

О ДВУХ РЕЖИМАХ ЛИНЕЙНОГО ПИРОЛИЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин
(Ленинград)

1. ВВЕДЕНИЕ

Линейным пиролизом (ЛП) принято называть стационарное одномерное распространение фронта реакции термического разложения в конденсированном веществе.

Исследование кинетики термического разложения конденсированных веществ этим методом впервые было предложено в [1]. В последнее время интерес физико-химиков к этой методике значительно возрос¹.

В процессе опыта образец вещества прижимается к нагретой твердой поверхности, температура которой поддерживается строго постоянной. Во время опыта регистрируются температура поверхности нагревателя и скорость перемещения образца U , равная скорости линейного разложения. Методом линейного пиролиза особенно удобно исследовать термическое разложение веществ, конечными продуктами распада которых являются газы.

Если в условиях мгновенного задания величины T_s термическое разложение вещества протекает с образованием конденсированных продуктов и сопровождается большим тепловыделением, приводящим к зажиганию (так называемый «нестационарный линейный пиролиз» — НЛП), кинетические константы ведущей стадии реакции могут быть определены по данным T_s и величине задержки зажигания. Закономерности этого процесса достаточно подробно исследованы в [4], а экспериментально методические вопросы НЛП изложены в [5]. Ниже рассматривается исключительно стационарный линейный пиролиз (для краткости слово «стационарный» далее опущено).

При скоростях ЛП, не превышающих некоторого предельного значения, определяемого такими параметрами эксперимента, как сила, придавливающая образец к нагревателю, сечение образца, давление в окружающей среде и т. д., температура горячей поверхности образца T_s без существенной ошибки может считаться равной температуре нагревателя. При более высоких скоростях ЛП T_s может быть найдена расчетным путем [6, 7], если в эксперименте, кроме температуры нагревателя и скорости линейного разложения, измерена мощность теплового потока, затрачиваемого на пиролиз.

Теория метода линейного пиролиза для веществ, разлагающихся по объемному механизму [7], должна дать связь между скоростью линейного разложения U , температурой T_s и кинетическими константами объемной реакции термического разложения.

При быстром протекании линейного пиролиза конденсированного вещества, отличающегося низкими значениями теплофизических характеристик, в условиях слабого теплообмена образца с окружающей средой справедлива модель линейного разложения полубесконечного массива. Процесс в этом случае протекает во внутренней диффузионной области [8, 9]. Эффективная энергия активации равна половине истинной энергии активации [13]. Для реакции нулевого порядка обработку эксперимен-

¹ Библиография по линейному пиролизу приведена в работах [2—3].

тальных данных можно проводить по формуле А. Г. Мержанова [10];

$$U = \sqrt{\frac{ak_0R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E[(T_s - T_\infty) \pm Q/2c]}} \quad (1.1)$$

где a — коэффициент температуропроводности образца; k_0 — предэкспонент в законе Аррениуса; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации; T_∞ — температура окружающей среды и противоположной поверхности образца; Q — тепловой эффект реакции; c — удельная теплоемкость образца.

В процессе экспериментального исследования ряда веществ установлено, что при достаточно низком значении T_s линейный пиролиз может протекать с весьма малой скоростью ($\sim 10^{-8}$ м/сек и менее) без искажения геометрической формы испытуемого образца. Естественно, что при этом зависимость скорости линейного разложения U от T_s будет определяться не только кинетическими константами реакции разложения и теплофизическими характеристиками вещества, но и параметрами процесса теплообмена. Действительно, почти все тепло, подводимое к веществу в этих условиях, будет в дальнейшем теряться в окружающую среду вследствие теплоотдачи с боковой поверхности образца. Разница между внешним теплоподводом и теплоотводом определяется прогревом вещества, а также выделением (поглощением) тепла внутри вещества вследствие объемной реакции разложения в прогретом слое.

