

ПОСТИНДУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ТЕПЛОВОМ ВЗРЫВЕ В СИСТЕМАХ «ПОРИСТАЯ СРЕДА — ГАЗООБРАЗНЫЙ РЕАГЕНТ — ТВЕРДЫЙ ПРОДУКТ»

К. Г. Шкадинский, Н. И. Озерковская, А. Г. Мержанов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
142432 Черноголовка, shcad@ism.ac.ru

Впервые дано полное решение нестационарной фильтрационной задачи о тепловом взрыве, включая постиндукционный период. Исследована динамика полей температур, давления внутрипорового газа и глубины превращения конденсированной фазы в зависимости от дефицита активного газового реагента в реагирующей пористой среде. Основное внимание уделено образованию и распространению фронтальных режимов экзотермического химического превращения (их количество, направление и скорость распространения, степень превращения конденсированной фазы во фронте). Выявлены процессы «двойного самовоспламенения», режимы распространения волн горения с неполным превращением во фронте. Рассмотрен приповерхностный режим теплового взрыва, лимитируемый фильтрацией газа извне. Установленные закономерности динамики экзотермического химического взаимодействия позволяют на качественном уровне регулировать высокотемпературный синтез в условиях теплового взрыва.

Ключевые слова: тепловой взрыв, зажигание, горение, пористая среда, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

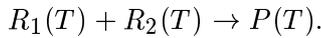
В теории теплового взрыва (см. обзор [1]) основное внимание уделяется процессам в гомогенных или квазигомогенных системах. В таких системах скорость экзотермического химического превращения в основном регулируется температурными факторами и критические явления определяются соотношением скорости тепловыделения и скорости теплоотвода в окружающую среду. Внимание исследователей, начиная с работ [2–4], было сосредоточено на определении критических условий теплового взрыва, определении времени индукционного периода, в течение которого данную среду можно было обрабатывать в безопасных условиях. Постиндукционные процессы интенсивного превращения оставались вне анализа, поскольку используемые простые теплодиффузионные модели становились неприменимыми. Для описания этих процессов необходимо было учитывать фазовые переходы, газодинамику и многое другое.

Развернутые исследования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5, 6] и перспектива использования теп-

лового взрыва для проведения технологического синтеза [7] вновь привлекли внимание к данной проблеме. Для ряда конденсированных СВС-составов с конденсированными продуктами реакции постиндукционные процессы вполне адекватно характеризуются исходной моделью. Закономерности постиндукционных процессов в квазигомогенных системах представлены в работах [8, 9]. При исследовании химического взаимодействия в системах «пористая среда — газ» [10–13] была отмечена необходимость учета диффузионных транспортных процессов активного газового реагента в пористом теле. В процессах высокотемпературного синтеза нитридов, оксидов, гидридов и других соединений металлов с газами достаточно реалистична ситуация, когда газообразный реагент состоит из молекул одного сорта и поглощается при взаимодействии с твердым пористым телом, образуя твердый продукт. При невысоком давлении масса внутрипорового газа меньше стехиометрической, поэтому очень важен транспорт извне, диффузия при этом отсутствует. Влияние фильтрации на критические условия теплового взрыва (индукционный период) показано в работе [14], в которой впервые дано полное решение нестационарной фильтрационной задачи о

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РИСНЦНИ № 01-01-22003).

тепловом взрыве, включая постиндукционный период, в течение которого собственно и реализуется синтез нитридов, оксидов, гидридов и других подобных систем. Предложена концепция управления динамикой многопараметрического процесса теплового взрыва в качестве технологического приема СВС при создании функционально-градиентных материалов. Для простоты в математической модели сохранены только основные элементы процесса, рассмотрена реакция «пористая среда + газ → твердый продукт»:



Макрокинетический закон экзотермического взаимодействия предполагается экспоненциально зависящим от температуры и слабо чувствительным к давлению [15].

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается следующая система уравнений, записанная в безразмерных переменных:

уравнение теплового баланса —

$$\begin{aligned} \bar{c}\bar{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + c\rho(1-m)V\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \\ = \frac{1}{Fk}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\lambda(m,\eta)\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right) + \frac{1}{Td}m_0\frac{\partial\eta}{\partial\tau}; \end{aligned} \quad (1)$$

уравнение сохранения массы внутрипорового газа —

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\tau}[\rho(1-m)] = \frac{1}{Fk_f}\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\rho(1-m) \times \right. \\ \left. \times k_f(m,\eta)\frac{\partial P}{\partial\xi}\right] - \nu m_0\frac{\partial\eta}{\partial\tau}; \end{aligned} \quad (2)$$

уравнение макрокинеки превращения —

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau} = \begin{cases} Td \exp(\theta/(1+At\theta))\varphi(\eta, P) & \text{при } 0 < \eta < 1 \text{ и } P > 0, \\ 0 & \text{при } \eta = 1 \text{ или } P = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Плотность газа определяется из уравнения состояния газа

$$P = \rho(1 + At\theta), \quad (4)$$

скорость движения газа — из уравнения Дарси

$$V = -\frac{k_f(m,\eta)}{Fk_f}\frac{\partial P}{\partial\xi}. \quad (5)$$

Граничные и начальные условия:

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0, \quad V = 0;$$

$$\xi = 1: \quad \lambda(m,\eta)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = -Bi\theta, \quad P = P_0; \quad (6)$$

$$\tau = 0: \quad \theta = -Ze, \quad V = 0, \quad P = P_0, \quad \eta = 0. \quad (7)$$

Безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{E}{RT_a^2}(T - T_a) \text{ — температура;}$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \text{ — глубина превращения;}$$

$$\tau = \frac{k_0 \exp(-E/RT_a)}{Td} t \text{ — время;}$$

$$\xi = \frac{x}{R_0} \text{ — пространственная координата;}$$

$$V = \frac{uTd}{R_0 k_0 \exp(-E/RT_a)} \text{ — скорость фильтра-$$

ции в пористом образце; безразмерные теплоемкости, плотности и давление получены по следующей схеме:

$$\bar{c} = c/c_c, \quad \bar{c}_{pr} = c_{pr}/c_c;$$

$$\bar{\rho} = \rho/\rho_c, \quad \bar{\rho}_{pr} = \rho_{pr}/\rho_c; \quad \bar{P} = \frac{P\mu_0}{R\rho_c^0 T_a}$$

