

Рис. 4. Влияние плотности поглощенного светового потока на критическое время задержки для гексогена +1% сажи.

Таким образом, предложенная в данной работе схема расчета критических времен задержек τ_* и предельных значений тепловых потоков для устойчивого зажигания правильно отражает качественную картину явления и позволяет получить приближенные количественные оценки. Изложенное выше справедливо, когда время отсечки излучения мало по сравнению со временем перехода от зажигания к горению.

Авторы благодарны В. Н. Вилюнову и А. И. Скорикку за внимание к работе и плодотворное ее обсуждение.

Поступила в редакцию
19/VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Михеев, Ю. В. Левашов. ФГВ, 1973, 9, 4, 506.
2. В. Н. Вилюнов, В. Т. Кузнецов, А. И. Скорик.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1977.
3. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
4. С. С. Хлевной. ФГВ, 1971, 7, 2, 178.
5. Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. Теория нестационарного горения пороха. М., «Наука», 1975.
6. Э. В. Конев. НТПГВ, 1965, 1, 2, 76.
7. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко и др. ФГВ, 1973, 9, 2, 169.
8. К. К. Андреев, М. С. Плясунов.— В сб.: Теория взрывчатых веществ. М., «Высшая школа», 1966, с. 263.
9. В. Ф. Михеев, В. Ф. Жданов, С. С. Хлевной. ФГВ, 1971, 7, 2, 299.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

В. И. Розенбанд

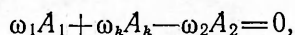
(Черноголовка)

Задача о гетерогенном воспламенении системы двух полубесконечных сред газообразного окислителя и конденсированного горючего, на поверхности раздела которых идет экзотермическая химическая реакция, рассматривалась в ряде работ [1—3]. В этих работах предполагалось, что гетерогенная реакция идет по механизму прямого соударения и скорость реакции пропорциональна концентрации окислителя в объеме газа у поверхности. Тем самым делалось допущение об отсутствии адсорбции молекул газообразного окислителя на поверхности горючего. В данной работе считается, что реакция проходит через стадию адсорбции и скорость реакции пропорциональна поверхност-

ной концентрации адсорбированных молекул окислителя. При этом адсорбция может быть как обычной, так и активированной (хемосорбцией), когда молекулы вступают в химическую реакцию с поверхностью адсорбента и величина теплоты адсорбции сравнима с величиной энергии активации самой реакции. Известно, что хемосорбция может протекать достаточно медленно, определяя скорость гетерогенно-каталитических реакций [4].

Адсорбция рассматривается в классической постановке Лангмюра, т. е. в предположении мономолекулярного адсорбированного слоя и однородности поверхности адсорбента без учета взаимодействия сорбированных молекул между собой и распределения по теплотам адсорбции. Такие упрощенные представления о характере адсорбции тем не менее во многих случаях дают удовлетворительное приближение к действительности.

Рассмотрим протекание процесса гетерогенного воспламенения системы двух полубесконечных сред конденсированного горючего ($x < 0$) и газообразного окислителя ($x > 0$), на поверхности раздела которых идет экзотермическая химическая реакция



где 1 — индекс окислителя; k — индекс горючего и 2 — индекс продуктов реакции соответственно (продукты реакции считаются газообразными). Подобная реакция может иметь место при окислении графита, металлов, термоокислительной деструкции полимеров и в гетерогенном катализе.

Предполагается, что скорость поверхностной реакции описывается соотношением

$$W = k_s \eta_1 \Phi_1 e^{-E_s/RT_s},$$

где k_s — предэкспонент; E_s — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T_s — температура поверхности; η_1 — сорбционная емкость единицы активной поверхности, являющаяся постоянной для данной системы окислитель — горючее, Φ_1 — степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами окислителя; s — индекс поверхности.

