

КВАЗИГОМОГЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ БОРА В СУХОМ ВОЗДУХЕ

УДК 661.666.1:66.092

Н. А. Славинская, Р. Пайн*, В. А. Залож**

Институт высоких температур, 127412 Москва,

* DLR Forschungszentrum Lampoldshausen, Hauptabteilung Raumfahrtantriebe,

** Технический университет Молдовы, 277012 Кишинев

На основе разработанной ранее методики квазигомогенного описания гетерогенно-гомогенных процессов уточнены свойства кинетической модели горения бора в сухом воздухе. Показано поведение неравновесных термодинамических долей элементарных стадий механизма в широком интервале изменения параметров процесса. Подтверждена возможность использования неравновесных термодинамических долей для определения режимов горения, значимости элементарных реакций, редуцирования механизма и построения на его основе анализа чувствительности. Определены границы и возможности применения модели на данном этапе ее построения. Полученные результаты численного моделирования адекватны экспериментальным данным. Не выявлено сколько-нибудь заметных нестандартных изменений в поведении кинетических кривых, связанных с вариацией параметров.

Известно, что горение частиц бора имеет гетерофазную и газофазную стадии. Обе стадии могут проходить в кинетическом и диффузионном режимах. Стадии и режимы горения частицы, границы и условия переходов между ними определяются параметрами процесса.

Для проведения достоверных численных экспериментов по изучению режимов горения необходима модель физических и химических процессов. Построение и решение соответствующих уравнений связано с большими вычислительными трудностями, поэтому в настоящее время явное преимущество в числе и разнообразии имеют физические модели [1–8]. Кинетических моделей разработано меньше [9–11].

В данной статье приведены результаты исследования кинетической модели горения бора в сухом воздухе, которая разработана на основе описанной в [12] методики квазигомогенного кинетического моделирования сложных гетерогенно-гомогенных процессов. При создании модели предполагалось ее использование в качестве кинетической подсистемы общей модели горения. При этом ставилось условие: модель должна отражать основные свойства процесса, работая и в автономном режиме.

Напомним, что суть модели состоит в том, что для элементарных стадий зарождения цепной реакции горения (номера реакций соответствуют номерам в таблице в работе [12]):

13. $B + O_2 = BO + O$,
16. $B_2 + BO = B_2O + BO$,
17. $B_2 + O = B + BO$,
19. $B + B_2O_3 = BO + B_2O_2$,
20. $B + BO_2 = BO + BO$

— задаются скорости, полученные из оценок времени жизни одиночной частицы. При этом «диаметр» частицы является условной стартовой величиной [12].

Полный кинетический механизм модели состоит из 36 стадий (см. таблицу в [12]), вектор реакции насчитывает 14 компонентов: В, О, N, ВО, NO, В₂, N₂, O₂, ВО₂, В₂О, NO₂, N₂О, В₂О₂, В₂О₃. Процесс моделируется системой уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^S (\nu_{ji}^+ - \nu_{ji}^-) \left[k_j^+ \prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_{ji}^+} - k_j^- \prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_{ji}^-} \right], \quad p = \rho \cdot RT \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{M_i},$$

$$H = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N x_i M_i h_i(T), \quad X^\Sigma = \sum_{i=1}^N x_i, \quad x_i(0) = x_i^0, \quad i = 1, \dots, N.$$

Здесь x_i — молярная доля i -го компонента; N — число компонентов; S — число реакций; ν_{ji}^+ , ν_{ji}^- — стехиометрические коэффициенты в j -й (прямой и обратной) реакции; p — давление; T — температура смеси; ρ — плотность; H — суммарная энтальпия смеси; M_i — молекулярная масса i -го компонента; X^Σ — суммарное число молей компонентов.

В модели предусмотрено изменение начальной температуры среды T_0 , давления p , коэффициента избытка окислителя α , «диаметра» частицы d , режимов горения (изохорно-изотермический, изохорно-адиабатический, изобарно-изотермический, изобарно-изоэнтальпийный), проводится расчет термодинамического равновесия.

