

4. Канцнельсон Б. Д. Горение угольной пыли под давлением // Тр. ЦКТИ. — Кн. 26 «Топочные устройства». — М.; Л.: Машгиз, 1954.
5. Уолкер П. Л., Русинко Ф., Остин Л. Г. // Реакции углерода с газами. — М.: ИЛ, 1963.
6. Коньков Е. А. К способу определения кинетических свойств пылевидного энергетического топлива // Изв. Томского политехн. ин-та. — 1965. — Т. 139. — с. 264.
7. Островский В. С., Смолякова В. К. Изменение пористости и прочности графита при окислении // ХТТ. — 1976. — № 4. — с. 103.
8. Дурнев В. Н. Многофазная и многокомпонентная модель сплошной среды // Математическое моделирование в науке и технике. — Пермь, 1986. — с. 126.
9. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. — М.: Наука, 1987.
10. Стернин Л. Е. Основы газодинамики двухфазных течений в соплах. — М.: Машиностроение, 1974.
11. Vlasov V. S., Durnev V. N., Novikov V. A. The Mathematical Model and Process Numerical Study Results in Metallized Carbon Fuel Combustor of Geophysical MHD Generator // Proc. of 1st Asian — Pacific Int. Symp. on Carbon and Energy Utilization. — Beijing, China, October 15—18, 1990. — P. 348.
12. Дурнев В. Н., Власов В. С. Влияние учета полидисперсности углеродного топлива на электропроводность продуктов сгорания импульсного геофизического МГД-генератора. — Деп. в ТВТ 19.06.91, № 2567.
13. Бутов В. Г., Халимов С. Б. Расчет непотенциальных течений идеального газа в осесимметричных соплах методом приближенной факторизации // ЖВМ и МФ. — 1987. — № 12. — с. 1861.
14. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. — М.: Наука, 1972.
15. Ubhayakar S. K., Williams F. A. // Fall Meeting Paper № 15, Eastern State Section, the Combustion Institute. — Maryland, November 12—13, 1974.
16. Гапонов И. М., Недоспасов А. В., Побережский Л. П. и др. К расчету электропроводности продуктов сгорания // Письма в ЖТФ. — 1975. — № 1. — с. 502.
17. Виргильев Ю. С., Чередник Е. М., Островский В. М. Реакционная способность и ее связь со структурой углеродных материалов // ХТТ. — 1974. — № 3. — с. 123.
18. Дурнев В. Н., Власов В. С. Зависимость температуры микропламени вокруг алюминиевых частиц от выбора моделей горения частиц алюминия и углерода в генераторе плазмы // ТВТ. — 1991. — № 3. — с. 613.
19. Дурнев В. Н., Терзи Е. Д. Эволюция горящих частиц в гетерогенном химическом реакторе // Материалы IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. — Черногловка, ОИФХ АН СССР. — 1989. — с. 97.
20. Шорин С. Н. Динамика сгорания твердых топлив во взвешенном состоянии // Изв. ВТИ. — 1935. — № 2. — с. 16.

634050, г. Томск,
НИИПММ при ТГУ

Поступила в редакцию 9/IX 1992,
после доработки — 19/III 1993

УДК 536.46:621.762

В. К. Смоляков

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ БЕЗГАЗОВОЙ СМЕСИ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Построена математическая модель СВС при вынужденной фильтрации инертного газа навстречу фронту безгазового горения. Анализируются структурные превращения пористой шихты, связанные с жидкофазным спеканием, силовым действием фильтрующегося газа и изменением объема конденсированной фазы при химическом взаимодействии. Определены условия трещинообразования и условия получения однородной по длине продуктов структуры. Получены формулы для пористости продукта и скорости горения.

Использование для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реакторов с принудительной фильтрацией инертного газа позволяет путем изменения направления и скорости газового потока регулировать теплоперенос во фронте и менять параметры горения [1, 2]. При теоретическом описании такого процесса игнорируются структурные изменения шихты, связанные с силовым действием фильтрующегося газа, спеканием и объемными изменениями к-фазы при химическом взаимодействии. Поэтому результаты [1, 2] применимы к системам, в которых структурные превращения незначительны, например взаимодействующим исключительно в твердой фазе. В большинстве же практически важных систем в ходе реакции плавится

© В. К. Смоляков

один из компонентов (обычно металла), вследствие чего первоначально твердая к-фаза становится твердожидкой суспензией и приобретает вязкотекучие свойства. В этом случае анализ горения безгазовой смеси при продуве инертным газом необходимо проводить с учетом изменения пористости шихты.

