

МНОГОЗОННОЕ ГОРЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин

(Москва)

Горение конденсированных систем имеет в общем случае стадийный характер, и фронт горения является многозонным [1,2]. После исследования двухзонных моделей [3-5] стало ясно, что одна из зон тепловыделения при многозонном горении — ведущая. Скорость фронта равна скорости ведущей зоны, но при изменении параметров системы возможен переход ведущей роли от одной зоны к другой, а также слияние и расщепление зон.

Рассмотрено обобщение двухзонной задачи, позволяющее перейти к анализу сложного, многозонного фронта и показано, что для фронта с двумя реакциями (в конденсированной фазе и в газе) и диспергированием возможны всего три варианта расположения зон тепловыделения (два трехзонных и один двухзонный). Найдены все возможные типы зависимости скорости горения от глубины диспергирования.

Модель горения. Рассмотрим модель многозонного фронта, которая, по-видимому, описывает основные особенности горения многих конденсированных систем. Пусть в k -фазе (конденсированной фазе) идет реакция с тепловым эффектом Q_1 и энергией активации E_1 (предэкспонент k_1). Газообразные продукты вступают во вторую реакцию с параметрами Q_2 , E_2 , k_2 . В результате диспергирования доля η_d конденсированного вещества отрывается от горящей поверхности. Так как плотность тепловыделения для первой реакции резко падает при диспергировании, ее окончание в частицах k -фазы (в дыме) проходит на некотором расстоянии от поверхности образца при более высокой температуре. Поэтому и вторая реакция может проходить в два этапа. В то же время возможны различные варианты слияния этих зон.

Исследование описанного сложного фронта существенным образом опирается на результаты, относящиеся к двухзонным моделям, численный расчет и анализ которых проведены ранее [3-5]. Обсудим здесь задачу о двухзонном горении с точки зрения механизма перестройки фронта.

Режимы управления, слияния и отрыва. Экспоненциальная зависимость скорости химических реакций от температуры позволяет разделить фронт с одной реакцией на две зоны — тепловыделения и прогрева. По той же причине во фронте с несколькими реакциями возможны несколько зон тепловыделения. Каждая зона занимает узкий ($\sim RT_i^2 / E_i$, T_i — температура в i -й зоне, E_i — энергия активации i -й реакции) по сравнению с полным изменением во фронте температурный интервал. При более высокой температуре реакция не идет, так как израсходованы исходные (для этой реакции) вещества, а при более низкой — пренебрежимо мала скорость реакции.

В промежутках между зонами тепловыделения поток тепла связан с температурой линейно (закон Михельсона), а в самих зонах резко меняется. Скачок теплового потока в i -й зоне реакции равен $Q_i U$, где Q_i — теплота реакции, U — поток массы (массовая скорость горения). Большая кривизна профиля температуры позволяет в зоне реакции приближенно проинтегрировать уравнение теплопроводности, опустив конвективный член [6]. Интеграл запишем в виде

$$(Q_i U + q_i)^2 - q_i^2 = (Q_i \rho_i)^2 a_i k_i e^{-E_i / RT_i} F_i \quad (1)$$

Здесь q_i — поток тепла, втекающий в зону реакции, T_i — температура в зоне, ρ_i — плотность, a_i — температуропроводность. Безразмерная величина F_i , принимающая малые значения, была введена Д. А. Франк-Каменецким [7] при описании однозонного горения. Малость F_i связана с малостью параметра $\gamma_i = (RT_i^2 / E_i) (c / Q_i)$. Точное определение всех F_i возможно лишь при решении (для всего фронта) системы из уравнения теплопроводности и уравнений, описывающих (многокомпонентную) диффузию исходных веществ, продуктов и полупродуктов. Для однозонного фронта в газе с реакцией n -го порядка

$$F = 2n! \gamma^{n+1}$$

Поскольку температурная зависимость F_i имеет степенной характер и, следовательно, слаба по сравнению с аррениусовским фактором $\exp(-E_i / RT_i)$, качественное исследование фронта возможно без учета изменений этих величин.