Кроме того, в процессе моделирования изучалась возможность использовать скорости убыли свободной энергии системы для анализа поведения системы и оценки значимости элементарных стадий кинетического механизма с целью его редуцирования. Для этого анализировали поведение неравновесных термодинамических долей каждой реакции [13]:

$$q_j = \frac{dG_j}{\sum_{j=1}^S dG_j} = \frac{-RT(w_j^+ - w_j^-) \lg(w_j^+/w_j^-)}{-RT \sum_{j=1}^S (w_j^+ - w_j^-) \lg(w_j^+/w_j^-)},$$

где w_j^+ , w_j^- — скорости прямой и обратной реакций; G_j — энергия Гиббса j -й реакции.

В результате сокращения исходного механизма с помощью q_j были исключены реакции 15, 25, 27, 30, 32, 34, 35, 36. Адекватный редуцированный механизм насчитывает, таким образом, 28 элементарных стадий.

Убыль свободной энергии зависит от термодинамических и кинетических величин и описывает развитие собственно процесса, протекающего в неравновесной системе, а не изменение отдельных его параметров. Тем самым она является универсальной характеристикой процесса во всем интервале изменения параметров, пригодной для использования в глобальном анализе чувствительности. На приводимых в дальнейшем графиках нанесены значения q_j для реакций 13, 16, 17, 19 и, кроме того, для реакций

10. $N_2O + M = N_2 + O + M$,
11. $B_2 + M = B + B + M$,
12. $BO + M = B + O + M$,
14. $BO_2 + M = B + O_2 + M$,
18. $B + B_2O_2 = B_2O + BO$.

В предварительных экспериментах [12] было установлено, что в принципе модель правильно отражает реальную феноменологию процесса горения неподвижной частицы бора. Точка минимума на кривой зависимости концентрации ВО от времени для всех рассмо-

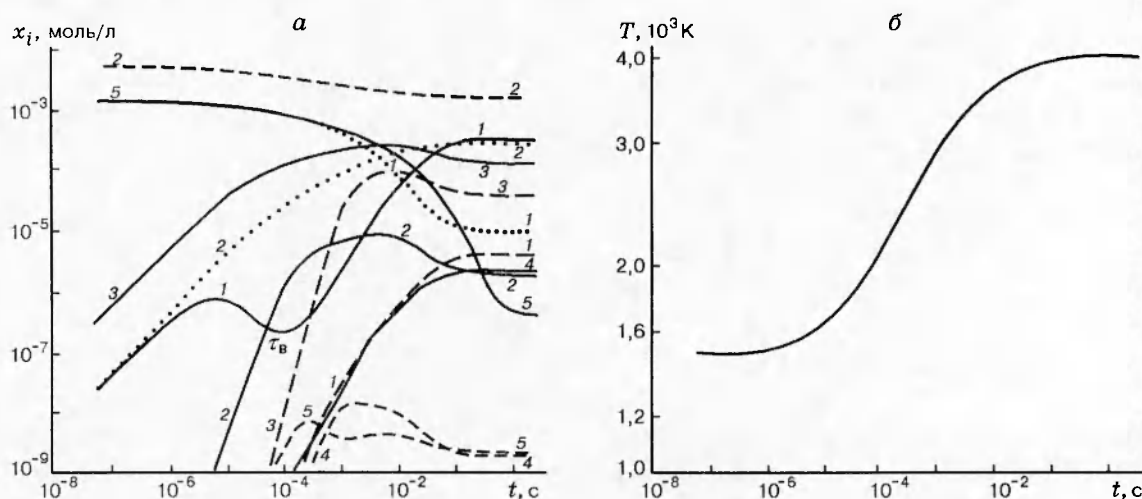


Рис. 1. Моделирование переходного режима горения частиц бора с $20 < d < 60$ мкм: режим горения изобарно-изоэнтальпийный; точка τ_b — момент воспламенения смеси; $T_0 = 1500$ К, $p = 1$ атм, $\alpha = 1$, $d = 40$ мкм; а — изменение концентраций компонентов вектора реакции горения бора в сухом воздухе; сплошные линии: 1 — BO , 2 — B_2O_3 , 3 — BO_2 , 4 — B_2O_2 , 5 — B , пунктирные: 1 — O_2 , 2 — O , штриховые: 1 — N , 2 — N_2 , 3 — NO , 4 — NO_2 , 5 — N_2O ; б — изменение температуры смеси

тренных параметров процесса идентифицирована как момент воспламенения частицы τ_b — начало низкотемпературной стадии горения [12] (рис. 1). Время воспламенения уменьшается с ростом T_0 , p и α , что согласуется с экспериментами [14]. Однако его следует рассматривать, скорее, как свойство модели, а не как характерный временной интервал реального процесса.