(индекс c соответствует конденсированному веществу, pr — продукту; далее для простоты черту сверху опускаем); $m = m_0(1-\eta) + m_0(1+\nu)\eta/\rho_{pr}$ — объемная доля конденсированного вещества; $\bar{c}\bar{\rho} = c\rho(1-m) + m_0(1-\eta) + c_{pr}(1+\nu)m_0\eta$ — объемная теплоемкость пористой среды; $\lambda(m,\eta) = m + \lambda_g/\lambda_c(1-m)$ — эффективная теплопроводность пористого вещества (λ_c , λ_g — коэффициенты теплопроводности конденсированного вещества и газа);

$$\varphi(\eta, P) = \begin{cases} 1, & \text{если } \eta < 1 \text{ и } P > 0, \\ 0, & \text{если } \eta = 1 \text{ или } P = 0, \end{cases}$$

— кинетический закон;

$$k_f(m,\eta) = k_{ff}(1-m(\eta))\frac{5}{3} \text{ — коэффициент}$$

фильтрации.

Безразмерные параметры:

$$Fk = \frac{Q\rho_c}{\lambda_c} \frac{E}{RT_a^2} R_0^2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right) —$$

критерий Франк-Каменецкого;

$$Fk_f = \frac{Q\mu_0 5\mu}{c_c \rho_c r^2 RT_a} \frac{E}{RT_a^2} R_0^2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right) —$$

фильтрационный критерий;

$$Td = \frac{c_c RT_a^2}{Q E} — \text{критерий Тодеса};$$

$$Ar = \frac{RT_a}{E} — \text{критерий Аррениуса};$$

$$Bi = \frac{\alpha R_0}{\lambda} — \text{критерий Био};$$

$$Ze = \frac{E}{RT_a^2} (T_a - T_0) — \text{критерий Зельдовича}.$$

Размерные величины: T — текущая температура, T_a — температура окружающей среды, T_0 — начальная температура; P_0 , P — начальное и текущее давление; C , C_0 — текущая и начальная концентрации конденсированного реагента; E , k_0 — энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции; Q — тепловой эффект реакции (на единицу объема вещества); ρ , ρ_c , ρ_{pr} и c , c_c , c_{pr} — соответственно плотности и удельные теплоемкости газа, конденсированного вещества и продукта; α — коэффициент теплоотдачи от поверхности образца в окружающую среду; m , m_0 — объемная доля конденсированного вещества в текущий и начальный моменты времени; μ , μ_0 — вязкость и молекулярная масса газа; ν — стехиометрический коэффициент реакции; u — скорость фильтрации; R — газовая постоянная; R_0 — радиус образца; r — характерный размер частиц пористого состава.

Математическая модель (1)–(7) исследовалась численными методами с применением неравномерных сеток, адаптирующихся к особенностям решения.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для полного превращения конденсированной пористой среды требуется масса газового реагента порядка массы конденсированного вещества (более конкретные значения определяются стехиометрическим коэффициентом и удельной плотностью пористой среды). Газовый реагент содержится во внутрисферном

пространстве и обеспечивается фильтрационным транспортом из внешнего газового окружения. Масса газа в образце зависит от газового давления и внутрисферного объема. Транспорт внешнего газового реагента зависит от проницаемости среды, формируемого перепада давления и остальных регламентирующих фильтрацию параметров. Для упрощения анализа индукционного периода процесса теплового взрыва (ТВ) исследователи обычно пренебрегают расходом реагентов при экзотермическом химическом взаимодействии из-за его относительной малости. В данном случае такое пренебрежение корректно лишь в отношении конденсированной фазы, но недопустимо по отношению к газовой среде, особенно в случае низких давлений. Даже на низкотемпературной стадии взаимодействия вполне реалистична ситуация с дефицитом газового реагента и существенной зависимостью скорости энерговыделения от фильтрационного транспорта. Роль этих факторов усиливается на стадии постиндукционного периода теплового взрыва, исследуемого в данной работе.

Чтобы сформулировать основные направления концепции управления динамикой ТВ и полнотой превращения высокотемпературного синтеза, возникающими пространственно-временными структурами химического взаимодействия и функционально-градиентными характеристиками получаемых продуктов, необходимо сосредоточиться на анализе воздействия главных факторов этого многопараметрического процесса. Для простоты и наглядности удобно выделить два качественных фактора: тепловое взаимодействие реагирующей пористой массы с окружающей средой и дефицит газового реагента в процессе экзотермического химического взаимодействия. Каждый из них зависит от совокупности параметров, поэтому их роль удобно оценивать не столько значениями определяющих параметров, сколько характеристикой формируемых этими факторами структур.

Хорошо известно, что в гомогенных средах определяющим параметром динамики теплового взрыва является критерий Франк-Каменецкого (Fk) (см. [1]). Процесс зависит также и от других критериев: Био (Bi), Тодеса (Td), Аррениуса (Ar) и Зельдовича (Ze). Изменяя критерий Fk , можно получить главные качественно отличные структуры динамики развития экзотермического превращения в

