

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ
НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

О. Б. Якушева,
Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов
(Москва)

В работах [1, 2] развита теория горения нелетучих веществ с жидким реакционным слоем, исходящая из представлений о ведущей роли жидкофазной реакции, протекающей в дисперсной зоне (пене и аэрозольных частицах); при этом предполагалось, что влияние растворимости образовавшихся газообразных продуктов не существенно. Несколько ранее А. Д. Марголиным [3] была предложена гипотеза, согласно которой растворимость играет определяющую роль при горении конденсированных систем.

В связи с тем, что все газы в большей или меньшей степени обладают растворимостью, представлялось целесообразным рассмотреть более общую задачу о горении гомогенных нелетучих веществ, дополнив результаты [1, 2] детальным количественным анализом роли растворимости.

При наличии растворимости модель горения конденсированных веществ можно представить следующим образом:

1. На малых глубинах превращения вещества η существует собственно конденсированная зона горения, в которой образовавшиеся газообразные продукты реакции находятся в растворенном состоянии. На больших глубинах превращения, превышающих концентрацию насыщенного раствора η_1 , газообразные продукты выделяются из жидкой фазы, приводя к образованию пены, а в дальнейшем аэрозоля, т. е. образуя дисперсную зону [1, 2]. Таким образом, при наличии растворимости следует рассматривать двухзонную модель горения. Границу между зонами можно определить величиной концентрации насыщенного раствора

$$\eta_1 = \frac{c_0 \mu}{\rho_0} p \exp(-L/RT), \quad (1)$$

где μ — средний молекулярный вес газообразных продуктов; p — внешнее давление, равное давлению газа в равновесном пузырьке; L — теплота растворения (считается независимой от температуры) кал/моль; c_0 — растворимость газа; T — температура, °К. (Для простоты рассмотрения полагаем закон растворения одинаковым для всех газообразных продуктов.)

Следует отметить, что в случае пересыщенного раствора конденсированная зона может несколько расшириться.

2. Наличие растворимости приводит к некоторому уменьшению плотности вещества в дисперсной зоне. (Плотность вещества в конденсированной зоне полагается постоянной.) Уравнение состояния вещества для обеих зон можно записать в следующем виде

$$\rho = \frac{\rho_0}{\frac{1-\eta}{1-\varepsilon} + \frac{\eta-\varepsilon}{1-\varepsilon} \rho_0 \frac{RT}{p\mu}}, \quad (2)$$

где $\varepsilon = \eta$ при $\eta \leq \eta_1$; $\varepsilon = \eta_1$ при $\eta > \eta_1$.

Так же, как и в [1, 2], удельная теплоемкость считается постоянной величиной, а коэффициент теплопроводности описывается формулой

$$\lambda = \frac{\frac{1-\eta}{1-\varepsilon} \lambda_k + \frac{\eta-\varepsilon}{1-\varepsilon} \rho_0 \frac{RT}{p\mu} \lambda_r}{\frac{1-\eta}{1-\varepsilon} + \frac{\eta-\varepsilon}{1-\varepsilon} \rho_0 \frac{RT}{p\mu}}, \quad (3)$$

где λ_r, λ_k — теплопроводности соответственно газовой и конденсированной фаз.

3. Учитывая возможный автокатализ растворенными газообразными продуктами, кинетическое уравнение разложения конденсированного вещества запишем в виде

$$W = \frac{d\eta}{dt} = K_{01} (1-\eta) \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + K_{02} \varepsilon (1-\eta) \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad (4)$$

где t — время; K_{01}, K_{02}, E_1, E_2 — предэкспоненциальные множители и энергии активации соответственно основной и автокаталитической реакций.

Система уравнений, описывающая данную модель горения, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + u_m c \frac{dT}{dx} + Q \rho W &= 0; \\ u_m \frac{d\eta}{dx} + \rho W &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где функции ρ, λ, W описываются соответственно уравнениями (2), (3) и (4); u_m — массовая скорость горения; Q — тепловой эффект реакции, *кал/г*; c — теплоемкость; T_0 — начальная температура. Граничные условия: при $x=+\infty$ $T=T_0, \eta=0$; при $x=-\infty$ $\frac{dT}{dx}=0, \eta=1$.