Ниже представлены результаты исследований возможностей модели и границ ее применимости. Прежде всего, необходимо было определить, какому режиму горения — кинетическому, диффузионному или переходному — соответствует рассматриваемая модель. Поскольку, как уже указывалось, это зависит от параметров процесса, моделирование проводили для следующих интервалов их изменения: $d = 7 \div 120$ мкм, $T_0 = 700 \div 2500$ К, $\alpha = 0,5 \div 2$, $p = 1 \div 7$ атм.

Известно, что у частицы с $d < 40$ мкм после достижения температуры 2200 К и до температуры кипения B_2O_3 горение протекает в гетерогенном режиме с окислом на поверхности и лимитируется, прежде всего, диффузией B и O_2 через пленку окисла. При превышении температуры кипения окисной пленки горение переходит в газовую фазу и в случае хорошо перемешанной смеси протекает в кинетическом режиме. Так что, задавая реакции зарождения описанным выше способом, по сути мы задаем продолжительность первого гетерогенного периода для переходного или диффузионного режима горения частицы. Поэтому изменение «диаметров» частиц должно сдвигать положение минимума на кривой $x_{\text{BO}}(t)$, т. е. отражать зависимость продолжительности периода воспламенения, принятого в модели, от «диаметра» частиц, что и наблюдалось в численных экспериментах. При этом не установлено параболической или линейной зависимости $\tau_b(d)$. Однако продолжительность τ_b разная для различных интервалов «диаметров» частиц.

Для $d < 20$ мкм развитие процесса представлено на рис. 2. Время воспламенения $\tau_b \leq 0,03$ мс (в зависимости от T_0 , p и α) и не зависит от d . Моделируется чисто кинети-