Постановка задачи

Рассмотрим горение безгазовой шихты в проточном реакторе, когда инертный газ вдувается через холодную смесь навстречу волне горения. Смесь конденсированных реагентов А, В и конденсированные продукты считаются недеформируемыми. Интенсивное химическое взаимодействие и структурные превращения начинаются после плавления легкоплавкого компонента В, при реагировании которого с тугоплавким А образуется тугоплавкий продукт. Математическую модель процесса можно сформулировать, используя представления механики гетерогенных сред [3]. В квазистационарном приближении, когда зоны горения и структурных превращений достаточно удалены от торцов реактора, горение описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{d}{dz} [m\rho_1 (u + v_1)] = 0, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dz} [(1 - m) \rho_2 (u + v_2)] = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dz} [(1 - m) \rho_2 \alpha (u + v_2)] = I, \quad (3)$$

$$m\rho_1 (u + v_1) \frac{dv_1}{dz} = -m \frac{dp}{dz} - F_*, \quad (4)$$

$$(1 - m) \rho_2 (u + v_2) \frac{dv_2}{dz} = -(1 - m) \frac{dp}{dz} + F_* + \frac{d\sigma_*}{dz}, \quad (5)$$

$$c_1 \rho_1 m (u + v_1) \frac{dT_1}{dz} = \kappa (T_2 - T_1), \quad (6)$$

$$(1 - m) c_2 \rho_2 (u + v_2) \frac{dT_2}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT_2}{dz} \right) + QI - \kappa (T_2 - T_1), \quad (7)$$

$$(u + v_2) \frac{d\alpha}{dz} = k (T_2) F(\alpha), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} z = -l_2: m = m_0, v_2 = 0, \alpha = 0, T_1 = T_2 = T_0, m_0 \rho_{10} v_{10} = G, \\ z = l_1: p = p_*, \alpha = 1, dT_2/dz = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

В модели (1) — (9) использованы обозначения: m — пористость; u — скорость горения; v_i, ρ_i, T_i — скорости, плотности и температуры газовой ($i = 1$) и конденсированной ($i = 2$) фаз; плотность к-фазы выражается через плотности смеси ρ_c , продукта ρ_n и глубину превращения: $\rho_2 = \rho_c \rho_n / [\alpha \rho_c + (1 - \alpha) \rho_n]$; $p = \rho_1 R T_1$ — давление газа; R — газовая постоянная; $\sigma_* = (1 - m) \sigma + (1 - m) p + p_{л}$ — приведенное напряжение в конденсированной фазе, определяющее ту часть полного напряжения в конденсированной фазе σ , которая обусловлена передачей импульса через контактные поверхности; $p_{л} \approx 3\epsilon (1 - m)^2 / R_0$ — эффективное лапласово давление в конденсированной фазе [4]; R_0 — размер капель твердожидкой суспензии, определяемый размерами компонентов, пористостью и другими параметрами [5]; ϵ — поверхностное натяжение; I — массовая скорость образования продукта; $\lambda = \lambda_0 f(m)$ — коэффициент теплопроводности; λ_0 — размерная константа; $f(m)$ — функция, характеризующая влияние пористости; $F(\alpha)$ — кинетический закон взаимодействия; G — массовый расход газа; $k(T_2) =$

$= k_0 \exp(-E/RT_2)$, k_0 , E — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции;

$$F_* \approx \frac{\mu_1 (1-m) (v_1 - v_2) \text{Re}}{4R_*^2} \left[1,75 + \frac{150(1-m)}{m \text{Re}} \right] \quad (10)$$

— сила вязкого взаимодействия фаз [3]; $\text{Re} = 2\rho_1 |v_1 - v_2| R_* / \mu_1$ — число Рейнольдса; μ_1 — вязкость газа; размер элемента пористой структуры R_* в зоне горения и за фронтом равен R_0 , в исходной смеси R_* находится как эффективный размер смеси двух порошков [6]:

$$R_* = \frac{R_A R_B [c_0 \rho_B + (1 - c_0) \rho_A]}{c_0 \rho_B R_B + (1 - c_0) \rho_A R_A},$$