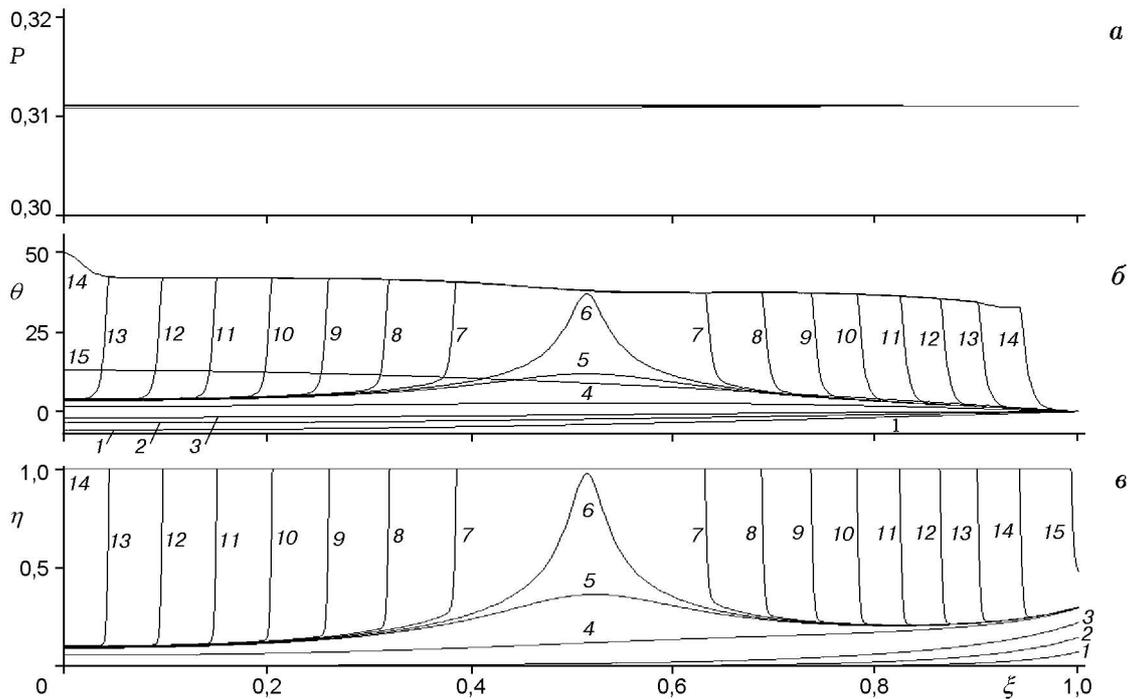


Рис. 1. Динамика «бездефицитного» теплового взрыва:

$Fk = 13,32$, $Fk_f = 1,6$, $Td = 0,0185$, $Ar = 0,055$, $Bi = 360$, $Ze = 7,2$, $\rho = P_0 = 0,31$, $k_{ff} = 5 \cdot 10^5$, $m_0 = 0,5$, $\nu = 0,2$; 1 — $\tau = 4,01$; 2 — 8,02; 3 — 12,03; 4 — 16,04; 5 — 16,28414; 6 — 16,28797; 7 — 16,29246; 8 — 16,29634; 9 — 16,30008; 10 — 16,30376; 11 — 16,30741; 12 — 16,31105; 13 — 16,31466; 14 — 16,31933; 15 — 25,17039

объеме, контактирующем в тепловом отношении с внешней средой. Напомним основные черты структур и динамику характерных постиндукционных процессов с учетом стадии начального прогрева ($Ze \neq 0$). При малых значениях критерия Fk после периода прогрева экзотермическое тепловыделение успевает отводиться во внешнюю среду. В этом случае процесс теплового взрыва не развивается, медленное превращение идет объемно в слабоградиентном температурном поле. При увеличении критерия Fk в относительно узкой зоне его изменения процесс химического взаимодействия резко меняется. Здесь выделившееся в процессе экзотермического химического превращения тепло уже не успевает отводиться в окружающую среду. В результате повышается температура реагирующего состава, скорость химического взаимодействия увеличивается, что приводит к еще большему различию тепловыделения и теплоотвода. Этот самоускоряющийся процесс и составляет сущность теплового взрыва. Место, в котором происходит тепловое самовоспламенение, находится в зоне, наиболее

удаленной от внешней холодной среды (в центре реагирующего объема). Тепловое воспламенение формирует фронтальный режим превращения, перемещающийся от центра реагирующего объема к его внешней границе. На этом самораспространяющийся синтез завершается, после чего разогретые продукты синтеза остывают до окружающей температуры.

Если значение Fk достаточно большое и тепловое взаимодействие идет в режиме предварительного прогрева исходной низкотемпературной среды ($Ze \neq 0$), то за формирование фронта отвечает стадия прогрева состава окружающей его нагретой внешней средой (режим зажигания). В типичном случае при поверхностном прогреве состава (при практически исходной температуре внутри объема) обеспечивает тепловое самоускорение экзотермического превращения и формирование фронта высокотемпературного синтеза, перемещающегося от поверхности к центру. При промежуточном значении критерия Fk очаг самовоспламенения находится между поверхностью и центром области (рис. 1, на этом и последу-

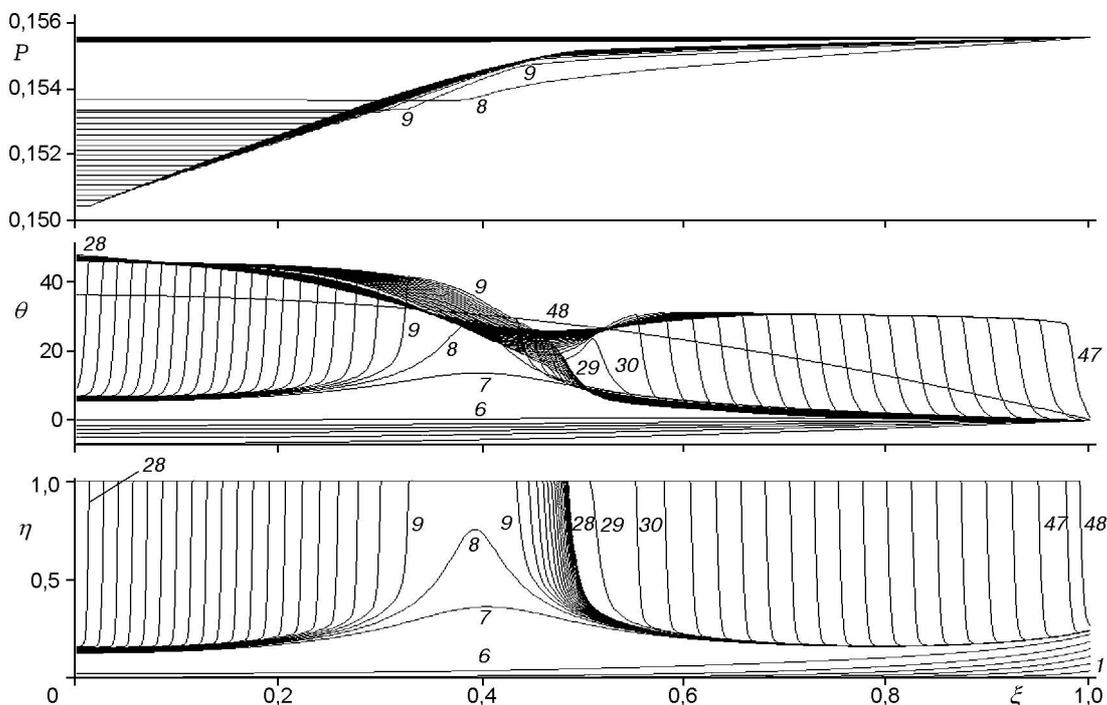


Рис. 2. Динамика теплового взрыва в режиме «двойного самовоспламенения»:

