. ПМТФ, 1970, 2.
9. А. И. Пономарев. Методы химического анализа минералов и горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1951.

УДК 662.58

### О КОНЦЕНТРАЦИОННОМ И КОМБИНИРОВАННОМ ПРЕДЕЛАХ ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

*В. Н. Берцун, А. М. Гришин*

(Томск)

В работе [1] введено понятие термокинетического предела гетерогенного воспламенения, а в [2] установлено существование теплового предела.

В данной работе в рамках математической модели [1] рассматривается задача о воспламенении гетерогенной системы, состоящей из конечного слоя газообразного окислителя и полубесконечного пространства, заполненного твердым горючим. При помощи ЭВЦМ обнаружен предел гетерогенного воспламенения, обусловленный выгоранием активного газообразного окислителя. Даны графики полей температур и концентраций в различные моменты времени.

1. Пусть в момент  $t=0$  конечный слой газообразного окислителя ( $0 < x < r_0$ ) соприкасается с полубесконечным пространством, заполненным твердым горючим ( $x > r_0$ ). Начальная температура горючего  $T_2^0$ , а окислителя  $T_1^0$ . Из области ( $0 < x < r_0$ ) на границу раздела сред падает постоянный тепловой поток  $Q$ , а при  $x=0$  имеет место тепло- и массообмен с внешней средой.

Считаем, что теплофизические коэффициенты реагирующей системы постоянны, теплоемкости окислителя и продуктов реакции одинаковы, газовая фаза является эффективной бинарной смесью, а на поверхности раздела сред имеет место гетерогенная химическая реакция, скорость которой определяется законом Аррениуса [3].

Физически задача ставится так: при известных начальных температурах и теплофизических коэффициентах определить предельное значение  $r_0=r_{0*}$ , при котором еще возможно воспламенение в данной реагирующей системе. Возможна и такая постановка задачи: найти при известных  $r_0$  и теплофизических постоянных значение  $T_{1*}^0$  или  $T_{2*}^0$ , при котором имеет место воспламенение реагирующей системы. Наконец, возможна и третья постановка задачи: при известных  $r_0$ ,  $T_1^0$ ,  $T_2^0$  и теплофизических коэффициентах определить ту начальную концентрацию реагента  $c_0^*$ , при которой еще имеет место воспламенение.

Наряду с величинами  $r_{0*}$ ,  $T_{1*}^0$ ,  $T_{2*}^0$  и  $c_0^*$  необходимо определить характерное время процесса воспламенения — период индукции. Под воспламенением в данной работе так же, как и в [1, 2], понимался переход от низкотемпературного (кинетического) режима протекания гетерогенной химической реакции к высокотемпературному (диффузионному).

Математически перечисленные выше задачи сводятся к решению уравнений теплопроводности для твердого и газообразного компонентов системы и уравнения диффузии для окислителя, записанных в безразмерном виде:

$$\frac{\partial \Theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta_1}{\partial y^2}, \quad 0 < y < 1, \quad \Theta = \frac{(T - T_*)E}{R \cdot T_*^2}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Theta_2}{\partial \tau} = a_2 \frac{\partial^2 \Theta_2}{\partial y^2}, \quad 1 < y < \infty; \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = L \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \quad 0 < y < 1 \quad (3)$$

при начальных и граничных условиях

$$\Theta_1|_{\tau=0} = \Theta_1^0, \quad \Theta_2|_{\tau=0} = \Theta_2^0, \quad C|_{\tau=0} = 1; \quad (4)$$

$$\left. \frac{\partial \Theta_1}{\partial y} \right|_{y=0} = \text{Bi} (\Theta - \Theta_e), \quad \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=0} = \text{Bi}_d (C - C_e); \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{y=1} = -\frac{\gamma}{L} \delta C_w^v \exp \frac{\Theta_w}{\beta \Theta_w}; \quad (6)$$

$$\delta = \frac{c_0^v E r_0 q k_0}{RT_*^2 \lambda_1} \exp \left( -\frac{E}{RT_*} \right);$$

$$\left( \frac{\partial \Theta_1}{\partial y} - d \frac{\partial \Theta_2}{\partial y} \right) \Big|_{y=1} = \delta \left( \alpha + C_w^v \exp \frac{\Theta_w}{1 + \beta \Theta_w} \right); \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{Q}{q k_0 c_0^v} \exp \frac{E}{RT_*};$$

$$\Theta_2|_{y=1} = \Theta_1|_{y=1}, \quad \Theta_2|_{y=\infty} = \Theta_2^0, \quad \beta = \frac{R \cdot T_*}{E}, \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{c_1 \rho_1 RT_*^2}{qE},$$