где R_A , R_B , ρ_A , ρ_B — размеры и плотности компонентов; c_0 — массовая концентрация тугоплавкого А в исходной смеси; c_1 — теплоемкость газа; $c_2 = c_n \alpha + c_c (1 - \alpha)$, c_n , $c_c = c_T + (1 - c_0) L_n \delta (T_n - T_2)$ — теплоемкости конденсированной фазы, продукта и смеси; L_n , T_n — теплота и температура плавления металла; $\delta (T_n - T_2)$ — дельта-функция; c_T — константа; $\kappa = 3(1 - m) \alpha_1 / R_*$ — коэффициент межфазного теплообмена; α_1 — коэффициент теплоотдачи, определяемый числом Нуссельта $\text{Nu} = 2\alpha_1 R_* / \lambda_1$, которое, в свою очередь, для пористых сред зернистого типа связано с числами Рейнольдса и Прандтля $\text{Pr} = \mu_1 c_1 / \lambda_1$ выражениями [7]

$$\text{Nu} = \begin{cases} 2 + 0,106 \text{Re} \text{Pr}^{1/3}, & \text{Re} \leq 200, \\ 2,27 + 0,6 \text{Re}^{2/3} \text{Pr}^{1/3}, & \text{Re} > 200. \end{cases} \quad (11)$$

Индексы 0, к определяют величины на холодном $z = -l_2$ и горячем $z = l_1$ торцах реактора. При вычислении F_* , p_l , Nu , Re характерный размер R_* будем оставлять равным начальному.

Уравнения (1) — (8) тождественны уравнениям, описывающим горение безгазовой смеси с содержащимся в порах инертным газом без принудительной фильтрации [5, 8]. Основное отличие — в задании граничных условий. Условия (9) определяют вдув инертного газа через исходную смесь. На холодном торце загрузки задан расход $G = m_0 \rho_{10} v_{10}$, на выходе из реактора — давление p_k . В дальнейшем рассматривается случай $v_1 \gg u$.

Интегрируя (1) — (3) при условиях (9), имеем

$$m \rho_1 (u + v_1) = m_0 \rho_{10} (u + v_{10}) = m_k \rho_{1k} (u + v_{1k}) \approx G, \quad (12)$$

$$(1 - m) \rho_2 (u + v_2) = (1 - m_0) \rho_c u = (1 - m_k) \rho_n (u + v_{2k}), \quad (13)$$

$$I = (1 - m_0) \rho_c u \frac{da}{dz}. \quad (14)$$

Упростим уравнения (4), (5). Для этого сравним инерционные члены с градиентом давления в фазах. При выполнении неравенств

$$(1 - m) \rho_2 (u + v_2) \frac{dv_2}{dz} \ll (1 - m) \frac{dp}{dz},$$

$$G \frac{dv_1}{dz} \ll m \frac{dp}{dz}$$

инерционными членами можно пренебречь. Используя соотношения $\xi = z u c / \rho_c \lambda_0$, $dp/d\xi \sim p$, $dv_i/d\xi \sim v_i$ и (12), (13), получим

$$(1 - m) \rho_c u v_2 < (1 - m) p,$$

$$G v_1 < m p.$$

Увеличив левые части неравенств и уменьшив правые, определим более жесткие условия. Для этого примем

$$v_2 \approx \frac{(1 - m_0) \rho_c u}{(1 - m) \rho_2}, \quad v_1 \approx \frac{G}{m \rho_{1k}}, \quad p \approx p_k.$$

Полагая $\omega^2 \sim u^2 c_T \rho_c / k(T_k) \lambda_0 \sim 1$, имеем

$$k(T_k) < \frac{(1-m)^2 \rho_k c_T \rho_2}{\lambda_0 (1-m_0)^2 \rho_c}, \quad (15)$$

$$G^2 < m^2 \rho_k \rho_{1k}.$$

Первое из соотношений (15) определяет максимально допустимую скорость химической реакции при температуре горения T_k . Второе условие ограничивает расход газа. Для характерных значений $m_0 \sim 0,5$, $\rho_{1k} \sim \rho_c \sim 10^4 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{1k} \sim 0,1 \text{ кг/м}^3$, $\rho_k \sim 10^5 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $0 < m < 0,99$, эти величины составляют $k(T_k) < 10^3 \text{ с}^{-1}$, $G < 10 \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}$.

