

И. А. ЯВОРСКИЙ

**ПРЕДЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ГРАФИТОВ И ДРУГИХ
УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 27 I 1971)

Современная теория горения основана на классической химической кинетике с учетом влияния таких физических факторов, как тепло-массообмен (¹, ²). Применительно к твердому топливу дальнейшие разработки позволили создать диффузионно-кинетическую теорию горения (³⁻⁵), с помощью которой анализируются реальные суммарные процессы. В отдельных случаях представляется возможным получить расчетные данные, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом при использовании ряда эмпирических коэффициентов. Однако в последнее время накоплен большой экспериментальный материал, убедительно показывающий, что современная диффузионно-кинетическая теория гетерогенного горения не в состоянии дать даже качественного объяснения целому ряду явлений. К ним можно отнести аномальное изменение скорости горения углеродистых материалов в области температур выше 1300—1500° ((⁶⁻¹²) и др.). Зависимость скорости реагирования от качества и свойств материала и при температуре выше 2000° также указывает, что и при таких высоких температурах не достигается предельно диффузионный режим горения в общепринятом понимании.

Из имеющихся теоретических разработок следует, что с повышением интенсивности массообмена между окислителем и реагирующей поверхностью увеличивается и общая скорость реагирования. Если массообмен не ограничивает подвод окислителя, то скорость процесса должна возрастать по экспоненциальной зависимости от температуры. При этом отсутствуют какие-либо указания на возможность существования предела увеличения скорости химического реагирования.

В связи с широким использованием в различных отраслях новой техники высоких скоростей и температур важно иметь представление о существовании такого предела и возможности его достижения. В общем случае, когда массообмен не лимитирует подвод окислителя и отвод продуктов реагирования, общая скорость процесса характеризуется только скоростью химической реакции, поэтому определяющим становится время задержки каждой молекулы окислителя на поверхности вследствие затраты времени на адсорбцию окислителя, комплексообразование и десорбцию продуктов реагирования.

Однако эта закономерность остается справедливой только при сравнительно низких скоростях процесса, когда общее время задержки каждой молекулы окислителя τ_3 значительно больше среднего времени между соударениями этих молекул с реагирующей поверхностью (или между собой) по условиям теплового движения молекул при данной температуре τ_1 , т. е. когда $\tau_3 \gg \tau_1$.

Если эти времена сопоставимы, общая скорость реагирования будет определяться суммарным временем

$$\tau = \tau_3 + \tau_1 \quad (1)$$

Среднее время между соударениями определяется из зависимости

$$1/\tau_k = \nu n/n_f, \quad (2)$$

где $n = \frac{N_A P}{4RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}}$ — общее число соударений молекул, приходящихся

на единицу поверхности с массой при температуре T и парциальном давлении P ; $n_f = 1/\xi d^2$ — число молекул, одновременно ударяющихся об единицу поверхности реагирования при их расположении ξ (доле зазоров между молекулами), d — диаметр молекулы; ν — коэффициент, учитывающий влияние молекул, имеющих энергию значительно меньшую средней.

Время задержки молекул на поверхности при неупругом ударе (13)

$$\tau_s = \tau_0 \exp(E/RT), \quad (3)$$

где E — энергия активации процесса;

$$\tau_0 = 4,75 \cdot 10^{-13} (m\nu^2 T_s^{-1})^{1/2},$$

ν — молекулярный объем в 1 см^3 на 1 атом, T_s — абсолютная температура плавления. По данным (14) для углерода (рафита) $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-14}$ сек. Если каждое соударение о реагирующую поверхность активно и за время τ завершается процесс реагирования с выходом продуктов реакции в объем, то скорость процесса

$$w_{пр} = n_f \frac{m}{N_A} \frac{1}{\tau} \frac{P}{P_0}. \quad (4)$$

Из уравнения следует, что максимальная скорость реагирования будет иметь место при $\tau_s \gg \tau_k$, т. е. при $\tau \cong \tau_k$. Как видно из рис. 1 (кривые I и I'), только в таком случае скорость реагирования не зависит от качества и свойств материала (значений E) и определяется числом соударений о реагирующую поверхность. При таких условиях каждое соударение окислителя о поверхность активно и завершается выходом продуктов реагирования за более короткое время, чем время между соударениями. Чем ниже энергия активации, тем при более низкой температуре это имеет место. Так, например, при реагировании графита в среде воздуха при $E = 60$ ккал/моль предельно максимальная скорость реакции достигается при температуре $\sim 3000^\circ$, а при $E = 40$ ккал/моль при 2000° К . Как следует из рис. 1, отклонение от экспоненты начинается при температуре, когда τ_s и τ_k численно сопоставимы.

Представленные на рис. 1 кривые, полученные экспериментально при горении неграфитированного (кривая a) и графитированного (кривая b) пироуглерода (12), показывают, что для реального углеродного материала скорость реагирования не достигает предельных максимальных значений вследствие влияния ряда факторов (диффузии, неоднородности реагирующей поверхности, изменения реакционной способности материала в процессе реагирования и других (12)).