где  $K_e = \sqrt{\frac{\lambda_2 \rho_2 c_2}{\lambda_1 \rho_1 c_1}}$  — относительный коэффициент тепловой активности твердого компонента;  $t_0 = \frac{c_1 \rho_1}{\lambda_1} r_0^2$  — масштаб времени;  $k_0$  — предэкспонент;  $T_*$  — характерная температура;  $E$  — энергия активации;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $\nu$  — порядок реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $C = c/c_0$ ,  $c$ ,  $c_0$  — относительная, объемная и начальная концентрации активного газообразного компонента соответственно;  $\tau = t/t_0$  — безразмерное время;  $y = x/r_0$  — безразмерная координата;  $\Theta_1^0$  — безразмерная начальная температура газообразного компонента;  $\Theta_2^0$  —

безразмерная начальная температура твердого компонента;  $L = D/\kappa$  — число Льюиса — Семенова;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности;  $r_0$  — масштаб длины;  $q$  — тепловой эффект реакции;  $T$  — абсолютная температура;  $Bi = \frac{\alpha_T r_0}{\lambda_1}$  — число

Био;  $Bi_d = \frac{\alpha_T \cdot r_0}{D}$  — диффузионное число Био;  $\Theta_e, C_e$  — безразмерная температура и концентрация во внешней среде;  $c_1$  — теплоемкость окислителя;  $c_2$  — теплоемкость горючего;  $\rho_1$  — плотность окислителя;  $\rho_2$  — плотность горючего;  $a_2 = \frac{\kappa_2}{\kappa_1}$ ,  $d = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$  — безразмерные параметры;  $\alpha_T, \alpha_d$  — коэффициенты тепло- и массоотдачи.

При введении безразмерных переменных в качестве характерной температуры  $T_*$  взята температура раздела сред в начальный момент времени, в силу чего  $\Theta_2^0 = -\Theta_1^0/K_e$ .

Переносом тепла путем диффузии продуктов реакции и окислителя пренебрегаем, так как, согласно оценкам в работе [4], этот перенос незначителен по сравнению с переносом тепла за счет кондукции.

2. Применяя для решения краевой задачи (1)–(8) преобразование Лапласа [5], получим для  $Bi=0, Bi_d=0$  (тепло- и массообмен при  $y=0$  не имеет места) формулы для изображений  $\bar{\Theta}_1(p, y), \bar{\Theta}_2(p, y), \bar{C}(p, y)$ .

Поскольку явление воспламенения имеет место на границе раздела сред, то для изучения механизма воспламенения достаточно знать  $\Theta_w(\tau)$  — температуру раздела сред и  $C_w(\tau)$  — концентрацию активного газообразного компонента на границе раздела сред.

Используя теорему о свертке [5], получим для определения  $\Theta_w$  и  $C_w$  систему нелинейных уравнений Вольтерра:

$$\Theta_w = f_w + \frac{\delta}{\sqrt{\pi}(1+K_e)} \int_0^\tau \frac{\varphi(t)}{\sqrt{\tau-t}} \left[ 1 + (h+1) \sum_{i=1}^{\infty} h^{i-1} \exp\left(\frac{-i^2}{\tau-t}\right) \right] dt; \quad (9)$$

$$C_w = 1 - \frac{a\delta}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\varphi(t)}{\sqrt{\tau-t}} \left[ 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-i^2}{L(\tau-t)}\right) \right] dt, \quad a = \frac{\gamma}{\sqrt{L}}, \quad (10)$$