Адиабатическая температура горения находится в результате интегрирования суммы уравнений (6), (7) с использованием соотношений (12)–(14), условий (9) и независимости теплового эффекта от температуры

$$T_k = T_0 + \frac{Q - (1 - c_0) L_{11}}{c_T + c_1 G / \rho_c u (1 - m_0)}. \quad (16)$$

При выполнении неравенств (15) уравнение сохранения импульса в газовой фазе сводится к уравнению стационарной фильтрации

$$m \frac{dp}{dz} = -F_*, \quad (17)$$

а сумма уравнений (4), (5) дает уравнение равновесия

$$\frac{d}{dz} (p - \sigma_*) = 0. \quad (18)$$

Учитывая, что на горячем торце задано давление, из (18) получим

$$(1 - m) \sigma - mp + p_{11} = -p_k. \quad (19)$$

Примем линейную связь между напряжением и скоростью деформации

$$\sigma = -p - p_{11} + 2\eta \frac{dv_2}{dz}, \quad (20)$$

где $\eta = \eta_*(T_2) f(\varphi)$ — вязкость суспензии; $\eta_*(T_2) = \eta_0 \exp(E_*/RT_2)$, η_0 , E_* — вязкость, предэкспонент и энергия активации вязкости жидкого металла; функцию стесненности, отражающую влияние объемной доли тугоплавкой составляющей, можно взять в виде $f(\varphi) = 1/(1 - 5\varphi/2)$ [4]. Объемная доля тугоплавкой составляющей зависит от плотностей смеси, продукта и глубины превращения [5]:

$$\varphi = \frac{\varphi_0 (1 - \alpha) + \alpha \rho_c / \rho_{11}}{1 - \alpha + \alpha \rho_c / \rho_{11}},$$

φ_0 — объемная доля тугоплавкого реагента А в смеси.

Скорость деформации dv_2/dz находится из (13)

$$\frac{dv_2}{dz} = \frac{(1 - m_0) u (\rho_c - \rho_{11})}{\rho_{11} (1 - m)} \frac{d\alpha}{dz} + \frac{(1 - m_0) u \rho_c}{(1 - m)^2 \rho_2} \frac{dm}{dz}. \quad (21)$$

Подставляя (20), (21) в (19), получим уравнение

$$\frac{dm}{dz} = \frac{(\rho_{11} - \rho_c) (1 - m) \rho_2}{\rho_c \rho_{11}} \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\rho_2 (1 - m) (p - p_k - mp_{11})}{2\eta \rho_c (1 - m_0)}, \quad (22)$$

определяющее изменение пористости шихты в результате совместного действия всех исследуемых факторов — жидкофазного спекания, давления инертного газа в порах, объемного изменения конденсированной фазы при химическом взаимодействии.

Для оценки температурной неоднородности фаз удобно использовать безразмерные переменные $\Theta_i = E(T_i - T_k)/RT_k^2$, $\xi = z u c_T \rho_c / \lambda_0$, $\omega^2 \sim$

$\sim u^2 c_{\tau} \rho_c / \lambda_0 k (T_k) \sim 1$. Интенсивность теплообмена между фазами

$$\Omega = \frac{Nu \lambda_1}{2c_1 G R_*^2} \sqrt{\frac{\lambda_0}{c_{\tau} \rho_c k (T_k)}}.$$

При $\Omega \gg 1$ температуры в фазах практически совпадают. В приближении диффузионно-контролируемого взаимодействия ($k (T_k) \sim D (T_k) / R_*^2$) указанное условие представим в виде

$$D (T_k) \ll \left(\frac{Nu \lambda_1}{2c_1 G} \right)^2 \frac{\lambda_0}{c_{\tau} \rho_c R_*^2}. \quad (23)$$

