

## ДВУХЗОННАЯ СТРУКТУРА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ФРОНТА ГОРЕНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ ИНЕРТНОЙ ГАЗОВОЙ ПРИМЕСИ

К. Г. Шкадинский<sup>1</sup>, Н. И. Озерковская<sup>2</sup>, П. М. Кришеник<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
ozer@ism.ac.ru

Исследована структура фильтрационного фронта горения с двумя зонами реакции, разделенными слоем инертного газа, сосредоточенность которого во фронте обусловлена особенностями структуры фронта. Продемонстрирован процесс инициирования фильтрационного фронта горения с указанной структурой, и рассмотрена его квазистационарная динамика. Изучена возможность использования данной структуры фронта в реакторе вытеснения с пористой средой, движущейся со скоростью горения. Приведено приближенное аналитическое описание полей температуры, давления и концентрации реагентов в стационарном режиме работы реактора. Обсуждаются возможности использования данного реактора в процессах высокотемпературного синтеза.

Ключевые слова: горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фильтрационное горение, математическое моделирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Теория фильтрационного горения [1] в значительной степени посвящена рассмотрению квазистационарного характера горения. Квазистационарность обусловлена предположением, что тепловая часть волны горения находится в условиях медленно меняющегося (квазистационарного) поля фильтрации газового реагента. В зависимости от положения теплового фронта, его удаленности от открытой поверхности меняются условия фильтрации реагента в реакционную зону. Фиксируя условия фильтрации, можно определять мгновенную скорость перемещения фронта горения и его структуру. Таким образом, квазистационарный фронт не является решением в форме бегущей волны, как, например, классический фронт горения [2] в условиях обрезки экспоненты, но это не исключает возможности рассматривать фильтрационное горение именно в форме бегущей волны [3].

Квазистационарный фильтрационный фронт горения также можно трактовать как стационарный фронтальный режим превращения в реакторе вытеснения. В этом случае подача пористого реагента идет со скоростью горения  $w$ , обеспечивающей стационарность

процесса превращения, а размеры реактора и положение фронта должны обеспечивать фильтрационный транспорт. В связи с такой «общностью» представляет интерес исследование разнообразия структур фильтрационного фронта горения, поскольку это открывает возможные технологические условия стационарной работы реактора, а следовательно, влияет на качество получаемых продуктов при высокотемпературном синтезе. Среди структур фронта можно выделить структуры с двумя зонами реакции во фронте [4–6]. Наличие нескольких зон реакции обычно обусловлено некоторыми специфическими особенностями процесса. В данном случае мы исследуем двухзонную структуру фильтрационного фронта горения, возникающую из-за присутствия инертной газовой составляющей в фильтрационном потоке и ее локализации в форме «инертной пробки».

### ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО ФРОНТА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

При изучении процесса воспламенения и фильтрационного горения пористых составов в присутствии инертной газовой составляющей [7] было замечено, что газовая составляющая может играть существенную роль. Даже малое количество инертного исходного га-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-33186).