Система решалась численно на электронно-вычислительной машине в безразмерном виде с использованием следующих безразмерных переменных и параметров:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{u_m c}{\lambda_r} x; \quad \theta = E_1 \frac{T - T_m}{RT_m^2}; \quad \Lambda = \frac{\lambda_k}{\lambda_r}; \\ \pi &= \frac{p\mu}{\rho_0 RT_m}; \quad \beta = \frac{RT_m}{E_1}; \quad \gamma = \frac{E_2}{E_1}; \\ z &= \frac{K_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_m}\right)}{K_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_m}\right)}; \quad \alpha = \frac{L}{RT_m}; \\ \varphi &= c_0 RT_m; \quad \theta_0 = \frac{T_0 - T_m}{RT_m^2} E_1; \\ \Omega^2 &= \frac{u_m^2 c^2 RT_m^2}{Q \rho_0 \lambda_r E_1 \exp\left(-\frac{E_2}{RT_m}\right)}. \end{aligned}$$

На рис. 1 представлена картина фронта горения, полученная при решении системы (5). Зона горения имеет два максимума тепловыделения — в конденсированной и дисперсной зонах. Количество выделившегося в них тепла соответственно $Q\eta_1$ и $Q(1-\eta_1)$.

Если предположить, что в случае двухстадийного горения закономерности горения определяются какой-либо одной из зон, то, используя [4—6], можно получить приближенные аналитические выражения для скорости распространения фронта реакции для конденсированной зоны:

$$u_{\text{MI}}^2 = \frac{RT_{\text{II}}^2}{E_1} \frac{K_{01} \rho_0 \lambda_{\text{K}}}{Q} \frac{\exp\left(-\frac{E_1}{RT_{\text{II}}}\right)}{\eta_1 + (1 - \eta_1) \ln(1 - \eta_1)}, \quad (6)$$

где $T_{\text{II}} = T_0 + \frac{Q \eta_1}{c}$; и аналогично (1) для дисперсной зоны:

$$u_{\text{MII}}^2 = \frac{\rho_0 \lambda_{\text{K}}}{Q} \frac{RT_{\text{M}}^2}{E_1} \times$$

$$\times \frac{K_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_{\text{M}}}\right)}{\left(\frac{a^2}{d} - \frac{2abc}{d^2} + \frac{b^2 c^2}{d^3}\right) \ln \frac{1 + \frac{c}{d}}{\eta_1 + \frac{c}{d}} + \frac{2ab}{d} (1 - \eta_1) + \frac{b^2}{2d} (1 - \eta_1^2) - \frac{b^2 c}{d^2} (1 - \eta_1)}; \quad (7)$$

Здесь

$$a = \frac{1 - \eta_1 \rho_0 \frac{RT_{\text{M}}}{p \mu}}{1 - \eta}; \quad b = \frac{\rho_0 \frac{RT_{\text{M}}}{p \mu} - 1}{1 - \eta_1};$$

$$c = \frac{1 - \frac{\lambda_{\text{r}}}{\lambda_{\text{K}}} \eta_1 \rho_0 \frac{RT_{\text{M}}}{p \mu}}{1 - \eta_1}; \quad d = \frac{\frac{\lambda_{\text{r}}}{\lambda_{\text{K}}} \rho_0 \frac{RT_{\text{M}}}{p \mu} - 1}{1 - \eta_1},$$

где $T_{\text{M}} = T_0 + Q/c$.

При выводе этих формул полагалось, что автокаталитическая реакция отсутствует ($K_{02}=0$), а количество растворенного вещества не зависит от температуры ($L=0$).

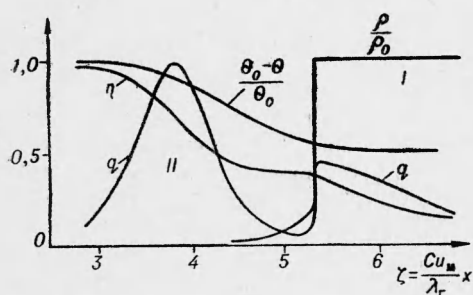


Рис. 1. Структура фронта горения при $\varphi=405$; $\pi=0,94 \cdot 10^{-3}$; $\alpha=0$; $\Theta_0=-14,9$; $\beta=0,049$; $\gamma=0,66$; $\kappa=10^4$; $\Lambda=10$; q — скорость тепловыделения в единице объема.