Для типичных параметров $\lambda_1 \sim 10^{-2}$ кг·м/(с·К), $\rho_c \sim 10^4$ кг/м³, $\lambda_0 \sim 10^2$ кг·м/(с³·К), $c_1 \sim c_{\tau} \sim 10^3$ м³/(с²·К), $\mu_1 \sim 10^{-5}$ Па·с, $R\Gamma \sim 1$, для $R_* < 10^{-3}$ м и $G < 10$ кг/(м²·с) $Re < 10^4$, в соответствии с (11) $Nu < 10^2$. Из неравенства (23) получим $D (T_k) < 10^{-8}$ м²/с. По данным [9, 10] значения коэффициентов диффузии в к-фазе существенно меньше, т. е. условие (23) выполняется. Отметим, что всегда выполняется и первое из неравенств (15). Выполнение условия (23) позволяет рассматривать одно уравнение теплового баланса

$$[c_1 G + (1 - m_0) \rho_c u c_2] \frac{dT}{dz} = \frac{d}{dz} \left[\lambda_0 f(m) \frac{dT}{dz} \right] + Qu \rho_c (1 - m_0) \frac{d\alpha}{dz}. \quad (24)$$

Таким образом, вместо исходной модели (1)–(9) имеем систему уравнений (8), (18), (22), (24), соотношений (10), (12)–(14), (16) и условий (9), описывающих рассматриваемый процесс.

Решение задачи и анализ результатов

Для определения структурных изменений в шихте необходимо определить давление инертного газа в волне горения. В силу малости толщины фронта по сравнению с расстояниями от фронта до торцов образца основное сопротивление фильтрации приходится на холодную исходную смесь и горячие продукты. Поэтому давление во фронте, входящее в уравнение (22), можно считать постоянным $p = p_*$. Учитывая, что в зоне продуктов $T = T_k$, $m = m_k$, $v_1 \approx GRT_k / m_k p_k$, $Re = 2GR_0 / m_k \mu_1$, $R_* = R_0$, из (10), (17) имеем

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{\mu_1 (1 - m_k) GRT_k}{4R_0^2 m_k^3} \left[3,5 \frac{GR_0}{\mu_1} + 150 (1 - m_k) \right]. \quad (25)$$

Интегрируя (25) от $z = 0$ до $z = l_1$, получим давление газа во фронте

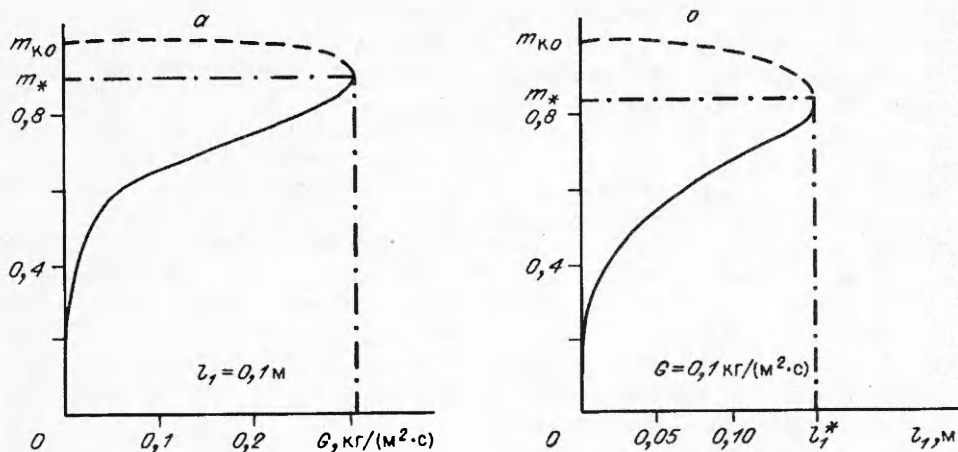
$$p_*^2 = p_k^2 + \frac{l_1 \mu_1 (1 - m_k) GRT_k}{2R_0^2 m_k^3} \left[\frac{3,5GR_0}{\mu_1} + 150 (1 - m_k) \right]. \quad (26)$$

Анализ уравнения (22) [5,8] показывает, что второй член до потери текучести конденсированной фазы существенно больше первого и определение пористости можно проводить в два этапа. На первом найти пористость m_{k0} , отвечающую равновесию между спеканием и разрыхлением. Для этого решить следующее из (22) уравнение:

$$p_* - p_k - m_{k0} p_l = 0. \quad (27)$$

Дальнейшее изменение пористости связано с объемными изменениями к-фазы при химическом взаимодействии, так как для типичных значений $\varphi_0 \approx 0,3$, $\varphi_k = 1$ глубина превращения, при которой теряется текучесть, мала (для используемой функции стесненности $\alpha_* < 0,1$). На этом этапе изменение пористости описывается формулой

$$m = 1 - (1 - m_{k0}) [1 + \alpha (\rho_c - \rho_n) / \rho_n], \quad (28)$$



Зависимости пористости $m_{к0}$ от расхода газа (а) и длины фильтрации (б); $R_0 = 10^{-4}$ м, $\rho_c = \rho_n = 10^4$ кг/м³, $\mu_1 = 10^{-5}$ Па·с, $\rho_{1к} = 0,1$ кг/м³, $\varepsilon = 1$ Н/м.