$Fk = 13,32$; $Fk_f = 1,6$, $Td = 0,0185$, $Ar = 0,055$, $Bi = 360$, $Ze = 7,2$, $\rho = P_0 = 0,1556$, $k_{ff} = 5 \cdot 10^5$, $m_0 = 0,5$, $\nu = 0,5$; 1 — $\tau = 2,004$; 6 — 12,024; 7 — 13,03433; 8 — 13,03654; 9 — 13,03766; 28 — момент сгорания центральной зоны пористого состава, $\tau = 13,06355$; 29 — повторное самовоспламенение, $\tau = 13,06781$; 30 — 13,0709; 47 — 13,12442; 48 — окончание горения, $\tau = 14,13142$

ющих рисунках $c = 1$, $c_{pr} = 1$, $\rho_{pr} = 1 + \nu$, $\lambda_g/\lambda_c = 3,2 \cdot 10^{-4}$). На рисунке динамика теплового взрыва представлена распределениями полей давления, температуры и глубины превращения в последовательные моменты времени. На начальном этапе (как и в квазигомогенном случае) пористый состав прогревается до температуры окружающей среды и частично реагирует в приповерхностной ($\xi \approx 1$) области состава. Этот процесс отражен кривыми в нижней части рис. 1, б, в. Давление внутрипорового газа из-за хорошей газопроницаемости пористой массы практически постоянно и равно давлению окружающей газовой среды. Максимальная скорость превращения сначала наблюдается на поверхности образца в области высоких температур, но в дальнейшем смещается в более благоприятную для химического взаимодействия зону ($\xi \approx 0,5$). Здесь и развивается самоускоряющийся процесс теплового самовоспламенения, резко растут температура и глубина превращения. В этом случае формируются два фронта высокотемпературного синтеза: один распространяется к центру ($\xi = 0$),

другой — в сторону внешней среды ($\xi \approx 1$). В дальнейшем продукты реакции охлаждаются до температуры окружающей среды.

При взаимодействии пористой среды с химически активным газом в отсутствие его дефицита (т. е. при достаточно высоких внутрипоровых давлениях или при условии хорошего транспорта газа из внешней среды) наблюдается формирование подобных квазигомогенному случаю [16] пространственно-временных структур температурного поля и аналогичной динамики фронтов в постиндукционный период. Различие возникает только из-за конвективного переноса массы и, соответственно, тепла, некоторого изменения внутрипорового давления и т. п. В зоне прогрева фронта горения при достаточно низкой проницаемости может формироваться пик давления, обусловленный тепловым расширением внутрипорового газа. При достижении существенного перепада высокого давления возможно разрушение пористого состава.

Так, в случае формирования двух фронтов превращения, а именно когда фронтальные

режимы поддерживаются интенсивным фильтрационным подводом газового реагента в зону реакции, постиндукционная динамика теплового взрыва также отлична от динамики в гомогенных и квазигомогенных средах (рис. 2). На начальном этапе динамика теплового взрыва подобна представленной на рис. 1. Внутри образца ($\xi \approx 0,4$) формируется самоускоряющийся процесс теплового самовоспламенения и образования двух фронтов горения. На распределении давления этот момент (кривая 9 на рис. 2) отражен соответственно двумя изломами кривой. Интенсивный фильтрационный поток извне в зону пониженного давления оказывается встречным для фронта, распространяющегося к поверхности пористой массы, и спутным для фронта, движущегося к центру. Из теории фильтрационного горения известно, что спутная фильтрация приводит к повышенным температурам во фронте, что наблюдается и в данном случае. А вот встречный фильтрационный поток не только обеспечивает газом зону реакции движущегося к поверхности фронта, но и проходит сквозь него, потребляясь во фронте, распространяющемся к центру. Встречное прохождение газа сквозь фронт снижает температуру в зоне реакции вплоть до критического уровня срыва горения. Таким образом, «действующим» остается только фронт, идущий к центру. Температура в зоне другого «бывшего» фронта падает практически до температуры окружающей среды. На пространственно-временном распределении глубины превращения видно, что химическое взаимодействие практически остановилось. После сгорания центральной зоны пористого состава (кривая 28 на рис. 2) фильтрационный подвод газа к центральному фронту заканчивается. Прекращается движение холодного газа сквозь зону погасшего фронта, следовательно, завершается процесс ее охлаждения. Через некоторый индукционный период путем повторного самовоспламенения погасший фронт «оживает» и распространяется к поверхности. Таким образом, полное превращение состава осуществляется посредством двух самовоспламенений конденсированной среды. Однако при достаточно высоком давлении (как показано на рис. 1) воздействие фильтрационного потока — это, скорее, возмущающий фактор, существенно не меняющий общей картины двухфронтной динамики постиндукционного процесса. В дальнейшем идет процесс остыва-

ния разогретых продуктов реакции, который представлен одной кривой однородного по образцу распределения повышенной температуры (48 на рис. 2).