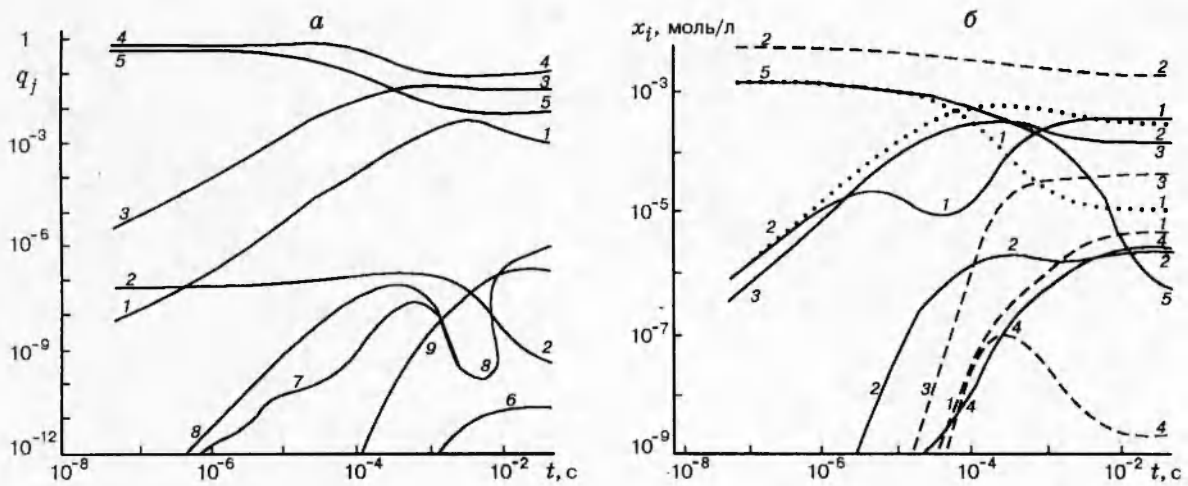


Рис. 2. Моделирование кинетического режима горения частиц бора с $d < 20$ мкм: режим горения изобарно-изоэнтальпийный; $T_0 = 1500$ К, $p = 1$ атм, $\alpha = 1$, $d = 7$ мкм; а — изменение неравновесных термодинамических долей элементарных стадий механизма; номера на кривых соответствуют реакциям: 1 — 10, 2 — 11, 3 — 12, 4 — 13, 5 — 14, 6 — 15, 7 — 16, 8 — 17, 9 — 18; б — изменение концентраций компонентов вектора реакции горения бора в сухом воздухе; сплошные линии: 1 — BO , 2 — B_2O_3 , 3 — BO_2 , 4 — B_2O_2 , 5 — B , пунктирные: 1 — O_2 , 2 — O , штриховые: 1 — N , 2 — N_2 , 3 — NO , 4 — NO_2

ческий режим горения увеличением концентраций BO и B_2O_2 [15], характерным ростом температуры воспламенения на $60 \div 100$ К при уменьшении «диаметра» от 20 до 7 мкм (рис. 3).

Для $d = 20 \div 60$ мкм практически для всех исследованных режимов отмечено увеличение времени воспламенения до 0,1 мс (см. рис. 1). При увеличении «диаметра» от 20 до 100 мкм падение температуры воспламенения составляет 10 К (см. рис. 3). Поведение q_j представлено на рис. 4.

Горение частиц диаметром $20 \div 60$ мкм обычно относят к режиму переходного горения [16], когда скорости кинетических и диффузионных режимов сопоставимы. В чисто кинетической модели невозможно отразить зависимость времен воспламенения и горения от «диаметра» частицы. Увеличение τ_b с ростом диаметра для частиц с $d > 20$ мкм воз-

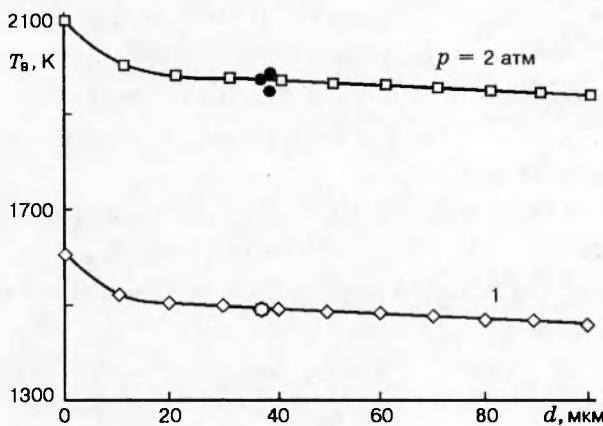


Рис. 3. Изменение температуры воспламенения в зависимости от «диаметра» частицы бора: • — экспериментальные данные [14], o — экспериментальные данные [16]; $T_0 = 1000$ К, $\alpha = 1,5$; режим горения изобарно-изоэнтальпийный