которая находится из (22) при $\eta = \infty$. Конечная пористость

$$m_k = 1 - (1 - m_{к0}) \rho_c / \rho_n. \quad (29)$$

Из (27) с учетом (26), (29) получим уравнение для определения $m_{к0}$

$$\frac{\mu_1 G R_0 \rho_c}{\rho_n [1 - (1 - m_{к0}) \rho_c / \rho_n]^3} \left[\frac{3,5 G R_0}{\mu_1} + \frac{150 (1 - m_{к0}) \rho_c}{\rho_n} \right] = 6 \varepsilon (1 - m_{к0}) m_{к0} [2 p_k R_0 + 3 \varepsilon m_{к0} (1 - m_{к0})^2]. \quad (30)$$

Аналитическое решение (30) весьма громоздко. На рисунке представлены типичные зависимости $m_{к0}(G)$, $m_{к0}(l_f)$. Наиболее удобно использовать (30) для определения исходных параметров, при которых формируется нужная структура. Для этого из (29) по требуемому значению m_k вычислить $m_{к0}$ и из (30) найти исходные параметры.

Как следует из (30) и рисунка, существуют значения варьируемых параметров G , p_k , R_0 , при которых решения не существует. Например, с ростом G величина $m_{к0}$ возрастает только до некоторого критического значения $m_* < 1$. Отсутствие решения уравнения равновесия (30) свидетельствует о некомпенсируемом при заданных реологических параметрах нарастании напряжений, что приводит к потере сплошности конденсированной фазы. Для $p_k R_0 \gg \varepsilon$ критическая длина фильтрации

$$l_1^* \approx \frac{(1 - m_*) m_*^4}{a(1 + b - m_*)}, \quad (31)$$

$$a = \frac{150 \mu_1 G}{12 \rho_{1к} \varepsilon R_0}, \quad b = \frac{3,5 G R_0}{150 \mu_1},$$

$$m_* = \frac{5b + 8 - \sqrt{25b^2 + 16b}}{8}. \quad (32)$$

При длине слоя продуктов l_1^* в шихте образуется трещина, перпендикулярная направлению распространения фронта, и возможен выброс шихты из реактора. Давление газа в трещине вычисляется из (26) после подстановки (31), (32).

Анализ (30) показывает, что если

$$m_{к0} < 1 - \frac{3,5 G R_0 \rho_n}{150 \mu_1 \rho_c},$$

т. е. для мелких частиц ($R_0 \leq 10^{-4}$ м) и при небольших расходах ($G \sim 0,1$ кг/(м²·с)), поддерживая постоянство произведения $G l_1$ (уменьшая рас-

ход пропорционально увеличению сгоревшей части), можно обеспечить равномерность структуры по длине образца ($m_{к0} = \text{const}$). При $G \sim 1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и $R_0 \geq 10^{-3} \text{ м}$ для получения равномерной структуры необходимо постоянство произведения $G^2 l_1$.

В зависимости от конструктивных особенностей реактора увеличение линейных размеров загрузки (и выброс шихты) может происходить как в направлении потока, так и навстречу ему. В случае закрепленного холодного торца и свободного горячего шихта «распухает» в направлении движения газа. Если холодная смесь не закреплена, а на горячем торце расположена проницаемая для газа решетка, длина образца увеличивается навстречу потоку. Проведенный анализ и полученные соотношения охватывают оба случая.

В реакторах, имеющих ограничители объемного изменения конденсированной фазы в обоих направлениях, конечная пористость находится из условия сохранения массы загрузки

$$m_k = 1 - (1 - m_0) \rho_c / \rho_n.$$

Возможна схема синтеза, при которой заданный ограничителями объем реактора V_p больше объема исходной загрузки V_0 . Такая схема привлекательна для получения пористых заготовок (например, фильтров) определенного размера. В этом случае

$$m_k = 1 - \frac{V_0 (1 - m_0) \rho_c}{V_p \rho_n}.$$

Для реализации такого процесса, с одной стороны, необходимо достаточное для «распухания» шихты давление газа в зоне структурных превращений, с другой — это давление не должно приводить к появлению трещины.