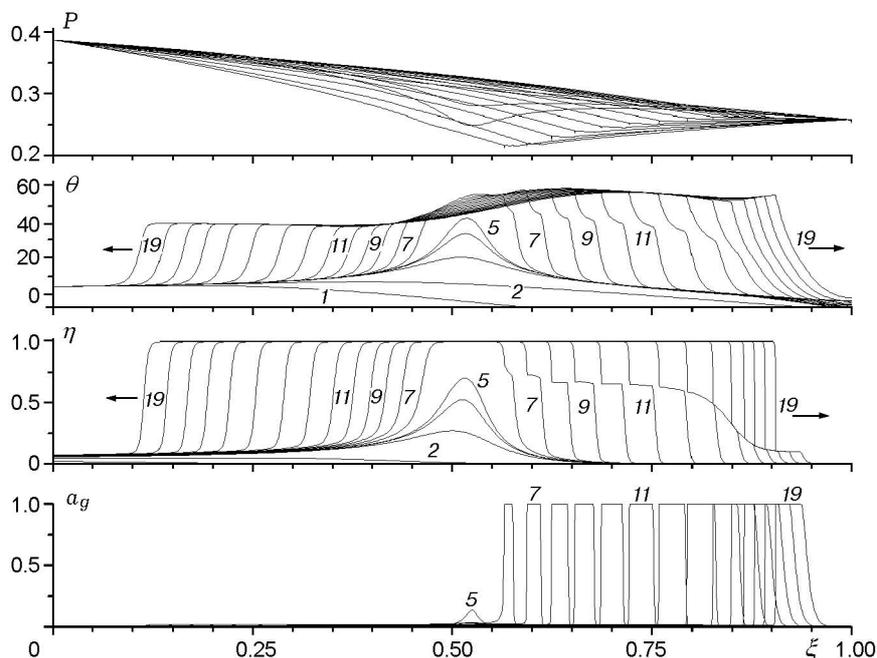


Рис. 1. Пространственно-временное распределение давления, температуры, глубины превращения и концентрации инертного внутрипорового газа в последовательные моменты времени

за в процессе горения может концентрироваться в окрестности реакционной зоны, блокируя фильтрацию активного газового реагента. Исследование велось в рамках достаточно простой одномерной однотемпературной модели с двухкомпонентной газовой средой:

$$\begin{aligned}
 & [c_c(1 - \pi)\rho_c + c\nu\eta(1 - \pi)\rho_c] \frac{\partial T}{\partial t} + \\
 & + c\pi\rho \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \\
 & = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + q(1 - \pi)\rho_c \frac{\partial \eta}{\partial t}; \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \begin{cases} (1 - \eta)k \exp(-E/RT) & \text{при } a < 1, \\ 0 & \text{при } a = 1; \end{cases} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \pi \rho a}{\partial t} + \frac{\partial \pi \rho a v}{\partial x} = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \pi \rho}{\partial t} + \frac{\partial \pi \rho v}{\partial x} = -\nu(1 - \pi)\rho_c \frac{\partial \eta}{\partial t}; \quad (4)$$

$$v = -k_f \frac{\partial p}{\partial x}; \quad (5)$$

$$p = \frac{R\rho T}{\mu}. \quad (6)$$

Здесь  $c_c$ ,  $c$  и  $\rho_c$ ,  $\rho$  — теплоемкости и плотности конденсированной и газовой сред соответственно,  $\pi$  — пористость,  $T$  — температура,  $v$  — скорость фильтрации газа,  $\lambda$  — теплопроводность,  $q$  — тепловой эффект реакции,  $\eta$  — глубина превращения конденсированного реагента,  $k$  — предэкспонент,  $E$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $a$  — концентрация инерта в газовой фазе,  $\nu$  — стехиометрический параметр,  $k_f$  — коэффициент фильтрации,  $p$  — давление,  $\mu$  — молекулярная масса,  $t$  — время,  $x$  — координата.

На рис. 1 в безразмерном виде показана динамика воспламенения и последующего фильтрационного горения пористого цилиндрического образца. Рассматривается случай газонепроницаемой боковой поверхности, открытых торцов с различными давлениями на них. На левом конце цилиндра (с высоким давлением) поддерживается постоянная температура, превышающая начальную температуру состава.