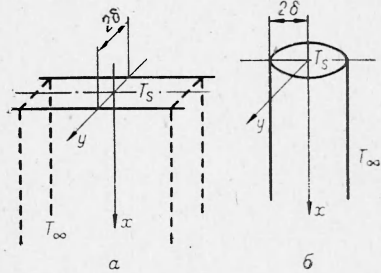


Рис. 1. Постановка задачи.
а — полубесконечная пластина; б — полубесконечный цилиндр.

Цель настоящей работы — выяснить закономерности процесса линейного разложения в условиях, при которых потеря тепла в окружающую среду являются существенными, а также определить критерий перехода из этого режима в область, когда внешней теплоотдачей можно пренебречь (полубесконечный массив)¹ (рис. 1).

В связи с тем, что точное аналитическое решение нелинейных уравнений в частных производных, описывающих перенос тепла при наличии распределенного аррениусовского источника в двумерной области (полубесконечная пластина или полубесконечный цилиндр) даже в простейшем случае — реакции нулевого порядка — не может быть получено, в дальнейшем будем рассматривать только случай, когда температурный градиент в поперечном направлении много меньше, чем в продольном (внутри образца $\frac{dT}{dy} \ll \frac{dT}{dx}$), т. е. когда тепловое сопротивление сосредоточено в пограничном слое вблизи боковой поверхности образца, а $Bi < 1$ (Bi — критерий Био).

Заметим, что и при $Bi > 1$ погрешность, связанная с заменой $T = T(x, y)$ на $T = T(x)$, может быть устранена введением усредненной температуры \bar{T} (по [9]). В последнем случае в итоговых формулах приведенного ниже решения должна быть произведена соответствующая замена T на \bar{T} . Качественный характер получающихся зависимостей остаётся при этом неизменным.

¹ Анализ влияния теплоотдачи с боковой поверхности образца на закономерности НЛП (критические условия зажигания) был недавно проведен в работе [12].

Для одномерной задачи основное уравнение запишется в виде

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{M}{\delta} \frac{dT}{dx} \pm \frac{Q k_0}{ac} \exp(-E/RT) - \frac{Bi}{\delta^2} (T - T_\infty) = 0 \quad (1.2)$$

с граничными условиями:

$$T|_{x=0} = T_s, \quad (1.3)$$

$$T|_{x \rightarrow \infty} = T_\infty, \quad (1.4)$$

где δ — полутолщина пластины (или половина радиуса цилиндра), $M = U\delta/a$ — критерий Михельсона. При решении задач будем рассматривать следующие случаи:

термoneйтральная реакция $Q=0$;

реакция с малым тепловым эффектом

$$|Q/c(T_s - T_\infty)| \ll 1; \quad (1.5)$$

реакция с большим тепловым эффектом

$$|Q/c(T_s - T_\infty)| \gg 1.$$

2. ТЕРМОНЕЙТРАЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ

В этом случае уравнение теплопроводности можно записать в виде

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{M}{\delta} \frac{dT}{dx} - \frac{Bi}{\delta^2} (T - T_\infty) = 0 \quad (2.1)$$

с граничными условиями (1.3) и (1.4).

Решение этого уравнения будет иметь вид

$$T = T_\infty + (T_s - T_\infty) \exp \left[-\frac{M}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 Bi}{M^2}} \right) \frac{x}{\delta} \right]. \quad (2.2)$$

Распределение температуры в образце по формуле (2.2) подобно обычному распределению Михельсона [18]:

$$T = T_\infty + (T_s - T_\infty) \exp(-Ux/a).$$

Различие в показателе экспоненты связано с эффектом боковой теплоотдачи. В дальнейшем для температуры, определяемой уравнением (2.2), введем обозначение T_m .

