

Рис. 2. Режимы горения углеродных частиц.  
I — область кинетического режима;  
II — область диффузионного горения.

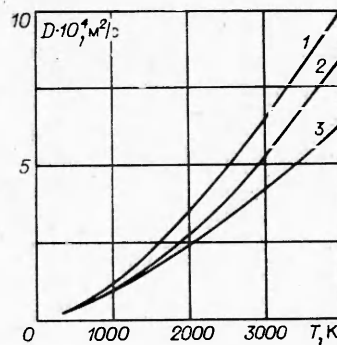


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры.  
1 —  $D$ ; 2 —  $D_{эфф}$ ; 3 —  $D_{эфф}$  при  $\lambda = \text{const}$ .

формулам (10) и (7). В качестве  $D(T)$  выбиралась формула (1), а также  $\bar{D}(T) = D_0(T/T_0)^2$  (график построен для температурной зависимости (1)). Полученные численные значения  $D_{эфф}$  примерно в 2 раза отличаются от величины, рассчитанной при условии  $\lambda = \lambda_0(T/T_0)^{1/2}$ . Более того, функция  $D_{эфф}(T)$  приближается к  $D(T)$ . Данный результат можно понять, если учесть, что сильный рост коэффициента теплопроводности с температурой приводит к увеличению размеров области нагретого воздуха в окрестности частицы. На рис. 1 видно, что даже при  $r/a = 10$  температура все еще достаточно высока. Таким образом, температурное поле становится более однородным, что и определяет указанное свойство функции  $D_{эфф}(T)$ .

Увеличение области нагретого воздуха имеет и другие следствия, особенно важные для крупных частиц. Так, изменяются условия догорания окиси углерода и восстановления двуокиси, что может повлечь за собой необходимость учета гомогенных реакций. При высоких температурах, когда становится существенным испарение частицы, возможно горение испаренного углерода в зоне высокой температуры, поскольку критерий Семенова [3] для крупных частиц становится достаточно большим.

Поступила в редакцию 26/V 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Букатый, А. М. Сагалаков и др. ФГВ, 1979, 15, 6.
2. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
3. Основы практической теории горения/Под ред. В. В. Померанцева. Л.: Энергия, 1973.
4. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. М.: Изд-во МГУ, 1957.

УДК 536.46 : 541.124

### О ВЛИЯНИИ ГРАНИЧНОЙ КИНЕТИКИ В ПРОЦЕССАХ СТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов  
(Томск)

Скорость взаимодействия конденсированных систем может определяться скоростью диффузионного транспорта компонентов к поверхностям раздела фаз и скоростью собственно химических реакций на межфазных

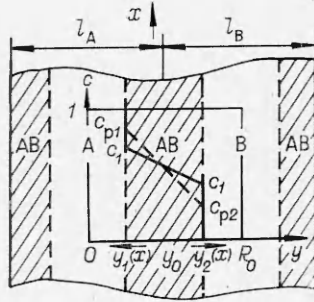


Рис. 1. Схема процесса.

границах [1]. При теоретическом описании процесса горения в таких системах влиянием последнего фактора пренебрегают в силу лимитирующего действия диффузии [2]. В этом приближении можно проводить количественные расчеты волн горения с использованием диаграмм состояния и определять верхнюю оценку скорости распространения фронта реакции для заданной конкретной системы [3]. Ответ на вопрос, каким образом расчет в рамках метода [3] может завышать скорость горения, следует из анализа задачи, учитывающей конечную скорость химических реакций на границах раздела фаз.

Ввиду отсутствия данных по кинетике высокотемпературного взаимодействия цель настоящей работы — качественное исследование влияния граничных реакций на скорость волны горения и закономерности ее распространения. Анализ проводится на примере задачи о стационарном горении модельной гетерогенной системы, состоящей из упорядоченных слоев реагирующих компонентов [4]. При решении задачи пренебрегается диффузионным переносом вещества в направлении распространения волны горения [4] и считается, что в соответствии с диаграммой состояния системы А — В исходные реагенты взаимодействуют только с образованием одного слоя продукта АВ (рис. 1).