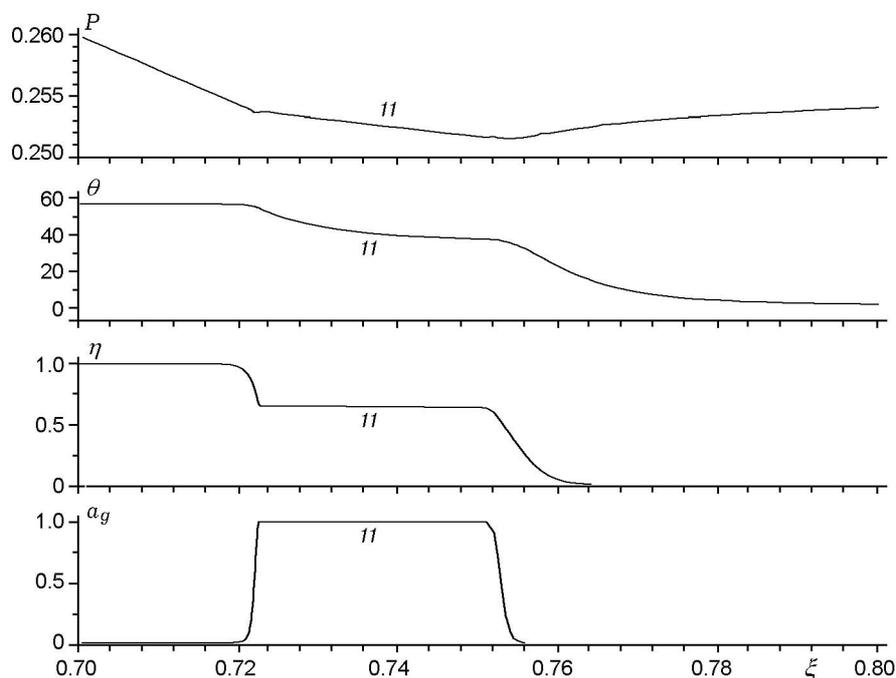


Рис. 2. Мгновенная структура фронта фильтрационного горения, соответствующая моменту 11 на рис. 1

В качестве модельного процесса выбрано экзотермическое химическое взаимодействие ( $\text{Ti} + \text{N} \rightarrow \text{TiN}$ ). Используются следующие безразмерные переменные:  $\theta = \frac{T - T_*}{RT_*^2} E$ ,  $p = \frac{p\mu}{R\rho c T_*}$ ,  $\xi = \frac{x}{L}$ ,  $\tau = \frac{qEk \exp(-E/RT_*)}{c_c RT_*^2} t$ . Здесь  $T_*$  — характерная температура,  $L$  — длина цилиндра.

Процесс воспламенения реализуется в режиме теплового взрыва, формируются два фронта фильтрационного горения. Один из них распространяется влево в режиме встречной фильтрации газового реагента (давление на левом торце выше, чем на правом). Второй фронт движется направо в режиме спутно-встречной фильтрации, так как давление на правом торце выше давления в продуктах за фронтом. Низкое давление в продуктах определяется большим потреблением массы активного газового реагента, необходимого для стехиометрического взаимодействия пористой среды с газом.

Пониженное газовое давление в средней части образца создает условие для сосредоточения там инертного газового компонента. Конкретное положение зоны пониженного давления определяется давлением на торцах и процессом фильтрационного горения. Скапливаю-

щийся инертный газ достигает концентрации  $a = 1$  и блокирует возможность химического взаимодействия. Реально фильтрационный транспорт активного газового реагента заменяется существенно более медленным (пренебрегаемым в модели) диффузионным транспортом. Эта «инертная пробка» слева подпирается газовым потоком с левого торца, справа — потоком с правого торца. Создается сложная структура фильтрационного фронта полного превращения с двумя относительно узкими зонами реакции, разделенными «пробкой» инертного газа (см. рис. 1, кривые 11). Повышенная температура горения в этом фронте объясняется существованием спутного потока газа через высокотемпературные продукты. Толщина «инертной пробки» накапливается со временем. Мгновенную структуру фронта (рис. 2) и скорость его перемещения можно определить в квазистационарном приближении, используя квазистационарные условия фильтрации и квазистационарно меняющиеся условия горения (температура перед фронтом и толщина инертной «пробки»). Именно такой подход исследования промежуточного асимптотического состояния характерен для теории горения [8].

### СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Выбираем систему координат, связанную с движущимся фронтом. Исходная пористая среда направлена навстречу фронту со скоростью  $w$ , что обеспечивает стационарность фронтального режима превращения. Структура стационарного фронта горения определяется системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$(\nu\eta c + c_c)(1 - \pi)\rho_c w T' + c\pi\rho(w + v)T' = \lambda T'' + q(1 - \pi)\rho_c w \eta'; \quad (7)$$

$$w\eta' = \begin{cases} (1 - \eta)k \exp(-E/RT) & \text{при } a < 1, \\ 0 & \text{при } a = 1; \end{cases} \quad (8)$$

$$[\pi\rho a(v + w)]' = 0; \quad (9)$$

$$[\pi\rho(v + w) + \nu(1 - \pi)\rho_c w \eta]' = 0; \quad (10)$$

$$v = -k_f p'; \quad (11)$$

$$p = R\rho T/\mu. \quad (12)$$

Будем искать структуру фронта методом узких реакционных зон, предполагая, что скорость фронта лимитируется фильтрационным транспортом активного газового реагента. Схема структуры фронта изображена на рис. 3. В качестве начала координат выбрано положение бесконечно узкой зоны реакции, в которой

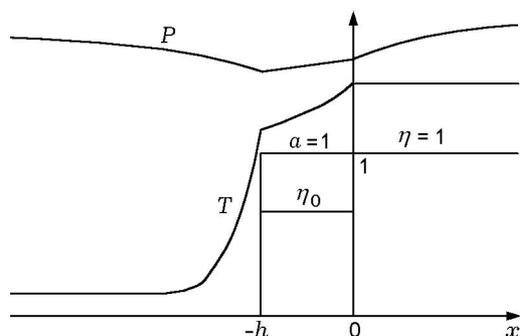


Рис. 3. Схема двухзонной структуры фильтрационного фронта горения

достигается полное превращение конденсированного компонента. Пространственная координата направлена в сторону продуктов горения. В отрицательном направлении к зоне реакции примыкает «инертная пробка» толщиной  $h$ . На границе исходного пористого состава и пробки сосредоточена еще одна бесконечно узкая зона реакции, в которой находящийся в исходной пористой среде активный газовый реагент взаимодействует с пористым составом. Взаимодействие обусловлено высокой температурой в этой реакционной зоне. Рассматривая систему уравнений (8)–(12) вне зон химической реакции, мы сможем их упростить и приближенно решить. В дальнейшем будем выделять три области: зона 1 (пористый исходный состав), зона 2 (область «инертной пробки») и зона 3 (продукты горения). Полную структуру (распределение температуры, давления, глубины превращения и скорости фильтрации) определим из условий сопряжения (законов сохранения и непрерывности) на границах областей и краевых условий.

Глубина превращения и концентрация инертного газового компонента в рассматриваемом приближении бесконечно узкой зоны являются кусочно-постоянными функциями:

$$\eta(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < -h, \\ \eta_0 & \text{при } -h < x < 0, \\ 1 & \text{при } x > 0, \end{cases}$$

$$a(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < -h, \\ 1 & \text{при } -h < x < 0, \\ 0 & \text{при } x > 0. \end{cases}$$

Величина  $\eta_0$  определяется количеством активного газового реагента во внутривоздушном пространстве пористой исходной среды и его потоком в зону «инертной пробки». Согласно уравнению (9) имеем  $\pi\rho a(v + w) = \text{const} = 0$ , следовательно, в «инертной пробке», где  $a = 1$ , выполняется условие  $v = -w$ . Из уравнения (10) следует, что

$$\begin{aligned} \pi\rho(v + w) + \nu(1 - \pi)\rho_c w \eta &= \text{const} = G_l = \\ &= \nu(1 - \pi)\rho_c w \eta_0 = G_r + \nu(1 - \pi)\rho_c w. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь  $G_l$  — левый массовый поток газовой среды,  $G_r$  — правый массовый поток газа. Соотношение (13) указывает на связь между  $G_l$ ,  $\eta_0$ ,  $G_r$  при известной скорости фронта  $w$ . Кроме