Система уравнений, описывающих процесс гетерогенного воспламенения (в предположении равенства молекулярных весов окислителя и продуктов реакции и пренебрежении тепловыми эффектами адсорбционно-десорбционных процессов по сравнению с тепловым эффектом реакции), в размерном виде записывается следующим образом:

при $x > 0$

$$\frac{\rho}{\mu} \frac{\partial z_1}{\partial t} = - \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(- \frac{\rho D}{RT} \frac{\partial z_1}{\partial x} \right) \right] - \frac{\rho v}{\mu} \frac{\partial z_1}{\partial x},$$

$$\rho RT = p\mu,$$

$$q\rho/\partial t + \text{div}(\rho v) = 0,$$

$$\rho c \cdot \partial T / \partial t = \lambda \cdot \partial^2 T / \partial x^2 - \rho c v \cdot \partial T / \partial x,$$

$$z_2 = 1 - z_1;$$

при $x < 0$

$$\rho_k c_k \cdot \partial T_k / \partial t = \lambda_k \cdot \partial^2 T_k / \partial x^2;$$

при $x = 0$

$$T = T_k = T_s,$$

$$- \lambda_k \frac{\partial T_k}{\partial x} = - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + Q_s W,$$

$$\eta_1 \frac{d\Phi_1}{dt} + \omega_1 W = - \frac{\rho D}{RT_s} \frac{\partial z_1}{\partial x} + \frac{\rho v}{RT_s} z_1,$$

$$\eta_2 \frac{d\Phi_2}{dt} - \omega_2 W = -\frac{\rho D}{RT_s} \cdot \frac{\partial z_2}{\partial x} + \frac{\rho v}{RT_s} z_2,$$

$$\rho v = \mu_k \omega_k W,$$

где

$$\eta_1 \frac{d\Phi_1}{dt} = K_{a1} \left(\frac{\rho z_1}{RT_s} \right) (1 - \Phi_1 - \Phi_2) e^{-E_{a1}/RT_s} - K_{d1} \Phi_1 e^{-E_{d1}/RT_s} - \omega_1 W;$$

$$\eta_2 \frac{d\Phi_2}{dt} = K_{a2} \left(\frac{\rho z_2}{RT_s} \right) (1 - \Phi_1 - \Phi_2) e^{-E_{a2}/RT_s} - K_{d2} \Phi_2 e^{-E_{d2}/RT_s} + \omega_2 W;$$

$$t=0: z_1 = z_{10}, v=0, T=T_0, T_k = T_{k0};$$

$$x=-\infty: T_k = T_{k0}; x=+\infty: z_1 = z_{10}, T=T_0.$$

Здесь z_1, z_2 — относительная концентрация окислителя и продуктов реакции в газе; p — общее давление, предполагаемое постоянным; ρ, c, λ, μ — плотность, теплоемкость, теплопроводность и молекулярный вес соответственно; v — скорость газа; Q_s — тепловой эффект поверхностной реакции; ω — стехиометрический коэффициент; D — коэффициент диффузии; K_a, K_d — константы адсорбции и десорбции; E_a, E_d — энергия активации процессов адсорбции и десорбции.

Система уравнений приводилась к безразмерному виду переходом к безразмерным массовым координатам $\bar{m} = m/m_*$, $\bar{m}_k = m_k/m_{k*}$, где $m = \int_0^x \rho dx$ (при $x > 0$), $m_k = \rho_k x$ (при $x < 0$), безразмерной скорости $\bar{v} =$

$= v/v_*$, где $v_* = x/t_*$, безразмерной температуре $\Theta = E_s(T - T_*)/RT_*^2$, где $T_* = T_{k0}$ [3], и безразмерному времени $\tau = t/t_*$. Между масштабными величинами x_*, t_*, m_*, m_{k*} существуют соотношения: $x_* = m_*/\rho_0$; $m_*^2 = \lambda \rho_0 t_*/c$; $m_{k*}^2 = \lambda_k \rho_k t_*/c_k$. Масштабное время t_* выбиралось из условия равенства единице безразмерного комплекса, характеризующего наиболее быстрый из процессов. При этом система уравнений содержит следующие безразмерные параметры: $\beta = RT_*/E_s$, обычно для активированной реакции $\beta \ll 1$; $k_e = \sqrt{(\lambda \rho c)/(\lambda_k \rho_k)}$ — отношение тепловых активностей двух сред, параметр характерен при рассмотрении сопряженных задач теплообмена и в случае системы газ — твердое тело, $k_e \ll 1$; $\Theta_0 = E_s(T_0 - T_*)/RT_*^2$ — безразмерный начальный перепад температур между газом и к-фазой; $\gamma = Q_s \cdot E_s/RT_*^2 \mu c$ — параметр характеризует максимальную возможную температуру поверхности раздела, являясь мерой экзотермичности реакции; $\nu = \mu_k \omega_k/\mu \omega_1$ — относительное изменение массы газообразных продуктов, определяющее величину стефановского потока.