Неизвестными в (1) являются U , q_i и T_i . Для N реакционных зон имеем N равенств типа (1) и N соотношений типа

$$(Q_i U + q_i) - q_{i-1} = U c (T_i - T_{i-1}) \quad (2)$$

определяющих изменения теплового потока в промежутках между зонами тепловыделения. Вместе с условием $q_N = 0$ они полностью определяют структуру фронта, т. е. U и все значения q_i и T_i . Может показаться, что для расчета скорости U достаточно соотношения (1) для последней зоны, так как $q_N = 0$, а T_N , очевидно, есть температура горения. При этом другие (низкотемпературные) зоны на скорость горения не влияют — обстоятельство, отмеченное Я. Б. Зельдовичем еще в 1942 г. [8]. Тем не менее подобное рассуждение еще не позволяет определить ни действительную структуру фронта, ни скорость горения.

Зависимость потока тепла q от температуры T для двухзонного фронта показана на фиг. 1. Температуру первой зоны T_1 в отличие от T_2 (температуры горения) нельзя найти термодинамическим расчетом. При данном значении U величина T_1 , определяющая скорость первой реакции, должна быть такой, чтобы имело место точное равенство скоростей обеих зон, необходимое в стационарном режиме. Установившееся расстояние l между зонами задано, таким образом, определенным значением температуры T_1 и однозначно связанного с ней потока q_1 . Эти величины определяются с помощью уравнений типа (1), (2). При увеличении межзонного расстояния l температура T_1 , а значит, и скорость первой зоны уменьшаются, и зоны вновь сближаются. При уменьшении l рост T_1 ускоряет первую зону и восстанавливает прежнее значение расстояния, так что описанная структура фронта устойчива. Скорость горения есть «нормальная скорость» второй (ведущей) зоны

$$U_2(T_2) = \rho_2 (a_2 k_2 e^{-E_2/RT_2} F_2)^{1/2}, \quad T_2 = T_0 + \frac{Q_1 + Q_2}{c} \quad (3)$$

С такой же скоростью должна двигаться и первая зона. Ее «нормальная скорость» за счет «собственного» теплового эффекта

$$U_1(T_{10}) = \rho_1 (a_1 k_1 e^{-E_1/RT_{10}} F_1)^{1/2}, \quad T_{10} = T_0 + Q_1 / c \quad (4)$$

Если $U_1(T_{10}) < U_2(T_2)$, вторая зона подогревает первую до температуры $T_1 > T_{10}$, повышая тем самым ее скорость до $U_2(T_2)$. Но при $U_1(T_{10}) > U_2(T_2)$ управление первой зоной уже невозможно, она «отрывается» от второй и становится ведущей. Скорость горения $U = U_1(T_{10})$.

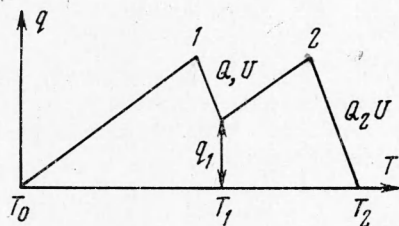
Так как эта величина больше $U_2(T_2)$, вторая реакция идет в режиме самовоспламенения [9,10].

С другой стороны, температура T_1 не может быть больше T_2 , и, если величина

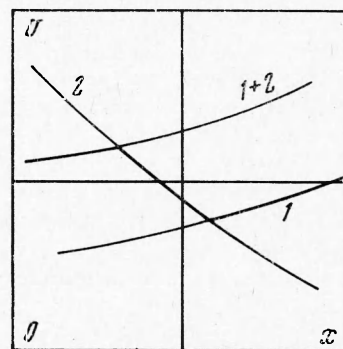
$$U_1(T_2) = \rho_2 (a_2 k_1 e^{-E_1/RT_2} F_{12})^{1/2} \quad (5)$$

оказывается меньше, чем $U_2(T_2)$, обе зоны сливаются, скорость однозонного фронта равна $U_1(T_2)$ [4].