того, соотношение (13) позволяет легко проинтегрировать уравнение (7) и определить поле температур. Сначала определим температуру продуктов горения, предполагая, что температура на входе  $T_n$ , а на выходе  $T_g$ . Предполагаем также, что стационарный тепловой фронт сосредоточен в реакторе вытеснения и кондуктивный теплообмен с внешней средой пренебрежимо мал. Тогда из (7) имеем

$$T_g = T_n + q/(c_c + c\nu\eta_0). \quad (14)$$

В зоне инертной газовой пробки

$$T(x) = T_n + \frac{q\eta_0}{c_c + c\nu\eta_0} + \frac{q(1 - \eta_0)}{c_c + c\nu\eta_0} \times \exp[(c_c + c\nu\eta_0)(1 - \pi)\rho_c w x / \lambda]. \quad (15)$$

В зоне исходного пористого реагента

$$T(x) \approx T_n + (T(-h) - T_n) \times \exp[(c_c + c\nu\eta_0)(1 - \pi)\rho_c w(x + h) / \lambda]. \quad (16)$$

Точность этого приближения увеличивается по мере уменьшения кондуктивного теплообмена реактора с внешней средой.

Рассмотрим теперь процесс фильтрации. Самое простое (линейное) распределение давления будет в «инертной пробке» (9):

$$-v = k_f p' = w; \quad p(x) = p(0) + w/k_f x. \quad (17)$$

В продуктах горения поддерживается постоянная температура  $T_g$ , поэтому согласно выражениям (10)–(12)

$$p(-k_f p' + w) = -(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c w T_g / \mu\pi,$$

$$p - p(0) - \frac{(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c R T_g}{\mu\pi} \times \quad (18)$$

$$\times \ln \frac{\mu\pi p + (1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c R T_g}{\mu\pi p(0) + (1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c R T_g} = \frac{w x}{k_f}.$$

В пористой исходной среде распределение температуры экспоненциальное (см. (16)). Приближенное аналитическое решение для давления

$$p(-k_f p' + w) = \quad (19)$$

$$= -(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c w R T(x) / \mu\pi$$

можно получить, если выражение для распределения температуры заменить ломаной линейной функцией:

$$T(x) = \begin{cases} T_n \text{ при } x < -h - \lambda / [(c_c + c\nu\eta_0) \times \\ \quad \times (1 - \pi)\rho_c w] = -h_*, \\ T(-h) + (T(-h) - T_n) \times \\ \quad \times (c_c + c\nu\eta_0)(1 - \pi)\rho_c w(x + h) / \lambda \\ \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (20)$$

Для того чтобы избежать громоздкости выкладок при решении уравнения (19), введем замену переменных:

$$z = a + bx, \quad p = yz, \quad \bar{w} = w/k_f b,$$

где

$$a = \frac{(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c R}{\mu\pi} [T(-h) + (T(-h) - T_n)(c_c + c\nu\eta_0)(1 - \pi)\rho_c w h / \lambda],$$

$$b = \frac{(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c R}{\mu\pi} \times [(T(-h) - T_n)(c_c + c\nu\eta_0)(1 - \pi)\rho_c w / \lambda],$$

и представим уравнение (19) в упрощенной форме

$$-y \frac{dy}{d \ln z} = y^2 - \bar{w} y - \bar{w},$$

а его решение — в виде

$$\left( \frac{y - y_1}{y(-h) - y_1} \right)^{-\frac{y_1}{y_1 - y_2}} \left( \frac{y - y_2}{y(-h) - y_2} \right)^{\frac{y_2}{y_1 - y_2}} = \frac{z \mu h}{(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c R T_n}. \quad (21)$$

Здесь

$$y_{1,2} = \frac{\bar{w}}{2} \pm \sqrt{\left( \frac{\bar{w}}{2} \right)^2 + \bar{w}},$$

$$y(-h) = \frac{p(-h)\mu h}{(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c R T_n}.$$

Хотя это выражение для решения достаточно громоздкое, оно дает возможность получить зависимость  $z(y)$  и, следовательно, определить  $x$  как функцию давления. В области, где  $T(x) = T_n$ , уравнение для давления решается аналогично (18):

$$p - p(-h_*) - \frac{(1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c RT_n}{\mu\pi} \times \\ \times \ln \frac{\mu\pi p + (1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c RT_n}{\mu\pi p(-h_*) + (1 - \eta_0)\nu(1 - \pi)\rho_c RT_n} = \\ = \frac{w(x + h_*)}{k_f}. \quad (22)$$

Значение  $p(-h_*)$  определяется из (21) согласно условию непрерывности давления при  $x = -h_*$ .