Для определения линейной скорости пиролиза в случае реакции нулевого порядка можно воспользоваться известной зависимостью [10]:

$$U = k_0 \int_0^\infty \exp[-E/RT(U, x)] dt. \quad (2.3)$$

Для вычисления интеграла в формуле (2.3) воспользуемся разложением экспоненты по Франк-Каменецкому [9] и разложением в степенной ряд зависимости $T=T(x)$. Этими упрощениями, справедливыми при малых x , придется пользоваться и при решении другими методами. Вдали от границы $x=0$ сама кинетическая функция $k_0 \exp(-E/RT)$ близка к нулю. Таким образом, использование этих упрощений не внесет существенных ошибок в конечное выражение для интеграла (2.3).

Тогда, вычисляя (2.3), получим

$$U = \frac{2 k_0 \delta R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E(T_s - T_\infty) M \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 Bi}{M^2}} \right)}$$

откуда

$$M = \sqrt{\frac{2 k_0 \delta^2 R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{a E (T_s - T_\infty) \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}\right)}} \quad (2.4)$$

3. РЕАКЦИЯ С МАЛЫМ ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ

В этом случае, рассматривая уравнение (1.2) совместно с неравенством (1.5), можно считать, что для всей области справедливо соотношение

$$\frac{M}{\delta} \frac{dT}{dx} \gg \frac{Q k_0}{ac} \exp(-E/RT)$$

Это дает возможность при решении нелинейного уравнения (1.2) использовать метод малых возмущений, полагая, что температурный профиль и скорость пиролиза в случае реакции со слабым тепловым эффектом мало отличаются от профиля и скорости, соответствующих термонейтральной реакции (рис. 2), т. е.

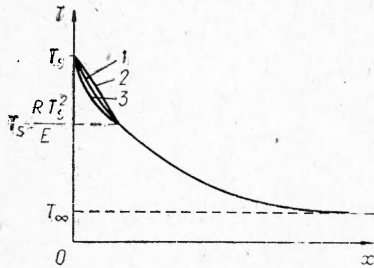


Рис. 2. Профиль температуры в образце.

1 — термонейтральная реакция; 2 — экзотермическая реакция; 3 — эндотермическая реакция.

$$T(x) = T_M(x) + \Delta T(x) \quad (3.1)$$

и

$$M = M_M + \Delta M, \quad (3.2)$$

где M_M определяется по формуле (2.4). Подставив выражения (3.1) и (3.2) в уравнение (1.2) и вычитая из него уравнение (2.1), получим

$$\frac{d^2 \Delta T}{dx^2} + \frac{M}{\delta} \frac{d \Delta T}{dx} + \frac{\Delta M}{\delta} \frac{dT_M}{dx} \pm \frac{Q k_0}{ac} \exp[-E/RT(T_M + \Delta T)] - \frac{\text{Bi}}{\delta^2} \Delta T = 0.$$

Пользуясь теми же преобразованиями, что и в случае термонейтральной реакции и используя очевидное соотношение

$$\Delta T \ll \frac{RT_s}{E}, \quad (3.3)$$

получим уравнение относительно ΔT :

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 \Delta T}{dx^2} + \frac{M}{\delta} \frac{d \Delta T}{dx} + \frac{\Delta M}{\delta} \frac{dT_M}{dx} \pm \frac{Q k_0}{ac} \exp(-E/RT_s) \times \\ & \times \exp \left[-\frac{E(T_s - T_\infty)}{RT_s^2} M_M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M_M^2}}}{2} \cdot \frac{x}{\delta} \right] \times \\ & \exp \left(\frac{E \Delta T}{RT_s^2} \right) - \frac{\text{Bi}}{\delta^2} \Delta T = 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

с граничными условиями

$$\Delta T_{x=0} = 0, \quad (3.5)$$

$$\Delta T_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (3.6)$$

Полученное уравнение (3.4) можно привести к линейному виду, пользуясь неравенством (3.3).

