

Получены и обоснованы приближенные временные соотношения для параметров свежего газа и продуктов сгорания. Обсуждены возможные приложения результатов работы.

*Институт химической кинетики  
и горения СО АН СССР,  
Новосибирск*

*Поступила в редакцию  
15/Х 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Абдурагимов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, 19, 5.
2. В. С. Бабкин, Ю. Г. Кононенко. ФГВ, 1967, 3, 2.
3. B. Lewis and G. von Elbe. Combustion, Flames and Explosions of Gases, N. Y.—London, Acad. Press INC, 1961.
4. Дж. Мэнтон, Г. Эльбе и Б. Льюис. IV симпозиум (международный) по вопросам горения и детонационных волн. М., Оборонгиз, 1958.
5. M. G. Zabetakis. Flammability characteristics of combustible gases and vapors. Bulletin 627, Bureau of Mines, 1965.
6. А. И. Розловский, ЖФХ, 1956, 30, 4.
7. J. T. Agnew, L. V. Graif. Combustion and Flame, 1961, 5, 3.
8. В. С. Бабкин, Л. С. Козаченко, И. Л. Кузнецов. ПМТФ, 1964, 3.
9. В. С. Бабкин, А. В. Вьюн, Л. С. Козаченко. ФГВ, 1966, 2, 2.
10. А. Н. Баратов, Ф. А. Карагулов, В. И. Макеев. ФГВ, 1970, 6, 1.
11. L. A. Lovashev, V. S. Babkin a. o. Combustion and Flame, 1973, 20, 2.
12. К. И. Шелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., Издательство АН СССР, 1963.
13. В. С. Бабкин, И. Л. Кузнецов, Л. С. Козаченко. Докл. АН СССР, 1362, 146, 3.

### О РОЛИ СТЕФАНОВСКОГО ПОТОКА ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ ВОСПЛАМЕНЕНИИ СИСТЕМЫ ДВУХ ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ СРЕД ГОРЮЧЕГО И ОКИСЛИТЕЛЯ

*В. И. Розенбанд, Т. М. Мартемьянова*

Задача о гетерогенном воспламенении системы двух полубесконечных сред окислителя и горючего, на поверхности раздела которых идет экзотермическая химическая реакция, рассматривалась в ряде работ [1—6]. Обычно система уравнений, описывающих этот процесс, сводилась к одному нелинейному интегральному уравнению, определяющему связь температуры поверхности со временем, которое решалось либо численно [1—3], либо приближенно. Однако во всех случаях, вследствие сложности исходной системы уравнений, рассматривалась упрощенная задача. В частности, не исследовалось влияние на закономерности воспламенения стефановского потока, обусловленного изменением массы газа у поверхности, вследствие участия в реакции конденсированного горючего вещества.

Рассмотрим протекание процесса гетерогенного воспламенения системы двух полубесконечных сред конденсированного горючего ( $x < 0$ ) и газообразного окислителя ( $x > 0$ ), на поверхности раздела которых идет экзотермическая химическая реакция

$$\omega_0 A_0 + \omega_j A_j - \omega_p A_p = 0,$$

где  $0, j, p$  — индексы окислителя, горючего и продуктов реакции соответственно (продукты реакции считаем газообразными). Подобная реакция может иметь место при окислении графита, термоокислительной деструкции полимеров, в некоторых процессах типа получения карбонила никеля и т. д.

Предполагаем, что скорость тепловыделения поверхностной реакции описывается соотношением

$$W = Qk_0 C_{os}^n e^{E/RT_s},$$

где  $C_{os}$  — приповерхностная объемная концентрация окислителя;  $n$  — порядок реакции по окислителю;  $Q$  — тепловой эффект реакции (кал/моль);  $k_0$  — предэкспонент;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_s$  — температура поверхности.

