

Для изучения горения целлюлозы в таких условиях необходимо организовать эксперименты в атмосфере, не содержащей кислорода, на образцах достаточно большого диаметра, превышающего критический диаметр горения. Для горения нитроаммофоски использовались образцы массой 4 кг и диаметром ~10 см, из-за низкой теплопроводности целлюлозы ее критический диаметр горения может оказаться существенно больше в связи с необходимостью образования широкой зоны прогрева. Возможность такого самоподдерживающегося горения целлюлозы имеет большое значение для пожаров больших масс материалов, содержащих целлюлозу, в первую очередь для подземного горения торфа и горения больших буртов хлопка. Достаточно большой очаг горения может распространяться по веществу без подвода к нему кислорода, что должно сильно затруднять тушение пожара, как это и имеет место при горении торфяников. Кроме того, учет такой экзотермической реакции во фронте горения в конденсированной фазе необходим для правильного понимания механизма горения содержащих целлюлозу материалов.

Итак, в работе исследованы кинетические закономерности и определены температурные зависимости констант скоростей термического разложения целлюлозы различной природы и формы. Показана возможность протекания термодеструкции целлюлозы в режиме горения без участия кислорода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bradbary A. G. W., Sakai J., Shafizaden F. A kinetic model for pyrolysis cellulose // J. Appl. Polym. Sci.— 1979.— 23, N 11.— P. 3271—3280.
2. Philipp B. Degradation of cellulose — mechanisms and applications // Pure and Appl. Chem.— 1984.— 56, № 3.— P. 391—402.
3. Bilbao R., Arauzo J., Millera A. Kinetics of thermal decomposition of cellulose. Pt I. Influence of experimental conditions // — Thermochim. Acta.— 1987.— 120.— P. 121—141.
4. Николаева Н. Е., Малиновская Г. К., Горянов В. М. Кинетика неизотермического разложения целлюлозы // ЖПХ.— 1984.— 57, № 19.— С. 2143—2146.
5. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений.— М.: Мир, 1971.— С. 807.
6. Jessup R. S., Prosen E. J. Heats of combustion and formation of cellulose and nitrocellulose (cellulose nitrate) // J. Res. Natl. Bur. Std.— 1950.— 44.— P. 387—393.
7. Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Машкинов Л. Б. и др. Дифференциальные автоматические калориметры (ДАК) различного назначения // Шестая Всесоюз. конф. по калориметрии.— Тбилиси; Мецниереба, 1973.— С. 539—543.
8. Рубцов Ю. И., Мошковиц Е. Б., Стрижевский И. И. и др. Термическое разложение нитроаммофоски // ЖПХ.— 1985.— 58, № 11.— С. 2413—2417.

142432, п. Черноголовка,  
Институт химической физики  
в Черноголовке РАН

Поступила в редакцию 23/Х 1992,  
после доработки — 16/II 1993

УДК 536.46 + 536.24

*В. В. Несмелов*

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПА НАГРЕВА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛОПЕРЕНОСА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛЬНОГО УГЛЕПЛАСТИКА

Методами электротермографического и термогравиметрического анализа исследован углепластик на основе фенольного связующего в диапазоне скоростей нагрева до ~150 К/с. Определены термокинетические константы реакции термического разложения и теплофизические характеристики материала в зависимости от температуры отжига. Показано, что увеличение темпа нагрева приводит к смещению температурных зависимостей теплоемкости и теплопроводности углепластика в область высоких температур. Результаты обобщены в виде универсальных зависимостей, позволяющих при математическом моделировании процессов термического разрушения теплозащитных покрытий учитывать смещение теплофизических параметров через изменение плотности материала в процессе термической деструкции.

© В. В. Несмелов, 1993.