$$\begin{aligned} & \frac{d^2 \Delta T}{dx^2} + \frac{M}{\delta} \frac{d \Delta T}{dx} - \frac{\text{Bi}}{\delta^2} \Delta T = \frac{M_M \Delta M}{\delta^2} (T_s - T_\infty) \times \\ & \times \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M_M^2}}}{2} \exp\left(-M_M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M_M^2}}}{2} \frac{x}{\delta}\right) \pm \frac{Q k_0}{ac} \times \\ & \times \exp(-E/R T_s) \exp\left[-\frac{E(T_s - T_\infty)}{R T_s^2} M_M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M_M^2}}}{2} \frac{x}{\delta}\right] \quad (3.7) \end{aligned}$$

с граничными условиями (3.5) и (3.6). Опуская промежуточные стадии преобразований, запишем решение уравнения (3.7):

$$\begin{aligned} \Delta T = (T_s - T_\infty) & \left[\exp\left(-M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \frac{x}{\delta}\right) - \right. \\ & \left. - \exp\left(-M_M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M_M^2}}}{2} \frac{x}{\delta}\right) \right] \pm \frac{Q k_0 \exp(-E/R T_s)}{ac \left(\beta^2 - \frac{M}{\delta} \beta - \frac{\text{Bi}}{\delta^2}\right)} \times \\ & \times \left[\exp\left(-M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \frac{x}{\delta}\right) - \exp(-\beta x) \right], \quad (3.8) \end{aligned}$$

где

$$\beta = \frac{E(T_s - T_\infty)}{R T_s^2} \frac{M_M}{\delta} \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M_M^2}}}{2}.$$

Можно показать, что всегда

$$\frac{M}{\delta \beta} \ll 1 \quad (3.9)$$

и

$$\frac{\text{Bi}}{\delta^2 \beta^2} \ll 1, \quad (3.10)$$

Используя уравнения (2.2), (3.1), (3.8) — (3.10), получим выражение для температурного профиля в образце:

$$T - T_\infty = (T_s - T_\infty) \exp\left(-M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \frac{x}{\delta}\right) \pm \frac{Q k_0}{ac \beta^2} \times$$

$$\exp(-E/RT_s) \left[\exp\left(-M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \frac{x}{\delta}\right) - \exp(-\beta x) \right].$$

Теперь получим приближенное выражение для $T_s - T$:

$$\begin{aligned} T_s - T &= (T_s - T_\infty) M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \frac{x}{\delta} \pm \\ &\pm \frac{2 Q k_0 R T_s^2 \delta^2 \exp(-E/RT_s)}{acE(T_s - T_\infty) M_M \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M_M^2}}\right)} \frac{x}{\delta} = \\ &= (T_s - T_\infty) M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \frac{x}{\delta} \pm \frac{Q M_M}{c} \frac{x}{\delta}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Найдем выражение для скорости пиролиза, воспользовавшись формулой (2.3) и полагая во втором члене выражения (3.11) $M_M \approx M$,

$$U = \frac{k_0 \delta R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{M E \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \mp \frac{Q}{c} \right]},$$

откуда

$$M = \sqrt{\frac{k_0 \delta^2 R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{a E \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \mp \frac{Q}{c} \right]}}. \quad (3.12)$$

4. РЕАКЦИЯ С БОЛЬШИМ ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТОМ

Введем в рассмотрение две зоны (рис. 3). Обычно [9, 11] в зоне I в уравнении теплопроводности пренебрегают членом, связанным с первой производной температуры. В данной задаче можно учесть этот член, полагая, его в первом приближении таким же, как и для термонеutralной реакции. Тогда уравнение теплопроводности примет вид

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{M}{\delta} \frac{dT_M}{dx} \pm \frac{Q k_0}{ac} \exp(-E/RT) \frac{\text{Bi}}{\delta^2} (T - T_\infty) = 0. \quad (4.1)$$