Система уравнений, описывающих процесс гетерогенного воспламенения (в предположении равенства молекулярных весов окислителя и продуктов реакции), в безразмерном виде записывается следующим образом:

при  $\tilde{m}_1 > 0$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \tilde{m}_1^2} - \left( \frac{\tilde{v}}{\tilde{V}} \right)_s \frac{\partial \theta_1}{\partial \tilde{m}_1}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial z_0}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 z_0}{\partial \tilde{m}_1^2} - \left( \frac{\tilde{v}}{\tilde{V}} \right)_s \frac{\partial z_0}{\partial \tilde{m}_1}, \quad (2)$$

$$\partial \tilde{V} / \partial \tau + (\tilde{v} / \tilde{V})_s \cdot \partial \tilde{V} / \partial \tilde{m}_1 - \partial \tilde{v} / \partial \tilde{m}_1 = 0, \quad (3)$$

$$\tilde{V} = (1 + \beta \theta_1); \quad (4)$$

при  $\tilde{m}_2 < 0$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \tilde{m}_2^2}, \quad (5)$$

при  $\tilde{m} = 0$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tilde{m}_2} = k_\varepsilon \frac{\partial \theta_1}{\partial \tilde{m}_1} - \left[ \frac{z_{os}}{(1 + \beta \theta_s)} \right]^n e^{\theta_s / (1 + \beta \theta_s)}, \quad (6)$$

$$\left[ \frac{z_{os}}{(1 + \beta \theta_s)} \right]^n e^{\theta_s / (1 + \beta \theta_s)} = \gamma \left[ - \frac{\partial z_0}{\partial \tilde{m}_1} + \left( \frac{\tilde{v}}{\tilde{V}} \right)_s z_0 \right], \quad (7)$$

$$\gamma \left( \frac{\tilde{v}}{\tilde{V}} \right)_s = \nu \left[ \frac{z_{os}}{(1 + \beta \theta_s)} \right]^n e^{\theta_s / (1 + \beta \theta_s)}. \quad (8)$$

При  $\tau = 0$   $\theta_1 = \theta_n$ ,  $\theta_2 = 0$ ,  $z_0 = 1$ ,  $\tilde{v} = 0$ .

При  $\tilde{m}_1 \rightarrow +\infty$   $\theta_1 = \theta_n$ ,  $z_0 = 1$ ; при  $\tilde{m}_2 \rightarrow -\infty$   $\theta_2 = 0$ . Здесь  $z_0 = P_o / P$  — относительная концентрация окислителя ( $P_o$  — парциальное давление окислителя,  $P$  — общее давление, предполагаемое постоянным, тогда  $z_i = 1 - z_0$ );  $\theta = \frac{E(T - T_*)}{RT^2}$  — безразмерная температура;  $\tilde{v} = v / v_*$  —

безразмерная скорость стефановского потока,  $v_* = x_* / t_*$ ,  $\tilde{V} = V \cdot \rho_0$  — безразмерный удельный объем, где  $\rho_0$  — начальная плотность газа;  $\tilde{m}_1$  и  $\tilde{m}_2$  — безразмерные массовые координаты,  $\tilde{m}_1 = m_1 / m_{1*}$ ,  $\tilde{m}_2 = m_2 / m_{2*}$ , где

$m_1 = \int_0^{\tilde{m}_1} \rho_1 dx$  (при  $x > 0$ ),  $m_2 = \rho_2 x$  (при  $x < 0$ ),  $\tau = t / t_*$  — безразмерное время.

Между масштабными величинами  $x_*$ ,  $t_*$ ,  $m_{1*}$  и  $m_{2*}$  существуют соотношения:  $x_* = m_{1*} / \rho_0$ ;  $\tilde{m}_{1*}^2 = \frac{\lambda_1 \rho_1}{c_1} t_*$ ;  $m_{2*}^2 = \frac{\lambda_2 \rho_2}{c_2} t_*$ ;  $i_*$  выбирается из условия

$$t_* = \left[ \frac{V \lambda_2 \rho_2 c_2 \cdot RT_*^2}{Q k_0 E \cdot e^{E/RT_*}} \left( \frac{RT_*}{P} \right)^n \right]^2,$$

где  $\lambda$ ,  $\rho$ ,  $c$  — теплопроводность, плотность и теплоемкость соответственно

(для газа  $c=c_p$ ); 1 — индекс газа; 2 — индекс конденсированной фазы;  $s$  — индекс поверхности.