Конструкционные материалы на основе углеродных волокон и полимерных матриц благодаря их высокой прочности и стойкости к воздействию высоких температур и агрессивных сред нашли применение в качестве теплозащитных покрытий (ТЗП) в аэрокосмической технике, что привело к необходимости тщательного изучения их свойств с целью прогнозирования работоспособности конструкций при интенсивных тепловых нагрузках и выбора наиболее эффективных рецептур [1—2]. Несмотря на обширную библиографию, основная масса известных в настоящее время исследовательских работ посвящена анализу физико-механических и электрофизических характеристик углепластиков, а также их химической стойкости к различного рода реагентам. Практически отсутствуют данные о влиянии динамических условий нагрева на характеристики тепло- и массопереноса при термохимическом разрушении угленаполненных композиций.

В работах [3—6] показано, что с увеличением интенсивности теплового воздействия наблюдается смещение процесса деструкции полимеров и композиций на их основе в область высоких температур. Это оказывает непосредственное влияние на значения теплофизических характеристик материалов, на что обращалось внимание в [4].

В настоящей работе с помощью методов электротермографического и термогравиметрического анализа проведено исследование композиционного материала на основе фенольной смолы и углеродной ткани в широком диапазоне скоростей нагрева, определены кинетические параметры термодеструкции и теплофизические характеристики.

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Установка состоит из герметичного сосуда 14 из кварцевого стекла, подвижной рамки 9, тензометрической системы 2 регистрации массы образца, датчика температуры 11 (термопара ВР 5/20 диаметром  $\sim 100$  мкм), усилителя 4, источника питания 13, регистрирующего прибора 5 (светолучевой осциллограф Н-115).

Цилиндрический образец из углепластика 12 устанавливается между двумя электродами 10 из графитовых цилиндрических вставок. Электроды соединены с токоподводами из молибденовой проволоки, служащих сторонами подвижной рамки и жестко скрепленными с керамическим стержнем 8. Концы электродов находятся в контакте с электропроводящими стойками 7 из графита, соединенными с помощью гибких проводников с источником питания. На керамическом стержне расположена стойка 3, находящаяся в зацеплении с тензодатчиком 1. Частота собственных колебаний массоизмерительной системы составляет  $\sim 50$  Гц.

Изменение массы образца 12 вызывает смещение подвижной рамки из начального положения равновесия (путем вращения вокруг оси  $OO'$ ) и изменение усилия, с которым конец стойки 3 воздействует на тензодатчик 1. Разбалансировка моста 2 приводит к появлению сигнала, пропорционального изменению массы образца, который усиливается тензостанцией 4 и одновременно с сигналом от термопары записывается на шлейфовом осциллографе.

Эксперимент проводится следующим образом. После установки образца в рабочее положение кварцевый сосуд заполняется инертным газом (азот). На клеммах 6 источника питания устанавливается разность потенциалов  $E$ , обеспечивающая требуемую скорость нагрева образца  $T'_i$ . После достижения необходимой температуры отжига  $T_k$  источник питания отключается и образец остывает в условиях свободной конвекции до комнатной температуры  $T_{сн}$ . В процессе нагрева и охлаждения регистрируются температура  $T_s$  и изменение массы образца  $m_s$  в зависимости от времени  $t$ .

До момента начала разложения  $t_{н.р}$  скорость нагрева определяется лишь величиной  $E$  и электрическим сопротивлением  $R'$  образца и может быть вычислена из соотношения

$$T'_i = W / \rho_s c_{ps}, \quad (1)$$

где  $W = E^2 \rho_s R' / (R' + r)^2 m_0$  — удельный тепловой поток;  $\rho_s$ ,  $c_{ps}$ ,  $m_0$  — плотность, теплоемкость, начальная масса образца;  $r$  — внутреннее сопротивление источника питания.