Существенные особенности теплового взрыва в пористых системах, взаимодействующих с активным газовым реагентом и образующих конденсированные продукты реакции, проявляются при возникновении дефицита газовой составляющей. Для простоты рассмотрим три уровня газового дефицита: (а) дефицит отсутствует, (б) дефицит проявляется и, наконец, (в) устанавливается существенный уровень дефицита. Тепловой взрыв в первом случае описан выше и соответствует тепловому взрыву квазигомогенных составов. Дефицит определяется уровнем соответствия между необходимыми и имеющимися ресурсами газового реагента и, следовательно, зависит от динамики процесса. Так, в начальный индукционный период и в период прогрева процесс развивается вяло и может быть поддержан начальным внутрипоровым газом или относительно слабым фильтрационным потоком. Стадии самовоспламенения, фронтального режима (особенно, в случае двух фронтов) характеризуются интенсивным потреблением газа. Именно на этих быстропротекающих стадиях возникает дефицит газового реагента. В случае среднего уровня дефицита (б) индукционный период теплового взрыва практически сохраняет черты теплового взрыва в квазигомогенных составах, все особенности проявляются в постиндукционный период. Рассмотрим их в зависимости от фактора теплового взаимодействия. В отсутствие теплового взрыва (малые значения критерия Fk), как и раньше, мы имеем слабоградиентное низкотемпературное поле. На начальной стадии (пока существуют внутренние ресурсы внутрипорового газового реагента) химическое взаимодействие носит объемный характер. В дальнейшем взаимодействие, поддерживаемое фильтрационным потоком газа извне, идет в приповерхностной зоне. Во внутренней части объема превращение сдерживается дефицитом активного газа. Однако приповерхностная часть после полного превращения становится инертной и активный газ фильтруется во внутренние слои. Превращение внутренней части пористого состава носит слоисто-фронтальный характер [17]. На рис. 3 приведен соответствующий пример пространственно-временного

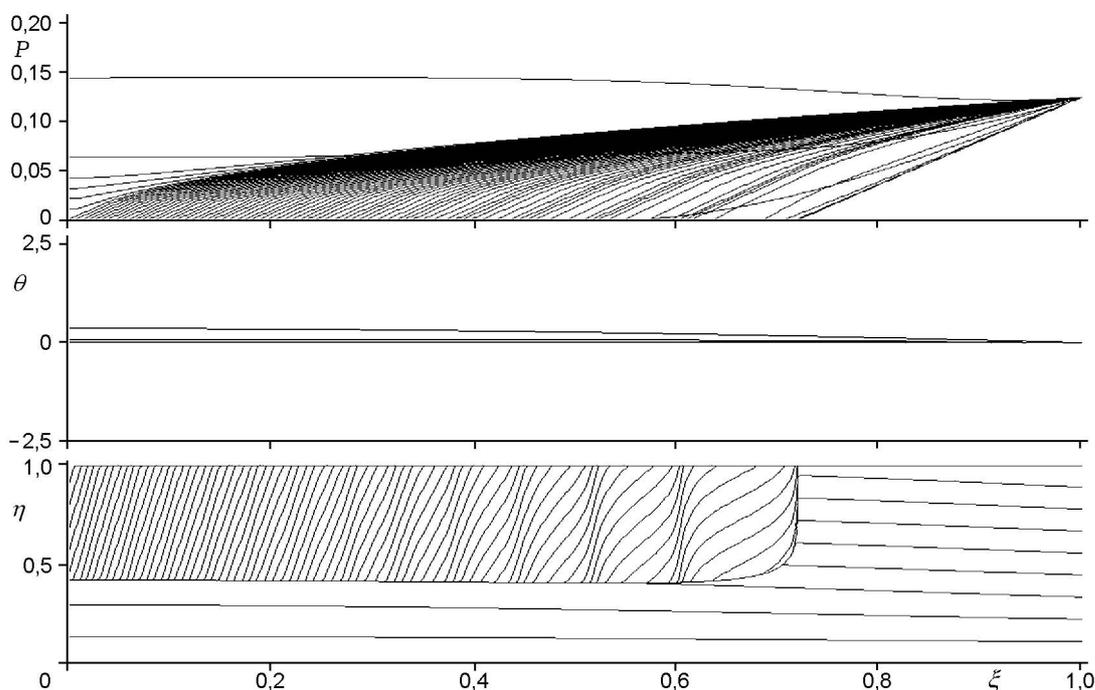


Рис. 3. Динамика превращения в случае слабоградиентного низкотемпературного поля:

$Fk = 0,533$; $Fk_f = 0,066$, $Td = 0,0185$, $Ar = 0,055$, $Bi = 72$, $Ze = 7,2$, $\rho = P_0 = 0,144$, $k_{ff} = 0,01$, $m_0 = 0,5$, $\nu = 0,5$

распределения степени превращения пористой среды. Следует отметить, что представленное распределение соответствует используемым в работе кинетическим законам химического превращения и зависимости проницаемости от глубины превращения. Несомненно, конкретизация законов кинетики взаимодействия и трансформации пористости среды внесет коррективы в динамику процесса, однако это предмет специального анализа. Отметим только, что снижение проницаемости пористых продуктов до нуля может сделать превращение внутреннего объема состава невозможным.

Увеличение значения критерия Fk (переход в параметрическую зону теплового взрыва в центре объема) вызовет самовоспламенение реагирующего состава и образование фронта неполного превращения. Фронт, как и раньше, направится от центра к периферии, а неполнота превращения будет обусловлена дефицитом газового реагента. Степень превращения во фронте определяется интенсивностью «внутренней» и «транспортной» фильтрации газа. Это означает (и конкретные расчеты подтверждают), что по мере приближения фронта к поверхности глубина превращения во фрон-

те станет полной. В этот момент наряду с фронтом движения к поверхности формируется обратный фильтрационный фронт догорания, распространяющийся к центру пористого состава. В фильтрационном фронте горения достигается полная степень превращения, а скорость распространения определяется процессами фильтрации активного газового реагента.

При более высоких значениях параметра Fk (соответствующих воспламенению между центром и поверхностью и образованию двух фронтов) формируются два фронта горения с неполнотой превращения (см. 1 на рис. 4). Фронт, направляющийся к центру, использует массу газового реагента, сосредоточенную в центральной части объема. Этой массы недостаточно; более того, самые глубинные слои отдают внутривещной газ (фильтрацией) приближающемуся фронту. Следовательно, ресурсы газового реагента уменьшаются, и глубина превращения во фронте уменьшается по мере его приближения к центру. Фронт, распространяющийся к периферии, наоборот, увеличивает степень превращения, так как по мере приближения к поверхности усиливается встречная фильтрация газа извне. Как и раньше, по