Уравнения теплопроводности и диффузии, описывающие стационарную волну горения в рассматриваемой системе, имеют вид

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{Q}{c_p} u \frac{d\eta}{dx} = 0, \quad 0 \leq x < \infty, \quad (1)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \quad \eta = \frac{1}{c_0 R_0} \int_{y_1}^{y_2} c dy, \quad y_1(x) \leq y \leq y_2(x). \quad (2)$$

Граничные условия:

$$x = 0: T = T_*, \frac{dT}{dx} = \frac{u}{a} (T_* - T_0), \quad y_1 = y_2 = y_0, \quad \eta = 0, \quad (3)$$

$$c_1 = c_{p1}, \quad c_2 = c_{p2}, \quad c = \begin{cases} 1, & y \leq y_0, \\ 0, & y > y_0, \end{cases} \quad y_0 = c_0 R_0;$$

$$x = \infty: T = T_\infty, \quad y_1 = 0, \quad y_2 = R_0, \quad \eta = 1; \quad (4)$$

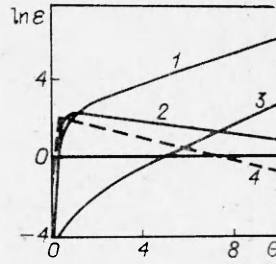
$$0 < x < \infty: (1 - c_1) u \frac{dy_1}{dx} = D(T) \frac{\partial c(y_1, x)}{\partial y}, \quad c_2 u \frac{dy_2}{dx} = -D(T) \frac{\partial c(y_2, x)}{\partial y},$$

$$-k_1(T) (c_{p1} - c_1) (1 - c_1) = D(T) \frac{\partial c(y_1, x)}{\partial y}, \quad (5)$$

$$-k_2(T) (c_2 - c_{p2}) c_2 = D(T) \frac{\partial c(y_2, x)}{\partial y}.$$

Здесь  $T_0$ ,  $T$ ,  $T_\infty$  — начальная, текущая и конечная температуры в волне горения;  $T_*$  — условная температура начала реакции;  $u$  — скорость горения;  $\eta$  — глубина превращения;  $a$  — температуропроводность;  $c_p$  — теплоемкость;  $y_i(x)$  — границы раздела фаз А — АВ ( $i = 1$ ), и АВ — В ( $i = 2$ ) (см. рис. 1);  $\delta = y_2 - y_1$  — толщина слоя продукта;  $c$  — концентрация компонента А;  $R_0$  — характерный размер слоевой системы, равный сумме полутолщин слоев реагентов;  $c_0$  — соотношение компонентов в исходной смеси;  $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$  — коэффициент диффузии вещества А в слое продукта АВ;  $k_i(T) = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$  — константы скоростей химических реакций на межфазных границах;  $D_0$ ,  $k_{i0}$ ,  $E$ ,  $E_i$  — предэкспоненты и энергии активации;  $R$  — газовая постоянная;  $Q$  —

Рис. 2. Зависимости  $\varepsilon(\Theta)$ .  
 $\varepsilon_*/\sigma$ : 1 — 600/1,0, 2 — 600/0,3, 3 — 20/1,0, 4 — 600/0.



тепловой эффект образования продукта в расчете на единицу массы компонента А;  $c_{p1}$ ,  $c_1$ ,  $c_{p2}$ ,  $c_2$  — соответственно равновесные и неравновесные концентрации и диффундирующего компонента на граничных поверхностях (см. рис. 1).

Уравнения (4) представляют собой известные степенные условия неразрывности потока диффундирующего реагента. Уравнения (5) отражают связь межфазных потоков вещества, вызванных химическими реакциями на границах, с диффузионными потоками вещества в фазах [5, 6]. Как видно из (5), конечная скорость реакции приводит к дополнительному торможению процесса взаимодействия, в результате чего граничные концентрации могут отличаться от своих равновесных значений  $c_{pi}$ , определяемых диаграммой состояния. При  $k_i(T) \rightarrow \infty$  условия (5) вырождаются в граничные условия первого рода ( $c_i = c_{pi}$ ), используемые в [3].