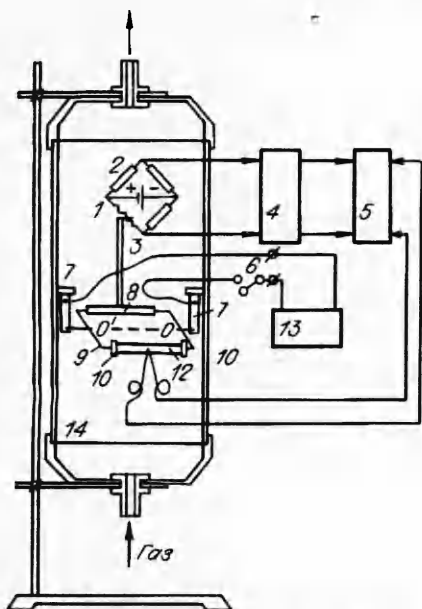


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

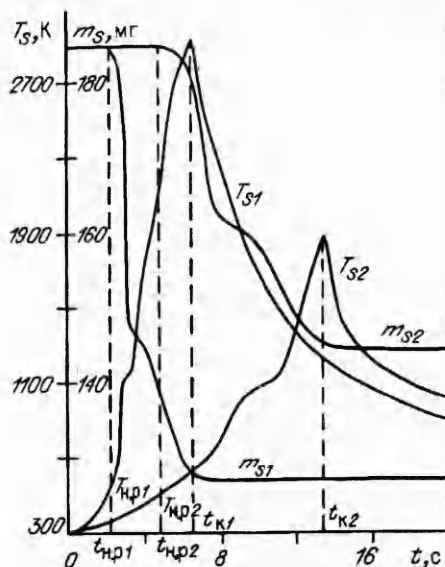


Рис. 2. Зависимости температуры и потери массы образца от времени.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости температуры  $T_s$  и потери массы  $m_s$  от времени  $t$ , полученные при отжиге образцов из углепластика в атмосфере азота при различных скоростях нагрева  $T'_i$ . Видно, что при  $t_{н.р1} \approx 2,0$  с и  $t_{н.р2} \approx 4,6$  с начинается процесс термической деструкции материала, сопровождающийся выделением газообразных компонентов и потерей массы образца.

В связи с отсутствием градиента температур по сечению цилиндра реакция термического разложения протекает одновременно по всему объему и носит ярко выраженный стадийный характер. Так, при  $3 < t < 4$  с (кривая  $m_{s1}$ ) и  $8 < t < 10$  с (кривая  $m_{s2}$ ) снижается скорость газообразования, что, вероятно, связано с протеканием вторичной реакции, сопровождающейся выделением углерода, образующегося при распаде продуктов разложения полимерной связки. Отложение на поверхности и в порах реагирующего образца частичек мелкодисперсного углерода приводит к торможению выхода газов и возникновению колебаний скорости уноса массы. Аналогичный процесс отмечался в [6] при исследовании термической деструкции стеклонанополненных композиций на основе фенольных смол.

С увеличением темпа нагрева  $T'_i$  характерные точки процесса деструкции смещаются в область высоких температур. При  $T'_i \approx 50$  и  $150$  К/с (кривые  $m_{s2}$  и  $m_{s1}$  на рис. 2) термическое разложение материала начинается при  $T_{н.р2} \approx 500$  К и  $T_{н.р1} \approx 530$  К (скорость нагрева  $T'_i$  определяется на участке инертного прогрева в точке, близкой к моменту начала реакции  $t_{н.р}$ ). При  $t_{н.р} < t < t_k$  ( $t_k$  — момент завершения отжига) тепловое состояние образца может быть описано системой уравнений

$$\rho_s c_{ps} \frac{dT_s}{dt} = W - \frac{4\alpha}{d} (T_s - T_e) - \frac{4\sigma\epsilon}{d} (T_s^4 - T_e^4) + Q \frac{d\eta}{dt}, \quad (2)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 (1 - \eta)^n \exp(-E/RT_s), \quad (3)$$

где  $E$ ,  $Q$ ,  $k_0$ ,  $n$  — энергия активации, тепловой эффект, предэкспонент и порядок реакции термического разложения;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана;  $\epsilon$  — приведенный коэффициент излучательной способности;  $d$  — диаметр образца;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_e$  — температура окружающей среды;  $\eta = (\rho_0 -$

$-\rho_s)/(\rho_0 - \rho_k)$  — глубина превращения;  $\rho_0, \rho_s, \rho_k$  — начальная, текущая и конечная плотности образца.