Из изложенного следует, что предельно диффузионный режим в общепринятом понимании может совпадать с предельной скоростью реагирования только если $\tau_s \ll \tau_k$ и отсутствует градиент концентрации над по-

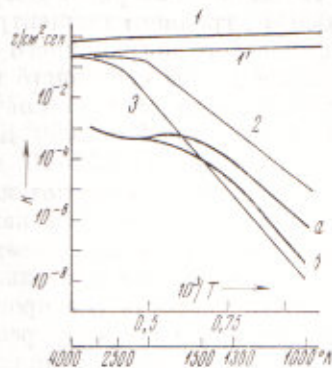


Рис. 1. Изменение скорости реагирования углеродного материала в воздушной среде в зависимости от температуры. Расчет по формуле (4) при $\tau = \tau_k$: I' — до двуокиси углерода. I — до окиси углерода. Расчет по формуле (4) при $\tau > \tau_k$ и реагировании до CO_2 : 2 — при $E = 40$ ккал/моль; 3 — при $E = 54$ ккал/моль. Опытные данные реагирования пирографита: 2 — исходного, $\gamma = 2,06 \text{ г/см}^3$, $E = 40$ ккал/моль; 3 — прокаленного при 2800° С , $\gamma = 2,2 \text{ г/см}^3$, $E = 54$ ккал/моль

верхностью в газовой фазе. Для таких условий он совпадает и с внешне-кинетическим режимом горения по общепринятой терминологии. Принципиальное различие состоит в том, что предельно максимальная скорость реагирования не зависит ни от кинетики процесса, т. е. свойств материала, ни от диффузии. Как уже указывалось, предельная скорость реагирования определяется только скоростью теплового движения молекул реагирующих газов.

Специальные расчеты автора показали, что для однородной реагирующей поверхности такой режим принципиально достижим. Например, для углеродного материала с $E = 25$ ккал/моль, реагирующего на воздухе при 1000°K , градиент концентрации на расстоянии, равном толщине гидродинамического пограничного слоя, составляет $\delta = 3,7 \cdot 10^{-3}$ см, что в 155 раз больше длины свободного пробега молекулы кислорода. Такая толщина пограничного слоя обеспечивается на расстоянии $x = 5\delta$ при скорости 752 м/сек, при $T = 2000^\circ\text{K}$ значение $\delta = 7,8 \cdot 10^{-3}$ см и при $x = 7\delta$ скорость составляет $1,35 \cdot 10^3$ м/сек. Для больших размеров требуются и более высокие скорости потока.

Таким образом для каждого материала и принимающего участие в процессе окислителя имеется вполне определенная температура, при которой достигается предельно максимальная скорость реагирования. Более высокая скорость реагирования могла бы быть достигнута только в том случае, когда скорость реагирующих молекул была бы больше скорости теплового движения. Как известно, такое условие невыполнимо.

Следовательно, предельно максимальная скорость реагирования определяется только условиями теплового движения реагирующих молекул и характеризует теоретически возможный предел достижимых скоростей процесса химического реагирования.

Необходимо отметить, что при температуре выше 2500°K в некоторых случаях могут наблюдаться и более высокие удельные скорости изменения веса углеродного материала. Однако это явление связано с сублимацией, когда скорость выхода сублимированных атомов углерода к внешней поверхности реагирующего материала повышает скорость подвода окислителя. В таких случаях окислитель перехватывается вышедшими в объем атомами углерода еще до подхода его к твердой поверхности. Это подтверждается тем, что размеры реагирующего тела почти не изменяются, а уменьшается его плотность (¹⁵, ¹⁶). Метод предельных скоростей реагирования может быть использован для количественной оценки степени использования внутренней поверхности пор.

Для этого необходимо знать удельную площадь отверстий пор, выходящих на внешнюю поверхность f , константу скорости реакции k . Предельная скорость реагирования $w_{\text{вп}}$ определяется по уравнению (4). Потребная внутренняя поверхность для полного использования поступающего в пору окислителя может быть получена из соотношения $S_p = fw_{\text{вп}}/k$.

Сопоставление полученной удельной поверхности пор с общей S_i дает возможность оценить степень использования внутренней поверхности или эффективную глубину проникновения окислителя. Такая оценка может быть проведена при любой температуре процесса.

По данным распределения поверхности по размерам пор (например, по данным ртутной порометрии) без большого труда можно определить, какие поры участвуют всей своей глубиной ($S_p \gg S_i$, что соответствует кинетическому режиму процесса) и какие при тех же режимных условиях работают при значительном диффузионном торможении по длине пор ($S_p < S_i$).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонация газов, Изд. АН СССР, 1944.
- ² Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.
- ³ А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин и др., Горение углерода, Изд. АН СССР, 1948.
- ⁴ Б. В. Канторович, Основа теории горения и газификации твердых топлив, Изд. АН СССР, 1958.
- ⁵ Л. Н. Хитрин, Физика горения и взрыва, М., 1957.
- ⁶ Г. П. Хаустович, ЖФХ, 42, № 7 (1968).
- ⁷ М. Лерторт, Сборн. статей, Реакция углерода с газами, ИЛ, 1963.
- ⁸ G. R. Walls, A. F. Strickland Coustable, Carbon, 1, 333 (1964).
- ⁹ G. Nagle, R. F. Strickland Constable, Proc. V Carbon Conf., 1, Oxford, 1962, p. 154.
- ¹⁰ И. А. Яворский, М. Д. Маланов, Хим. тверд. топлива, № 1 (1969).
- ¹¹ А. Л. Моссе, Физика горения, Киев, 1966.
- ¹² М. Д. Маланов, И. А. Яворский, Сборн. Горение твердого топлива, 2, Новосибирск, 1969, стр. 268.
- ¹³ Я. И. Френкель, Zs. Phys., 26, 117 (1924).
- ¹⁴ P. S. Carman, Flow of Gases Throught Porous Media, London, 1956.
- ¹⁵ Е. С. Годовина, Л. П. Котова, Сборн. Горение твердого топлива, Тр. II Всесоюзн. конфер. 1965, Новосибирск, 1969, стр. 109.
- ¹⁶ И. А. Яворский, Сборн. Горение твердого топлива, Матер. III Всесоюзн. конфер. по горению твердого топлива, 1969 г., 3, Новосибирск, 1969, стр. 86.