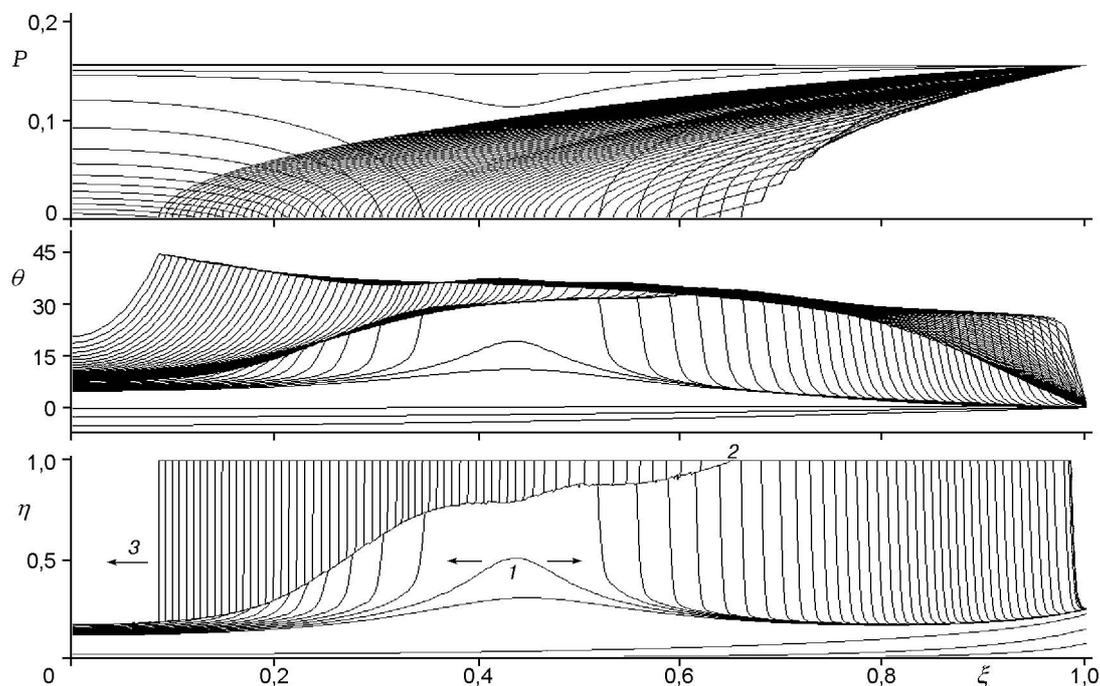


Рис. 4. Пространственно-временное распределение характеристик теплового взрыва в условиях среднего уровня дефицита газового реагента:

$Fk = 13,32$, $Fk_f = 1,56$, $Td = 0,0185$, $Ar = 0,055$, $Bi = 360$, $Ze = 7,2$, $\rho = P_0 = 0,188$, $k_{ff} = 500$, $m_0 = 0,5$, $\nu = 0,5$; 1 — тепловое самовоспламенение, $\tau = 13,3664$; 2 — момент возникновения обратного фронта допревращения, $\tau = 13,3824$; 3 — фронт фильтрационного горения, $\tau = 13,5754$

достижении полной глубины превращения во фронте формируется фронт «допревращения» внутренних слоев пористой среды (момент 2 на рис. 4). В отличие от предыдущих двух фронтов, распространяющихся в режиме встречной фильтрации, фронт догорания относится к режимам фильтрационного горения со спутной фильтрацией газа. Наконец, при больших значениях критерия Fk (когда фронт инициируется в приповерхностной части — в режиме зажигания) наблюдается распространение к центру одного фронта полного превращения. В отличие от режима «бездефицитного» горения, здесь фронт может распадаться на «быстрый» фронт неполного превращения, использующий внутрипоровый газовый реагент, и «замедляющийся» фронт догорания, распространяющийся в режиме фильтрационного горения со спутной подачей необходимого газа. Его распространение определяется фильтрацией газа извне.

Не останавливаясь на интересной и достаточно сложной динамике фильтрационного массопереноса, обратим внимание на температурную динамику процесса. Известно, что

свойства получаемых продуктов коррелируют с температурными условиями их получения. Неполнота превращения во фронте сопровождается неполнотой энергосодержания и, соответственно, более низкими температурами горения. Следует отметить, что это высокоскоростные фронты горения, в которых в основном расходуется внутривпоровый газ. Фронт догорания более медленный, часто он лимитируется медленным фильтрационным транспортом газа. Поэтому энергосодержание в таком фронте сопровождается сильными теплотериями вовне. Теплотери могут оказаться столь существенными, что возможны два качественно различных температурных режима распространения фронта догорания. В первом случае наблюдаются характерный для тепловых фронтов разогрев продуктов в результате экзотермического превращения и снижение температуры разогретых продуктов, обусловленное отводом тепла во внешнюю среду. Во втором случае экзотермическое превращение полностью прореагировавшего пористого исходного состава (при слабом фильтра-