При  $t > t_k$  первое и последнее слагаемые в правой части (2) следует положить равными нулю. Для определения  $c_{ps}$  при  $Bi = \alpha d / 2\lambda_s < 0,1$  получим

$$c_{ps} = -\frac{4}{\rho_s d T_e'} [\alpha (T_s - T_e) + \sigma \varepsilon (T_s^4 - T_e^4)]. \quad (4)$$

В случае  $Bi > 0,1$  и  $t_k < t < t_*$ , где  $t_* = d^2 / 4a_s$ ,  $a_s = \lambda_s / \rho_s c_{ps}$ , для определения коэффициента теплопроводности  $\lambda_s$  образца, нагретого до  $T_k$ , может быть использовано аналитическое решение [7]

$$T_w = T_k - (T_k - T_e) (1 - \operatorname{erf} u) \exp u^2, \quad (5)$$

$$u = \alpha \sqrt{(t - t_k) / \lambda_s \rho_s c_{ps}}, \quad \operatorname{erf} u = 2 (\sqrt{\pi})^{-1} \int_0^u \exp(-x^2) dx,$$

где  $T_w$  — температура поверхности. В этом случае по известным из эксперимента значениям  $T_w(t), T_k, T_e$  из (5) методом последовательных приближений определялась величина  $u$ , затем рассчитывался коэффициент теплопроводности по формуле

$$\lambda_s = \rho_s c_{ps} \frac{u^2}{\alpha^2 (t - t_k)}.$$

Следует отметить, что в исследуемом температурном диапазоне числа Рейля  $Ra = Gr \cdot Pr < 50$ , т. е. процесс теплообмена образца с окружающей средой протекает при переходном режиме от пленочного к ламинарному. По этой причине для определения коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  использовалась зависимость [8]

$$\alpha = 1,18 (\lambda_e / d) Ra^{1/8}$$

( $\lambda_e$  — теплопроводность газа;  $Gr, Pr$  — числа Грасгофа и Прандтля). Результаты определения величин  $\lambda_s, c_{ps}$  образцов из углепластика в зависимости от температуры отжига показаны на рис. 3. Видно, что увеличение скорости разогрева образца приводит к сдвигу кривых  $\lambda_s(T_k)$  и  $c_{ps}(T_k)$  в область высоких температур и образованию гистерезисной петли. Очевидно, что такое поведение  $\lambda_s$  и  $c_{ps}$  связано с изменением химического состава, плотности и структуры материала при высокотемпературной деструкции, т. е. определяется кинетикой протекающих процессов.

Анализ полученных результатов показывает, что при термохимическом разрушении материала значения  $\lambda_s$  и  $c_{ps}$  определяются в основном плотностью  $\rho_s = m_s / V$  ( $V$  — объем образца), скорость изменения которой при термическом разложении описывается уравнением (3). Сопоставление значений  $\lambda_s, c_{ps}$  с результатами измерения плотности теплозащитных материалов при различных темпах нагрева показало, что взаимосвязь этих величин может быть определена в виде универсальных зависимостей  $\lambda_s(\rho_s), c_{ps}(\rho_s)$  (рис. 4). Их использование при математическом моделировании процессов термохимического разрушения и прогрева теплозащитных покрытий в реальных усло-

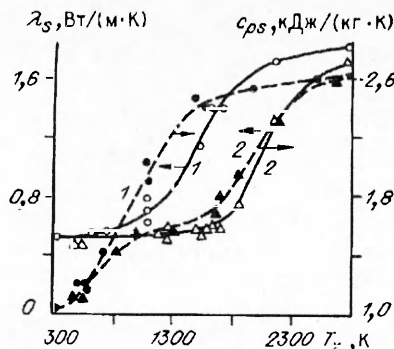


Рис. 3. Зависимости удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности углепластика от температуры при скорости нагрева  $\sim 1$  (1) и  $\sim 150$  К/с (2).