Таким образом, наряду с режимом «управления» (показанным на фиг. 1), в котором ведущей действительно является вторая (высокотемпературная) зона, возможны также режимы «отрыва» (с ведущей первой зоной) и «слияния», когда двухзонный фронт вырождается в однозонный.



Фиг. 1



Фиг. 2

Какой из этих режимов должен осуществиться при данных значениях параметров системы, можно определить, сравнивая нормальные скорости (3) — (5) [4]. При этом надо иметь в виду, что всегда $U_1(T_2) > U_1(T_{10})$, так как $T_2 > T_{10}$. Поэтому на графике, изображающем зависимость нормальных скоростей от какого-либо параметра x (пример такого графика показан на фиг. 2), линии $U_1(T_{10})$ и $U_1(T_2)$ (линии 1 и 1 + 2 соответственно на фиг. 2) не пересекаются, и 1 + 2 при всех x лежит выше, чем 1.

Смене режимов отвечает пересечение этих линий линией 2, изображающей зависимость $U_2(T_2, x)$. Ее пересечению с верхней линией 1 + 2 отвечает переход режимов управления — слияние ($2 \leftrightarrow 1 + 2$), когда скорость горения U совпадает с меньшей из двух нормальных скоростей — $U_2(T_2)$ и $U_1(T_2)$. При пересечении линии 2 с нижней линией 1 U совпадает с большей из величин $U_2(T_2)$ и $U_1(T_{10})$ (переход режимов $2 \leftrightarrow 1$, управление — отрыв). Поэтому ведущей всегда оказывается зона, имеющая среднюю по величине нормальную скорость. Это правило было установлено в [4] при анализе результатов численного интегрирования двухстадийной задачи.

Варианты зонной структуры. Переходя к исследованию описанной вначале модели многозонного горения конденсированных систем, заметим, что глубина диспергирования η_d в отличие от других параметров не является заданной величиной, а сама должна определяться решением полной задачи, включающим в себя анализ физико-химических процессов в k -фазе, вызывающих диспергирование. Такое решение для твердого пористого вещества кратко описано в [3]. С ростом давления η_d убывает. Можно предположить аналогичное поведение η_d и в других случаях, хотя общего исследования диспергирования в настоящее время не существует. Исключив из задачи механизм диспергирования введением η_d , можно вы-

делить эффекты, связанные с многозонностью фронта. В дальнейшем будем пользоваться величиной $\eta_s = 1 - \eta_d$, которая растет с ростом давления.

Как сказано выше, в рассматриваемой модели формально возникают четыре зоны тепловыделения.

1. Реакция в неподвижном слое k -фазы (у поверхности горящего образца), тепловой эффект $Q_1\eta_s$, кинетические параметры — k_1 , E_1 . Температура поверхности T_1 .

2. Реакция в газе — продукте зоны 1. Параметры — $Q_2\eta_s$, k_2 , E_2 . Температура в зоне T_2 .

3. Реакция в дыме — частицах k -фазы, оторванных от поверхности (диспергирование). Параметры — $Q_1(1 - \eta_s)$, k_1 , E_1 , T_3 . Зоны 1 и 3 обязательно разделены в пространстве. Плотность тепловыделения в зоне 3 (дисперсная фаза) примерно в ρ / ρ_s раз меньше, чем в зоне 1 (ρ и ρ_s — плотности газа и конденсированного вещества). Чтобы обе зоны двигались с одинаковой скоростью, T_3 должна превышать T_1 на определенную конечную величину.

4. Реакция в газе — продукте зоны 3. Параметры — $Q_2(1 - \eta_s)$, k_2 , E_2 , $T_4 = T_0 + (Q_1 + Q_2) / c$.