Кроме приведенных выше в систему входят параметры, характеризующие соотношения скоростей различных процессов: $B_1 = p \cdot K_{a1}/RT_* \eta_1 \omega_1 k_e \cdot \exp[(E_s - E_{a1})/E_s \cdot \beta]$ — соотношение скоростей адсорбции окислителя и реакции; $B_2 = p \cdot K_{a1} \cdot c \cdot \eta_1 \cdot \mu_2/R \cdot T_* \cdot \lambda \cdot \rho \cdot \exp(-E_{a1}/E_s \cdot \beta)$ — характеризует скорость адсорбции окислителя; $B_3 = RT_* \cdot K_{d1}/p \cdot K_{a1} \cdot \exp[(E_{a1} - E_{d1})/E_s \cdot \beta]$ — соотношение скоростей адсорбции и десорбции окислителя; $B_4 = \eta_1 \cdot K_{a2}/\eta_2 \cdot K_{a1} \cdot \exp[(E_{a1} - E_{a2})/E_s \cdot \beta]$ — соотношение скоростей адсорбции окислителя и продуктов реакции; $B_5 = RT_* \eta_1 K_{d2}/p \cdot \eta_2 \cdot K_{a1} \cdot \exp[(E_{a1} - E_{d2})/E_s \cdot \beta]$ — соотношение скоростей адсорбции окислителя и десорбции продуктов реакции.

Вследствие рассмотрения упрощенной модели адсорбции и многопараметричности задачи целью данной работы являлось не установление количественных соотношений между параметрами, определяющими тот или иной характер протекания процесса, а выяснение качественного влияния на закономерности воспламенения различных характеристик адсорбции. Параметры β и k_e вследствие своей мало-

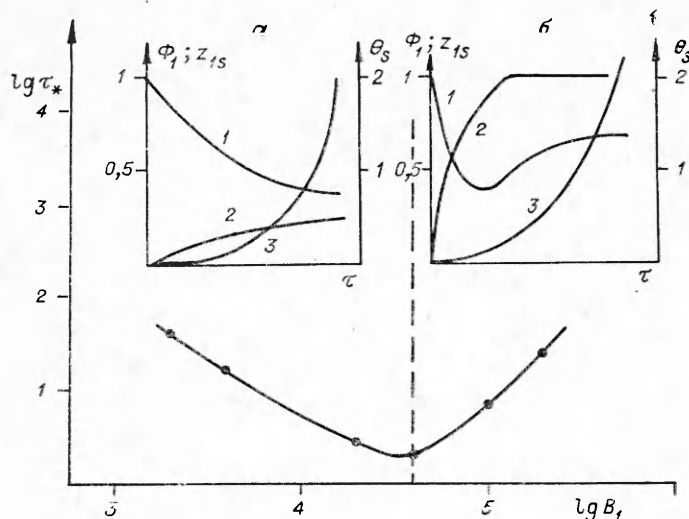


Рис. 1. Качественная зависимость Φ_1, z_{1s} и Θ_s от времени в адсорбционной (а) и кинетической (б) области.

сти вырожденные и не оказывают заметного влияния на характеристики зажигания. Основной счет проводился при значениях Θ_0 и ν , равных нулю, и $\gamma = 3 \cdot 10^6$. Влияние этих параметров на процесс воспламенения будет рассмотрено ниже.

На рис. 1 в логарифмических координатах построена зависимость времени задержки зажигания τ_* от параметра B_1 . Кривая имеет экстремальный вид, характеризую возможность протекания процесса в двух областях: адсорбционной (малые значения B_1 , скорость адсорбции окислителя много меньше скорости реакции) и кинетической (большие значения B_1 , когда определяющей становится скорость поверхностной химической реакции). В кинетической области быстро устанавливается адсорбционное равновесие (показан случай $B_3 = B_4 = 0$) и весь процесс проходит при практически постоянной поверхностной и объемной концентрации окислителя. В адсорбционной области реакция протекает при малых степенях заполнения поверхности окислителем и непрерывно уменьшающейся концентрации окислителя у поверхности. При больших разогревах в непосредственной близости от момента воспламенения в обеих областях концентрация окислителя падает и стремится к нулю, что аналогично обычному переходу из кинетической области в диффузионную при больших скоростях реакции [5].