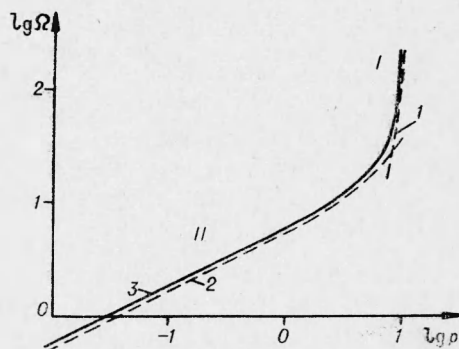


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления при $\Theta_0=-14,9$; $\alpha=0$; $\beta=0,049$; $\gamma=0,66$; $\kappa=10^4$; $\varphi=405$; $\Lambda=10$. 1 — приближенное решение для конденсированной зоны; 2 — приближенное решение для дисперсной зоны; 3 — результат численного расчета.

Из рис. 2 видно, что при низких давлениях (область II) результат численного расчета достаточно хорошо совпадает с решением (7). Слабая зависимость скорости горения от количества растворенного вещества в области II объясняется (как уже говорилось выше) некоторым увеличением плотности дисперсной зоны в области максимального тепловыделения. Расчетные зависимости скорости горения от давления и от растворимости $\Omega=\Omega(\pi, \varphi)$ с точностью до трех процентов аппроксимируются следующей формулой:

$$\Omega_{\pi\varphi} = \Omega_{\pi} (1 + 1,26 \eta_1^{1,28}), \quad (8)$$

т. е. относительное приращение скорости горения за счет растворимости газов зависит только от количества растворенного вещества и не зависит, в частности, от заданного закона растворения (\dot{Q}_π — скорость горения при нулевой растворимости [1], $\eta_1 = \text{фл.}$).

При наличии растворимости показатель ν ($\nu \sim p^\nu$) слабо увеличивается с давлением.

При больших давлениях (область I) численный счет совпадает с решением (6). В этом случае скорость горения сильно зависит от давления ($\nu = 7 \div 9$). Если учесть уменьшение растворимости газов с температурой и при больших растворимостях использовать уточненную зависимость количества растворенного газа от давления ($\eta_1 = \frac{p}{a+p}$,

где $a = \frac{\rho_0}{c_0 \mu}$), то это приведет к уменьшению ν . Однако и в этом случае $\nu > 1$.

Критическое условие смены режимов горения определим как равенство скоростей горения для обеих зон:

$$u_{mI} = u_{mII}. \quad (9)$$

На рис. 2 видно наличие переходной области. Ее величина определяется различием в зависимости скорости горения от изменяемого параметра для обеих зон.

Уравнение (9) трансцендентно относительно количества растворимого вещества в системе определяющего смену режима ($\eta_{1 \text{кр}}$). Расчеты показывают, что обычно значения $\eta_{1 \text{кр}}$ лежат в интервале $0,1 \div 1$ (см. таблицу). Принимая это во внимание при условии, что $\rho_0 \frac{RT_m}{p \mu} \gg 1$; $\frac{\lambda_r}{\lambda_k} \rho_0 \frac{RT_m}{p \mu} \gg 1$, из уравнения (9) можно получить приближенное выражение для $\eta_{1 \text{кр}}$:

$$\eta_{1 \text{кр}} = \frac{1}{Q/c} \left[\frac{E}{R \left(\frac{E}{RT_m} + \ln \frac{\lambda_k}{\lambda_r} \rho_0 \frac{RT_m}{p \mu} \cdot 0,3 \right)} - T_0 \right]. \quad (10)$$

Эта величина задается значениями параметров и не зависит от закона растворения.

Поскольку, согласно уравнению (1), количество растворенного вещества увеличивается с давлением, то принципиально с повышением давления всегда должна наступать смена режимов горения — переход ведущей стадии от дисперсной зоны к конденсированной. Однако этот переход может осуществляться при очень больших давлениях, где принятая модель горения нарушается.