Проинтегрируем это уравнение в области

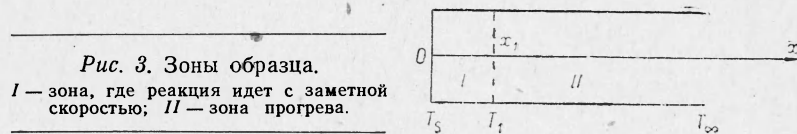
$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=x_1}^2 &= \frac{q}{\lambda^2} - \left(\frac{\text{Bi}}{\delta^2} + \frac{M^2}{\delta^2} \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2}\right) \times \\ &\times [(T_s - T_\infty)^2 - (T_1 - T_\infty)^2] \pm \frac{2 Q k_0 R T_s^2}{ac E} \exp(-E/RT_s), \end{aligned} \quad (4.2)$$

где x_1 — толщина реакционной зоны; q — тепловой поток к торцевой поверхности; T_1 — температура на границе двух зон.

Для нахождения величины q воспользуемся уравнением теплового баланса:

$$q = U\rho [c(T_s - T_\infty) \mp Q] + \frac{\alpha}{\delta} \int_0^\infty (T - T_\infty) dx.$$

Поскольку доля боковых утечек тепла из реакционной зоны всегда мала по сравнению с теплотерями из второй зоны, вычисляя общее количе-



ство тепла, теряемое в окружающую среду, можно без существенной ошибки под знаком интеграла заменить T на T_m . Тогда

$$\int_0^\infty (T - T_\infty) dx = (T_s - T_\infty) M \delta \frac{\sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}} - 1}{2 \text{Bi}}, \quad (4.3)$$

а для величины q/λ получим выражение:

$$\frac{q}{\lambda} = \frac{M}{\delta} \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \mp \frac{Q}{c} \right]. \quad (4.4)$$

Рассмотрим первые два члена в правой части выражения (4.2):

$$\begin{aligned} \frac{q^2}{\lambda^2} - \left(\frac{\text{Bi}}{\delta^2} + \frac{M^2}{\delta^2} \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \right) [(T_s - T_\infty)^2 - (T_s - T_\infty)^2] = \\ = \frac{M^2}{\delta^2} (T_1 - T_\infty)^2 \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \right)^2 \mp \frac{2M}{\delta^2} \frac{Q}{c} \times \\ \times \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \mp \frac{Q}{c} \right]. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Подставив выражение (4.5) в уравнение (4.2), получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=x_1}^2 = \frac{M^2}{\delta^2} (T_1 - T_\infty)^2 \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \right)^2 \mp \frac{2M^2}{\delta^2} \frac{Q}{c} \times \\ \times \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \pm \frac{Q}{c} \right] \pm \frac{2Qk_0 R T}{ac E} \exp(-E/RT_s). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Уравнением энергии в зоне II будет выражение (2.1) с граничными условиями (1.4) и $T_{x=x_1} = T_1$.

Решением этого уравнения является

$$T = T_\infty + (T_1 - T_\infty) \exp\left(-M \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \cdot \frac{x - x_1}{\delta}\right), \quad (4.7)$$

откуда

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=x_1} = -\frac{M}{\delta} \cdot \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} (T_1 - T_\infty).$$

Приравняем температурные градиенты на границе двух зон:

$$\begin{aligned} \frac{M^2}{\delta^2} (T_1 - T_\infty)^2 \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2}\right) &= \frac{M^2}{\delta^2} (T_1 - T_\infty)^2 \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2}\right)^2 \mp \\ &\mp \frac{2 M^2}{\delta^2} \cdot \frac{Q}{c} \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \mp \frac{Q}{2c} \right] \pm \\ &\pm \frac{2 Q k_0 R T_s^2}{ac E} \exp(-E/RT_s), \end{aligned} \quad (4.8)$$

откуда

$$M = \sqrt{\frac{k_0 \delta^2 R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{a E \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \pm \frac{Q}{2c} \right]}}. \quad (4.9)$$

Эта формула является, по-видимому, наиболее общей. Выражение (3.12), полученное методом малых возмущений, дает такую же зависимость для скорости линейного разложения. Различие в множителе перед Q/c связано, вероятно, с дважды повторенным разложением в ряд экспоненциального члена.