В случаях с двумя ограничителями продукты после синтеза остаются в напряженном состоянии. Это требует определенного режима охлаждения (отпуска), чтобы релаксация напряжений не приводила к образованию трещин после выгрузки заготовки из реактора. Кроме того, в этих случаях трудно достичь однородной по длине структуры.

Критическая длина фильтрации для $G < 10 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, $10^{-5} < R_0 < 10^{-2} \text{ м}$, $p_k \geq 10^5 \text{ Па}$ меньше 0,2 м, что существенно ограничивает синтез протяженных заготовок особенно с мелкопористой структурой. Для получения длинных образцов можно проводить синтез в специальном реакторе, имеющем заделанные испаряющимся веществом отверстия, которые открываются после прохождения фронта и обеспечивают газообмен с внешней средой. В этом случае длина зоны фильтрации постоянна и пропорциональна диаметру реактора D . Полагая $l_1 \sim D/2$, из (31) получим оценку максимального диаметра реактора

$$D < \frac{2(1 - m_*) m_*^4}{a(1 + b - m_*)},$$

при котором не нарушается сплошность к-фазы. Подобная конструкция реактора позволяет получить равномерную по длине заготовки структуру, не меняя расход газа по мере удлинения сгоревшей части.

В приближении узкой зоны реакции [11] скорость горения, определяемая из (8), (24), имеет вид

$$u^2 = \frac{\lambda_0 k (T_k) R T_k^2}{\rho_c^2 (1 - m_0)^2 Q E I},$$

$$I_* = \int_0^1 \frac{(1 - \alpha) d\alpha}{f(m) F(\alpha) (1 - m) \rho_2}.$$

Интеграл I_* можно вычислить при условии $\alpha = 0$: $m = m_{к0}$. Его значение для $F(\alpha) = 1/\alpha$, $f(m) = 1 - m$

$$I_* = \begin{cases} \frac{\rho_n}{\rho_c (\rho_c - \rho_n) (1 - m_{к0})^2} \left[\frac{\rho_c}{\rho_c - \rho_n} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_c - \rho_n} \frac{\rho_c}{\rho_n} \right) - \frac{1}{2} \right], & \rho_c \neq \rho_n, \\ 1/6\rho_c, & \rho_c = \rho_n. \end{cases}$$

О горении гранулированных смесей

При использовании для синтеза в проточном реакторе гранулированных смесей имеется ряд существенных особенностей. Размер гранул R_r значительно превосходит размеры частиц реагирующих компонентов, определяющих масштаб диффузионного взаимодействия R_0 . Условия пренебрежения инерционными членами (15) остаются прежними, а условие однотемпературного приближения приобретает вид

$$D(T_k) < \frac{\lambda_0 R_0^2}{c_T \rho_c} \left(\frac{Nu \lambda_1}{2c_1 G R_r^2} \right)^2.$$

Подстановка используемых в оценках значений параметров показывает, что при $R_r/R_0 > 10$ неравенство нарушается, т. е. необходимо рассмотрение двухтемпературной модели. Характерный масштаб выравнивания температур в фазах

$$l_r \sim \frac{c_1 \rho_1 v_1}{\kappa} \approx \frac{2Gc_1 R_r^2}{3m(1-m) Nu \lambda_1}$$

превышает ширину фронта

$$l_\phi \sim \frac{\lambda_0}{c_T \rho_c u} \approx R_0 \sqrt{\frac{\lambda_0}{c_T \rho_c D(T_k)}}.$$

Последняя, в свою очередь, меньше или сопоставима с размером гранул R_r . Это означает, что фронт проходит по отдельной грануле. При этом вследствие потери текучести продукта жидкофазное спекание гранул и разрыхление структуры из-за перепада давления газа незначительное.

В случае пористых гранул и разницы плотностей смеси и продукта происходят структурные превращения в самих гранулах. Оценку этого процесса можно получить аналогично горению безгазовой смеси при естественной фильтрации, в том числе и для внутренних источников газа (легкоиспаряющееся связующее) [5, 8, 12]. Изменение объема гранул сопровождается изменением общего размера загрузки без изменения ее пористости. Постоянство пористости шихты при горении подобных гранулированных смесей позволяет использовать для анализа результаты [1, 2].