Случаи 1 и 4 (см. таблицу) дают наименьшую растворимость $\eta_{1 \text{кр}}^0$ для данных значений E , Q/c , T при давлениях 100 и 50 атм. Случаи 3 и 5 дают наибольшее значение $\eta_{1 \text{кр}}^0$ для этих давлений. Следовательно, для того чтобы наблюдалась смена режимов горения при давлениях до 100 атм, нужно, чтобы растворимость газа в веществе при нормальных условиях была, по крайней мере, больше 0,33%, а при давлениях до 50 атм — больше 0,55% (учет теплоты растворения газов приведет к повышению этих минимальных значений).

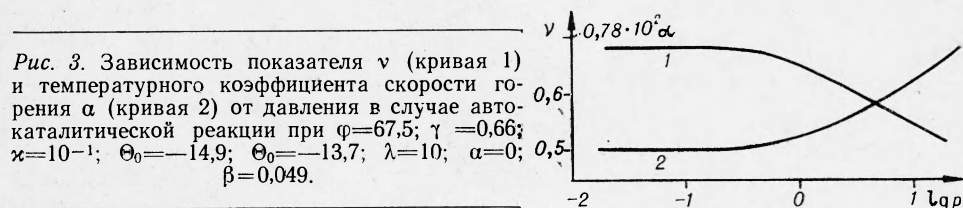
Табличные значения равновесных растворимостей газов в жидкости [7, 8] за исключением отдельных случаев взаимодействия растворяющихся газов с растворителем обычно существенно ниже приведенных в таблице значений $\eta_{1 \text{кр}}^0$. Поэтому можно сделать вывод, что при горении нелетучих веществ при умеренных давлениях равновесная

№ опыта	p , атм	E , ккал/моль	Q/c , °К	T_0 , °К	$\eta_{1 \text{кр}}$, %	$\eta_{1 \text{кр}}^0$, % (1 атм)
1	100	15	1500	400	25	0,33
2	0,1	60	200	250	68	95
3	100	60	200	250	86	6
4	50	15	1500	400	21	0,55
5	50	60	200	250	83	8,9

Примечание. $\rho_0 = 2 \text{ г/см}^3$; $\frac{\lambda_k}{\lambda_r} = 10$.

растворимость газообразных продуктов только в исключительных случаях может обеспечить переход ведущей стадии из дисперсной в конденсированную.

Отметим далее влияние автокаталитической реакции на закономерности горения в том случае, когда решающая роль принадлежит дисперсной зоне. С ростом давления увеличивается роль автокаталитической реакции, так как увеличивается количество растворенного вещества. Это приводит к более резкому возрастанию скорости горения с давлением (т. е. ν увеличивается с давлением сильнее, чем просто при наличии



растворимости). Кроме того, если предположить, что эффективная энергия активации является промежуточной величиной между E_1 и E_2 , увеличение давления приведет к изменению $E_{эфф}$ ($E_{эфф} \rightarrow E_2$) и, как следствие этого, к изменению $\alpha = \frac{E_{эфф}}{2RT_M}$

[9] (рис. 3).

ВЫВОДЫ

1. Получена система уравнений, описывающая процесс горения в условиях сильного изменения объема с учетом растворения газообразных продуктов и возможного протекания автокаталитической реакции.

2. Проанализирована роль дисперсной и конденсированной зон в процессе горения при наличии равновесной растворимости газов и сделан вывод об определяющем значении дисперсной зоны.

3. Исследовано влияние растворимости газов на закономерности горения в случае ведущей дисперсной зоны.

Поступила в редакцию
19/III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 2.
2. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 1.
3. А. Д. Марголин, П. Ф. Похил. Докл. АН СССР, 1963, 150, 6.
4. В. А. Струнин. ЖФХ, 1965, XXXIX, 2, 433.
5. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1, 151.
6. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1001.
7. Краткий справочник химика. М.—Л., изд-во «Химия», 1964.
8. Справочник по растворимости. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 11—12, 498.

УДК 536.46+532.507

ВЛИЯНИЕ ГОРЕНИЯ НА УРОВЕНЬ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

И. Л. Кузнецов, Г. Р. Баранова,
Ю. В. Игнатенко, А. М. Трохан
(Новосибирск)

Быстрое и неоднородное в пространстве тепловыделение в случае гомогенного турбулентного горения, очевидно, должно отразиться на турбулентности потока. В работе [1] выдвигалась гипотеза о существовании дополнительных пульсаций скорости потока, генерированных пламенем, и приводилось количественное соотношение для их