Пока температура T_2 ниже T_4 , зоны 2 и 4 не могут двигаться с одинаковой скоростью. Поэтому эти зоны либо слиты в зону $2 + 4$, либо зона 4 слита с зоной 3 ($3 + 4$). В результате возможны всего три варианта расположения зон тепловыделения во фронте:

$$A - 1 + 2, 3 + 4$$

$$B - 1, 2, 3 + 4$$

$$C - 1, 3, 2 + 4$$

Введем аналогично [4] величины

$$\sigma_E = E_1 / (E_1 + E_2), \quad \sigma_k = k_1 F_1 / (k_1 F_1 + k_2 F_2) \quad (6)$$

Каждый из трех вариантов расположения зон реакции соответствует определенной области значений σ_k, σ_E , как показано на фиг. 3. Линия I, разделяющая области A и B, задана уравнением

$$(1 / \sigma_k) - 1 = (\rho_s \lambda_s / \rho \lambda) \exp \{ (E_1 / RT_2) [(1 / \sigma_E) - 2] \} \quad (7)$$

(λ_s и λ — теплопроводности k -фазы и газа), а линия II, разделяющая B и C, — уравнением

$$(1 / \sigma_k) - 1 = \exp \{ (E_1 / RT_4) [(1 / \sigma_E) - 2] \} \quad (8)$$

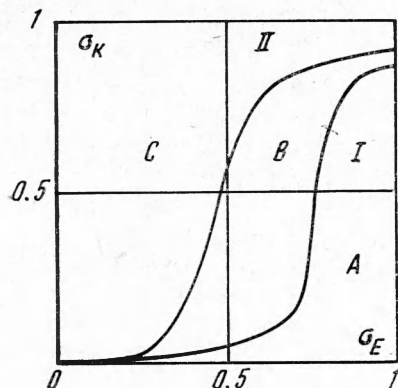
Уравнения (7) и (8) выражают условия слияния зон 1, 2 и 3, 4 соответственно (ср. условие слияния в двухзонном фронте). Ниже своей граничной линии зоны слиты, выше — разделены пространственно.

Положение линии I зависит не только от кинетических параметров, но и от η_s . Однако при изменении η_s топология фиг. 3 не меняется, линии I и II не пересекаются (нигде, кроме начала координат). При их пересечении возникла бы область с расположением зон 1+2, 3, 4. Такое расположение невозможно: скорость зоны 1+2 меньше скорости зоны 2, которая, в свою очередь, меньше скорости зоны 4.

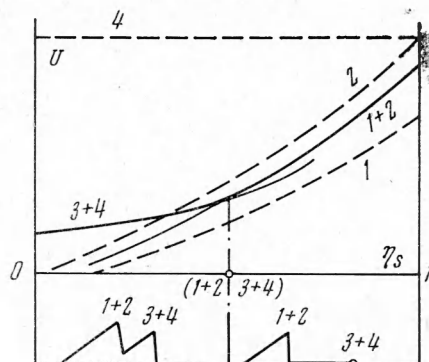
Зависимость скорости горения от η_s . После того как выяснено расположение зон тепловыделения во фронте, можно определить $U(\eta_s)$ для заданных значений кинетических параметров и теплот реакций, т. е. найти критические значения $\eta_s = (m / n)$, отвечающие различным переходам (между режимами, в которых ведущими являются m -я и n -я зоны соот-

ветственно) типа управление — отрыв. Для возможных в рассматриваемой модели трех вариантов фронта все типы зависимости скорости горения U от η_s показаны на фиг. 4—6.

Способ построения ясен из самих фигур. Линия $U(\eta_s)$ состоит из отрезков линий нормальных скоростей. (Эти скорости на фиг. 4—7 изобра-