Отметим, что в случае узости зоны прогрева ( $-h_* = -h$ ) можно пренебречь промежуточной зоной (следовательно, решением (21)) и использовать для (22) условие  $p(-h_*) = p(-h)$ . Такое упрощение распространено при анализе структуры квазистационарного фронта фильтрационного горения [1].

Таким образом, по значениям  $w$ ,  $T_n$ ,  $\eta_0$  (или  $G_I$ ) мы можем определить температуру продуктов  $T_g$  (см. (14)), а затем, зная толщину «инертной пробки»  $h$ , поле температур во фронте (см. (15), (16)). Опираясь на величину давления в зоне реакции с полным превращением, мы можем определить давление в остальной области (см. (17), (18), (21) и (22)) и, следовательно, скорость фильтрации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ структуры стационарного фронта в среде, движущейся навстречу ему со скоростью горения, представляет интерес для выбора эффективной конструкции реактора вытеснения. По характеристикам фронта можно приближенно определить необходимую длину реактора и условия подачи реагентов на входе и выходе. Управляя фильтрационным транспортом активного газового реагента (встречной и спутной фильтрацией), можно регулировать местоположение «инертной» области и области температуры химического взаимодействия в зонах реакции. Тем самым наличие «инертной пробки» с заданными температурными условиями можно будет использовать для воздействия на процесс синтеза и характеристики получаемых продуктов.

Существующие в реальном процессе побочные «инертные» газы сосредоточиваются в зоне пониженного давления. Зная внутреннюю структуру фронта, местоположение «инертной пробки», можно с помощью воздухоотборника удалять сконцентрированные, экологически вредные (или, наоборот, полезные) газы для их дальнейшей утилизации или переработки. В данной работе рассматривалась модель с постоянным размером «пробки». Реально она меняется, так как побочные газы сосредоточены в поступающей пористой среде (примеси) и выделяются в процессе высокотемпературного синтеза (самоочистка, газификация примесей и т. п.). С помощью газоотборника зону «инертной пробки» можно поддерживать фиксированной.

Рассмотренный двухзонный фронтальный режим превращения в реакторе позволяет получать продукты синтеза за счет раздельного взаимодействия пористого состава с различными активными газовыми средами. Для этого можно осуществлять подачу одного газового реагента на входе, а — другого со стороны выхода целевого конденсированного продукта. Заметим, что в таких условиях открывается возможность поддерживать фронтальный режим за счет энергии одного химического процесса, тогда как для второго — использовать высокую температуру частично прореагировавшей среды, даже в случае слабой экзотермичности второй реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9–52.
2. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. К теории равномерного распространения пламени // Докл. АН СССР. 1938. Т. 19. С. 693–695.
3. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Режимы послыонного фильтрационного горения пористых металлов // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215, № 3. С. 612–615.
4. Алдушин А. П., Ивлева Т. П., Мержанов А. Г. и др. Распространение фронта горения в пористых металлических образцах при фильтрации окислителя // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975. С. 245–252.

5. **Shkadinsky K. G., Shkadinskaya G. V., Matkovsky B. J., Volpert V. A.** Combustion synthesis of a porous layer // *Combust. Sci. Technol.* 1992. V. 88. P. 247–270.
6. **Shkadinsky K. G., Shkadinskaya G. V., Matkovsky B. J.** Filtration combustion in moving media: one and two reaction zone structures // *Combust. Flame.* 1997. V. 110. P. 441–461.
7. **Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г.** Тепловой взрыв как технологический прием высокотемпературного синтеза в неорганических системах (теория) // *Хим. физика.* 2004. Т. 23, № 8. С. 67–74.
8. **Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б.** Промежуточные асимптотики в математической физике // *Успехи мат. наук.* 1971. Т. 26, вып. 2. С. 115–125.

*Поступила в редакцию 28/XII 2005 г.*

---