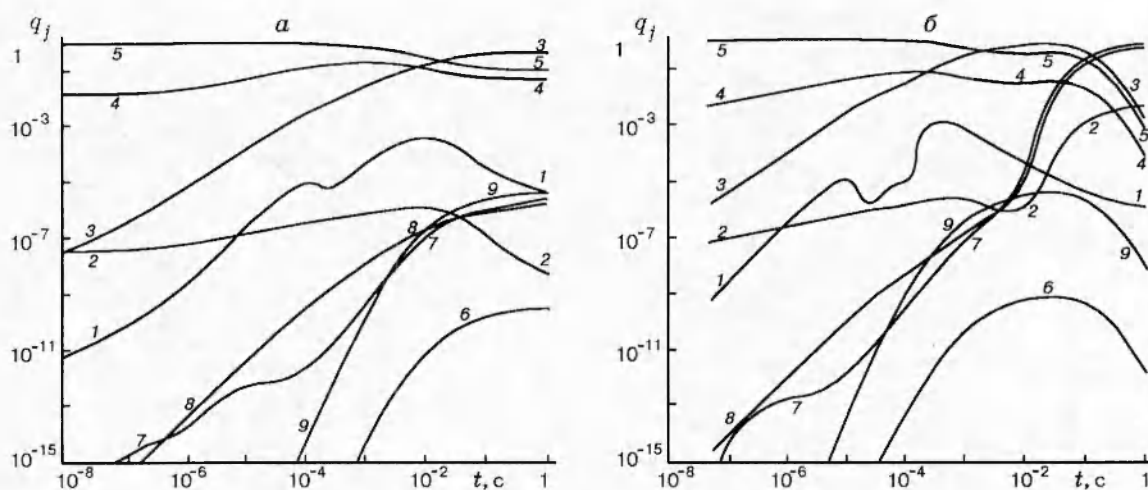


Рис. 4. Изменение неравновесных термодинамических долей элементарных стадий механизма для случая моделирования переходного режима горения частиц бора с «диаметром» $20 < d < 60$ мкм:

$\alpha = 1$, $d = 40$ мкм; номера на кривых соответствуют реакциям: 1 — 10, 2 — 11, 3 — 12, 4 — 13, 5 — 14, 6 — 15, 7 — 16, 8 — 17, 9 — 18; а — $T_0 = 1100$ К, $p = 1$ атм; б — $T_0 = 1100$ К, $p = 5$ атм

можно благодаря тому, что способ задания скоростей реакций зарождения [12] качественно отражает временные характеристики диффузионных процессов, доминирующих на первой стадии горения. Таким образом, для частиц с $d = 20 \div 60$ мкм модель «замедляется», отражая диффузионные процессы, и описывает гетерогенно-гомогенное горение в переходном режиме.

Интервал значений диаметров переходного режима горения с ростом T_0 и α увеличивается, и поведение кривых q_j для этого интервала аналогично представленному на рис. 4.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что принятое в модели время воспламенения, хотя и имеет реальное обоснование, — величина достаточно условная, свойственная данной модели. Поэтому возможно только качественное сопоставление полученных значений τ_b с известными экспериментальными данными.

Скорости реакций зарождения [12] задавали из оценок времени жизни частицы. Если время прогрева частицы меньше 1 мс [17], а принятая [12] скорость убыли поверхности значительно меньше 1 мс, то значения τ_b , полученные в модели, логичны, однако на порядок меньше приведенных в [17]: $\tau_b = 5$ мс для частиц «диаметром» 37 мкм, погрешность 50 %, время прогрева поверхности частицы до 2000 К меньше 1 мс. Полученные меньшие времена воспламенения, по-видимому, можно объяснить заниженными оценками времени жизни частицы и идеальностью адиабатической модели.

Экспериментальные значения времени воспламенения [16, 17] относятся к частицам с $d > 20$ мкм, поэтому для маленьких частиц ($d < 20$ мкм) время τ_b вообще трудно с чем-либо сравнить. Модель [4], судя по графикам, приведенным в ней, дает для облака частиц таких размеров времена воспламенения меньше 1 мс.

Для частиц с $d > 60$ мкм τ_b падает до уровня времени воспламенения частиц с $d < 20$ мкм, т. е. модель при этих значениях d не дает задержки воспламенения при увеличении диаметра. Вообще, для частиц таких размеров определяющими являются диффузи-