Задача (1)–(5) решалась численно на ЭВМ в безразмерных переменных

$$\Theta = E/RT_*^2 (T - T_*), D(\Theta) = \exp \frac{\Theta}{1 + \beta\Theta}, k_i(\Theta) = \exp \frac{\sigma_i \Theta}{1 + \beta\Theta}, \xi = xu/a,$$

$$q = \bar{a}\Theta/\bar{a}\xi, \psi = y/R_0, \psi_i = y_i/R_0, z = \delta/R_0, \omega = u/u_*, u_*^2 = aD(T_*)/R_0^2$$

при следующих значениях параметров:  $\beta = RT_*/E = 0,03$ ,  $c_{p1} = 0,4$ ,  $c_{p2} = 0,3$ ,  $\gamma = RT_*^2 c_p/QE = 0,02$ ,  $\sigma_1 = E_1/E = \sigma_2 = E_2/E = 0,4$ ,  $\varepsilon_* = R_0 k_1(T_*)/D(T_*) = 10^{-1} \div 10^4$ ,  $k = \frac{k_2(T_*)k_2(\Theta)}{k_1(T_*)k_1(\Theta)} = 1$ ,  $\Theta_0 = E/RT_*^2 (T_0 - T_*) = -10$ ,  $\Theta_K = E/RT_*^2 (T_K - T_0) = 10$ .

Специфика взаимодействия компонентов в рассматриваемой системе определяется значениями функции  $\varepsilon = \varepsilon_* z k_1(\Theta)/D(\Theta) = t_{II}/t_x$ , представляющей собой отношение характерных времен химической реакции  $t_x$  и диффузии  $t_{II}$  в волне горения. Из рис. 2, на котором представлены зависимости  $\varepsilon(\Theta)$ , видно, что скорость взаимодействия в низкотемпературных участках фронта ( $z \rightarrow 0$ ,  $\Theta \rightarrow 0$ ) независимо от величины  $\varepsilon_* = \frac{t_{II}(T_*)}{t_x(T_*)} \gg 1$  всегда определяется скоростью химической реакции. Смена кинетического режима на диффузионный происходит, когда величина  $\varepsilon(\Theta)$  становится существенно больше единицы. Значение  $\varepsilon(\Theta) \approx 1$  соответствует смешанному режиму, который в высокотемпературных участках волны горения может вновь переходить в кинетический ( $\varepsilon(\Theta) < 1$ ) при достаточно больших  $\varepsilon_*$  и  $\sigma \rightarrow 0$  (см. рис. 2, 4).

Распространение волны горения во всем диапазоне изменения определяющих параметров характеризуется узкой по температуре зоной реакции. Максимум тепловыделения соответствует  $\Theta = \Theta_K - 0,3$ , достигаемой при  $\xi_{max} \approx 0,9$ . С момента достижения максимума скорость тепловыделения асимптотически стремится к нулю. Последнее обусловлено главным образом усилением диффузионного торможения на завершающих этапах реакции после израсходования компонента В ввиду экспоненциальной зависимости масштаба диффузии от глубины превращения [7]. Характер влияния неравновесности проявляется при сопоставлении рис. 2 и 3. Видно, что наибольшее отклонение граничных концентраций от своих равновесных значений достигается, как правило, в низкотемпературных участках зоны горения, где скорость взаимодействия контролируется процессами на границах. Длина зоны реакции  $\xi_* = 1,2$  практически не отличается от  $\xi_\infty$ , рассчитанного при  $\varepsilon_* \rightarrow \infty$ .

Исключение составляют случаи слабой активации химических ре-

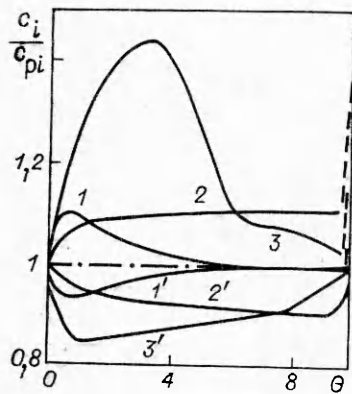


Рис. 3. Зависимости  $c_i(\theta)/c_{pi}$ .  
 $1'-3' - c_1/c_{p1}$ ;  $1-3 - c_2/c_{p2}$ ;  $\epsilon_*/\sigma$ :  
 $1, 1' - 600/1,0$ ;  $2, 2' - 600/0,3$ ;  $3, 3' - 20/1,0$ . Штриховые участки кривых  $1-3$  соответствуют временам, когда компонент В израсходован, т. е.  $\partial c/\partial y|_{R_0}=0$ .