Гранулирование исходной смеси — удобный способ получения конечных продуктов заданного состава в проточном реакторе. Вместе с тем использовать его для получения заготовок с мелкопористой структурой невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маханьков А. В., Смоляков В. К. Особенности горения безгазовых систем в потоке инертного газа // Изв. СО АН СССР. Серия техн. наук. — 1990. — Вып. 2. — С. 25—28.
2. Алдушин А. П. Теплопроводный и конвективный режимы горения пористых систем при фильтрации теплоносителя // ФГВ. — 1990. — 26, № 2. — С. 60—68.
3. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. — М.: Наука, 1987. — Т. 1. — 464 с.
4. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. — Киев: Наук. думка, 1972. — 149 с.
5. Смоляков В. К. Горение гетерогенных систем, образующих конденсированные продукты, в условиях структурных превращений. — Деп. в ВИНТИ, 27.06.90, № 3672 — В90. — 44 с.
6. Гольдштик М. А. Процессы переноса в зернистом слое. — Новосибирск: ИТ, 1984. — 163 с.
7. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. — М.: Физматгиз, 1962. — 456 с.
8. Смоляков В. К. Макроструктурные превращения в процессах безгазового горения // ФГВ. — 1990. — 26, № 3. — С. 55—61.

9. Смитлз К. Дж. Металлы. Справочник.— М.: Металлургия, 1980.— 446 с.
10. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения (справочник).— М.: Металлургия, 1976.— 560 с.
11. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.— 492 с.
12. Смоляков В. К. Изменение пористости при горении гетерогенных систем с частично газообразным продуктом // ФГВ.— 1992.— 28, № 3.— С. 13—21.

626003, г. Тюмень,
Институт криосферы Земли
СО РАН

Поступила в редакцию 27/1 1993,
после доработки — 2/VI 1993

УДК 536.46 + 541.124 + 620.191

А. Г. Князева

СКОРОСТЬ ФРОНТА ПРОСТЕЙШЕЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ВНУТРЕННИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ

В работе на основе теории термо- и массопругости выводятся уравнения для описания стационарного фронта химического превращения в деформируемой среде. На примере реакции нулевого порядка получены приближенные формулы для расчета стационарной скорости в различных частных случаях. Показано, что увеличение скорости фронта возможно, в частности, в результате непосредственной активации химической реакции за счет работы сил деформации. Приведены оценки для характерной температуры фронта и температуры горения. Первая величина связана с разрушением во фронте и определяется условием стационарного распространения трещин. В этом случае существуют две стационарные скорости фронта, что соответствует различным температурным профилям.

Многочисленные исследования показывают, что в твердых средах механизм и кинетика химических реакций отличны от таковых в газовой фазе. В частности, это обусловлено взаимовлиянием различных физических и химических процессов или, что одно и то же, наличием обратной связи между явлениями [1]. Простейшая обратная связь между температурой и скоростью химических реакций наблюдается и в газах, и в жидкостях, и в твердых телах и в целом присуща процессам горения. Но при построении физико-математических моделей химических превращений в твердых средах этого недостаточно. Например, практически любую химическую реакцию в твердом веществе сопровождают механические напряжения. Для удобства понимания выпишем ряд известных соотношений.

Так, закон сохранения энергии в твердом веществе в форме обобщенного уравнения теплопроводности имеет вид [2]

$$c_s \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \alpha_T (3\lambda + 2\mu) T \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} + Q \cdot W, \quad (1)$$

где c_s — теплоемкость при постоянной деформации, эквивалентная в линейной теории теплоемкости при постоянном объеме; α_T — коэффициент линейного теплового расширения; λ , μ — коэффициенты Ламэ; λ_T — коэффициент теплопроводности; $Q \cdot W$ — суммарное тепловыделение в химической реакции; u — перемещения точек среды. Последние могут быть найдены из уравнения движения, которое в случае плоской симметрии и одноосной деформации записывается так:

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - (3\lambda + 2\mu) \alpha_T \frac{\partial T}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \quad (2)$$

Как правило, характерная скорость распространения тепловой волны v_T много меньше скорости распространения упругих возмущений $v_c =$