где

$$f_w = \Theta_2^0 (1-h) \sum_{i=1}^{\infty} h^{i-1} \Phi^*\left(\frac{i}{\sqrt{\tau}}\right) + \frac{2\alpha\delta}{1+K_e} \left\{ \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} + (h+1) \sum_{i=1}^{\infty} h^{i-1} \left[ \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp\left(-\frac{i^2}{\tau}\right) - i \Phi^*\left(\frac{i}{\sqrt{\tau}}\right) \right] \right\}; \quad h = \frac{1-K_e}{1+K_e};$$

$$\varphi(t) = C_w^v(t) \exp\left(\frac{\Theta_w(t)}{1+\beta\Theta_w(t)}\right); \quad \Phi^*\left(\frac{i}{\sqrt{\tau}}\right) = 1 - \Phi\left(\frac{i}{\sqrt{\tau}}\right) = \\ = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{i}{\sqrt{\tau}}} \exp(-t^2) dt.$$

Для решения нелинейных интегральных уравнений (9), (10) использовались рекуррентные формулы:

$$\Theta_w(\tau_k) = f_w(\tau_k) + \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}(1+K_e)} \sum_{j=1}^k \varphi(\tau_{j-1}) \left\{ \sqrt{\tau_k - \tau_{j-1}} - \sqrt{\tau_k - \tau_j} + \right. \\ \left. + (h+1) \sum_{i=1}^{\infty} ih^{i-1} \left[ \frac{e^{-a_{j-1}}}{\sqrt{a_{j-1}}} - \frac{e^{-a_j}}{\sqrt{a_j}} + \sqrt{\pi} (\Phi(\sqrt{a_{j-1}}) - \Phi(\sqrt{a_j})) \right] \right\}, \quad (11)$$

$$C_w(\tau_k) = 1 - \frac{2a\delta}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^k \left[ \Phi(\tau_{j-1}) \left\{ \sqrt{\tau_k - \tau_{j-1}} - \sqrt{\tau_k - \tau_j} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{2}{\sqrt{L}} \sum_{i=1}^{\infty} i \left[ \frac{e^{-b_{j-1}}}{\sqrt{b_{j-1}}} - \frac{e^{-b_j}}{\sqrt{b_j}} + \sqrt{\pi} (\Phi(\sqrt{b_{j-1}}) - \Phi(\sqrt{b_j})) \right] \right\} \right], \quad (12)$$

где  $\Theta_w(0) = 0$ ;  $C_w(0) = 1$ ;

$$a_j = \frac{i^2}{\tau_k - \tau_j}; \quad b_j = \frac{i^2}{L(\tau_k - \tau_j)}; \quad \varphi(\tau_j) = C_w^v(\tau_j) \exp \frac{\Theta_w(\tau_j)}{1 + \rho \Theta_w(\tau_j)}.$$

Считалось, что воспламенение имеет место, если восходящая ветвь кинетической кривой  $\Theta_w(\tau)$  имеет точку перегиба, т. е. время воспламенения (индукции)  $\tau_0$  определялось из условия

$$\frac{d^2 \Theta_w}{d\tau^2} \Big|_{\tau=\tau_0} = 0. \quad (13)$$

Под пределом гетерогенного воспламенения понималось такое значение  $\delta = \delta_*$ , что при  $\delta < \delta_*$  условие (13) не выполняется ни при каком  $\tau_0 < \infty$ .

Численные расчеты позволили сделать вывод о том, что появление точки перегиба на кривой  $\Theta_w(\tau)$  мало отличается от момента времени, для которого  $\Theta_w(\tau) = 5$ . Поэтому в большинстве полученных результатов считалось, что воспламенение имеет место, если  $\Theta_w(\tau) \geq 5$ . Расчеты проводились с погрешностью, не превышающей 5% при различных значениях параметров  $\delta, \alpha, \Theta_1^0, \Theta_2^0, K_e, \nu, a, \beta$ .

Для контроля полученных результатов задача (1)–(8) была решена разностным методом [6], при этом вместо уравнения (2) и условий (7), (8) с помощью преобразования Лапласа было получено нелинейное интегральное граничное условие для  $\Theta_w$  следующего вида:

$$\Theta_w(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi} K_e} \left[ 2\alpha\delta \sqrt{\tau} \int_0^{\tau} \frac{1}{\sqrt{\tau-t}} \left( \delta C_w^v \exp \frac{\Theta_w}{1 + \beta \Theta_w} - \frac{\partial \Theta_1}{\partial y} \Big|_{y=1} \right) dt + \Theta_2^0 \right].$$

Кроме того, исходная система решалась тем же методом [6], а условия на бесконечности записывались для достаточно большого значения  $y$ . Результаты счета по разностным формулам и по формулам (11), (12) для  $Bi=0, Bi_d=0$  совпадают в пределах точности счета.