На рис. 2 приведены величины времен задержек зажигания и значения Φ_1, z_{1s} и Θ_s в один и тот же момент времени при различных значениях B_2 , характеризующего скорость адсорбции окислителя ($B_1 = 2 \cdot 10^3, B_3 = B_4 = 0, B_5 = 0,1$). Время задержки зажигания уменьшается с ростом B_2 , однако при больших значениях скорости адсорбции, когда степень заполнения поверхности окислителем близка к единице, влияние этого параметра на τ_* становится менее существенным. Чем больше B_2 , тем выше Θ_s и Φ_1 и соответственно меньше z_{1s} .

На рис. 3 показана зависимость характеристик процесса от параметра B_3 , определяющего скорость десорбции адсорбированных на поверхности горючего молекул окислителя (при $B_1 = 10^6; B_2 = 10^3; B_4 = 0; B_5 = 0,1$). С ростом B_3 время задержки воспламенения возрастает и при больших его значениях воспламенение становится невозможным. Увеличение B_3 приводит к непрерывному уменьшению в данный момент поверхностной концентрации окислителя и температуры поверхности и возрастанию объемной концентрации окислителя. Наличие кри-

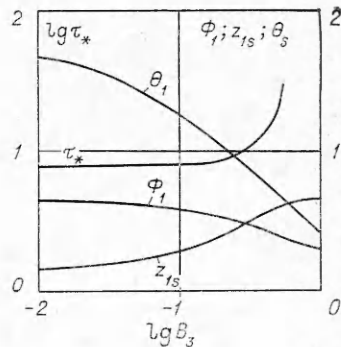
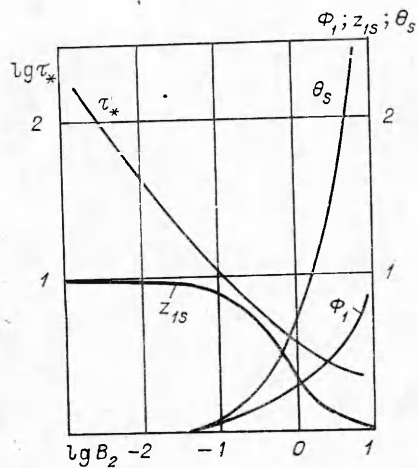


Рис. 3. Зависимость τ_* и Φ_1 , z_{1s} , Θ_s при $\tau=30$ от B_3 .

← Рис. 2. Зависимость τ_* и Φ_1 , z_{1s} , Θ_s при $\tau=2$ от B_2 .

тического предела воспламенения при больших B_3 связано со смещением с ростом температуры адсорбционного равновесия в сторону десорбции. При этом происходит замедление химической реакции с ростом температуры, связанное с уменьшением равновесных степеней заполнения поверхности, не компенсируемым ускорением самого акта химического взаимодействия.

Критический предел воспламенения существует и при больших B_4 , который характеризует скорость адсорбции газообразных продуктов реакции на поверхности горючего (рис. 4). Увеличение B_4 приводит к уменьшению поверхностной концентрации окислителя и температуры поверхности. Объемная концентрация окислителя при этом возрастает. Зависимость от B_4 поверхностной концентрации газообразных продуктов Φ_2 имеет экстремальный характер. Сначала с ростом B_4 Φ_2 растет, а при больших B_4 , когда суммарная скорость процесса падает величина Φ_2 вследствие уменьшения скорости газовой выделенной также начинает падать. Торможение процесса при интенсивной адсорбции продуктов, приводящее к критическим условиям воспламенения, обусловлено блокированием поверхности продуктами реакции. Вследствие этого становится затруднен доступ окислителя к поверхности, происходит самоторможение процесса и замедление скорости реакции. К тому же, обусловленному блокированием поверхности эффекту может привести наличие в атмосфере хорошо адсорбирующегося по сравнению с окислителем инертного газа или слабая десорбция с поверхности образовавшихся продуктов реакции (малые значения B_5).