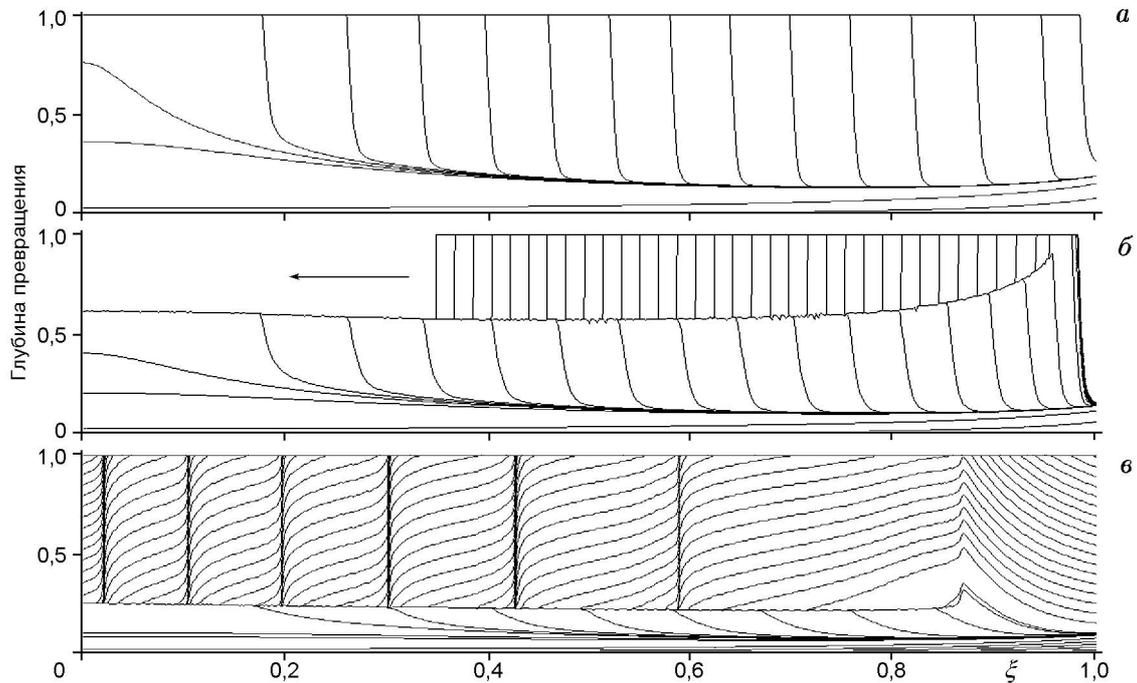


Рис. 5. Динамика изменения степени химического превращения для различных уровней дефицита газового реагента:

a — нет дефицита, *б* — средний уровень дефицита, *в* — существенный дефицит

ционном подводе газа) способно лишь частично компенсировать теплоотвод. Температура во фронте определяется взаимодействием энергосодержания во фронте низкоскоростного фильтрационного горения и медленного теплообмена с внешней средой. Дореагирование может быть настолько медленным, что происходит обратное тепловому взрыву самоускоряющееся тепловое торможение экзотермического превращения пористой среды (срыв горения). Завершение взаимодействия идет в изотермическом слоисто-фронтальном режиме подобно [17]. На рис. 5 представлена динамика изменения степени химического превращения при инициировании теплового взрыва в центре пористого состава для трех различных уровней дефицита газового реагента. На рис. 5, *a* представлено пространственно-временное распределение, соответствующее квазигомогенному случаю при отсутствии дефицита газового реагента. В случае, когда масса внутрипорового газа меньше стехиометрической, наблюдается распространение фронта неполного превращения из центра к поверхности. В дальнейшем вблизи поверхности формируется фронт дого-

рания, распространяющийся в противоположном направлении. Данный процесс представлен на рис. 5, *б*. При относительно более низких давлениях интенсивность фронта, идущего из центра, уменьшается (более слабые разогревы). Вблизи поверхности в силу теплопотерь в окружающую среду происходит его погасание. Температура пористого состава снижается до уровня температуры окружающей среды, а дореагирование осуществляется в слоисто-фронтальном режиме [17].

В условиях малых давлений и слабой фильтрации дефицит газового реагента становится существенным фактором динамики теплового взрыва как в индукционном, так и в постиндукционном периоде. Дефицит активного газа (в условиях слабой чувствительности скорости химического взаимодействия к давлению) начинает ощущаться лишь при сильном уменьшении давления во внутрипоровом пространстве, в результате чего скорость реакции стремится к нулю. При увеличенном теплоотводе температура пористого состава близка к температуре окружающей среды. Во внутренней зоне внутрипоровый газ практически

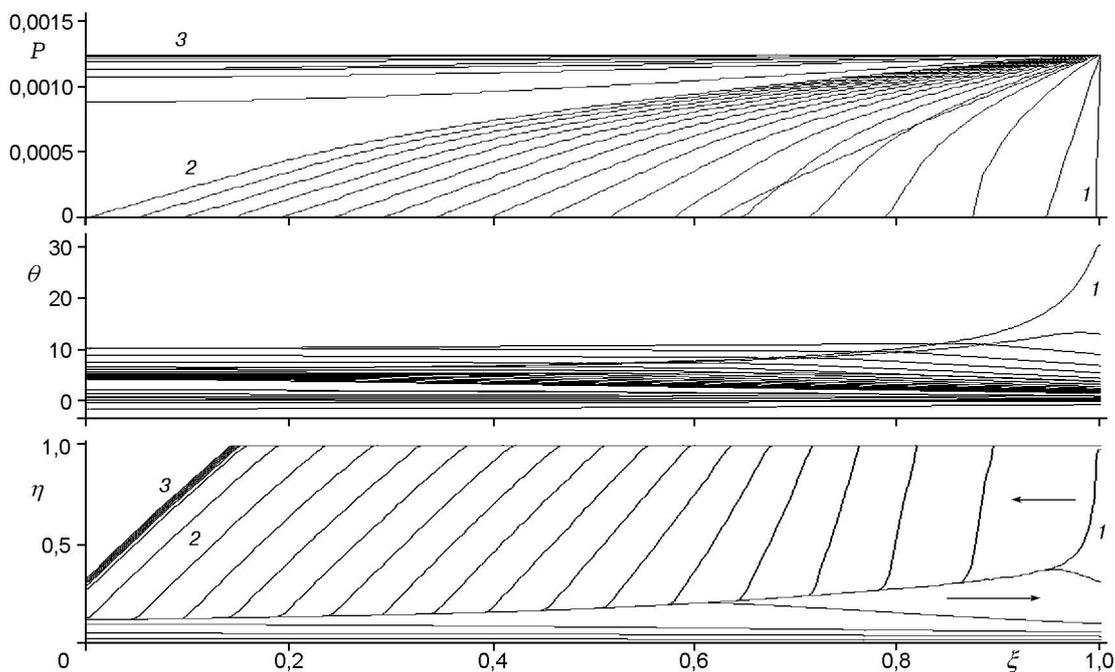


Рис. 6. Динамика теплового взрыва, лимитируемого фильтрационным транспортом газового реагента извне:

$Fk = 0,48$, $Fk_f = 0,06$, $Td = 0,0065$, $Ar = 0,045$, $Bi = 1$, $Ze = 3,6$, $\rho = P_0 = 0,00124$, $k_{ff} = 5 \cdot 10^3$, $m_0 = 0,5$, $\nu = 0,5$; 1 — тепловое самовоспламенение, $\tau = 7,4369$; 2 — момент срыва на низкотемпературный режим догорания, $\tau = 13,1879$; 3 — низкотемпературный режим превращения, $\tau = 23,9389$