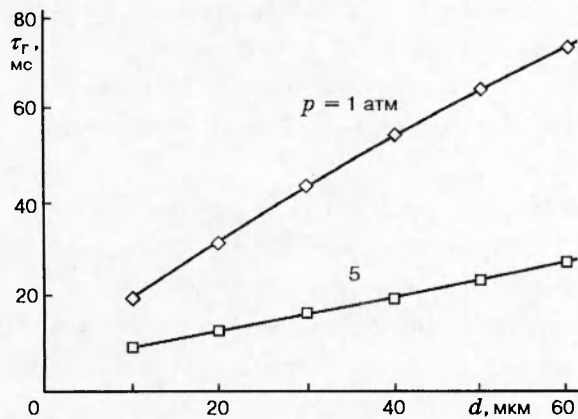


Рис. 5

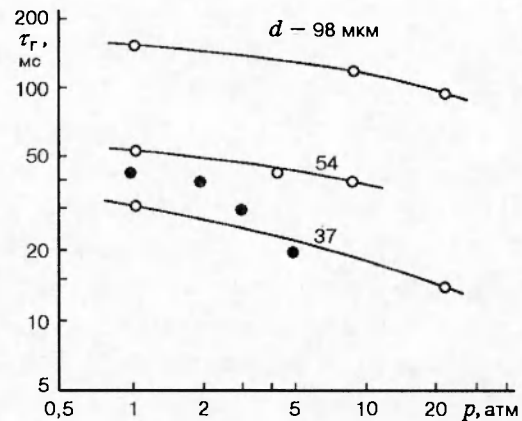


Рис. 6

Рис. 5. Изменение времени горения частицы бора в зависимости от «диаметра»: $T_0 = 1000$ К, $\alpha = 1,5$; режим горения изобарно-изоэнтальпийный

Рис. 6. Экспериментальное время горения частиц бора после воспламенения [17]:

• — результаты численного моделирования для частицы с $d = 37$ мкм; ○ — эксперимент [17]

онные процессы, а процесс горения описывается соответствующими моделями, в которые предлагаемая может входить как подсистема.

Если на увеличение начальной температуры смеси модель отвечает незначительным падением времени воспламенения, то при повышении давления на 5 атм время τ_b уменьшается на порядок и остается постоянным для частиц всех условных размеров, общее время горения τ_r значительно снижается (рис. 5), в поведении q_j увеличивается тенденция стремления к нулю (см. рис. 4, б).

Вообще, для реальной частицы с ростом давления, с одной стороны, затрудняется переход из гетерофазного горения в газофазное, с другой — резко увеличивается число тримолекулярных реакций. В кинетической бимолекулярной модели такое взаимодействие процессов отразить практически невозможно. С увеличением α вновь моделируется увеличение τ_b с ростом «диаметра» частицы, начиная с $d > 20$ мкм.

Для всех рассмотренных параметров с увеличением «диаметров» моделируется уменьшение недоокислов и субокислов, характерное для перехода режима из кинетического в диффузионное горение.

На рис. 6 показаны изменение продолжительности горения после воспламенения в зависимости от давления для частиц [17] с разными «диаметрами» и время горения для частиц с $d = 37$ мкм, полученное при моделировании. Несколько разнящиеся условия сжигания частиц не позволяют провести строгое количественное сравнение результатов. Однако качественные аналогии между данными модели (см. рис. 5, 6) и экспериментов очевидны.

Отметим, что метод задания скорости реакций зарождения «подтормаживает» процесс в газофазной зоне. В дальнейшем развитии модели это будет учтено сменой скоростей реакций зарождения кинетическими скоростями во втором периоде горения. Оценка скоростей реакций проведена в [18].

Модель демонстрирует почти полное совпадение температур воспламенения (см.

рис. 3) с экспериментальными данными [14, 16], хорошее согласование по времени горения (см. рис. 5, 6) и отражает основные зависимости между параметрами процесса, известные из экспериментальных работ, которые по исследуемым параметрам наиболее близки предлагаемой модели: рост τ_v при уменьшении d от 20 до 7 мкм; увеличение τ_v , τ_r с увеличением d ; уменьшение τ_r с ростом α , p и T_0 .

В проведенных численных экспериментах наблюдалось уменьшение температуры воспламенения с увеличением α при росте T_0 до значений, меньших 1700 К, с дальнейшим ростом T_0 температура воспламенения перестает зависеть от α . Независимость температуры воспламенения от концентрации окислителя в среде отмечается в работах, представляющих в основном модели горения бора при значениях начальной температуры окислителя выше предельной температуры воспламенения для заданных параметров процесса [19–21]. Это и логично, поскольку при таких значениях температуры процесс контролируется скоростью испарения окисной пленки. В экспериментальных работах [14–17, 22, 23] указано, что предельная температура смеси, необходимая для воспламенения, зависит от состава; в [23] сообщается, что температура воспламенения уменьшается с ростом содержания кислорода в смеси.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что модель отражает кинетику горения бора и для частиц с $d < 20$ мкм описывает кинетический режим, а для реальных частиц с $d = 20 \div 50$ мкм [14, 16] — переходный режим горения. Для частиц с $d = 20 \div 50$ мкм уже на данном этапе построения модели возможно разностороннее изучение процесса, а сама модель может использоваться для моделирования горения в потоке.