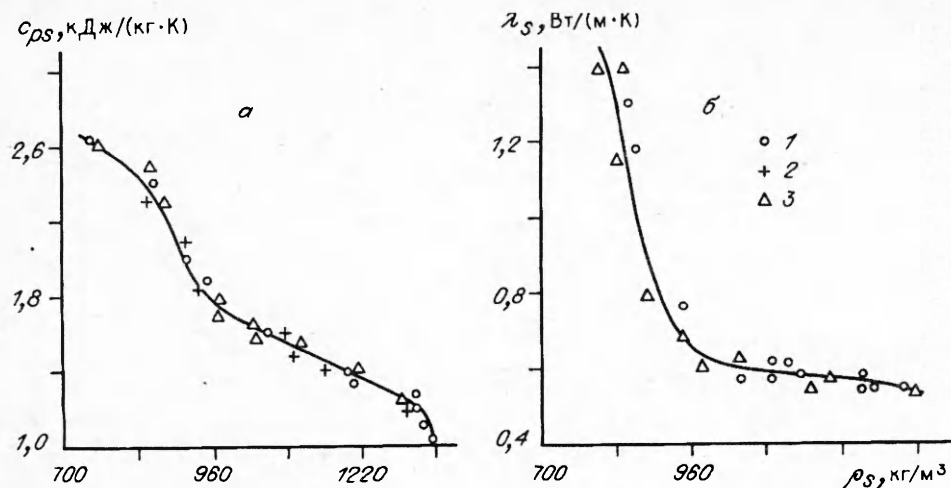


Рис. 4. Экспериментальные зависимости удельной теплоемкости (а) и теплопроводности углепластика (б) от плотности на момент завершения отжига.  
Скорость нагрева, К/с: 1 — 1, 2 — 50, 3 — 150.

виях позволяет учитывать влияние темпа нагрева (интенсивности теплового воздействия) на характеристики тепло- и массообмена при заданных кинетических параметрах термического разложения ( $E$ ,  $k_0$ ,  $n$ ,  $Q$ ), определяемых одним из известных методов [5, 9, 10].

Для нахождения термокинетических параметров термического разложения углепластика воспользуемся результатами, приведенными на рис. 2. При этом следует учитывать возможное искажение экспериментальных кривых потери массы образца вследствие диффузионного торможения, обусловленного ограниченностью скорости фильтрации газов в пористом материале. Поэтому при решении обратной задачи использовалась та часть экспериментальных кривых  $m_s(t)$ , где  $\eta < 0,3$  и влияние фильтрационных и диффузионных эффектов мало [10]. Для исследуемого материала этот диапазон составлял  $1200 < \rho_s < 1350$  кг/м<sup>3</sup>. При обработке результатов эксперимента с привлечением соотношений (2), (3) при  $n = 1$  найдены следующие значения термокинетических постоянных реакции термического разложения углепластика:  $E = 83$  кДж/моль,  $k_0 = 7,1 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>,  $Q = 3,35 \cdot 10^5$  Дж/кг, погрешность которых не превышает ~ 15 %.