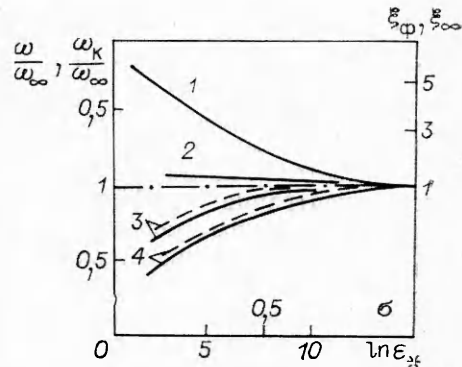


Рис. 4. Влияние неравновесности на скорость распространения зоны горения и ее ширину.

$1, 2 - \xi_\phi/\xi_\infty$ ;  $3, 4 - \omega/\omega_\infty$ ;  $1, 4 - \sigma = \text{var}$ ,  
 $\epsilon_* = 600$ ;  $2, 3 - \epsilon = \text{var}$ ,  $\sigma = 1$ .

акций (см. рис. 2, 2, 4), когда экстремум функций  $c_i(\theta)/c_{pi}$  приходится на область смешанного ( $\epsilon \sim 1$ ) или кинетического режима ( $\epsilon < 1$ ). Такие режимы характеризуются протяженной зоной догорания ( $\xi_\phi = 7 \div 10$ ), существующей в узком температурном интервале шириной  $\approx 0,3RT_*^2/E$ . Глубина превращения в точке фронта  $\xi_{\max} = 0,9$  (ее можно рассматривать как координату начала зоны догорания) равна 0,85. Последнее указывает на то, что при малых  $\sigma$  основной вклад в торможение процесса на завершающих этапах взаимодействия приходится на неравновесность. Помимо диффузионных затруднений это может служить дополнительной причиной недогорания в реальных безгазовых системах.

Влияние неравновесности на скорость распространения зоны горения  $\omega$  и ее ширину  $\xi_\phi$  иллюстрируется рис. 4, где  $\omega_\infty = 20,1$  рассчитано в приближении  $\epsilon_* \rightarrow \infty$ . Здесь же для сравнения приведены скорости горения  $\omega_k$  (штриховые кривые), определенные с использованием квазистационарного решения уравнений (2), (4), (5)

$$u \frac{dy_1}{dx} = \frac{c_1 - c_2}{1 - c_1} \frac{D(T)}{\delta}, \quad u \frac{d\delta}{dx} = \left( \frac{c_1 - c_2}{1 - c_1} + \frac{c_1 - c_2}{c_2} \right) \frac{D(T)}{\delta},$$

$$\epsilon(c_{p1} - c_1)(1 - c_1) = c_1 - c_2, \quad \epsilon k(T)(c_2 - c_{p2})c_2 = c_1 - c_2, \quad \epsilon = \delta k_1(T)/D(T),$$

$$k(T) = k_2(T)/k_1(T).$$

Как видно из рис. 4, расчет параметров волны горения в рамках метода [3] действительно приводит к верхней оценке скорости распространения фронта.

Авторы благодарят Ю. И. Паскаля за ряд ценных советов при обсуждении задачи.

Поступила в редакцию 25/V 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Е. Гегузин. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979.
2. Б. И. Хайкин. — В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
3. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. Докл. АН СССР, 1980, 255, 3, 656.
4. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1974, 10, 3, 313.
5. Ю. И. Паскаль, С. С. Борисов. Химический формализм в теории фазовых превращений. Томск: Изд-во ТГУ, 1980.
6. С. С. Борисов, Ю. И. Паскаль. Изд. вузов СССР, Физика, 1979, 5, 81.
7. Е. А. Некрасов. Изв. АН СССР. Металлы, 1980, 6, 198.