3. В результате вычислений установлено, что существует два режима протекания гетерогенной химической реакции. При малых значениях  $\delta$  температура поверхности раздела сред растет довольно медленно, а затем убывает, в то время как концентрация активного газообразного компонента довольно быстро падает до значений, близких к нулю. На рис. 1 даны графики величин  $\Theta_w(\tau), C_w(\tau)$  при  $\Theta_1^0 = 0, \alpha = 0, \nu = 1, a = 10^{-4}, \beta = 10^{-2}, K_e = 10^3, \delta = 300; 256; 200$  (кривые 1, 2, 3 соответственно).

Из анализа кинетических кривых ясно существование такого  $\delta = \delta_*$ , что при  $\delta < \delta_*$  реализуется первый режим (кривые 2, 3), а при  $\delta > \delta_*$  реализуется второй режим протекания гетерогенной химической реакции (кривая 1), характеризующийся быстрым и значительным ростом величины  $\Theta_w$  и сравнительно малым выгоранием активного газообразного компонента. Этот режим,

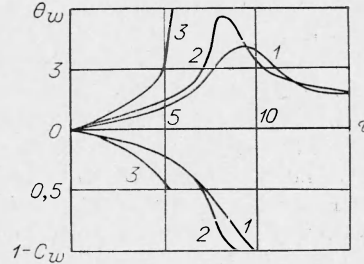


Рис. 1.

$K_e$	$\Theta_2^0$	$\nu$	$\delta_*$
1000	0 -0,1	1	256
		2	572
		1	262
750	0	1	137
		2	237
200	0 1 -1	1	9,04
		2	15,33
		1	3,67
		1	23,44

очевидно, соответствует воспламенению гетерогенной системы.

По аналогии с критерием Франк-Каменецкого [3] назовем величину  $\delta_*$  пределом гетерогенного воспламенения. Заметим, что в силу условия  $\Theta_1^0=0$  начальные температуры  $T_1^0$  и  $T_2^0$  совпадают и медленный рост, а затем убывание  $\Theta_w$  (кривые 1, 2) можно объяснить выгоранием активного газообразного компонента.

Таким образом, в этом случае целесообразно назвать величину  $\delta_*$  концентрационным пределом гетерогенного воспламенения.

Заметим, что, зная  $\delta_*$  и считая заданными  $E, qk_0, T_1^0$  и  $T_2^0$ , можно найти предельную начальную концентрацию активного газообразного компонента

$$c_0^* = \left( \frac{\delta_* \lambda_1 R T_*^2}{E r_0 q k_0} \exp \frac{E}{R T_*} \right)^{1/\nu},$$

при которой еще имеет место воспламенение данной гетерогенной системы.

Численные расчеты показали, что с ростом  $\alpha$  величина  $\delta_*$  убывает, так как с ростом  $\alpha$  теплоприход в данной реагирующей системе увеличивается.

В таблице приведены результаты расчетов при  $\alpha=0, \beta=10^{-2}, a=10^{-4}$  для различных значений  $\nu$  и  $K_e, \Theta_2^0$ .

Как следует из таблицы, с ростом порядка реакции величина  $\delta_*$  возрастает, поскольку с ростом  $\nu$  тепловыделение от химической реакции при прочих равных условиях уменьшается. Увеличение  $\delta_*$  с ростом  $K_e$  связано с возрастанием отвода тепла от зоны гетерогенной химической реакции в твердую фазу. Расчеты, проведенные для различных значений  $\Theta_2^0$ , показали, что с ростом этой величины предел воспламенения убывает. Этот факт объясняется тем, что при  $\Theta_2^0 < 0$  величина  $T_2^0 < T_*$  и имеет место теплоотвод от границы раздела сред в твердую фазу. При  $\Theta_2^0 > 0$  величина  $T_2^0 > T_*$ , и, по крайней мере, для малых значений времени имеет место теплоприход из твердой фазы в зону гетерогенной химической реакции.