Интересно, что итоговую формулу (4.9) можно получить более коротким, хотя и менее строгим путем, если для первой зоны пренебречь тепловыми потерями, идущими на прогрев вещества и на теплоотвод с боковой поверхности, тогда уравнение теплопроводности (4.1) в первой зоне примет вид

$$\frac{d^2 T}{dx^2} \pm \frac{Q k_0}{ac} \exp(-E/RT) = 0,$$

а во второй зоне уравнение остается прежним. Прделав выкладки, аналогичные уравнениям (4.2)—(4.8), из условия равенства тепловых потоков на границе двух зон получим

$$\left[\frac{M}{\delta} \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} (T_s - T_\infty) \right]^2 = \frac{M^2}{\delta^2} \times$$

$$\times \left[(T_s - T_\infty) \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4 \text{Bi}}{M^2}}}{2} \mp \frac{Q}{c} \right]^2 \pm \frac{2 Q k_0 R T_s^2}{ac E} \exp(-E/RT_s).$$

Решением этого уравнения является также основная формула (4.9).

5. АНАЛИЗ ОСНОВНОГО ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ СКОРОСТИ ЛИНЕЙНОГО ПИРОЛИЗА

Уравнение (4.9) разрешимо относительно M , однако формула получается очень громоздкой. Физический смысл выражения (4.9) удобно анализировать при рассмотрении двух предельных случаев:

1) большие скорости линейного разложения (горения) и относительно малые боковые теплопотери, т. е. когда выполняется неравенство

$$\frac{4 \text{Bi}}{M^2} \ll 1; \quad (5.1)$$

2) малые скорости пиролиза и относительно большие теплопотери, т. е. когда

$$\frac{4 \text{Bi}}{M^2} \gg 1. \quad (5.2)$$

Для первого случая в первом приближении ($\text{Bi}=0$, полное отсутствие боковых теплопотерь) получим формулу Мержанова (1.1). Скорость, определяемую по этой формуле, обозначим через U^* . Для удобства записи введем в дальнейшее рассмотрение критерий Михельсона M^* , связанный с величиной U^* соотношением:

$$M^* = \frac{U^* \delta}{a}. \quad (5.3)$$

Тогда для второго приближения в рассматриваемом случае получим выражение:

$$M = M^* \sqrt{1 - \frac{\text{Bi}}{(M^*)^2} \frac{1}{1 \mp \frac{Q}{2c(T_s - T_\infty)}}}. \quad (5.4)$$

Для термонейтральной реакции это выражение примет вид

$$M = M^* \sqrt{1 - \frac{\text{Bi}}{(M^*)^2}}. \quad (5.5)$$

Как видно из формул (1.1), (5.4) и (5.5), в режиме, соответствующем большим скоростям линейного разложения при относительно малых теплопотерях в окружающую среду, характер зависимости скорости процесса от температуры поверхности, кинетических и теплофизических констант вещества аналогичен режиму разложения полубесконечного массива, т. е.

$$U \sim \exp(-E/RT_s).$$

Для задач линейного пиролиза особенный интерес представляет выражение, получающееся во втором предельном случае, так как процесс линейного разложения широкого класса систем, как было сказано выше, может осуществляться с весьма малой скоростью.