Для лучшего описания времен воспламенения и горения необходимо пересмотреть термодинамические свойства бора и скорости реакций зарождения для второго (газофазного) периода горения. Использование неравновесной термодинамической доли для сокращения исходного механизма позволяет получать адекватные редуцированные модели процесса, не зависящие от изменения параметров процесса в широких интервалах, и проводить анализ режимов горения частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клячко Л. А. Горение неподвижной частицы легкокипящего металла // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5, № 3. С. 404–413.
2. Вовчук Я. И., Золотко А. Н., Клячко Л. А., Полищук Д. И. Высокотемпературное горение неподвижной частицы бора в кислородсодержащей среде // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 4. С. 556–563.
3. Пеньков С. Н., Сузов А. В. Воспламенение и горение бора (единая модель) // Изв. вузов. Сер. Машиностроение. 1980. № 1. С. 56–63.
4. Meese R. A., Skifstad J. G. Ignition and global combustion models for clouds of boron particles // AIAA J. 1974. V. 12, N 1. P. 71–77.
5. Григорьев Ю. М., Сафанеев Ю. М. К теории воспламенения металлов, обладающих летучими пленками продуктов // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 2. С. 19–25.
6. King M. K., Merrill K. Ignition and combustion of boron particles and clouds // J. Spacecraft and Rockets. 1982. V. 19, N 4. P. 294–306.

7. Natan B., Gany A. Ignition and combustion of boron particles in the flowfield of a solid fuel ramjet // J. Propulsion. 1991. V. 7, N 1. P. 37–43.
8. Monah G., Williams F. A. Ignition and combustion of boron in O₂/inert atmospheres // AIAA J. 1972. V. 10, N 6. P. 776–783.
9. Bahn G. S. On gas-phase chemical kinetics in the burning of particulate boron in dry air // Pyrodynamics. 1968. V. 6. P. 79–95.
10. Yetter R. A., Cho S. Y., Rabitz H., et al. Chemical kinetic modeling and sensitivity analyses for boron assisted hydrocarbon combustion // Proc. 22th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. P. 919–929.
11. Yetter R. A., Rabitz H., et al. Kinetics of high-temperature B/O/H/C chemistry // Combust. Flame. 1991. V. 83. P. 43–62.
12. Давидчук Е. Л., Димитров В. И., Рафалович М. Л. и др. Кинетика горения бора в сухом воздухе // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 1. С. 45–52.
13. Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А., Слинько М. Г. Скорость убыли свободной энергии // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234, № 3. С. 621–624.
14. Macek A., Semple I. M. Combustion of boron particles at atmospheric pressure // Combust. Sci. Technol. 1969. V. 1. P. 181–191.
15. Григорьев А. И. Твердые ракетные топлива. М: Химия, 1969.
16. Macek A., Semple I. M. Composition and combustion characteristics of condensed exhaust from boron — containing fuel rich rocketmotors // 9th JANNAF Combustion Meeting, CPIA, Publ. 231. 1972. V. 1.
17. Macek A. Combustion of boron particles: experiment and theory // 4th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1972. P. 1401–1411.
18. Славинская Н. А. Кинетическая модель горения бора: Дис. . . канд. хим. наук. 1991.
19. King M. K. Boron particle ignition in hot gas streams // Combust. Sci. Technol. 1974. V. 8, N 4. P. 255–273.
20. Деревяга М. Е., Стесик Л. Н., Федорин Э. А. Воспламенение и горение тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, бор) // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 4. С. 17–29.
21. Золотко А. Н., Клячко Л. А., Копейка К. М. Критические условия воспламенения газозвеси частиц бора // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 38–44.
22. Гуревич М. А., Кирьянов И. М., Озеров Е. С. Горение одиночных частиц бора // Физика горения и взрыва. 1969. Т. 5, № 2. С. 19–25.
23. Золотарь Е. А., Озеров Е. С. К расчету пределов воспламенения частиц бора // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 4. С. 515–521.

*Поступила в редакцию 23/IX 1994 г.,
в окончательном варианте — 5/III 1997 г.*