Как и в случае гетерогенной реакции, идущей по механизму прямого соударения [3], увеличение γ приводит к уменьшению τ_* : при $\gamma=3 \cdot 10^7$, $1,5 \cdot 10^7$, $3 \cdot 10^6$, $1,5 \cdot 10^6$ и $B_1=2 \cdot 10^5$, $B_2=2$, $B_3=B_4=0$, $B_5=0,1$ величины τ_* соответственно равны 1; 1,4; 24 и 91. В отличие от протекания реакции по механизму прямого соударения [3] при реакции, идущей через стадию хемосорбции окислителя, влияние стефановского потока существенно слабее. Не было обнаружено влияние ν на τ_* как в кинетической, так и в близкой адсорбционной области (большие значения B_1). И только в далекой адсорбционной области (малые B_1) имеется некоторое влияние ν на

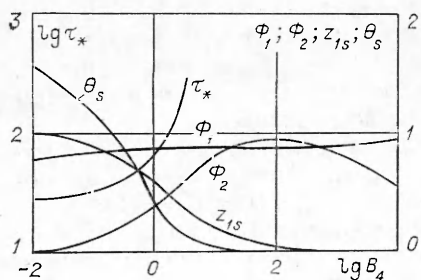


Рис. 4. Зависимость τ_* и Φ_1 , Φ_2 , z_{1s} , Θ_s при $\tau=20$ от B_4 .

процесс воспламенения. Так, при $B_1=2 \cdot 10^{-2}$ ($B_2=2 \cdot 10^{-3}$, $B_3=B_4=0$; $B_5=0,1$) и наличии сильного стефановского потока ($v=10$) время задержки воспламенения возросло всего на 30%. Такое, относительно слабое влияние стефановского потока обусловлено тем, что скорость гетерогенной реакции не непосредственно зависит от приповерхностной объемной концентрации окислителя, уменьшающейся из-за оттеснения окислителя от поверхности газообразными продуктами реакции, а опосредованно, через стадию адсорбции окислителя.

Θ_0	τ_*	
	$B_1=2 \cdot 10^5$	$B_1=2 \cdot 10^3$
0	25	40
10	25	39
20	24	37
30	23	35

В таблице приведены значения τ_* , полученные при различных Θ_0 в кинетической ($B_1=2 \cdot 10^5$) и в адсорбционной ($B_1=2 \cdot 10^3$) областях. Так же как и в случае обычной гетерогенной реакции [3], влияние начальной температуры газа на процесс воспламенения несущественно, что связано с малой величиной k_e . Даже при $T_0 \gg T_{к0}$ температура на поверхности раздела, определяющая скорость протекания гетерогенной реакции в начальный момент времени, близка к $T_{к0}$ [6].

Таким образом, проведенное качественное исследование показывает, что учет адсорбции заметно влияет на процесс гетерогенного воспламенения. Возможно протекание процесса как в кинетической, так и в адсорбционной области и наличие критических явлений, обусловленных адсорбционными факторами. Для проведения количественных расчетов, соответствующих условиям реального процесса, необходимо знание конкретного механизма и кинетики адсорбции для данной системы газообразного окислителя и конденсированного горючего.

Поступила в редакцию
15/VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Williams. AIAA J., 1966, 4, 8.
2. А. М. Гришин, Н. А. Игнатенко. ФГВ, 1971, 7, 4.
3. В. И. Розенбанд, Т. М. Мартемьянова. ФГВ, 1977, 13, 1.
4. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л., «Химия», 1972.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и массопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.

РАСШИРЕНИЕ ГОРЯЩЕЙ ПОЛОСТИ В СЛОЕ ЖИДКОГО ВВ

А. В. Дубовик, Т. В. Рыбанина

(Москва)

Представлены результаты численного интегрирования системы уравнений гидродинамики, описывающей нестационарный процесс расширения горячей полости в тонком слое жидкого взрывчатого вещества (ЖВВ), помещенного в зазор между плоскопараллельными абсолютно жесткими поверхностями. Указанные условия горения реали-