При выполнении условия (5.2) из основной формулы (4.9) получим в первом приближении

$$M = \frac{\delta^2 k_0 R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{a E (T_s - T_\infty) \sqrt{\text{Bi}}}$$

или, пользуясь определением (5.3),

$$M = \frac{(M^*)^2}{\sqrt{\text{Bi}}} \left[1 \pm \frac{Q}{2c (T_s - T_\infty)} \right].$$

Для термонеutralной реакции это выражение примет вид

$$M = \frac{(M^*)^2}{\sqrt{\text{Bi}}}.$$

Переходя к размерной скорости пиролиза, получим выражение:

$$U = \frac{k_0 \delta R T_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E (T_s - T_\infty) \sqrt{\text{Bi}}}. \quad (5.6)$$

Из полученного результата видно, что качественно изменился характер зависимости скорости разложения от температуры поверхности:

$$U \sim \exp(-E/RT_s).$$

Это связано с принципиальным различием зависимости ширины реакционной зоны от параметров процесса. В первом случае для ширины реакционной зоны Δ_I (с точностью до множителя $R T_s^2/E(T_s - T_\infty)$, который можно считать постоянным) можно записать:

$$\Delta_I \approx a/U, \quad (5.7)$$

т. е. Δ_I неограниченно растет с уменьшением скорости (температуры) процесса. Напротив, во втором случае ширина реакционной зоны (с точностью до того же множителя) равна

$$\Delta_{II} \approx \frac{\delta}{\sqrt{\text{Bi}}} \quad (5.8)$$

и практически постоянна, так как зависит только от определяющего размера образца δ и критерия теплообмена образца с окружающей средой Bi . Заметим, что величина $\delta/\sqrt{\text{Bi}}$ является характеристической глубиной прогреваемого слоя для нагреваемого с торца полубесконечного стержня [14]. Этой величине соответствует уменьшение в e раз безразмерного температурного напора.

Приведенные выше замечания позволяют выяснить физический смысл выражения Bi/M^2 .

Из выражений (5.7) и (5.8) видно, что

$$\sqrt{\text{Bi}}/M = \Delta_I/\Delta_{II}.$$

Очевидно, при выполнении неравенства (5.1) толщина реакционного слоя много меньше характеристической толщины прогретого слоя. С уменьшением скорости пиролиза в пределах выполнения этого неравенства толщина реакционного слоя растет, боковые теплотери не являются существенными и характер зависимости скорости процесса от температуры поверхности практически тот же, что и для случая полного отсутствия боковых теплотери.

При выполнении неравенства (5.2) толщина реакционного слоя достигла максимального значения и с дальнейшим уменьшением температуры поверхности образца (и соответственно скорости разложения) не растет, так как связана с неизменяющейся толщиной прогретого слоя.

Таким образом, с уменьшением температуры поверхности по мере падения скорости линейного разложения процесс пиролиза переходит из внутренней диффузионной области во внутреннюю кинетическую, для которой характерно совпадение макроскопической кинетики и истинной кинетики реакции разложения. По физической сущности это явление в значительной степени подобно рассмотренному в [8, 9] процессу химического взаимодействия в слое кускового пористого материала, когда глубина проникновения реакции становится соизмеримой с размером элементарного куска.

Наличие двух областей (внутренней диффузионной и внутренней кинетической) может быть проиллюстрировано данными работы [15] по линейному разложению полиметилметакрилата в широком диапазоне температур¹ (до появления газовой пленки). Угол наклона кривой, построенной в координатах $\lg U - \frac{1}{T_s}$, при переходе в высокотемпературную область уменьшается примерно в два раза.

Расчет соответствующих кинетических констант дает удовлетворительное соответствие между результатами, полученными по формулам (1.1) и (5.6). Так, для линейного полимера $E=27,1$ ккал/моль, $k_0 \approx 6 \cdot 10^8$ сек⁻¹; для полимера, имеющего поперечные связи, $E=49,0$ ккал/моль, $k_0=2 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹.