При выводе системы уравнений (1) — (8) предполагалось также, что число Льюиса  $Le$  в газовой фазе равно единице, а коэффициенты переноса ( $D$  и  $\lambda_1$ ) считались зависящими от температуры ( $D\rho_1^2 = \text{const}$  и  $\lambda_1\rho_1 = \text{const}$  [7]). Кроме того, в качестве масштабной температуры  $T_*$  выбиралась начальная температура конденсированного горючего  $T_{20}$ , так как при  $k_e \ll 1$ , что всегда выполняется для системы газ — твердое тело. Температура поверхности раздела, при которой начинается протекание химической реакции, близка к  $T_{20}$  [8]. Не учитывалось перемещение границы раздела, обусловленное выгоранием конденсированного горючего. Такой подход характерен при рассмотрении воспламенения как начального, предшествующего горению процесса, в котором выгорание вещества незначительно. Кроме того, так как скорость перемещения границы  $u_m \ll v_s$  ( $u_m = \rho_1/\rho_2 \cdot v_s$ ), то влияние перемещения границы за время процесса несущественно.

Применение описанных выше безразмерных массовых координат позволяет перейти в уравнениях (1) — (3) от скорости в данной точке пространства к скорости течения у поверхности, что значительно упрощает процедуру численных расчетов.

Система уравнений (1) — (8) содержит следующие безразмерные параметры:  $\beta = RT_*/E$ , обычно для активированной реакции  $\beta \ll 1$ ;  $k_e = \sqrt{(\lambda\rho c)_1/(\lambda\rho c)_2}$  — отношение тепловых активностей двух сред, параметр характерен при рассмотрении сопряженных задач теплообмена [8] и в случае системы газ — твердое тело  $k_e \ll 1$ ;  $\nu = \omega_f \mu_f / \omega_o \mu_o$  (где  $\omega$  и  $\mu$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты и молекулярный вес горючего и окислителя) — относительное изменение массы газообразных продуктов, определяющее величину стефановского потока

[9], чем больше  $\nu$ , тем значительнее стефановский поток;  $\gamma = \frac{Q \cdot E \cdot k_e}{RT_*^2 \mu_o c_1}$  —

максимально возможная температура поверхности раздела [10];  $n$  — порядок гетерогенной реакции по окислителю в расчетах принимался

равным единице;  $\theta_H = \frac{E(T_{10} - T_{20})}{RT_{20}^2}$  — начальный безразмерный перепад

температур между газообразным окислителем и конденсированным горючим.

На рис. 1 приведена зависимость задержки воспламенения  $\tau_*$  от параметра  $\gamma$  без учета ( $\nu=0$ ) и при наличии стефановского потока. Поток затрудняет воспламенение и заметно смещает его границы ( $\gamma_* > \gamma_{0*}$ , где  $\gamma_{0*}$  и  $\gamma_*$  — параметр  $\gamma$  на границе воспламенения при отсутствии

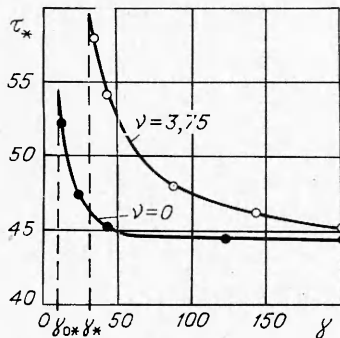


Рис. 1. Зависимость  $\tau_*$  от  $\gamma$  при наличии и отсутствии стефановского потока ( $k_e = 6 \cdot 10^{-3}$ ,  $\theta_H = 0$ ,  $\beta = 3 \cdot 10^{-2}$ ).