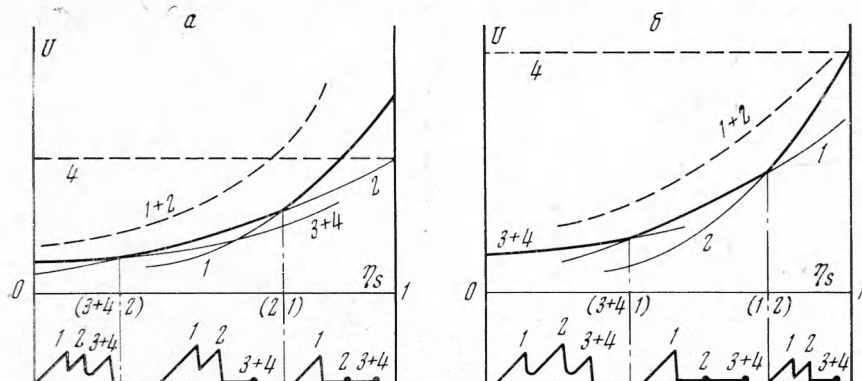


Фиг. 3



Фиг. 4

жаются тонкими сплошными линиями. Иногда для ориентировки нанесены пунктиром также линии нормальных скоростей для зон, отсутствующих в данном варианте фронта. Выражения для нормальных скоростей различных зон получаются очевидной конкретизацией формул (3)—(5). Для каждого режима в нижней части графиков символически изоб-

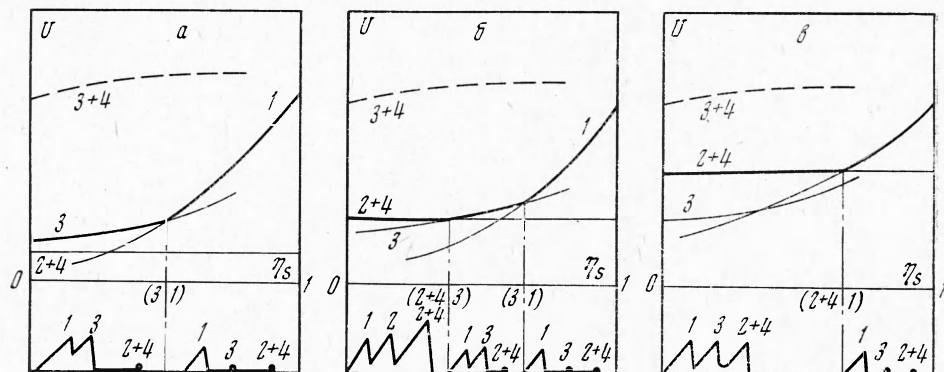


Фиг. 5

ражено распределение потока тепла $q(T)$ во фронте по типу фиг. 1, точками показано наличие зон тепловыделения в режиме самовоспламенения.

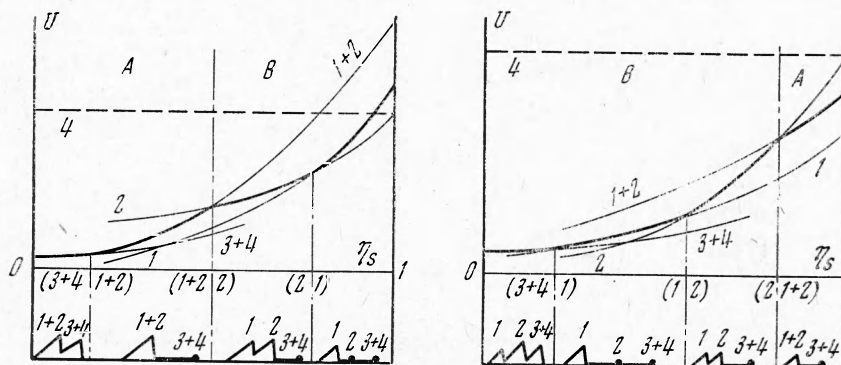
Построение на фиг. 4 выполнено для варианта А структуры фронта (область А значений σ_K, σ_E на фиг. 3), линия 1 есть $U_1(\eta_s)$, линия 1 + 2 — $U_{1+2}(\eta_s)$ и т. д. Скорость газовой реакции велика, и она проходит сразу же после образования газовых продуктов при реакции в k -фазе, так что зона 2 слита с зоной 1, а зона 4 — с зоной 3 (см. диаграммы $q(T)$ в нижней части фигуры). При $\eta_s < (1 + 2 | 3 + 4)$ ведущей является зона 3 + 4, а при больших η_s — зона 1 + 2. Линия 2 везде должна быть выше линии 1 + 2, при $U_2 < U_{1+2}$ во фронте появилась бы зона 2 (вариант В). При $\eta_s = 1$ $U_2 = U_4$.