6. УЧЕТ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ ОБРАЗЦА

Решая уравнение (1.2) с граничным условием (1.3) и дополнительным условием $T_{x=l} = T_\infty$, можно показать, что выражением (1.1) в первом предельном случае (5.1) можно пользоваться, если выполняется условие $l \gg a/U$, а во втором предельном случае (5.2) формула (5.6) справедлива, если $l \gg \delta/\sqrt{V_1}$. При ЛП очень короткого образца выражение для размерной скорости имеет следующий вид:

$$U = \frac{lk_0 RT_s^2 \exp(-E/RT_s)}{E(T_s - T_\infty)}$$

Поступила в редакцию
22/VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Schultz, A. O. Dekker. Proceedings of the Fifth Symposium (International) on Combustion. Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1955, 260—267.
2. W. H. Andersen. AIAAJ, 1964, 2, 404.
3. W. Nachbar, F. A. Williams. Ninth Symposium (International) on Combustion. N. Y., 1963, 345.

¹ Протекание ЛП полиметилметакрилата при сравнительно больших скоростях разложения (порядка 10^{-4} м/сек и более) во внутренней диффузионной области с соответствующей зависимостью $U \sim E/2RT_s$ было установлено экспериментально в более ранней работе [7]. Аналогичные результаты недавно опубликованы [16]. Величина критерия Био, определенная нами экспериментально в условиях, близких к опытам [15], равна 0,3—0,4.

4. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ИФЖ, 1965, 9, 2.
5. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин и др. ИФЖ, 1966, 10, 4.
6. R. N. Cantrell. AIAAJ., 1963, 1, 1544.
7. А. С. Штейнберг, Н. А. Соколова. Докл. АН СССР, 1964, 158, 2, 448.
8. Л. Б. Вулис. В сб. «Исследование процессов горения натурального топлива». Под ред. Г. Ф. Кнорре. Госэнергоиздат, 1947.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
10. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1, 153.
11. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 1938, 19, 693.
12. В. В. Барзыкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1956, 169, 6, 1366.
13. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1939, 13, 2, 163.
14. М. А. Михеев. Основы теплопередачи. Госэнергоиздат, 1956.
15. R. E. Chaiken, W. N. Andersen a. o. J. Chem. Phys., 1960, 32, 141.
16. T. S. House. J. Chem. Phys., 1966, 45, 1031.
17. В. А. Михельсон. Собрание сочинений. Т. 1. М. изд. «Новый агроном», 1930.

УДК 662.215.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Г. Г. Шелухин, В. Ф. Булдаков, В. П. Белов
(Ленинград)

Процесс горения гетерогенных конденсированных систем изучался рядом авторов [1—3], но многие существенные стороны механизма горения этих систем выяснены недостаточно полно. В настоящей работе получены новые результаты, относящиеся как к самому процессу горения гетерогенных конденсированных систем, так и к скорости их горения.

В качестве гетерогенной системы была взята механическая смесь порошкообразного окислителя и неплавящейся высокополимерной связки. Эксперименты проводились в широком диапазоне давления от вакуума до 100 бар. Для работы с повышенным давлением была использована установка, оптическая схема которой представлена на рис. 1.

Основной частью установки являлась камера, снабженная прозрачными окнами. Давление в ней создавалось подачей азота. Для того чтобы атмосфера в камере и окна сохраняли необходимую прозрачность, азот в камеру подавался непрерывно. Опыты проводились также в полузамкнутом объеме, где давление создавалось продуктами собственного разложения конденсированной системы.

Исследуемый образец имел прямоугольное сечение размерами $3 \times 1,5$ см и толщиной от 0,2 до 1 см.

Для определения скорости горения была использована скоростная макро-микросъемка, которая производилась кинокамерой СКС-1М с объективом Ю-3 или телемикроскопом при увеличении $2 \div 6$ со скоростью 1000 ÷ 2000 кадр/сек.

Температурный профиль в твердой фазе измерялся с помощью платино-платинородиевых термодпар с диаметром проволоочки 20 мк. Соответствие между кинокадрами процесса горения и полученными температурными профилями, а также промежутки времени между отдель-