полностью расходуется в результате химического взаимодействия. Наиболее благоприятные условия протекания экзотермической реакции создаются в приповерхностной зоне пористого состава, где химическое взаимодействие подпитывается фильтрационным потоком газа. Возникает ситуация, подобная [10] для внутридиффузионных режимов. Толщина зоны химического взаимодействия лимитируется транспортом газового реагента, а транспорт, в свою очередь, — химическим потреблением. Критические явления теплового взрыва в условиях температурной гомогенности пористого состава для такого случая в аналитической форме представлены в [14]. В отличие от теплового взрыва для гомогенных и квазигомогенных сред здесь максимальный докритический разогрев вдвое больше и достигает двух характерных температурных интервалов. При этом возможна неединственность предвзрывных квазистационарных состояний. В одном случае (подобном случаю гомогенных составов) экзотермическое превращение идет во всем объеме, относительно низкий температурный ре-

жим превращения (соответственно, скорость реакции) находится на уровне бездефицитного фильтрационного транспорта во всю реагирующую зону. Теплообмен поддерживает квазипостоянный температурный режим экзотермического превращения в условиях медленно изменяющейся глубины превращения конденсированной фазы. Во втором случае для той же самой среды в тех же внешних условиях реализуется другой квазиустановившийся предвзрывной режим. Здесь температура состава выше и скорость химической реакции больше. Химическое взаимодействие происходит только в приповерхностной части объема, так как фильтрационный транспорт не успевает обеспечить бездефицитный по газу режим превращения во всем объеме. Энерговыведение также сосредоточено в приповерхностной части, а увеличенные температурные градиенты позволяют поддерживать тепловое взаимодействие с внешней средой в новом квазиустановившемся режиме. Реализация того или иного предвзрывного квазиравновесного состояния зависит от начальных условий.

Возникновение теплового взрыва (теплового самовоспламенения) при дефиците газового реагента возможно только в приповерхностной зоне, да и то в условиях сильноэкзотермической реакции, способной поддержать самоускоряющийся температурный режим химического взаимодействия в зоне, лимитируемой фильтрационным подводом. Фильтрационный фронт горения со скоростью, уменьшающейся по мере распространения в глубь пористой среды, не в состоянии поддерживать высокую температуру в зоне реакции. Превращение в постиндукционный период срывается на низкотемпературный режим и протекает согласно слоисто-фронтальной динамике [17]. Слоистый или фронтальный характер превращения определяется размерами среды, толщиной сгоревшего приповерхностного слоя, фильтрационными характеристиками исходного состава и получаемого продукта. Даже если начальный запас газового реагента и провоцирует возникновение очага самовоспламенения внутри пористого объема, самоускоряющийся температурный процесс в этом месте тормозится выгоранием газового реагента и процесс самовоспламенения смещается к поверхности. Пространственно-временные распределения давления, температуры и глубины превращения представлены на рис. 6. Здесь тепловой взрыв проявляется как вспышка приповерхностной части пористого состава (момент 1 на рис. 6), именно в этой области реализуются высокоскоростные и высокотемпературные процессы химического превращения. Догорание идет в условиях снижающейся температуры образца. Температурный уровень поддерживается медленно меняющимся балансом тепловыделения и теплопотерями. По мере удаления зоны реакции от поверхности температура снижается вплоть до погасания (момент 2 на рис. 6).

В условиях существенного дефицита газового реагента не реализуются режимы с фронтами, распространяющимися к поверхности. Для поддержания фронтов нужен газовый реагент. По мере роста дефицита активного газа их интенсивность (прирост глубины превращения во фронте) падает, они вырождаются в перемещающиеся очаги повышенной скорости реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание характеристик теплового взрыва

рассматриваемого класса пористых сред позволяет правильно организовать условия их хранения и оценивать низкотемпературное превращение на стадии хранения.

Установленные закономерности динамики экзотермического химического взаимодействия дают возможность на качественном уровне регулировать оптимальные для процесса температуру, давление, объемный и фронтальный характер превращения за счет изменения или выбора объема взаимодействующей конденсированной массы, ее фильтрационных параметров, а также давления внешней газовой среды. Меняя условия протекания реакции, можно воздействовать на характеристики получаемых твердых продуктов и изделий из них, что представляет особый интерес при создании функционально-градиентных материалов.

В то же время сложные нелинейные зависимости температурных и концентрационных полей указывают на существенную неоднородность процессов синтеза в режиме теплового взрыва, которая может привести к неоднородности характеристик продуктов синтеза. Все это требует специального анализа при применении теплового взрыва в качестве технологического приема высокотемпературного синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.
2. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: ОНТИ, 1934. С. 110.
3. Годес О. М. К теории теплового взрыва // Журн. физ. химии. 1933. Т. 4, вып. 1. С. 78–80.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13, вып. 6. С. 738–755.
5. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
6. Мержанов А. Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 1. С. 8–32.
7. Barzykin V. V. High-temperature synthesis in a thermal explosion regime // Intern. J. Self-Propagation High-Temperature Synthesis. 1993. V. 2, N 4. P. 390–405.

8. Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г. О протекании теплового взрыва в послеиндукционный период // Докл. АН. 1998. Т. 362, № 1. С. 60–64.
9. Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г. Динамика теплового взрыва в гетерогенных составах, взаимодействующих через слой продукта // Хим. физика. 2000. Т. 19, № 10. С. 79–88.
10. Зельдович Я. Б. К теории реакции на пористом или порошкообразном материале // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13, вып. 2. С. 163–168.
11. Коловертных Н. Е., Худяев С. И., Штейнберг А. С. Характерные режимы экзотермического реагирования в системе пористое тело — газ // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 4. С. 67–74.
12. Дик И. Г., Толстых А. В. Двухтемпературная модель воспламенения пористых систем // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 3–8.
13. Буркина Р. С., Рогачева Е. Г. Особенности теплового взрыва в пористом слое при диффузии газообразного реагента // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 100–107.
14. Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И. Тепловой взрыв в системах «пористая среда — газовый реагент — твердый продукт» // Докл. АН. 2000. Т. 373, № 1. С. 69–72.
15. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
16. Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Шкадинский К. Г. Динамика теплового взрыва в послеиндукционный период // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 65–70.
17. Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И., Мержанов А. Г. Фильтрационно-химическое взаимодействие в системах «пористый реагент — активный газ — твердый продукт» // Докл. АН. 2001. Т. 378, № 6. С. 784–789.

Поступила в редакцию 26/XI 2001 г.