Таким образом, установлено, что увеличение темпа нагрева приводит к смещению температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости углепластика в область высоких температур. Величина смещения определяется кинетикой термической деструкции, и при математическом моделировании процессов термохимического разрушения теплозащитных покрытий в динамических условиях нагрева может быть учтена через взаимосвязь теплофизических характеристик с текущей плотностью материала  $\rho_s$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Макалис С., Мэтью Р. К. Расчет теплозащиты высокоскоростных ракет // Аэрокосм. техника. — 1985. — 3, № 11. — С. 146.
2. Зинченко В. И., Якимов А. С. Режимы термохимического разрушения углефенольного композиционного материала под действием теплового потока // ФГВ. — 1988. — 24, № 2. — С. 141.
3. Шленский О. Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. — М.: Химия, 1973.
4. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. — М.: Энергия, 1976.
5. Несмелов В. В., Исаков Г. Н. Исследование термодеструкции полимеров при нестационарном нагреве в потоке высокотемпературного газа // ИФЖ. — 1986. — 50, № 3. — С. 373.
6. Несмелов В. В., Исаков Г. Н., Задорина Е. Н. и др. Новые данные о закономерностях термодеструкции при конвективном тепломассообмене // Докл. АН СССР. — 1987. — 292, № 5. — С. 1123.
7. Лыков А. В. Теория теплопроводности. — М.: Высш. шк., 1967.

8. Исаченко В. П., Осипова В. А., Сукомел А. С. Теплопередача. — М.: Энергоиздат, 1981.  
 9. Уэндланд У. Термические методы анализа. — М.: Мир, 1978.  
 10. Исаков Г. Н. Моделирование нестационарных процессов тепломассопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988.

634050, г. Томск,  
 НИИ прикладной математики  
 и механики при ТГУ

Посупила в редакцию 6/XI 1992

УДК 534

Н. Н. Смирнов, В. В. Южаков

## ДИНАМИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pt С УЧЕТОМ ВНЕШНЕДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

Впервые исследован процесс нестационарного окисления окиси углерода на сферическом платиновом катализаторе с учетом влияния внешней диффузии. В противоположность случаю, когда внешнедиффузионным торможением пренебрегается и существует только один основной вид фазовой плоскости катализатора, в работе, благодаря учету влияния внешней диффузии, найдены четыре дополнительных режима работы катализатора, и именно они позволяют объяснить разрывный характер зависимости стационарной скорости реакции от давления смеси и концентраций реагентов. Установлено, что зависимость скорости реакции от времени при переходе катализатора к стационарному состоянию может быть немонотонной и на нее влияют начальное состояние катализатора и безразмерные определяющие параметры. Показано, что в зависимости от значений внешних определяющих параметров может существовать шесть, пять, четыре и два стационарных состояния, являющихся в фазовой плоскости особыми точками типа «седло» или «узел».

В последнее время неизменно возрастает значимость изучения реакции окисления СО на катализаторах платиновой группы. Сконструированы нейтрализаторы выхлопных газов для автомобилей и установки для очистки промышленных выбросов от окиси углерода. Однако, несмотря на большое количество исследований, посвященных данному вопросу, многие эффекты реакции остаются необъясненными.

В большинстве работ предполагается, что в газовой фазе происходит идеальное перемешивание, т. е. значения параметров газа у поверхности катализатора и во внешнем потоке [1—3] одинаковы. Однако скорость каталитических реакций, как и других гетерогенных реакций, в большинстве случаев зависит не только от кинетики поверхностных превращений, но и от диффузии реагентов к поверхности катализатора [4—6].

В данной работе показано, что учет влияния внешней диффузии позволяет объяснить изменение количества стационарных состояний катализатора и скачки скорости реакции при непрерывном изменении внешних параметров.

Пусть реакция протекает на одиночном сферическом катализаторе радиуса  $r_0 = \text{const}$ , температура которого постоянна. Предполагая, что 1) влияние массовых сил и излучения несущественно, 2) химические реакции в газе отсутствуют, а протекают только на поверхности катализатора, 3) давление смеси постоянно,  $p = \text{const}$ , 4) скорость центра масс системы  $v = 0$ , получаем, что уравнение импульса обращается в тождество, а уравнение изменения массы для  $i$ -го компонента принимает вид

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = - \text{div } \bar{I}_i, \quad (1)$$

где  $\bar{I}_i$  — вектор потока диффузии;  $\rho$  — плотность смеси;  $Y_i$  — массовая концентрация  $i$ -го компонента.

Далее считаем, что задача обладает сферической симметрией. Граничные условия уравнения (1):