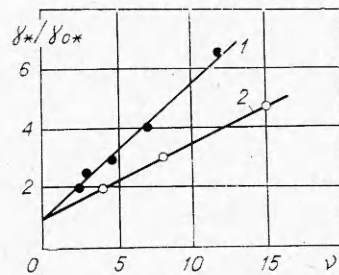


Рис. 2. Смещение границы воспламенения в зависимости от величины стефановского потока ( $\theta_H = 0$ ,  $\beta = 3 \cdot 10^{-2}$ ).  
1 —  $k_e = 6 \cdot 10^{-3}$ ; 2 —  $k_e = 1$ .

| $\nu$ | $\gamma_*$   |                |
|-------|--------------|----------------|
|       | $\theta_n=0$ | $\theta_n=100$ |
| 0     | 10,2         | 8,5            |
| 3     | 25           | 20             |
| 12    | 66           | 25             |

и наличии стефановского потока соответственно). Вдали от пределов воспламенения (при  $\gamma \gg \gamma_*$ ) влияние стефановского потока уменьшается. На рис. 2 показано смещение границы воспламенения в зависимости от величины стефановского потока. Сильное влияние последнего на воспламенение обусловлено оттеснением окислителя массовым потоком от поверхности. Аналогичные результаты получены и в работе [11] при исследовании влияния объема и теплоемкости газообразных компонентов на закономерности воспламенения и потухания, когда теплоотвод в к-фазу отсутствует. Однако надо отметить, что роль стефановского потока более значительна при преимущественном отводе тепла реакции в конденсированную среду, когда  $k_s \ll 1$  (см. рис. 2). Указанный результат объясняется тем, что замедление поверхностной реакции из-за оттеснения массовым потоком газообразного окислителя от поверхности при  $k_s=1$  затруднено вследствие уменьшения теплоотдачи в холодный газ.

Все приведенные выше результаты получены для  $\theta_n=0$ . Однако счет показывает, что влияние  $\theta_n$  на положение границы воспламенения при  $\theta_n > 0$  незначительно. Случай  $\theta_n < 0$ , когда нагретое тело приводится в контакт с холодным окислителем, не рассматривается. В таблице для различных  $\nu$  приведены значения  $\gamma_*$  при  $\theta_n=0$  и  $\theta_n=100$  при  $k_s=6 \cdot 10^{-3}$ . Слабое влияние  $\theta_n$  обусловлено малостью  $k_s$ , характерной для системы конденсированное горючее — газообразный окислитель; даже когда  $T_{10} \gg T_{20}$ , температура на поверхности раздела, определяющая скорость протекания гетерогенной реакции в начальный момент времени, близка к  $T_{20}$  [8].

В заключение можно отметить, что полученные результаты могут иметь место для достаточно широкого класса гетерогенных реакций, идущих с образованием как газообразного, так и конденсированного продукта. К ним можно отнести некоторые процессы окисления металлов (например, высокотемпературное окисление вольфрама, сопровождаемое получением газообразных окислов), прямое получение гидридов металлов, взаимодействие гидридов металлов с газами, восстановление окислов металлов водородом т. д. Наиболее сильного влияния стефановского потока следует ожидать для процессов, в которых газообразным реагентом является водород, так как из-за его низкого молекулярного веса величина параметра  $\nu$  может быть достаточно велика.

Отделение ИХФ АН СССР,  
Черноголовка

Поступила в редакцию  
5/1 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Williams. AIAA J., 1966, 4, 8.
2. C. H. Waldman, M. Summerfield. AIAA J., 1969, 7, 7.
3. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1971, 7, 4.
4. C. H. Waldman. Combustion Science and Technology, 1970, 2, 2—3.
5. А. П. Бабич, Н. М. Беляев, А. А. Рядно.— В кн.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
6. В. И. Розенбанд, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1974, 10, 1.
7. Е. С. Шетников. Физика горения газов. М., «Наука», 1965.
8. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
9. В. Н. Блошенко, Б. И. Хайкин. ЖФХ, XLI 12, 1967.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и массопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
11. В. Н. Блошенко. Тез. IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.