В области C значений $\sigma_k \sigma_E$ скорость реакции в k -фазе велика по сравнению с газовой. Зоны 1 и 3 расположены во фронте перед зоной 2 + 4. В зависимости от скорости этой последней она, как показано на фиг. 6, либо (6, а) попадает в режим самовоспламенения, либо (6, б, в) в некоторой области η_s оказывается управляющей. Когда U_4 больше максимального значения U_1 (при $\eta_s = 1$), зона 2 + 4 — ведущая при всех η_s , что соответствует модели А. Ф. Беляева — Я. Б. Зельдовича [8].



Фиг. 6

Если варианты фронта A и C очевидны по крайней мере как предельные случаи, а метод данной работы позволяет лишь определить области их существования и показать резкий характер переходов между режимами, то промежуточный вариант фронта B обнаруживается только в результате проведенного анализа. В этом варианте газовое пламя (зона 2) предшест-



Фиг. 7

вует сгоранию дыма (зона 3 + 4). Соответствующие режимы горения показаны на фиг. 5. Линия 4 выше линии 3 + 4, при $U_4 < U_{3+4}$ появилась бы зона 4 (вариант фронта C). Если (5, а) температурная зависимость реакции в k -фазе сильнее, чем у газовой реакции, $\sigma_E > 0.5$, то режим 2 реализуется в «средней» области значений η_s между режимами 3 + 4 и 1. При $\sigma_E < 0.5$ по мере роста η_s следуют режимы 3 + 4, 1 и 2 (5, б).

Как отмечалось выше, положение линии 1 на фиг. 3 зависит от η_s . Поэтому некоторые точки $\sigma_k \sigma_E$ могут при одних значениях η_s находиться в области A , а при других — в области B . В этом случае при некотором значении $\eta_s = \eta_*$ происходит перестройка зон тепловыделения во фронте,

как показано на фиг. 7. При такой перестройке (переход типа управление — слияние) ведущей становится зона (2 или $1 + 2$), имеющая меньшую скорость. При $\sigma_E > 0.5$ (фиг. 7, а) зона 2 появляется в области $\eta_* < \eta_s < 1$, а при $\sigma_E < 0.5$ (фиг. 7, б) — в области $0 < \eta_s < \eta_*$ (η_* есть $(2 | 1 + 2)$ или $(1 + 2 | 2)$).

Все время предполагалось, что обе реакции экзотермические и обладают сравнимыми по величине теплотами. Если реакция в k -фазе имеет малый тепловой эффект или эндотермична, из описанных режимов горения остаются только режимы типа управление (со стороны газовой реакции) и слияние. Если же газовая реакция эндотермична, возможны только вариант А (слияние) и режимы варианта В, в которых зона $3 + 4$ управляет зоной 2 (см. фиг. 5).

Поступила 25 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., «Наука», 1966.
2. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
3. Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. О горении веществ с твердым реакционным слоем. Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 6.
4. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И. Распространение пламени при протекании в газе двух последовательных реакций. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, № 4.
5. Филоненко А. К., Хайкин Б. И., Худяев С. И. О стадийном горении нелетучих конденсированных веществ. Второй Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву, Ереван, 1969. Авторефераты докладов, Черноголовка, 1969, стр. 47.
6. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени. Ж. физ. химии, 1938, т. 12, № 1.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
8. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ. ЖЭТФ, 1942, т. 12, вып. 11, 12.
9. Зайдель Р. М., Зельдович Я. Б. О возможных режимах стационарного горения. ПМТФ, 1962, № 4.
10. Мержанов А. Г., Филоненко А. К. О тепловом самовоспламенении гомогенной газовой смеси в потоке. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1.