В результате расчетов установлено, что с ростом параметра  $a$  величина  $\delta_*$  увеличивается. Если  $a \rightarrow a_*$ , где  $a_*$  — теплокинетический предел гетерогенного воспламенения [1], то воспламенение реагирующей системы не имеет места при любом сколь угодно большом значении  $\delta$ .

Отметим, что величина  $\alpha$  может принимать и отрицательные значения, если эту величину истолковывать как безразмерную теплоту деструкции или теплоту газификации.

Установлено, например, что при  $\Theta_1^0=0, K_e=40, a=0, \nu=1, \alpha=-0,017$  имеет место предел воспламенения  $\delta_*=6$ . Величину  $\delta_*$  в этом случае целесообразно назвать пределом воспламенения источникового типа, так как он обусловлен действием стока интенсивности  $\alpha$ .

При  $a \neq 0, \alpha < 0$  также существует предел воспламенения, однако его следует называть пределом воспламенения комбинированного типа, поскольку он обусловлен как выгоранием активного газообразного компонента, так и действием стока тепла.

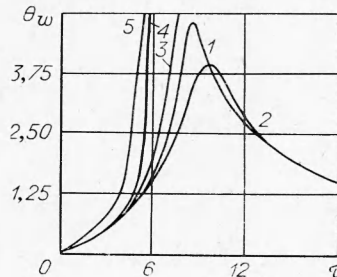


Рис. 2.

Представляет интерес выяснить влияние тепло- и массообмена с внешней средой на время и предел воспламенения. На рис. 2 приведены графики  $\Theta_w(\tau)$  при  $\delta=255$ ,  $K_e=10^3$ ,  $L=1$ ,  $\beta=10^{-2}$ ,  $\gamma=10^{-4}$  для  $Bi=0$ ,  $Bi_d=0$ ;  $Bi=1$ ,  $Bi_d=0$ ,  $\Theta_e=-25$ ;  $Bi=1$ ,  $Bi_d=0$ ,  $\Theta_e=25$ ;  $Bi=0$ ,  $Bi_d=1$ ,  $C_e=1$ ;  $Bi=10^2$ ,  $Bi_d=0$ ,  $\Theta_e=10^2$  (кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответственно), из анализа которых следует в согласии с априорными физическими соображениями, что условия воспламенения ухудшаются с ростом теплоотдачи и улучшаются с ростом  $Bi_d$  и  $C_e$ , т. е. при интенсификации подвода окислителя.

Поступила в редакцию  
22/IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1971, 7, 4.
2. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1973, 9, 2.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1965.
4. E. W. Price, H. H. Bradley, G. L. Dehority. AIAA J., 1966, 7.
5. Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. М., «Наука», 1964.
6. А. М. Гришин. ИФЖ, 1970, 19, 1.

УДК 541.124

### ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВЦМ

*З. С. Андрианова, А. И. Вольперт, Е. П. Гончаров,  
А. Н. Иванова, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг*

(Москва)

Развитие новых неизотермических методов исследования кинетики термического разложения конденсированных веществ [1] обуславливает необходимость разработки специальных расчетных приемов, позволяющих извлекать из результатов эксперимента достоверную информацию о механизме протекающих реакций и о величинах соответствующих кинетических констант. Несмотря на различие фиксируемых параметров в таких, например, методах, как термогравиметрия, термография и сканирующая калориметрия, результатом первичной обработки является зависимость  $F(\eta, \dot{\eta}, T) = 0$ , выраженная в виде таблиц или графиков, где  $\eta$  — суммарная глубина превращения,  $\dot{\eta}$  — скорость брутто-процесса,  $T$  — температура. В литературе описаны некоторые подходы к дальнейшей обработке указанной зависимости, позволяющие в отдельных случаях определить вид формально-кинетического уравнения процесса, а также вычислить величины предэкспонента  $k_0$  и энергии активации  $E$  в выражении для константы скорости  $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ . Наиболее распространенным (см., например, [2]), является подбор уравнения, описывающего одностадийную реакцию, для которого связь между приведенной скоростью и температурой в аррениусовских координатах ока-